

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИОННЫЙ РЕЖИМ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

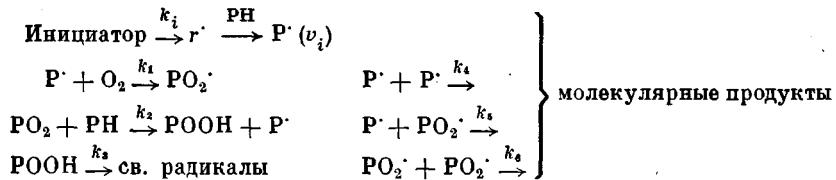
Денисов Е. Т., Шилов Ю. Б.

Проанализирована теоретически кинетика цепного окисления полимера при обрыве цепей с участием как алкильных, так и пероксидных радикалов, когда скорость диффузии кислорода соизмерима со скоростью окисления v . При помощи ЭВМ получен ряд численных решений диффузионного уравнения для нелинейной зависимости v от концентрации кислорода c : $v = ac^{\gamma}v_i/(b+c)$. Изучено окисление изотактического полипропилена, инициированное диффузирующим пероксидом, при 366 К. Экспериментальные данные согласуются с приближенными формулами.

Окислению полимера в объеме предшествует диффузия кислорода в полимер. Когда скорость диффузии много больше скорости реакции, полимер окисляется в кинетическом режиме, и скорость окисления не зависит от диффузионных характеристик. В общем случае такая зависимость имеет место. Вопрос о влиянии диффузии на скорость окисления полимера рассматривался в работах [1–4]. Этим работам, однако, присущи два недостатка. Во-первых, полимер окислялся в режиме автоокисления, когда инициирование происходило за счет образующихся в полимере гидропероксидных групп; с изменением условий опыта менялась скорость инициирования, и между диффузионным и химическим процессами возникала обратная связь. Во-вторых, теоретическое рассмотрение проводилось в рамках простого математически, но далекого от реальности случая, когда окисление трактовалось как реакция первого порядка относительно кислорода, в то время как на самом деле эта зависимость носит более сложный характер.

В настоящей работе дан теоретический анализ кинетики окисления полимера в диффузионном режиме, когда окисление протекает как цепной процесс с обрывом цепей по реакциям с участием пероксидных и алкильных макрорадикалов. Теоретический расчет сопоставлен с упрощенными моделями реакции окисления и результатами, полученными в опытах по инициированному окислению изотактического ПП при разных парциальных давлениях кислорода и разной толщине.

Окисление полиолефинов РН в своих главных моментах описывается следующей цепной схемой [5]:



На начальной стадии окисления главным источником радикалов является инициатор, и реакцией распада ROOH можно пренебречь. При достаточно длинных цепях пренебрегают поглощением кислорода по реакции инициирования в сравнении с продолжением цепи. Сравнительно высокая концентрация растворенного кислорода обеспечивает быстрое превращение алкильных радикалов в пероксидные, и в квазистационарном режиме скорость цепного окисления полимера равна [6]

$$v = a\sqrt{v_i} = v_m, \quad (1)$$

де $a = k_2 [\text{PH}] / \sqrt{k_6}$. В общем случае для разных концентраций растворенного кислорода с справедлива следующая зависимость v от c :

$$\frac{c}{[\text{PH}]} \left(\frac{v_m^2}{v^2} - 1 \right) = \frac{k_2 k_5}{k_1 k_6} + \frac{k_2^2 k_4}{k_1^2 k_6} \frac{[\text{PH}]}{c}, \quad (2)$$

которая при условии $k_5 = 2\sqrt{k_4 k_6}$ переходит в простую формулу

$$v = \frac{v_m c}{b+c} = \frac{a c \sqrt{v_i}}{b+c}, \quad (3)$$

где

$$b = \frac{k_2}{k_1} \sqrt{\frac{k_4}{k_6} [\text{PH}]} \quad \text{и} \quad \frac{a}{b} = \frac{k_1}{\sqrt{k_4}}$$

Формулу (3) можно рассматривать и как приближенное выражение более сложной формулы (2). Совместная эти формулы при $v=0,5v_m$, получаем выражение для параметра $b = 2k_1^{-1}k_2k_4k_5^{-1}[\text{PH}] \cdot (\sqrt{1+12k_4k_5^{-2}k_6}-1)^{-1}$. Отметим, что по своему смыслу $b=c$ — концентрации, соответствующей $v=0,5v_m$.

Когда скорости диффузии и окисления соизмеримы, диффузационные характеристики процесса отражаются на скорости окисления. Связь между скоростью окисления и диффузионными параметрами можно найти, решая диффузионное уравнение. Когда время опыта t много больше времени диффузии кислорода внутрь образца, равного $l^2/2D$, процесс можно рассматривать как стационарный. В этом случае диффузионное уравнение имеет вид

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} - v(c) = 0 \quad (4)$$

Пусть образец полимера представляет собой пластину толщиной $2l$, в которую дифундирует кислород с коэффициентом диффузии D , и вступает в реакцию с алкильными радикалами P^\cdot (см. схему). Коэффициент диффузии D не зависит от c . Скорость окисления описывается формулой (3). Введя безразмерные переменные $y=c/b$ и $z=x/l$, преобразуем уравнение (4) к виду

$$\frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{2fy}{1+y}, \quad (5)$$

где $f = al^2 \sqrt{v_i} / 2bD$. Это уравнение решалось с помощью ЭВМ при разных значениях параметра f и различных краевых условиях: $z=0$, $y=y_0$ и $z=1$, $dy/dz=0$. Уравнение (5) сводится к дифференциальному уравнению первого порядка

$$\frac{dy}{dz} = -2\sqrt{f} \sqrt{y - \ln(1+y) + C_1},$$

где C_1 — константа интегрирования. Это уравнение решалось по разностной схеме

$$\frac{y_{k+1} - y_k}{h} = -2\sqrt{f} \sqrt{y_k - \ln(1+y_k) - C_1}$$

с постоянным шагом $h=0,0015625$. Счет этого уравнения велся до обращения подкоренного выражения в нуль, постоянная C_1 находилась методом последовательного приближения. Результаты расчета разных вариантов представлены в табл. 1. Концентрация O_2 в центре пластины тем меньше, чем меньше y_0 , т. е. p_{O_2} (табл. 1), и чем больше параметр f , прямо пропорциональный отношению скоростей окисления и диффузии. Интересно сопоставить результаты строгого решения диффузионной задачи с приближенными, когда зависимость v и c выражается в более простой

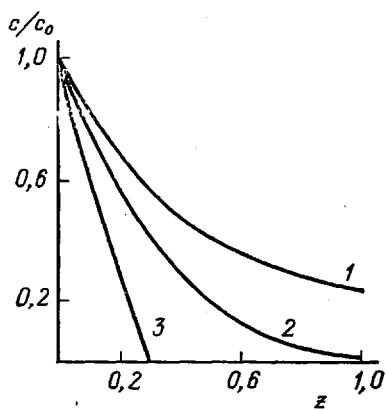


Рис. 1

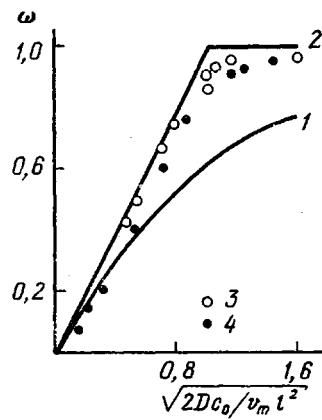


Рис. 2

Рис. 1. Распределение кислорода по глубине пленки окисляющегося полимера, полученное решением уравнения (4) для случая $v=k_c$, $k=v_m/c_0$ (1), $v=v_m c/(b+c)$ (2) и $v=v_m$ (3); параметр $g=20$ во всех случаях (табл. 2)

Рис. 2. Зависимость относительной скорости окисления ω от параметра $\sqrt{2Dc_0/v_m l^2}$: 1 – для случая $v=k_c$ (табл. 2), 2 – для случая $v=v_m$ (табл. 2), 3 – для случая $v=v_m c/(b+c)$ при $y_0=40$ для разных f (табл. 1), 4 – то же самое для $f=20$, разные y_0 (табл. 1)

форме, а именно как $v=k_c$ или $v=v_m$. В табл. 2 приведены формулы, которые получаются для $c(z)$, ω и v_s (скорости в расчете на единицу поверхности) при решении диффузационного уравнения (4) в этих двух случаях. При $v=v_m$ получаются два разных решения в зависимости от того, больше или меньше величины $\sqrt{2Dc_0/v_m}$ полутолщина пластины l . На рис. 1 показано падение c_0/c от толщины слоя z для всех трех случаев: $v \sim c$ (кривая 1), $v=v_m c/(b+c)$ (кривая 2) и $v=v_m$ (кривая 3). С увеличением

Таблица 1

Результаты решения уравнения (5) на ЭВМ при разных значениях f и y_0

$\frac{v_m l^2}{2bD}$	$\frac{2Dc_0}{v_m l^2}$	y_0	y_l	ω, рассчитанная		
				на ЭВМ	по формуле (9)	по формуле (6)
20,2	1,99	40,0	20,57	0,963	1,00	–
20,2	1,49	30,0	10,98	0,94	0,95	–
19,8	1,33	25,0	7,09	0,92	0,94	–
19,6	1,00	20,0	3,50	0,87	0,84	1,00
20,2	0,75	15,0	1,08	0,77	0,76	0,87
19,7	0,50	10,0	0,31	0,62	0,64	0,71
19,3	0,26	5,0	0,065	0,40	0,44	0,51
20,0	0,10	2,0	0,019	0,21	0,22	0,32
20,0	0,05	1,0	4,5·10 ⁻³	0,143	0,120	0,22
19,9	0,025	0,5	2,0·10 ⁻³	0,068	0,062	0,16
200	0,20	40,0	4,0·10 ⁻⁵	0,43	0,40	0,45
144,1	0,28	40,0	8,5·10 ⁻³	0,50	0,50	0,53
80,4	0,50	40,0	0,059	0,67	0,64	0,71
64,0	0,625	40,0	0,265	0,75	0,71	0,79
40,0	1,0	40,0	4,14	0,91	0,85	1,00
36,0	1,11	40,0	7,09	0,93	0,87	–
30,2	1,33	40,0	11,63	0,95	0,92	–
16,1	2,50	40,0	24,2	0,97	–	–
10,64	3,70	40,0	29,4	0,97	–	–
9,61	4,16	40,0	30,4	0,97	–	–
5,03	8,0	40,0	35,1	0,97	–	–
4,36	9,0	40,0	35,6	0,97	–	–
1,86	21,7	40,0	38,2	0,98	–	–
1,29	31,2	40,0	38,7	0,98	–	–
0,82	50	40,0	39,2	0,98	–	–

Таблица 2

Формулы для разных случаев зависимости v от c
 $(\omega = \bar{v}/v_m, v_m = a\sqrt{v_i}, v_s = lv, z = x/l, g = v_m l^2/2Dc_0, l^* = \sqrt{2Dc_0/v_m})$

$v = kc, g = kl^2/2D$	$v = v_m, l \leq l^*$	$v = v_m, l \geq l^*$
$\frac{c}{c_0} = \text{ch}(z\sqrt{2g}) - \text{th}\sqrt{2g}\text{sh}(z\sqrt{2g})$ $\omega = \frac{\text{th}\sqrt{2g}}{\sqrt{2g}}$ $v_s = c_0\sqrt{kD}\text{th}\sqrt{2g}$	$\frac{c}{c_0} = gz^2 - 2gz + 1$ $\omega = 1$ $v_s = lv_m$	$\frac{c}{c_0} = \begin{cases} gz^2 - 2gz + 1 & (zl \leq l^*) \\ 0 & (zl \geq l^*) \end{cases}$ $\omega = 1/\sqrt{g}$ $v_s = \sqrt{2Dc_0v_m}$

расстояния от поверхности различие между этими тремя случаями возрастает. На следующем рисунке (рис. 2) показана зависимость безразмерной скорости окисления полимера ω от параметра $\sqrt{2Dc_0/v_m l^2}$. Полезно отметить, что $2Dc_0/l^2$ есть скорость диффузии кислорода на глубину l , а отношение $2Dc_0/v_m l^2$ – отношение скоростей диффузии и окисления в центре пластины. Из рис. 2 видно, что зависимости ω от $\sqrt{2Dc_0/v_m l^2}$ заметно различаются для случаев $v=v_m$ и $v=kc$ (кривые 1 и 2). Расчет на ЭВМ для $y_0=\text{const}$ (светлые точки) гораздо ближе лежит к прямой 2 ($v=v_m$). Поэтому для описания окисления полимера в диффузионном режиме при $y_0 \gg 1$, т. е. $p_{O_2} \gg b/\gamma$ можно пользоваться формулой

$$\omega = \sqrt{2Dc_0/v_m l^2} \quad (6)$$

Как видно из табл. 1 (последняя графа) расхождения между строгим и приближенным расчетом для случая $y_0=\text{const}$, f – переменная, лежит в пределах 3–6 %. Для случая $f=\text{const}$, y_0 переменное расхождение велико для $y_0 < 10$. Для описания экспериментальных данных по окислению полимеров в зависимости от p_{O_2} нами была предложена макроскопическая модель окисления полимера [6, 7], которая не учитывает градиента концентрации кислорода по глубине, а оперирует некоторой средней концентрацией кислорода в образце. Из этой модели получена формула, связывающая скорость окисления полимера \bar{v} при разных p_{O_2} с кинетическим параметром b и диффузионным параметром $\kappa \sim D/l^2$ (γ – коэффициент Генри для кислорода в полимере)

$$\frac{p_{O_2}}{\bar{v}} = \frac{b}{\gamma} \cdot \frac{1}{v_m - \bar{v}} + \frac{1}{\gamma \kappa} \quad (7)$$

Чтобы выяснить, насколько оправдана такая модель в приложении к полимеру, результаты решения уравнения (5) при разных y_0 , т. е. разных p_{O_2} были нанесены на график в координатах $y_0/\omega - (1-\omega)^{-1}$, что соответствует координатам $p_{O_2}/\bar{v} - (v_m - \bar{v})^{-1}$. Из рис. 3 видно, что начиная с $\omega > 0,5$ результаты расчета хорошо ложатся на прямую типа

$$\frac{y_0}{\omega} = 0,75f + \frac{1}{1-\omega} \quad (8)$$

Уравнение (7) совпадает с уравнением (8), если произвести замену переменных $y_0 = \gamma p_{O_2}/b$, $\omega = \bar{v}/v_m$, $f = v_m l^2/2Db$ и положить $\kappa = 8D/3l^2$. Таким образом, формулой (7) можно пользоваться для интерпретации данных по окислению полимеров при разных p_{O_2} и l , используя значения $\bar{v} \geq 0,5v_m$ и полагая $\kappa = 8D/3l^2$ для пленки.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, результаты расчета ω при $f=\text{const}$ и разных y_0 значительно отличаются от величин ω , рассчитанных по формуле (6). Но в координатах $\omega^{-1} - v_m l^2/2Dc_0$ эти данные, как видно из

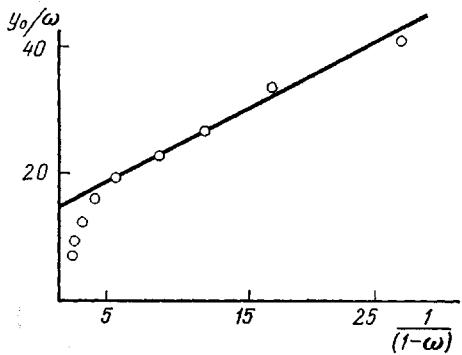


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость y_0/ω от $(1-\omega)^{-1}$, полученная численным решением уравнения (5) для разных y_0 при $f=20$

Рис. 4. Результаты расчета уравнения (5) в координатах $1/\omega - v_m l^2 / 2 D c_0$ для двух случаев: 1 — $f=20$, разные y_0 , 2 — $y_0=40$, разные f

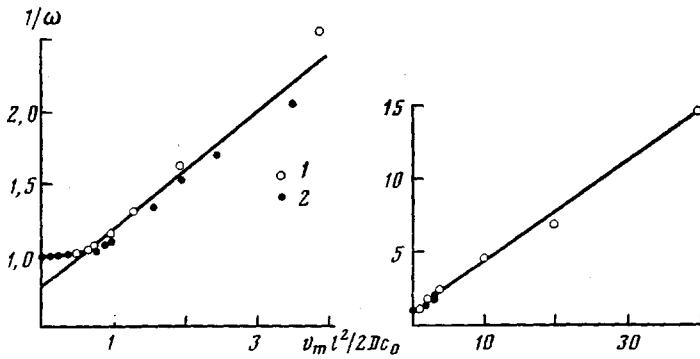


Рис. 4

рис. 4, ложатся на прямую для $v_m l^2 / 2 D c_0 > 0,5$ при его варьировании от 0,5 до 40. Уравнение прямой имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\omega} = \frac{4}{5} + \frac{v_m l^2}{6 D c_0} \quad (9)$$

Рассчитанные по этой формуле величины ω приведены в табл. 1, они расходятся с рассчитанными на ЭВМ значениями в среднем на 1,5 %. Формула (9) носит достаточно универсальный характер: по ней можно рассчитывать данные как при разных c_0 , так и разных v_m и l (рис. 2 и табл. 1). Однако из сравнения и анализа формул (6) и (9) следует, что формула (9) пригодна для приближенного расчета ω при варьировании в широких пределах именно y_0 , т. е. p_{O_2} , а варьирование параметра $v_m l^2 / 2 D c_0$ за счет других переменных (v_m , l и D) возможно только в диапазоне от 1 до 5.

В работе использовали изотактический ПП с $M=2,8 \cdot 10^5$, степенью кристалличности 0,6 и зольностью 0,022 вес. %. Пленки ПП получали прессованием при 473 К. Прокладкой служили алюминиевая фольга и целлофановая пленка. Толщину пленки $2l$ регулировали количеством взятого полимера и величиной приложенного давления. Значение l (см) определяли исходя из веса и площади пленки.

Инициатором служил пероксид бензоила (ПБ), который вводили в полимер из бензольного раствора. Для этого полимерные пленки заливались раствором бензола, содержащим ПБ, и выдерживались при комнатной температуре в течение 2–3 сут, затем ополаскивали в бензole и сушили до постоянного веса. Концентрацию ПБ и количество гидропероксида ПП (РООН), образующегося при окислении ПП, определяли иодометрически.

Поглощение кислорода измеряли на манометрической установке при $366 \pm 0,5$ К. Параметр a , характеризующий окисляемость ПП, принимали равным $1,6 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с) $^{1/2}$ согласно работе [7]. Константу скорости инициирования k_i находили по зависимости $k_i = v_m^2/a^2$ [ПБ], окисляя ПП в кинетическом режиме. После простого преобразования формулы (6) получаем для определения $D\gamma$ по величинам \bar{v} , v_m , l и p_{O_2} ,

$$D\gamma = \frac{1}{2} \omega^2 l^2 v_m / p_{O_2} \quad (10)$$

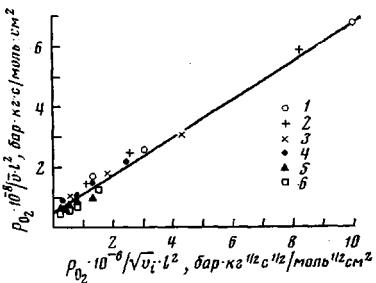


Рис. 5

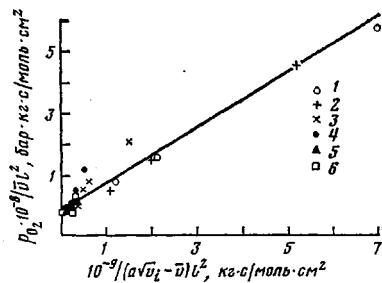


Рис. 6

Рис. 5. Спрямление экспериментальных данных по инициированному окислению ПП с ПБ по формуле (11) при разных P_{O_2} , $2\cdot 10^{-9}=1,23$ (1), $1,58$ (2), $2,42$ (3), $2,24$ (4), $2,97$ (5), $3,87$ см (6); $v_i\cdot 10^6=7,9$ (1), $3,5$ (2), $4,5$ (3), $11,8$ (4), $10,9$ (5), $3,0$ моль/кг\$\cdot\$с (6)

Рис. 6. Спрямление экспериментальных данных по инициированному окислению ПП с ПБ по формуле (7) при разных P_{O_2} , l и v_i . Значения l и v_i для точек 1–6 те же, что и на рис. 5

Результаты расчета приведены в табл. 3. Среднее значение $D\gamma$ по результатам всех опытов равно $(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ см²·моль/л·бар·с. Формула (8) после подстановки переменных и преобразования приобретает следующий вид:

$$\frac{P_{O_2}}{\bar{v}l^2} = \frac{1}{6D\gamma} + \frac{4P_{O_2}}{5al^2\bar{v}v_i} \quad (11)$$

На рис. 5 показаны результаты опытов по окислению пленок ПП разной толщины при разных P_{O_2} и v_i . С некоторым разбросом, причиной которого является варьирование трех параметров, точки лежат вокруг прямой линии, которая в согласии с формулой (11) имеет вид

$$\frac{P_{O_2}}{\bar{v}l^2} = A + B(P_{O_2}/l^2\bar{v}v_i) \quad (12)$$

Из отсечения на оси ординат величины A находим $D\gamma = (2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-9}$ см²·моль/кг·бар·с, а по наклону B определяем коэффициент $a = (1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с)^{1/2}.

Обработка экспериментальных данных по формуле (7) (рис. 6, табл. 3) позволила найти параметр $b/\gamma = (8,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$ бар, а для $D\gamma$ получена величина $(4,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-9}$ см²·моль/кг·атм·с. Большая неточность ($\pm 40\%$) в ее определении связана с тем, что по оси абсцисс отложена $1/(v_m - \bar{v})$, которая представляет собой разность двух близких величин ($1 > \bar{v}/v_m \gg 0,5$). В целом значения $D\gamma$, полученные по трем формулам, удовлетворительно согласуются друг с другом, формулы (10) и (11) дают практически совпадающие значения $D\gamma$, поэтому для $D\gamma$ можно принять среднее значение $2,2 \cdot 10^{-9}$ см²·моль/кг·бар·с. Согласно работе [8], для аморфной фазы ПП $\gamma = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·бар, откуда для использованного в настоящей работе ПП получаем $\gamma = 8 \cdot 10^{-3} / 0,4 \cong 3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·бар, а для коэффициента диффузии D получаем величину $D \cong 7 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Согласно данным работы [9], величина D для O₂ в ПП при 403 К составляет $6 \cdot 10^{-6}$ см²/с; полагая энергию активации для диффузии O₂ равной 40 кДж/моль [10], получаем для температуры 366 К $D = 1,8 \cdot 10^{-6}$ см²/с, которое всего в 2 раза отличается от полученного в настоящей работе.

Коэффициент a , измеренный по формуле (11), близок к измеренному по зависимости v_m от $\bar{v}v_i$: $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ и $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с)^{1/2}. Параметр b/γ позволяет оценить отношение констант скорости k_1/k_2

Таблица 3

Экспериментальные данные по инициированному окислению ПП с ПБ при разных t , p_{O_2} , v_i (366 К)

$v_i \cdot 10^6$, моль/кг·с	$2 \cdot 10^3$, см	p_{O_2} , бар	$v \cdot 10^5$, моль/кг·с	$\frac{p_{O_2} \cdot 10^{-6}}{v_i}$	$\frac{p_{O_2} \cdot 10^{-6}}{\sqrt{v_i}}$	$\frac{p_{O_2} \cdot 10^{-6}}{(a\sqrt{v_i - p})^2}$	ω	$Dy \cdot 10^9$ (см ² ·моль/л·бар·с) по формуле		
								(10)	(11)	(7)
7,9	1,23	1,00	4,1	6,7	10,5	7,0	0,9	0,7	0,9	6,8
		0,30	3,2	2,6	3,0	2,7	0,71	1,3	1,5	5,4
		0,13	2,1	1,7	1,3	1,2	0,47	1,4	1,6	6,0
3,5	1,58	1,00	2,7	5,8	8,3	5,2	0,9	0,8	1,0	3,2
		0,30	2,2	2,4	2,5	2,0	0,73	1,7	1,4	5,6
		0,13	1,6	1,4	1,1	1,1	0,53	2,1	2,5	9,0
4,5	2,12	1,00	2,8	3,1	4,3	1,5	0,82	1,2	0,9	2,1
		0,40	2,5	1,8	1,7	0,65	0,59	1,6	1,8	3,0
		0,30	1,7	1,6	1,3	0,50	0,50	1,6	1,8	3,3
		0,13	1,1	1,5	0,6	0,40	0,32	1,6	2,2	-
11,8	2,24	1,00	3,8	2,2	2,4	0,50	0,69	1,6	1,7	2,1
		0,55	3,0	1,5	1,3	0,30	0,54	1,8	2,0	3,0
		0,30	2,2	1,1	0,7	0,20	0,40	1,8	2,3	-
		0,13	1,15	0,9	0,3	0,20	0,21	1,1	2,3	-
10,9	2,87	1,00	4,5	1,1	1,3	0,3	0,75	3,3	3,9	4,6
		0,60	2,9	0,9	0,8	0,2	0,55	3,5	3,2	4,9
		0,40	2,5	0,7	0,5	0,2	0,47	3,3	3,8	6,4
		0,30	1,90	0,7	0,4	0,1	0,37	2,7	3,4	-
		0,13	1,0	0,6	0,2	0,1	0,18	1,5	3,2	-
3,0	3,87	1,00	2,5	1,3	1,5	0,3	0,71	2,7	3,3	3,7
		0,46	1,4	0,9	0,7	0,2	0,50	2,9	3,3	5,2
		0,30	1,2	0,7	0,5	0,2	0,43	3,3	3,7	-
		0,13	0,7	0,5	0,2	0,1	0,24	2,3	3,1	-

(см. схему): $b/\gamma = 9 \cdot 10^{-2}$, $\gamma = 3 \cdot 10^{-3}$, $b = 2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/кг и $k_i/\sqrt{k_i} = ab = 6 \cdot 10^2$ кг/моль·с (ПП, 366 К). Формула (3) для окисления ПП в кинетическом режиме приобретает следующий вид:

$$v = \frac{1,6 \cdot 10^{-2} p_{O_2} \sqrt{v_i}}{9 \cdot 10^{-2} + p_{O_2}}$$

Таким образом, экспериментальные данные по инициированному окислению ПП, согласуются с теоретическими формулами (10) и (11). Использование формул (7), (10) и (11) позволяет из кинетических измерений оценить как кинетические параметры a и b , так и параметр, характеризующий диффузию D . По существу, предложен новый метод оценки этого важного параметра, причем в тех же условиях, в которых протекает окисление.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boss C. R., Chien J. C. W. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1543.
2. Jellinek H. H. G., Lipovac S. N. Macromolecules, 1970, v. 3, № 2, p. 231, 237.
3. Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П., Рапопорт Н. Я., Селихов В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 580.
4. Ono K., Katiriyama A., Murakami K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1575.
5. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090.
6. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
7. Шилов Ю. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, 220 с.
8. Кирюшкин С. Г., Якимченко О. Е., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 385.
9. Кирюшкин С. Г., Филипенко В. П., Гонтьковская В. Т., Ловачев Л. А., Шляпников Ю. А. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1971, с. 90.
10. Кирюшкин С. Г., Громов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1715.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11.I.1982

**DIFFUSIONAL REGIME OF INITIATED OXIDATION
OF POLYMERS**

Denisov Ye. T., Shilov Yu. B.

S u m m a r y

The kinetics of the chain oxidation of polymers has been theoretically analysed for the case of chain termination with the participation of both alkyl and peroxide radicals, when the rate of diffusion of oxygen is of the same order that the rate of oxidation v . The range of numerical solutions of diffusional equation for the non-linear dependence of v on the concentration of oxygen c : $v=ac\sqrt{v_i}/(b+c)$ was obtained with the aid of computer. The oxidation of isotactic polypropylene initiated by dibenzoyl peroxide at 366 K was studied. Experimental data were in agreement with approximate expressions.