

УДК 541(24+64)

СРАВНЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ АВТООКИСЛЕНИИ ИЗОТРОПНЫХ И ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Рапопорт Н. Я., Шибряева Л. С., Заиков Г. Е., Иринг М.,
Тюдеш Ф., Фодор З.

Постулируется тримолекулярная реакция ПП с кислородом, приводящая к первичному инициированию кинетических цепей окисления. На основе этого предположения объясняются экспериментальные данные пошиванию макромолекул ПП на ранних стадиях окисления и зависимость периода индукции от структуры полимера и давления кислорода.

Процесс автоокисления сопровождается деструкцией макромолекул, что в конечном итоге приводит к потере полимером эксплуатационных свойств. В ряде работ [1–6], критически рассмотренных в обзоре [7], было показано, что кинетика автоокисления изотропного ПП существенно отличается от кинетики окисления ориентированного, причем наибольшие различия наблюдаются на начальной стадии окисления (период индукции при окислении неотожженных ориентированных образцов заметно превышает период индукции при окислении изотропных); по мере увеличения глубины окисления различия в кинетике окисления изотропных и ориентированных образцов сглаживаются. При одинаковой глубине окисления в ориентированных образцах сохраняется значительно большая доля исходной прочности, чем в изотропных; она растет с увеличением степени вытяжки [2]. На основании этих данных был сделан вывод о том, что вытянутые макромолекулы «сопротивляются» окисительной деструкции и деструктируют медленнее, чем макромолекулы, имеющие в аморфной фазе компактные конформации. Полученные результаты стимулировали постановку настоящей работы, в которой за деструкцией макромолекул в процессе автоокисления следили прямым методом, изучая изменения ММР методом ГПХ. По-видимому, этот метод мог оказаться информативным в отношении процессов, протекающих в периоде индукции при окислении ПП, когда скорости поглощения кислорода и накопления продуктов окисления столь малы, что не поддаются исследованию обычными методами. Поэтому вопрос о причинах существования индукционного периода при неингибионном окислении полиолефинов до сих пор неясен, и любая дополнительная информация о процессах, протекающих в периоде индукции, очень важна для раскрытия природы явления.

В работе использовали изотактический ПП двух марок: «Moplen» (Италия) с $\eta = 1.83$ при 135° в декалине и плотностью порошка полимеризата 0,92 и отечественный полипропилен с содержанием атактической фракции 3,05%, плотностью порошка полимеризата 0,91. Ориентированные образцы получали из закаленных изотропных пленок методом локального нагревания под нагрузкой [3]; образцы окисляли в изометрических условиях в специальных рамках в циркуляционной установке с вымораживанием летучих продуктов [8] при 130° и $P_{O_2} = 80$ КПа. ММР определяли методом ГПХ при 135° в 2,4-трихлорбензоле.

Изменение молекулярно-массовых характеристик при автоокислении изотропных и ориентированных пленок ПП представлено в табл. 1 и 2 и на рис. 1; воспроизводимость результатов при исследовании ММР в ин-

Таблица 1

Изменение молекулярно-массовых характеристик изотропного и ориентированного ПП «Moplen» в процессе автоокисления в атмосфере кислорода ($P_{O_2} = 80$ КПа) и в вакууме при 130°

Образец, №	λ	τ , мин	[O_2], моль/кг	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-6}$
1	0	0	0	3,6–4,1 (3,6–4,1)	3,3–3,6 (3,3–3,6)	1,6–2,1 (1,6–2,1)
2	0	5	—	3,4	4,2	2,3
3	0	18	0,04	(4,3)	(3,4)	(2,6)
4	0	30	0,05	3,2	2,0	2,2
5	0	45	0,14	2,2	0,6	0,13
6	0	60	0,24	3,6(4,4)	1,4(3,0)	0,5(2,0)
7	0	66	0,56	1,3	0,5	0,15
8	0	80	1,4	0,8	0,16	0,03
9	9	0	0	3,6(3,6)	2,9(2,9)	1,6(1,6)
10	9	15	—	3,1	2,5	1,6
11	9	80	—	3,4	2,6	1,5
12	9	110	0,14	4,1(4,4)	6,3(2,7)	15(1,0)
13	9	150	0,24	5,1(4,7)	3,3(2,4)	2,4

Примечание. В скобках указаны значения \bar{M} полимера после отжига в вакууме.

Таблица 2

Изменение молекулярно-массовых характеристик отечественного ПП при автоокислении при 130° и $P_{O_2} = 80$ КПа

λ	τ , мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	\bar{M}_z / \bar{M}_w
0	0	8,2	4,1	1,1	4,9	2,7
0	30	8,1	4,0	1,0	4,9	2,6
0	90	0,7	0,2	0,04	3,3	2,0
9	107	6,0	4,7	1,5	7,9	3,3
9	200	3,2	1,1	0,3	3,3	2,8

ционном периоде окисления сравнительно низкая; в табл. 1 приведены данные для образцов одной серии¹. Из табл. 1 и 2 и рис. 1 следует, что снижение молекулярно-массовых характеристик в ориентированном ПП происходит существенно медленнее, чем в изотропном. Кроме того на начальной стадии автоокисления ориентированных пленок ПП наблюдается некоторое увеличение средних ММ (рис. 1), свидетельствующее о том, что одновременно с деструкционными процессами протекают процессы спшивания, причем последние преобладают.

Полученные закономерности свидетельствуют о том, что в ориентированном ПП процесс спшивания протекает более эффективно, чем в изотропном. В некоторых образцах ориентированного ПП, поглотивших уже заметное количество кислорода, средние ММ оказываются тем не менее выше, чем в исходном полимере (табл. 1, образцы 12, 13); в изотропном ПП при сравнимых глубинах окисления (табл. 1, образцы 5, 6) процесс деструкции проходит гораздо глубже, заметно преобладает над спшиванием (отметим, что на поглощение 0,14 и 0,24 моль/кг кислорода в изотропном образце уходит соответственно 45 и 60 мин, а в ориентированном – 110 и 150 мин). В данных по кинетике поглощения кислорода и кинетике деструкции наблюдается заметный разброс (ср. образцы 5–7), обусловленный, по-видимому, различиями в надмолекулярной структуре образцов. Очевидно, что именно менее глубокая деструкция на начальных стадиях окисления ориентированных образцов ответственна за сохране-

¹ В некоторых сериях изотропных образцов процесс спшивания в периоде индукции вообще не регистрируется; в ориентированных образцах с большим периодом индукции окисления процесс спшивания фиксируется всегда.

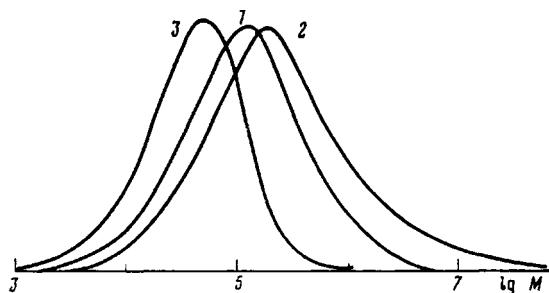


Рис. 1. ММР полипропилена исходного (1), окисленного изотропного (2) и ориентированного ($\lambda=9$) образца (3); 130° , $P_{O_2}=80$ КПа; концентрация поглощенного кислорода 0,14 моль/кг; длительность окисления 45 (2) и 110 мин (3)

ние лучших механических показателей при одинаковой с изотропными образцами глубине окисления [2, 3].

Как было показано в работе [9], процесс сшивания в периоде индукции автоокисления ПП протекает тем более интенсивно, чем ниже давление кислорода при окислении. На рис. 2 по данным работы [9] воспроизведены кривые ММР для изотропных образцов ПП, окисленных различное время при давлении кислорода 10,7 КПа при 130° . Видно, что наряду с деструкцией при низком давлении кислорода в ПП очень интенсивно протекает сшивание; в результате за 100 мин окисления при 10,7 КПа M_w возрастает от $5,7 \cdot 10^4$ в исходном полимере до $12,2 \cdot 10^4$ в окисленном, хотя M_n при этом практически не изменяется ($2,4 \cdot 10^4$ в исходном и $2,2 \cdot 10^4$ в окисленном). Отметим, что при нагревании в вакууме за время эксперимента молекулярно-массовые характеристики образцов изменяются незначительно (данные табл. 1; некоторое изменение ММР в вакууме может быть связано с небольшой предокисленностью исходных образцов, а также с тем, что протекающие при нагревании в вакууме процессы отжига сопровождаются в некоторой степени деструкцией макромолекул). Изменения ММР при нагревании образцов в вакууме несоизмеримо малы по сравнению с изменениями, происходящими в атмосфере кислорода даже при низких его давлениях. Очевидно, что изменения ММР связаны в основном с процессами, инициированными кислородом.

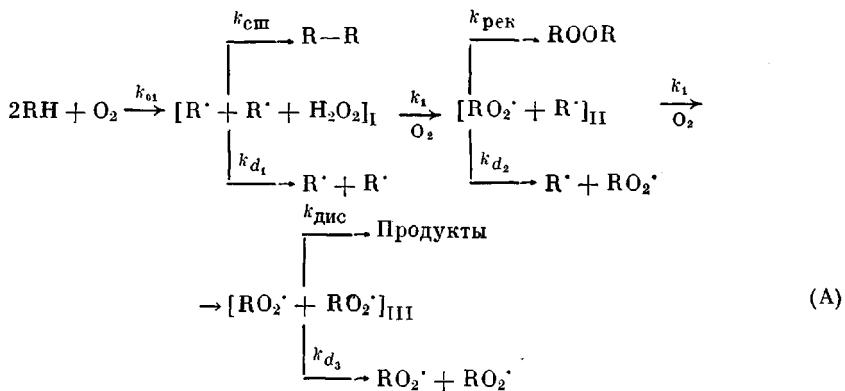
Сам факт сшивания макромолекул в индукционном периоде окисления ПП и увеличение его интенсивности при уменьшении давления кислорода свидетельствует, по-видимому, об участии алкильных макрорадикалов в этом процессе (исследование ММР предшествует длительный процесс нагревания полимера в инертной атмосфере при 135° в среде растворителя; перекисные сшивки типа ROOR при этом распадаются). Если сшивание идет через алкильные макрорадикалы, то данный процесс, очевидно, происходит быстро, так как с ним конкурирует быстрая реакция присоединения кислорода к алкильному макрорадикалу (при 130° присоединение кислорода к алкильному макрорадикалу в изотропном ПП, вероятно, не контролируется миграцией: если $D_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, то диффузионная константа имеет порядок 10^{10} л/моль·с, в то время как «химическая» константа присоединения кислорода к алкильному радикалу в жидкой фазе $10^7 - 10^8$ л/моль·с [10]). При 130° и $P_{O_2}=10,7$ КПа время жизни алкильного радикала (пары) относительно реакции с кислородом $\leqslant 1/(2 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-4}$ с, при 80 КПа $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ с. С такой быстрой реакцией в полимере может конкурировать только внутриклеточный процесс рекомбинации, поскольку концентрация радикалов в индукционном периоде очень низка (ниже 10^{-7} моль/кг), и даже если положить $k_r = 10^8$ кг/моль·с, как в жидкой фазе, время жизни алкильного макрорадикала относительно рекомбинации составит $\sim 10^{-1}$ с. Поэтому наиболее вероятно, что процесс рекомбинации макрорадикалов, приводящий к сшиванию макромолекул, происходит в клетке. Есть еще один возможный путь сшивания макромолекул — взаимодействие алкильного макрорадика-

кала с концевой двойной связью $R' + \begin{array}{c} C=C \\ | \quad | \end{array} \xrightarrow{k} R-\begin{array}{c} | \\ C \\ | \end{array}-\begin{array}{c} | \\ C \\ | \end{array}$; однако даже

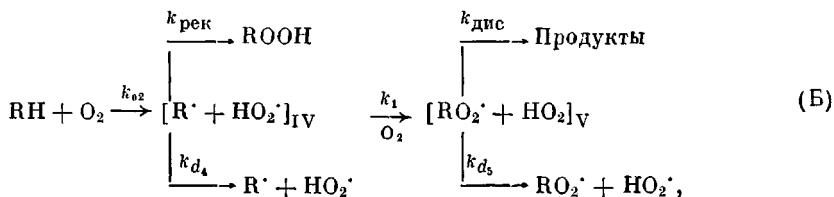
если допустить, что $k=10^5$ (это верхний предел), а концентрация двойных связей 10^{-3} моль/кг, то время жизни алкильного радикала относительно этой реакции составит 10^{-2} с, что на два-три порядка выше времени его жизни относительно реакции с кислородом.

Отметим также, что распад гидроперекисных групп, являющийся источником разветвления кинетических цепей на стадии автоускорения реакции, обычно сопровождается деструкцией макромолекул [11–13]. Преобладание спшивания над деструкцией в периоде индукции может свидетельствовать о том, что в периоде индукции гидроперекиси не являются основным источником инициирования кинетических цепей.

На основании изложенного полагаем, что основным процессом, приводящим к спиыванию макромолекул в индукционном периоде автоокисления ПП, является тримолекулярная реакция макромолекул с кислородом



В результате образуются два алкильных макрорадикала в одной «клетке» и происходит их внутриклеточная рекомбинация. Наряду с данной реакцией может происходить и бимолекулярная реакция



но она приводит к образованию в клетке одного макро- и одного низкомолекулярного радикала; рекомбинация их не вызывает увеличения ММ полимера. Тримолекулярная реакция первичного инициирования энергетически выгоднее бимолекулярной, если прочность связи С–Н $Q_{\text{с-н}} < 377$ кДж/моль [14]: теплота первой реакции $2Q_{\text{с-н}} + 578$ кДж/моль второй $Q_{\text{с-н}} + 197$ кДж/моль; однако предэкспонента для тримолекулярной реакции ниже, чем для бимолекулярной (в газовой фазе различие предэкспонент превосходит три порядка). В твердой фазе ситуация может измениться из-за высокой вероятности тройных соударений: уже в жидкой фазе скорость тримолекулярной реакции превосходит скорость бимолекулярной, если $Q_{\text{с-н}} < 377$ кДж/моль, как это имеет место в ПП. Поэтому весьма вероятно, что основной реакцией первичного инициирования кинетических цепей при автоокислении ПП является прямое взаимодействие макромолекул с кислородом, происходящее по тримолекулярной реакции (A). В рамках этого предположения находят простые объяснения многие кинетические особенности начальной стадии окисления ПП – высокая структурная чувствительность, высокая чувствительность к давлению кислорода.

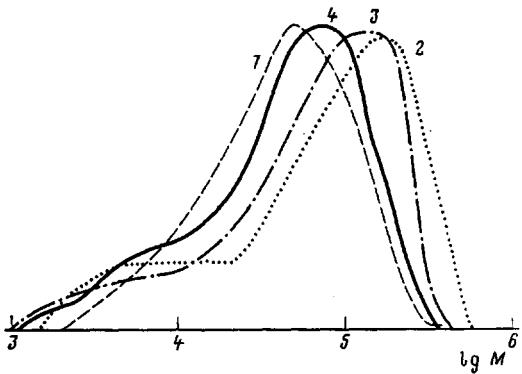


Рис. 2

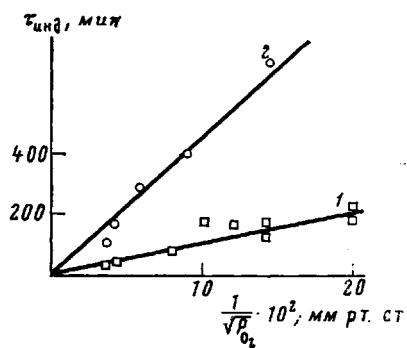


Рис. 3

Рис. 2. ММР полипропилена в зависимости от глубины окисления изотропной пленки при низком давлении кислорода (130°, $P_{O_2}=10,7$ КПа); продолжительность окисления 0 (1), 100 (2), 300 (3) и 400 мин (4)

Рис. 3. Зависимость индукционного периода автоокисления от давления кислорода для изотропной (1) и ориентированной пленки ПП, 130° (2)

Действительно, в соответствии со схемой (А) в геминальной клетке образуются два алкильных макрорадикала; рекомбинация их в клетке есть процесс сшивания. С ним конкурируют диффузионный выход радикалов из клетки с константой k_{d_1} и реакция алкильного макрорадикала с кислородом с константой k_1 , приводящая к образованию клеток II и III. Как было отмечено, время жизни алкильного макрорадикала относительно реакции с кислородом при 10,7 КПа составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ с; за это время макрорадикалы могут разойтись за счет поступательной подвижности на расстояние, не превышающее

$$r \leq 2\sqrt{6D\tau} = 2\sqrt{6 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^{-4}} \approx 3,5 \text{ \AA},$$

т. е. останутся на расстоянии, на котором они еще образуют радикальную пару, и их можно рассматривать как радикалы, находящиеся в одной клетке ($D_{\text{пост}} 10^{-13}$ см²/с, по-видимому, верхний предел для коэффициента поступательной диффузии сегмента макромолекулы в аморфной фазе аморфно-кристаллического полимера). Наибольшего выхода радикалов в объем δ следует ожидать из клетки III, $\delta = k_{d_1}/k_{\text{дис}} + k_{d_2}$, потому, что время жизни такой клетки относительно геминальной рекомбинации ($1/k_{\text{дис}}$) заведомо выше, чем время жизни клетки I ($1/k_{\text{сп}}$): гибель алкильных макрорадикалов ($k_{\text{сп}}$) происходит, вероятно, при каждом столкновении, а гибель третичных перекисных радикалов — сложный многостадийный процесс [15]; в жидкой фазе константы гибели алкильных и перекисных радикалов различаются на два-три порядка [10]. Выход радикалов из клетки в твердом ПП мал даже для клетки III: при 130° и $P_{O_2}=80$ КПа выход радикалов из клетки, образующейся при распаде гидроперекиси ПП, составляет $\sim 0,2$ (экстраполяция данных [16]; эта клетка содержит, по-видимому, пероксидный и алкооксильный макрорадикалы). Поэтому выходом радикалов из клеток I и II пренебрежем и будем считать, что к первичному инициированию кинетических цепей в ПП приводит только распад клетки III, а сшивание происходит только через клетку I, потому, что диалкилперекись, образующаяся в клетке II, распадается при нагревании. В этом случае

$$w_i = k_{01} [\text{RH}]^2 [\text{O}_2] \left\{ \frac{2k_1 [\text{O}_2]}{2k_1 [\text{O}_2] + k_{\text{сп}}} \cdot \frac{k_1 [\text{O}_2]}{k_1 [\text{O}_2] + k_{\text{рек}}} \cdot \frac{k_{d_3}}{k_{d_3} + k_{\text{дис}}} \right\} \quad (1)$$

$$w_{\text{сп}} = k_{01} [\text{RH}]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot \frac{k_{\text{сп}}}{k_{\text{сп}} + k_1 [\text{O}_2]} \quad (2)$$

Уравнение (2) отражает сложную зависимость скорости сшивания от давления кислорода: при низких P_{O_2} ($k_1 [\text{O}_2] \ll k_{\text{сп}}$) сшивание должно про-

исходить со скоростью, близкой к скорости инициирования, но скорость инициирования при этом небольшая, поскольку пропорциональна давлению кислорода. При достаточно высоких P_{O_2} , когда $(k_1 \cdot [O_2] \gg k_{\text{сш}})$, и все клетки I переходят в клетки III, сшивание вообще не должно наблюдаться.

На основании уравнения (1) рассмотрим, как влияет структура полимера и давление кислорода на скорость первичного инициирования w_i . Во-первых, скорость первичного инициирования зависит от растворимости кислорода в полимере. Известно, что растворимость газов в аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров мало чувствительна к их структуре, в частности к ориентации [1]. Более чувствительным к структуре параметром является коэффициент диффузии [17, 18]. Следует различать два режима присоединения кислорода к алкильному макрорадикалу (константа k_1) – диффузионный и кинетический. В диффузионном режиме (комнатная температура и ниже) константа k_1 уменьшается с ростом степени вытяжки [19] из-за снижения скорости микродиффузии кислорода по образцу.

В кинетическом режиме (130°) константа k_1 также должна уменьшаться при ориентации вследствие снижения скорости перегибридизации атома углерода из состояния sp^2 в алкильном радикале в состояние sp^3 в перекисном радикале. Такое изменение гибридизации атома углерода связано с уменьшением валентного угла от 120 до $109,5^\circ$, т. е. с сокращением расстояния между валентно несвязанными атомами углерода в основной цепи. Чем жестче полимерная матрица, тем более затруднена структурная перестройка. Это может привести к разделению во времени актов собственно химического превращения и перегибридизации, что вызовет возрастание энергии активации и уменьшение скорости процесса [20]. На вытянутых макромолекулах сокращение длины потребует дополнительной работы против растягивающих сил и в результате на вытянутых участках макромолекул реакция $R^\cdot + O_2$ должна происходить медленнее, чем на свернутых. Уменьшение константы k_1 при ориентационной вытяжке снижает вероятность образования инициирующей клетки III и увеличит вероятность сшивания (уравнение (2)). Таким образом, процесс, протекающий в ориентированном полимере, соответствует процессу, протекающему в изотропном при более низких давлениях кислорода.

Уменьшение средней молекулярной подвижности при ориентационной вытяжке ПП [21] должно сказаться и на клеточном эффекте. Вероятность выхода перекисных макрорадикалов из инициирующей клетки III

$$\delta = k_{d_s}/k_{d_a} + k_{d_{ac}} \quad (3)$$

зависит от диффузионной константы k_{d_s} , которая должна быть еще более чувствительна к молекулярной динамике полимера, чем диффузионная константа k_1 , поскольку в этом случае речь идет о подвижности большого участка макромолекулы, а не маленькой молекулы O_2 . Таким образом, изменение молекулярно-динамических свойств матрицы при ориентационной вытяжке должно привести к уменьшению скорости первичного инициирования w_i из-за уменьшения параметров k_1 и δ . Отметим, что кислород при этом поглощается в реакции прямого взаимодействия с макромолекулами со скоростью w_0 , но в ориентированном полимере эта реакция в меньшей степени инициирует кинетические цепи, чем в изотропном. В результате выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода уменьшается

$$\alpha = w_{ROOH}/w_{O_2} = \alpha_1 (k_2/\sqrt{k_6}) \sqrt{w_i}/k_{01} [RH]^2 [O_2] + \frac{k_2 \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_6}}, \quad (4)$$

где α_1 – выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода в реакции продолжения кинетических цепей [5], а w_i определяется уравнением (1).

Определим период индукции окисления как время, необходимое для накопления определенной концентрации гидроперекиси $[ROOH]_0$, начиная

с которой гидроперекись становится основным источником инициирования радикалов [6]. Будем считать обрыв кинетических цепей квадратичным с константой $k_6 \approx 10^6$ кг/моль·с (в ПП при 130°), время установления стационарной концентрации радикалов

$$\tau_{ct} \ll \tau_{инд} \quad (\tau_{ct} \approx 1/\sqrt{w_i k_6} \approx 30 \text{ с при } w_i \approx 10^{-9} \text{ моль/кг·с})$$

Тогда

$$\tau_{инд} = [\text{ROOH}]_0 / \alpha_i (k_2 / \sqrt{k_6}) \sqrt{w_i}$$

Очевидно, что индукционный период окисления ориентированного полимера должен быть выше, чем индукционный период окисления изотропного, из-за более низких значений α_i и w_i .

Из уравнения (1) следует, что различия в периодах индукции окисления образцов разной структуры должны уменьшаться с ростом давления кислорода: при таких давлениях кислорода, когда все клетки I превращаются в клетки III в любом полимере независимо от его структуры, различия в периодах индукции будут обусловлены только различиями в величинах δ , связанными с разными значениями константы $k_{d\delta}$. Уменьшение различий в периодах индукции окисления мелко- и крупносферолитных образцов ПП с ростом давления кислорода наблюдали в работе [22]. В настоящей работе это подтверждалось при окислении изотропных и ориентированных пленок ПП (рис. 3).

Отметим также, что уравнение (1) предсказывает сложную зависимость величины периода индукции от давления кислорода для образцов заданной структуры; эта зависимость должна быть значительно сильнее для ориентированных образцов, чем для изотропных. Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, полностью подтверждают и это предположение.

На стадии автоускорения, когда основным источником инициирования радикалов становится распад гидроперекиси, основную роль в скорости инициирования начинает играть не выход радикалов из клетки, а скорость распада гидроперекиси, определяемая ее составом (длиной блоков, соседством других функциональных групп и т. п. [24–26]). В этом случае оказывается, что скорость инициирования гидроперекисью в ориентированном полимере превосходит скорость инициирования в изотропном [6], хотя скорость инициирования низкомолекулярными инициаторами в ориентированном полимере ниже, что связано с более низким выходом радикалов из клетки [6].

Таким образом, в настоящей работе постулируется тримолекулярная реакция ПП с кислородом, приводящая к сшиванию макромолекул на стадии первичного инициирования кинетических цепей окисления. На основе этого предположения объясняются экспериментальные данные по зависимости продолжительности периода индукции от структуры полимера и давления кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

- Рапопорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л., Мусаелян И. Н., Ершов Ю. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2521.
- Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 911.
- Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
- Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.
- Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
- Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2071.
- Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1983, т. 52, № 9, с. 1568.
- Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П., Рапопорт Н. Я., Селихова В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 580.
- Iring M., Laszlo-Hedvig Z., Kelen T., Tudeš F. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, № 57, p. 55.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 711.
- Татаренко Л. А., Пудов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 287.
- Шляпникова И. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 358.

13. Adams J. H. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1970, v. 8, № 5, p. 1077.
14. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 375.
15. Bennett J. E., Brown D. M., Mill B. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, № 566, p. 397.
16. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
17. Точин В. А., Шляхов Р. А., Сапожников Д. Н., Масалимов К. Т., Мусаелян И. Н. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах.» Рига, 1977, с. 156.
18. Peterlin A. J. Macromolec. Sci. Phys., 1975, v. 11, № 1, p. 57.
19. Якумченко О. Е., Анисосян К. Э., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 703.
20. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, № 3, с. 361.
21. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1683.
22. Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1552.
23. Faulkner D. E. J. Polymer Engng Sci., 1982, v. 22, № 8, p. 466.
24. Zolotova N. V., Denisov E. T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1971, v. 9, № 11, p. 3311.
25. Vago J., Fodor Z., Nagy J. T., Iring M., Kelen T., Tüdesh F., Polymer Bull., 1983, № 10, p. 559.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31.VII.1984

**COMPARISON OF THE CHANGE OF MOLECULAR MASS
CHARACTERISTICS DURING AUTOXIDATION OF ISOTROPIC
AND ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE FILMS**

Rapoport N. Ya., Shibryaeva L. S., Zaikov G. Ye., Iring M.,
Tüdesh F., Fodor Z.

S u m m a r y

The trimolecular reaction of PP with oxygen is postulated resulting in primary initiation of kinetic oxidation chains. Basing on this assumption the experimental data on crosslinking of PP macromolecules on initial stages of oxidation and the dependence of the induction time on the polymer structure and oxygen pressure are explained.