

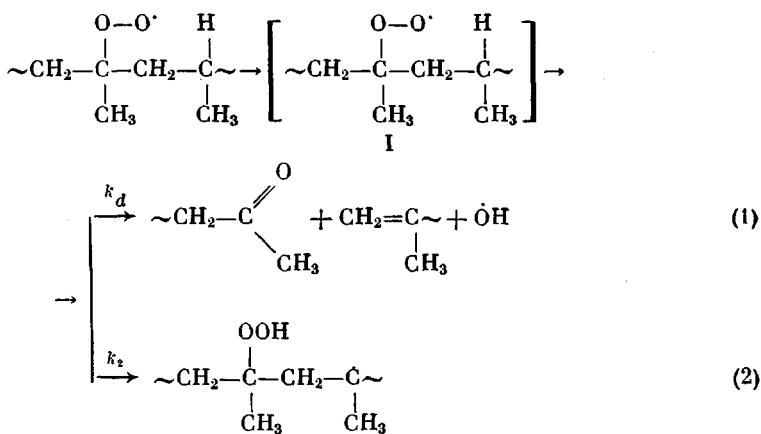
УДК 541(64+515+127)

**СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИБЕЛИ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА  
И ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1**

Шибряева Л. С., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е.

Изучена кинетика гибели перекисных радикалов полипропилена и поли-4-метилпентена-1 в кислороде и инертной атмосфере. Показано, что наличие реакционноспособных подвижных боковых групп в поли-4-метилпентене-1 снимает существующий в кристаллической фазе полипропилена «конформационный запрет» с реакции распада перекисного макрорадикала, приводящей к его гибели, и способствует усреднению кинетической неэквивалентности перекисных макрорадикалов основной цепи полимера.

Механизм гибели макрорадикалов в аморфно-кристаллических полиолефинах до настоящего времени остается окончательно не выясненным. Каждая из предложенных схем (миграция валентности по механизму простой эстафеты, эстафета + физическая диффузия, распад макрорадикалов) встречает определенные трудности при количественной интерпретации [1]. Гипотеза об участии низкомолекулярных радикалов в процессах гибели перекисных макрорадикалов [2] в последние годы нашла экспериментальное подтверждение [3]. Предложенная схема распада [4] включает образование активированного комплекса, близкого по своей геометрии к активированному комплексу в процессе внутримолекулярного продолжения кинетических цепей (реакция (2))



Очевидно, что вероятность образования активированного комплекса оптимальной структуры, как в реакции продолжения кинетических цепей, так и в реакции распада радикалов, в большой степени зависит от конформации участка макромолекулы, несущего реакционный центр. Например, в кристаллической фазе ПП, где макромолекулы имеют преимущественно конформацию  $\alpha$ -спирали (последовательность конформеров *TGT*), перекисный радикал оказывается «экранированным» от соседней третичной связи C—H, и образование активированного комплекса I мало вероятно [5]. В соответствии с этим перекисные радикалы в кристаллической фазе ПП оказываются стабильными и живут сутками при комнатной темпера-

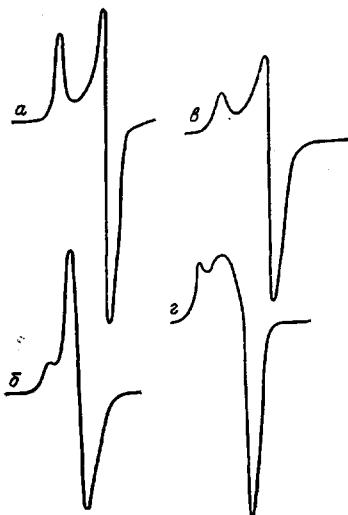


Рис. 1

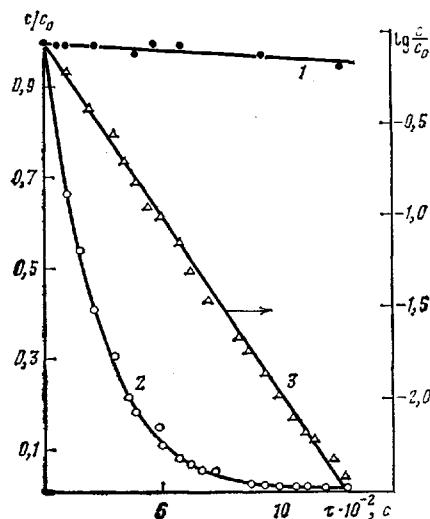


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов при 77 К (*a, c*) и при комнатной температуре (*b, e*).  
*a, b* – ПМП; *c, e* – ПП

Рис. 2. Кинетика гибели перекисных радикалов ПП (1) и ПМП (2) при комнатной температуре при  $P_{O_2}=150$  мм рт. ст.; 3 – полулогарифмическая аноморфоза кривой 2

туре; реакции (1) и (2) в кристаллической фазе ПП возможны, по-видимому, только в местах дефектов кристаллической структуры, и их скорость должна быть пропорциональна концентрации дефектов (дефектом является, например, последовательность из конформеров типа *GG*).

Введение в полимерную цепь подвижных боковых заместителей, содержащих третичную связь С—Н, может изменить ситуацию, поскольку облегчит образование активированного комплекса оптимальной структуры. Такой подвижный боковой заместитель имеется в поли-4-метилпентене-1 (ПМП). Настоящая работа посвящена сравнению гибели перекисных радикалов в ПП и ПМП.

Использовали изотактический полипропилен и поли-4-метилпентен-1 производства фирмы «Montecatini» в виде изотропных и ориентированных пленок. Изотропные и ориентированные образцы очищали и готовили по методике [6]. Образцы облучали в вакууме на  $\gamma$ -источнике  $^{60}Co$  при 77 К дозами 4,2 и 7,2 МГр. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре РА-100. Полученные алкильные радикалы отжигали вне резонатора при 180 К. Перекисные радикалы получали из алкильных после их отжига в атмосфере кислорода при 180 К (ПМП) и 252 К (ПП). Гибель перекисных радикалов в ПМП изучали при 18–41° в атмосфере кислорода ( $P_{O_2}=150$ ; 5; 2,5 и 0,5 мм рт. ст.) и в вакууме.

В результате  $\gamma$ -радиолиза при 77 К в ПП и ПМП образуются алкильные радикалы, которые при комнатной температуре переходят в углеводородные радикалы других типов [7, 8], скорее всего в третичные радикалы основной цепи с примесью аллильных радикалов. В атмосфере кислорода при 180 К алкильные радикалы ПМП количественно переходят в перекисные, причем кинетика перехода лимитируется диффузией кислорода из газовой фазы.

Спектры ЭПР перекисных радикалов ПП и ПМП при 77 и 298 К представлены на рис. 1. Видно, что при 77 К формы спектров данных радикалов в ПП и ПМП близки (рис. 1, *a, c*), в то время как при комнатной температуре перекисный радикал в ПМП оказывается существенно подвижнее, чем в ПП (рис. 1, *b, e*). Это связано, по-видимому, с рыхлостью кристаллической фазы ПМП, обеспечивающей большую свободу различных видов движения (вращения) радикала, чем в ПП.

В процессе  $\gamma$ -радиолиза алкильные радикалы образуются как в кристаллической, так и в аморфной фазе полимеров. Считается, что при дозах  $>0,1$  МГр треки настолько пересекаются, что распределение радикалов по объему полимера можно считать в первом приближении равномерным

[9]. Это, разумеется, не исключает «мелкомасштабной» неравномерности, связанной с образованием разного рода радикальных пар. Алкильные радикалы ПП и ПМП довольно устойчивы. При комнатной температуре происходит их медленная гибель, которая может быть описана уравнениями полихроматической кинетики.

Часть перекисных радикалов ПП, полученных окислением алкильных при 252 К, быстро гибнет при разогреве до комнатной температуры; другая часть оказывается чрезвычайно устойчивой — эти радикалы «живут» сутками (рис. 2, кривая 1). Если предположить, что константа скорости гибели радикалов в аморфной фазе составляет  $10 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ , как в предокисленном ПП (согласно работе [10], в неокисленном ПП константа гибели перекисных радикалов более чем на два порядка превышает константу гибели в предокисленных образцах) и гибель радикалов в аморфной фазе происходит по реакции второго порядка, то при  $n_0 = 10^{-2} \text{ моль/кг}$  уменьшение концентрации радикалов в аморфной фазе на порядок произойдет за 1,5 мин. Устойчивость перекисных радикалов в кристаллической фазе ПП можно объяснить тем, что реакция или реакции, приводящие к их гибели на участках макромолекул, имеющих конформацию  $\alpha$ -спирали (последовательность конформеров  $TGT$ ), осуществляются с очень низкой вероятностью.

При переходе от ПП к ПМП, т. е. при введении в состав макромолекулы подвижной боковой группы, имеющей третичную связь С—Н, поведение и устойчивость перекисных радикалов резко изменяется. Перекисные радикалы ПМП (полученные окислением алкильных при 195 К) оказываются при комнатной температуре существенно подвижнее радикалов в ПП (рис. 1, ср. спектры б, г) и быстро гибнут по реакции первого порядка (рис. 2, кривые 2, 3). Отметим, что приведенная на рис. 2, в кинетика соответствует гибели перекисных радикалов в кристаллической фазе ПМП. В работе [6] было показано, что перекисные радикалы, инициированные УФ-облучением в аморфной фазе ПМП (предокисленного), гибнут при комнатной температуре по реакции второго порядка с константой 100 кг/моль·с. Если в аморфной фазе неокисленного ПМП для радикалов, инициированных  $\gamma$ -радиолизом, сохраняется та же закономерность и константа гибели, уменьшение их концентрации на два порядка произойдет за первые 100 с, в то время как наблюдаемая в эксперименте гибель радикалов происходит за 20–30 мин и по реакции первого порядка. Вероятно, наличие подвижных боковых групп в ПМП снимает существующий в ПП «конформационный запрет» с реакции, приводящей к гибели перекисных радикалов в кристаллической фазе.

Гибель радикалов в кристаллической фазе ПМП сопровождается цепным поглощением кислорода (рис. 3); длина кинетических цепей окисления  $v$  составляет в разных экспериментах от 8 до 13 единиц и остается практически неизменной по ходу гибели радикалов (при изменении концентрации радикалов на порядок  $v$  изменяется не больше, чем в 2 раза). Поскольку началу измерения поглощения кислорода в экспериментах, подобных представленному на рис. 3, предшествует 7–10-минутный отжиг радикалов на воздухе, можно полагать, что поглощение кислорода сопровождает гибель радикалов именно кристаллической фазы ПМП (радикалы аморфной фазы гибнут за первые 2 мин).

Кинетика поглощения кислорода соответствует линейной гибели радикалов. При линейном обрыве

$$\ln \frac{[O_2]_\infty - [O_2]_\tau}{[O_2]_\infty} = k_r \tau, \quad [O_2]_\infty = k_2 [RH] [RO_2]_0 / k_r$$

Из рис. 3 видно, что поглощение кислорода действительно описывается приведенным выше уравнением. По данным рис. 3 можно оценить константы  $k_r$  и  $k_2$  независимым методом. Учитывая, что  $[RO_2]_{kp} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$  в начале эксперимента по поглощению кислорода ( $\tau = 630 \text{ с}$ ),  $[O_2]_\infty = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$ , получил  $k_r = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , что очень близко к значению, полученному методом ЭПР, и  $k_2 [RH] = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , откуда  $k_2 = 1,8 \cdot$

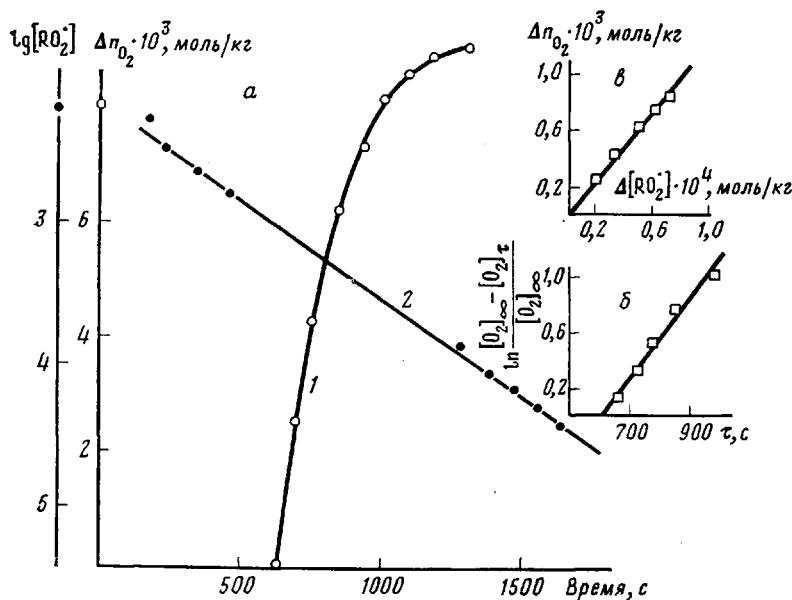


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода (1) и гибели перекисных радикалов (2) при комнатной температуре и  $P_{O_2}=150$  мм рт. ст. (а); аморфоза кривой 1 в координатах уравнения первого порядка (б) и зависимость концентрации поглощенного кислорода от концентрации погибших перекисных радикалов (в)

$\cdot 10^{-3}$  кг/моль·с — это значение лежит в интервале жидкокристаллических констант  $k_2$ . Длина кинетических цепей окисления, измеренная по концентрации образовавшейся гидроперекиси, обычно составляет примерно половину от длины цепи, измеренной по концентрации поглощенного кислорода (таблица).

Поглощение кислорода может быть связано с цепным процессом окисления, инициированным в аморфной фазе ПМП радикалами, выходящими из кристаллической фазы. Однако экспериментальные данные по кинетике поглощения кислорода хорошо соответствуют схеме, в которой принят первый порядок гибели перекисных радикалов, в то время как в аморфной фазе ПМП гибель радикалов протекает по второму порядку [6]. Это дает основания полагать, что кислород поглощается именно в кристаллической фазе ПМП, а радикалы, выходящие в аморфную фазу, гибнут быстрее, чем инициируют там кинетические цепи окисления.

Очевидно, что в кристаллической фазе встреча макрорадикалов путем их физической диффузии исключена, и механизм миграции свободной валентности связан либо с химической эстафетой, либо с распадом макрорадикалов, в результате которого образуются низкомолекулярные радикалы [1]. Первый порядок гибели перекисных радикалов в кристаллической фазе ПМП, сохраняющийся при изменении концентрации радикалов на два порядка (рис. 2, кривая 3), в принципе может обеспечиваться обоими механизмами: в первом случае химическая эстафета (чередование реакций  $RO_2^\cdot + RH \rightarrow ROOH + R^\cdot$  и  $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$ ) приведет в конце концов к выходу (химической диффузии) радикала из кристаллической фазы в аморфную, где он быстро погибнет; во втором случае первый порядок реакции может быть связан с тем, что распад макрорадикала с выбросом низкомолекулярного радикала является лимитирующей стадией и с неизбежностью приводит к гибели свободной валентности. Рассмотрим эти две возможности подробнее.

**Миграция валентности из кристаллической фазы в аморфную путем химической эстафеты.** Эта задача была решена в работе [11] для описания процесса гибели алкильных радикалов ПЭ, происходящей в результате миграции их из кристаллической фазы в аморфную, путем последовательности реакций  $R^\cdot + RH \rightarrow RH + R^\cdot$ . Авторы показали, что для случая

**Зависимость концентрации гидроперекиси и длины «гидроперекисной» цепи окисления от давления кислорода в процессе гибели перекисных радикалов в ПМП**

T°	P <sub>O<sub>2</sub></sub> мм рт. ст.	[RO <sub>2</sub> ] <sub>c</sub> ·10 <sup>3</sup> , моль/кг	k <sub>r</sub> ·10 <sup>3</sup> , с <sup>-1</sup>	[ROOH]·10 <sup>2</sup> , моль/кг	v <sub>ROOH</sub>
26	150	5,4	4,4	2,1	4,0
26	5	5,7	2,2	—	—
26	2,5	5,0	1,8	—	—
26	0,5	3,0	1,1	0,4	1,3
21	150	8,4	2,8	8,0	9,5
21	150	6,1	2,7	5,0	8,0

миграции из плоской пластины толщиной  $L$  кинетику изменения полной концентрации радикалов можно представить уравнением

$$c_{(t)} = \frac{AL}{\pi^2} \left( e^{-\lambda_1^2 t} + \frac{1}{3^2} e^{-(3\lambda_1)^2 t} + \frac{1}{5^2} e^{-(5\lambda_1)^2 t} + \dots \right)$$

Здесь  $A$  — нормировочный коэффициент, а параметр  $\lambda_1^2 = \frac{\pi^2 D_x}{L^2}$ , где  $D_x$  —

коэффициент химической диффузии,  $L$  — толщина кристаллита. В этот ряд основной вклад вносит первый член, и ограничиваясь им, получим первый порядок гибели радикалов. Коэффициент химической диффузии относится, по-видимому, к лимитирующей стадии миграции валентности. Для миграции RO<sub>2</sub><sup>·</sup> такой стадией является реакция радикального замещения, происходящая с константой  $k_2$ , и коэффициент химической диффузии для такого случая следующий:

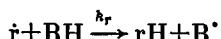
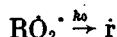
$$D_x = \frac{1}{6} \lambda^2 k_2 [\text{RH}]$$

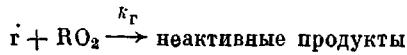
Учитывая, что «шаг» химической эстафеты равен  $\sim 5 \text{ \AA}$ , оценим из экспериментальных данных для гибели радикалов в ПМП константу  $k_2$ .

$$k_2 = \frac{\pi^2}{6} \lambda^2 k_2 [\text{RH}] / L^2$$

Положим  $L=50-100 \text{ \AA}$ ,  $[\text{RH}]=23,8 \text{ моль/кг}$ , тогда при  $k_r=3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$   $k_2=7,5 \cdot 10^{-3}-3,0 \cdot 10^{-2} \text{ (кг/моль \cdot с)}$ . Эти значения несколько превышают значения  $k_2$  при жидкофазном окислении низкомолекулярных аналогов ПП и ПМП — 2,4-диметилпентана и 2,4,6-триметилгептана [12]. Чтобы обеспечить наблюдаемые значения  $k_r$  при таких значениях  $k_2$ , необходимо предположить очень малую толщину кристаллитов в ПМП, что мало вероятно, особенно в высококристаллическом ориентированном ПМП.

**Распад перекисных радикалов.** Распад перекисных макрорадикалов при температурах, близких к комнатной, был доказан экспериментально [3] для радикалов поливинилциклогексана и ПС по составу низкомолекулярных продуктов. Постулированная в этой работе схема распада, предложенная впервые в работе [4], включает выброс низкомолекулярного радикала OH (реакция (1)). Предстартовое состояние для такой реакции должно быть близко по структуре к предстартовому состоянию для внутримолекулярной реакции RO<sub>2</sub><sup>·</sup>+RH, поскольку обе реакции включают образование шестичленного активированного комплекса с участием соседней с радикалом третичной связи C—H. Чтобы обеспечить наблюдаемый экспериментально первый порядок гибели макрорадикалов, низкомолекулярный радикал должен взаимодействовать с макрорадикалами быстрее, чем вступать в любую другую реакцию (например, с полимерной цепью или гидроперекисной группой). Рассмотрим для примера схему





Тогда

$$-\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = k_r[\dot{r}][RO_2^\cdot] + k_o[RO_2^\cdot]$$

и при условии квазистационарности по концентрации радикалов  $\dot{r}$  (пренебрегая реакцией  $\dot{r}+\dot{r}$  из-за низкой концентрации  $\dot{r}$ ) получим

$$-\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = \frac{k_r k_o [RO_2^\cdot]^2}{k_r[RH] + k_r[RO_2^\cdot]} + k_o[RO_2^\cdot]$$

Первый порядок гибели  $RO_2^\cdot$  будет наблюдаться только в случае  $k_r[RO_2^\cdot] \gg k_r[RH]$ ; тогда константа гибели перекисных макрорадикалов будет соответствовать удвоенной константе их распада с выбросом низкомолекулярного радикала  $k_{\text{эфф}}=2k_o$ . Если образующийся низкомолекулярный радикал будет диффундировать из кристаллической фазы и гибнуть в аморфной прежде, чем вступит в реакцию с макрорадикалом,  $k_{\text{эфф}}=k_o$ , т. е. в обоих случаях лимитирующей стадией гибели макрорадикала является процесс его распада с выбросом низкомолекулярного радикала. Отметим (и это очень важно), что описанный выше механизм гибели перекисных макрорадикалов не противоречит цепному поглощению кислорода в процессе гибели. Если  $k_2 > k_o$ , то за время жизни макрорадикала  $1/k_o$  или  $1/2k_o$  будет успевать осуществляться  $v$  актов продолжения кинетических цепей окисления, где  $v=k_2[RH]/k_o$  или  $v=k_2[RH]/2k_o$ . Но в рассматриваемой схеме продолжение кинетических цепей не имеет отношения к гибели макрорадикалов — эти два процесса происходят независимо. В этом случае длина цепи окисления не зависит от концентрации радикалов, что, по-видимому, соответствует эксперименту.

Отметим, что схема с распадом перекисных радикалов может объяснить наблюдавшиеся обычно в твердых полимерах корреляции между скоростями продолжения кинетических цепей и гибели макрорадикалов [3], поскольку обоим процессам предшествует одно и то же предстартовое состояние, вероятность возникновения которого определяется локальной конформацией реакционного центра, т. е. зависит от структуры полимера.

Если миграция валентности в ПМП происходит путем химической эстафеты или если распаду перекисного радикала предшествует несколько актов такой эстафеты, гибель перекисных радикалов ПМП в инертной атмосфере должна сопровождаться образованием алкильных радикалов.

Гибель перекисных радикалов ПМП в инертной атмосфере действительно сопровождается образованием алкильных радикалов (рис. 4, спектр 1), которые фиксируются уже в первом спектре, записанном после двухминутного пребывания образцов при комнатной температуре. В изотропном ПМП только 13% из исчезнувших перекисных радикалов стабилизируется в виде алкильных и аллильных радикалов, остальные погибают, т. е. переход  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot$  в кристаллической фазе изотропного ПМП не носит количественного характера. Отметим, что форма спектра углеводородных радикалов ПМП, возникающих при переходе  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot$  в инертной атмосфере, существенно отличается как от формы спектра исходных радикалов, полученных  $\gamma$ -радиолизом при 77 К, так и от формы спектра радикалов, отожженных при комнатной температуре (рис. 4, спектры 1' и 1''). Углеводородные радикалы, образующиеся при переходе  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot$ , представляют собой, по-видимому, смесь алкильных и аллильных радикалов, причем на глубоких стадиях реакции образуются преимущественно последние. Можно полагать, что углеводородные радикалы, фиксируемые в первом спектре, связаны с переходом  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot$  в аморфной фазе ПМП (исходные перекисные радикалы, полученные при  $-78^\circ$ , локализованы как в кристаллической, так и в аморфной фазе).

Для того чтобы убедиться, происходит ли переход  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot$  в кристаллической фазе ПМП, был поставлен специальный эксперимент: радикалы  $RO_2^\cdot$  отжигали при комнатной температуре на воздухе в течение 5–7 мин (радикалы в аморфной фазе при этом заведомо погибали), после

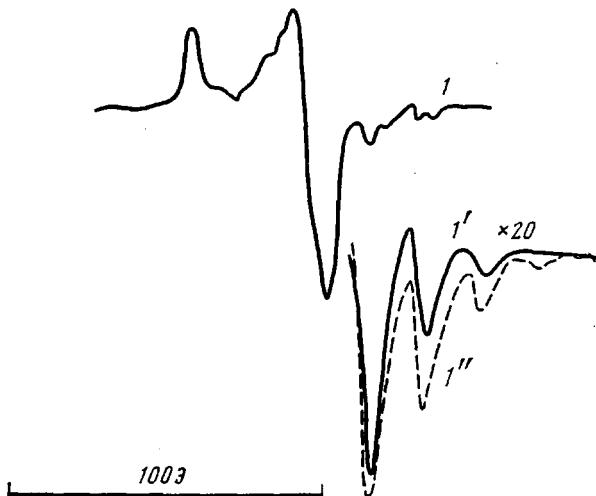


Рис. 4. Спектр ЭПР при 77 К, наблюдаемый в процессе гибели перекисных радикалов ПМП в инертной атмосфере при комнатной температуре (1); компоненты спектра ЭПР углеводородных радикалов ПМП после облучения полимера при 77 К в вакууме, размораживания до комнатной температуры и повторного охлаждения до 77 К (1') и после перехода перекисного радикала в углеводородный в вакууме при комнатной температуре (1'')

чего атмосферу заменяли на инертную и следили за гибеллю перекисных радикалов кристаллической фазы. При такой постановке эксперимента также обнаруживалось образование алкильных радикалов, так что можно с уверенностью утверждать, что переход  $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R}^\cdot$  происходит не только в аморфной, но и в кристаллической фазе ПМП. Результаты этого эксперимента приведены на рис. 5, из которого видно, что кинетика гибели перекисных радикалов в кислороде и в инертной атмосфере заметно различается.

Гибель перекисных радикалов ПМП в инертной атмосфере происходит существенно медленнее, чем на воздухе; изменяется и кинетический закон гибели: вместо первого порядка, наблюдавшегося в атмосфере кислорода, в инертной атмосфере имеет место ступенчатая кинетика (рис. 5, б, в), с параметрами  $k_{\min} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{\max} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Это означает, что исходные перекисные радикалы обладают кинетической неэквивалентностью, которая в атмосфере кислорода усредняется за счет определенных химических процессов.

Высокий процент гибели перекисных радикалов в инертной атмосфере (низкая доля стабилизирующихся углеводородных радикалов) позволяет сделать выбор между двумя возможными схемами гибели радикалов (эстафетная миграция валентности и распад макрорадикала) в пользу второй схемы. Действительно, углеводородные радикалы ПМП довольно устойчивы при комнатной температуре, поэтому можно полагать, что низкая концентрация их в инертной атмосфере не связана с их распадом или с эстафетной миграцией валентности путем чередования актов  $\text{R}_1^\cdot + \text{R}_2 \text{H} \rightarrow \text{R}_1 \text{H} + \text{R}_2^\cdot$ . Тогда переход  $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R}^\cdot$  в инертной атмосфере должен был бы носить количественный (или близкий к нему) характер; эксперимент свидетельствует об обратном, и это является серьезным аргументом в пользу предположения о гибели валентности путем распада перекисного макрорадикала с выбросом быстро гибнущего низкомолекулярного радикала. В дальнейшем мы будем рассматривать именно эту схему.

Усреднение кинетической неэквивалентности перекисных радикалов в атмосфере кислорода может быть связано с тем, что исходные кинетически неэквивалентные перекисные радикалы локализованы в основной цепи полимера; в результате первого акта реакции (2) и последующего присоединения кислорода к алкильному радикалу они превращаются в

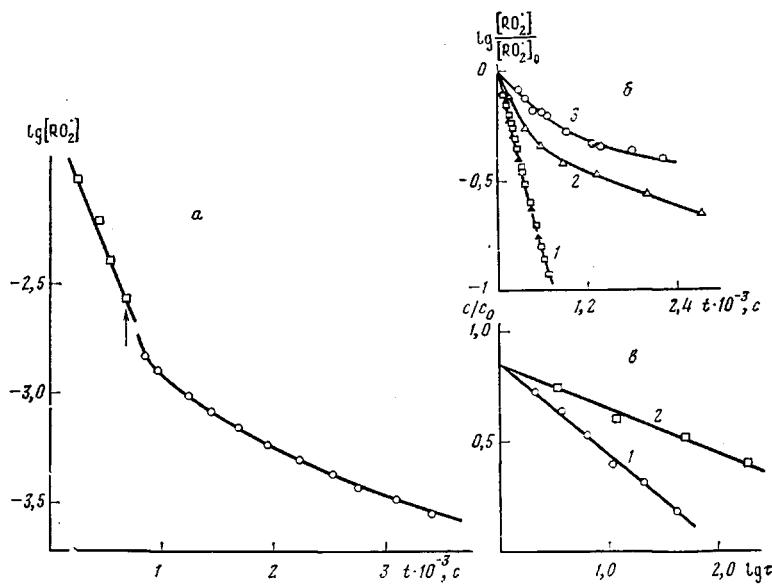
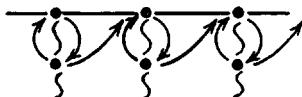


Рис. 5. а – Кинетическая кривая гибели перекисных радикалов в ПМП при комнатной температуре (в момент, указанный стрелкой, атмосферу кислорода заменили на инертную); б – кинетические кривые гибели перекисных макрорадикалов в атмосфере кислорода (1), в инертной атмосфере (2) и изменение полной концентрации радикалов в инертной атмосфере (3); в – линейные анаморфозы кинетических кривых гибели перекисных радикалов ПМП в инертной атмосфере (в координатах по лихроматической кинетики): 1 – 23, 2 – 0°

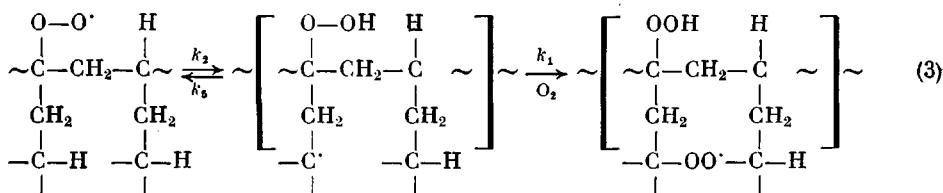
перекисные радикалы подвижной боковой группы, которые кинетически эквивалентны. Рассмотрение возможностей реакции (2) в кристаллической фазе ПМП на моделях Стюарта – Бриглеба показывает, что наиболее вероятным путем реакции является путь, схематически изображенный ниже.



Реакции продолжения кинетических цепей с участием подвижных кинетически эквивалентных боковых радикалов «перемешивают» исходную функцию распределения перекисных радикалов по реакционной способности. Предполагая, что боковые перекисные радикалы участвуют как в реакциях продолжения кинетических цепей (константа  $k_2$ ), так и в реакциях распада (константа  $k_0$ ) с максимально большими константами (т. е.  $k_{\text{бок}}^{\text{бок}} \geq k_{2,\text{макс}}^{\text{осн}}$  и  $k_{\text{бок}}^{\text{бок}} \geq k_{0,\text{макс}}^{\text{осн}}$ ), получим, что гибель перекисных радикалов в атмосфере кислорода обусловлена в основном реакциями с участием кинетически эквивалентных боковых перекисных радикалов. Анализ кинетической схемы показывает, что доля боковых перекисных радикалов в суммарной концентрации перекисных радикалов остается примерно постоянной по ходу гибели, что обеспечивает наблюдаемый в атмосфере кислорода первый порядок гибели радикалов.

Высокий процент гибели перекисных радикалов в инертной атмосфере и низкая доля стабилизирующихся алкильных радикалов находятся в кажущемся противоречии с тем фактом, что на воздухе гибель перекисных радикалов сопровождается цепным поглощением кислорода (рис. 3). Кроме того, исчезновение перекисных радикалов по реакции  $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot$  в инертной атмосфере не может происходить медленнее, чем на воздухе. Указанные противоречия можно снять, если предположить (как это сде-

лано в работе [10]), что реакция  $\text{RO}_2 \rightleftharpoons \text{R}'$  является обратимой



и образующийся в результате прямой реакции алкильный радикал может атаковать гидроперекисную группу в той же клетке, вновь рождая исходный перекисный радикал. Тогда за время, проходящее до распада (гибели) перекисного радикала ( $t=1/k_0$ ) может осуществляться несколько актов реакции (2), но в инертной атмосфере фиксируется только равновесное соотношение  $[\text{RO}_2^\cdot] : [\text{R}']$ , определяемое соотношением констант  $k_5/k_2$ . В атмосфере кислорода алкильный радикал, образующийся в реакции (2), превращается в перекисный, и эта реакция конкурирует с реакцией (5).

Если предложенная схема верна, то доля боковых перекисных радикалов (соответственно скорость гибели радикалов) и длина кинетических цепей окисления должна зависеть от давления кислорода (из-за конкуренции реакций (2) и (3)). Это действительно наблюдается экспериментально (рис. 5, таблица). В таблице приведена зависимость константы скорости гибели перекисных радикалов от давления кислорода. При давлениях кислорода  $<0,5$  мм рт. ст. реакции с участием боковых перекисных радикалов уже не обеспечивают усреднения кинетической эквивалентности исходных перекисных радикалов, и процесс гибели невозможно описать одной константой скорости. В таблице приведены концентрации одного из основных продуктов цепного окисления — гидроперекиси, измеряемой в образцах после завершения процесса гибели радикалов. Видно, что концентрация накопленной гидроперекиси уменьшается с понижением давления кислорода, что может свидетельствовать о сокращении длины кинетических цепей окисления в соответствии со сказанным выше. Длина кинетических цепей и константа  $k_r$ , как видно из таблицы, не зависят от начальной концентрации радикалов.

Авторы выражают глубокую благодарность П. Ю. Бутягину и В. А. Радигу за участие в обсуждении результатов работы.

#### Литература

1. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, № 3, с. 361.
2. Запорожская О. А., Ясина Л. Л., Пудов В. С. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 10, с. 2438.
3. Бутягин П. Ю., Бутягин Г. П., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 165.
4. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090.
5. Рапонорт Н. Я., Заиков Г. Е. Успехи химии, 1983, т. 52, № 9, с. 1958.
6. Рапонорт Н. Я., Шибряева Л. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 831.
7. Goodhead T. D. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 6, p. 999.
8. Pinkerton D. M., Whealan D. J. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, № 1, p. 183.
9. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 660.
10. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
11. Seguchi T., Tamura N. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, № 1, p. 40.
12. Mayo F. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 945.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3.X.1984

**COMPARISON OF KINETICS OF DECAY OF PEROXIDE  
RADICALS IN THE CRYSTALLINE PHASE OF POLYPROPYLENE  
AND POLY-4-METHYLPENTENE-1**

**Shibryaeva L. S., Rapoport N. Ya., Zaikov G. Ye.**

**S u m m a r y**

The kinetics of decay of peroxide radicals of polypropylene and poly-4-methylpentene-1 in oxygen and inert media has been studied. Due to the presence of reactive mobile side groups in poly-4-methylpentene-1 the reaction of decay of peroxide macroradical is possible while in the crystalline phase of polypropylene it is «conformationally forbidden». This reaction resulting in disappearance of peroxide macroradicals promotes the averageing of their kinetic nonequivalence for poly-4-methylpentene-1.