

УДК 541(64+127):543.943

**О ПРИЧИНАХ ИЗМЕНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ КОНСТАНТ
СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ
В ПЕРИОДЕ ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОТРОПНОГО
И ОРИЕНТИРОВАННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Македонов Ю. В., Марголин А. Л., Рапопорт Н. Я., Шибряева Л. С.

Определены константы скорости реакций продолжения и гибели цепей окисления пленок ПП с различными степенями окисления и вытяжки в отсутствие и при наличии фотоинициатора при варьировании спектрального состава света и продолжительности облучения. Значение константы скорости гибели радикалов зависит от способа фотоинициирования, что связано с неоднородностью протекания реакции гибели радикалов в объеме полимера.

При окислении изотактического ПП параболический закон окисления устанавливается не сразу, а по истечении некоторого времени, которое предложено [1] называть истинным индукционным периодом неингибированного окисления ПП. Истинный период индукции составляет, например, при 403 К более 80% от всего периода индукции [1].

К настоящему времени известно, что период индукции зависит от надмолекулярной структуры ПП (размера сферолитов, характера ориентации и т. п.) [2, 3] и от условий окисления [4]. Известна также зависимость константы скорости гибели радикалов k_t от глубины окисления при степенях окисления более $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг [5–7]. В литературе обсуждаются возможные причины различий кинетики окисления ПП в периоде индукции и после выхода из него: низкая инициирующая способность гидроперекиси, образующейся на начальном этапе [8], снижение скорости гибели радикалов с глубиной окисления (из-за их превращения по реакции с гидроперекисью в высокомолекулярные радикалы [5–7]), локальный характер окисления в периоде индукции [9–11].

Если кинетика и параметры окисления ПП по параболическому закону известны [12], то необходимая кинетическая информация об истинном периоде индукции отсутствует из-за экспериментальных трудностей, связанных с весьма низкими скоростями и глубиной окисления в этих условиях [5, 8]. Между тем именно изменения, происходящие в ПП в периоде индукции, представляют наибольший интерес, так как развивающаяся реакция окисления быстро выводит полимер из строя. В связи с этим в данной работе предпринята попытка определения констант скорости реакций продолжения и обрыва цепей окисления ПП в периоде индукции.

Использовали изотактический ПП марки Моплен с $[\eta]=1,83$ в декалине при 408 К и плотностью порошка 0,92. Из порошка прессовали прозрачные пленки толщиной $L=100\text{--}120$ мкм по методике, описанной в работе [13]. Изотропные пленки отжигали в вакууме при 403 К в течение 2,5 ч. Кроме пленок неокисленного ПП использовали пленки ПП со степенями окисления 0,003 и 0,13 моль/кг по поглощенному кислороду, которые получали окислением при 403 К и $P_{O_2}=600$ мм рт. ст. в отсутствие инициаторов [8]. Для получения ориентированных пленок ПП с $\lambda=6$ и 9 ($L=40\text{--}60$ мкм) неокисленные пленки ПП подвергали ориентационной вытяжке по методу, описанному в работе [13]. Степень кристалличности для неокисленных отожженных образцов с $\lambda=0$, 6 и 9 составляла ~65%. Концентрация гидроперекиси, определенная иодометрически [14], в образцах со степенью окисления 0,13 моль/кг равна

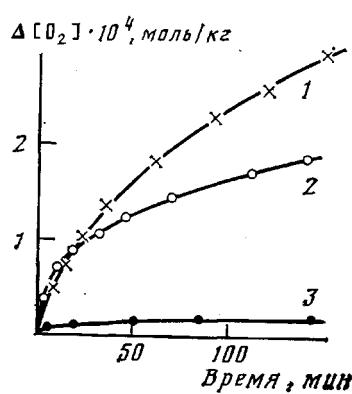


Рис. 1

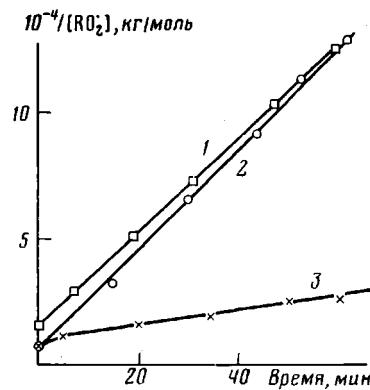


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода пленками предокисленного ПП со степенью окисления 0,003 моль/кг (1), неокисленного ПП с добавкой 0,08 моль/кг ГХПК (2) и неокисленного ПП без добавок (3) после облучения светом с длиной волны 253,7 нм в течение 4 (1) и 14 мин (2) и светом с длиной волны более 290 нм в течение 80 мин (3). Дополнительное увеличение степени окисления ПП за время облучения составляет $0,5 \cdot 10^{-4}$ (1); $1,3 \cdot 10^{-3}$ (2) и $4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (3)

Рис. 2. Кинетика гибели RO_2^\cdot при комнатной температуре в предокисленном ПП со степенью окисления 0,13 моль/кг (1, 3) и неокисленном ПП с добавкой ГХПК (2) после облучения светом с длиной волны 253,7 нм (3) в течение 5 мин и светом с длиной волны более 290 нм в течение 13 мин (1, 2)

0,1; 0,08 и 0,03 моль/кг для $\lambda=0, 6$ и 9 соответственно. Концентрация гидроперекиси в изотропном ПП с $\Delta[\text{O}_2]=0,003$ моль/кг составляла $(0,1-1) \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Пленки облучали светом ламп ДБ-30 или ОКУФ-5М, 80% излучения которых составляет свет с длиной волны 254 нм, светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000 со светофильтром БС-3 (длина волны света больше 290 нм). Оптическая плотность пленок на длине волны действующего света не превышала 0,1–0,3, что позволяло пренебречь изменением интенсивности света по толщине образца. Поглощение кислорода в пленках ПП определяли манометрически. Кинетические параметры окисления определяли методом фотохимического последействия [15], для этого пленки помещали в кварцевую кювету, которую заполняли кислородом до давления 100 мм рт. ст., терmostатировали при 298 К, измеряли темновую скорость окисления ПП, облучали (4–15 мин) и после выключения света продолжали измерять поглощение кислорода. Количество кислорода, поглощенное при облучении, не превышало 10^{-4} моль/кг. Кинетику нестационарного окисления ПП после выключения света изучали в кинетической области, т. е. в условиях $L^2/D < \tau$, где τ – характерное время постэффекта, D – коэффициент диффузии кислорода в ПП. Значение D определяли по кинетическим кривым сорбции или десорбции кислорода при напуске или откачке.

В ряде опытов в качестве фотоинициатора использовали гексахлор-*n*-ксилол (ГХПК), который вводили в ПП из кипящего раствора (насыщенного) ГХПК в смеси этанол : вода = 1 : 1 в течение 20 мин.

Концентрацию перекисных радикалов определяли методом ЭПР на спектрометре ЭПР-В (ИХФ АН СССР). Спектры ЭПР регистрировали при 77 К или при комнатной температуре. Кинетические параметры вычисляли в расчете на весь объем полимера.

Типичные кинетические кривые поглощения кислорода пленками ПП после выключения света приведены на рис. 1. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением фотохимического последействия для цепного окисления с квадратичной гибелью радикалов [15]

$$\Delta[\text{O}_2] = \frac{k_{\text{п}}[\text{RH}]}{k_r} \ln \left[\frac{1 + \xi \text{th}(t/\tau_{\text{ст}})}{1 + \text{th}(t/\tau_{\text{ст}})} \right] + w_{\text{ст}} t, \quad (1)$$

где $\tau_{\text{ст}} = 1/k_r [\text{RO}_2^\cdot]_{\text{ст}}$ – время жизни радикалов в стационарном режиме окисления; $[\text{RO}_2^\cdot]_{\text{ст}}$ – концентрация радикалов в стационарном режиме окисления; $\xi = w_0/w_{\text{ст}}$, w_0 и $w_{\text{ст}}$ – скорости окисления в начальный момент времени и в стационарном режиме соответственно.

$$w_0 = k_{\text{п}} [\text{RH}] [\text{RO}_2^\cdot]_{\text{ст}}, \quad (2)$$

$$w_{\text{ст}} = k_{\text{п}} [\text{RH}] [\text{RO}_2^\cdot]_{\text{ст}} \quad (3)$$

Кинетические параметры окисления изотактического ПП при 298 К
в зависимости от степени предварительного окисления ПП и степени
ориентации

$\Delta [O_2]$, моль/кг	λ	$k_n \cdot 10^4$, кг/моль·с	k_r^* , кг/моль·с	$\frac{k_n[RH]}{k_r} \cdot 10^6$, моль/кг
0	0	3,8	220 2200	40 ** 4
0,003	0	3,8	60	150
0,13	0	3,4	6	1400
	6	1,5	4	850
	9	0,9	2	1100

* Определены по значениям k_n и $k_n[RH]/k_r$.

** В присутствии 0,08 моль/кг гексахлор-*n*-ксилола в качестве фотоинициатора.

Значение параметра $k_n[RH]/k_r$ определяли из кинетических кривых фотохимического последействия с использованием уравнения (1) работы [15]. Значение k_n определяли из уравнения (2), где $[RO_2]_0$ — концентрация перекисных радикалов в момент выключения света. Значения k_n , $k_n[RH]/k_r$ и k_r приведены в таблице.

Отметим, что, хотя каждая кинетическая кривая фотохимического последействия описывается уравнением (1), параметр $k_n[RH]/k_r$ сильно различается для разных пленок. Из таблицы видно, что при одном и том же значении степени вытяжки $\lambda=0$, значение k_n при увеличении степени окисления от 0 до 0,13 моль/кг не изменяется в пределах погрешности опытов. Это позволяет сделать вывод о том, что различия в значениях параметра $k_n[RH]/k_r$ обусловлены различиями в значениях k_r . Этот вывод согласуется с данными работы [5], где было обнаружено уменьшение значения k_r при увеличении степени окисления. Однако даже при одинаковой степени окисления значение $k_r=2200$ кг/моль·с в случае, когда радикалы генерировали облучением неокисленного ПП без добавок, и значение $k_r=220$ кг/моль·с в случае, когда радикалы генерировали облучением неокисленного ПП с добавкой ГХПК в качестве фотоинициатора, различаются в 10 раз. Это уже не удается объяснить влиянием степени окисления, так как в условиях опытов последняя не превышала $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Возможно, что величина k_r зависит от способа инициирования. Различия с данными работы [5] могут быть связаны с тем, что в настоящей работе рассматривается кинетическая кривая процесса с момента выключения света до ~ 10 -кратного уменьшения скорости процесса, а в работе [5] начальный участок кинетической кривой гибели радикалов не анализировали.

Рассмотрим влияние степени вытяжки λ на значение k_n и k_r в окисленном ПП ($\Delta [O_2]=0,13$ моль/кг). При одной и той же степени окисления ($\Delta [O_2]=0,13$ моль/кг) значение k_n при увеличении степени вытяжки λ от 0 до 9 уменьшается в ~ 4 раза. Это можно объяснить следующим образом. В изотропном ПП реакция продолжения цепи идет преимущественно внутримолекулярно [16]. Вероятность образования нужной для реакции конформации реакционного центра зависит от концентрации реакционноспособных (свернутых) конформеров на данной макромолекуле. Чем больше вытянута макромолекула, тем меньше она содержит выгодных для реакции свернутых конформеров. Поэтому в ориентированном ПП значение k_n должно быть ниже, чем в изотропном, что и наблюдается экспериментально. Отметим, что уменьшение параметра k_n , относящегося к внутримолекулярной реакции продолжения кинетических цепей, в ориентированном ПП может привести к изменению соотношения между внутри- и межмолекулярным продолжением цепей в пользу последнего.

При увеличении λ от 0 до 9 значение k_r уменьшается в 3 раза (таблица). Уменьшение значения k_r при увеличении λ объясняют огранич-

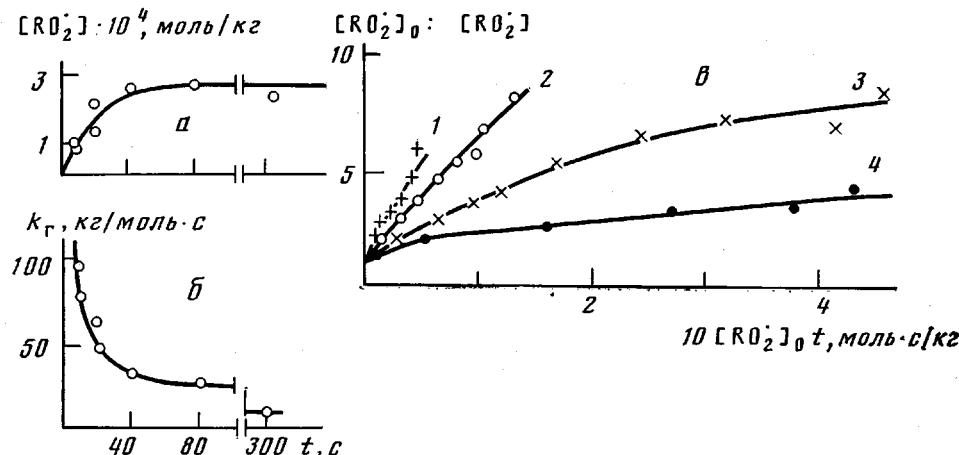


Рис. 3. Кинетика накопления радикалов при облучении ПП с $\Delta[\text{O}_2]=0,13$ моль/кг и $\lambda=0$ на воздухе при 298 К (а); зависимость константы скорости темновой гибели радикалов k_r от продолжительности облучения (б); анаморфозы кинетических кривых гибели радикалов (в) после 10 (1), 20 (2), 80 (3) и 300 с (4) облучения светом с длиной волны 253,7 нм; t – продолжительность облучения

нием молекулярной подвижности при ориентации ПП [13]. Однако при $\lambda=0, 6, 9$ в пересчете на аморфную фазу значения k_r равны 2, 1 и 0,5 соответственно, что в ~ 3 раза меньше, чем по данным работ [5, 13]. Поскольку значения k_r зависят от способа фотоинициирования, можно предположить, что несоответствие с литературными данными обусловлено различиями в спектральном составе света, который использовали в данной работе и в работах [5, 13].

Для проверки этого предположения была измерена кинетика гибели радикалов после облучения монохроматическим светом с длиной волны 253,7 нм (как в опытах по фотохимическому последействию) и после облучения светом лампы ДРШ-1000 с длиной волны больше 290 нм (спектральный состав света, близкий к использовавшемуся в работах [5, 13]). Результаты опытов приведены на рис. 2. Видно, что анаморфозы кинетических кривых гибели радикалов в координатах уравнения второго порядка представляют собой прямые линии. Если облучать ПП светом с длиной волны более 290 нм, то получается значение k_r , близкое к литературному, полученному в сходных условиях облучения [5, 13] (рис. 2, прямая 1). Однако в случае облучения светом с длиной волны 253,7 нм (рис. 2, прямая 3) получается значение k_r , в ~ 7 раз меньшее, чем при облучении светом с длиной волны более 290 нм. Это подтверждает вывод о том, что k_r зависит от способа инициирования. В то же время в предокисленном ПП (рис. 2, прямая 1) и в неокисленном ПП с добавкой ГХПК в качестве фотоинициатора (рис. 2, прямая 2) значения k_r оказываются близкими.

В случае неокисленного ПП с добавкой ГХПК низкое значение $k_r=10$ кг/моль·с (в пересчете на аморфную фазу) невозможно объяснить влиянием гидроперекиси, образованной за время измерений, так как общее количество кислорода, поглощенного ПП за время опыта, не превысило $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Отметим, что известное из литературы [5] значение k_r при концентрации гидроперекиси $[\text{ROOH}]=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг равно 170 кг/моль·с и совпадает со значением k_r , экстраполированным к $[\text{ROOH}]=0$. Различие наших данных с литературными уже не удается объяснить тем, что в работе [5] начальный участок процесса исключали из рассмотрения, так как при этом необходимо допустить, что значение k_r при $t \rightarrow \infty$ еще меньше, чем в окисленном ПП. Возможно, что k_r зависит не от степени окисления как таковой, а от способа фотоинициирования.

Полученные результаты можно объяснить, исходя из модели негомогенного окисления полимеров [17]. Представим себе полимер как набор

кинетически неэквивалентных зон, различающихся молекулярной динамикой и в силу этого имеющих различные значения квантовых выходов образования радикалов $\Phi(k)$ и констант скорости их гибели k . В зонах с высокой молекулярной подвижностью («мягких») велики значения скоростей инициирования и гибели радикалов, что должно приводить к быстрому установлению стационарной концентрации радикалов в этих зонах. В более жестких зонах, где низка константа скорости гибели k , из-за наличия клеточного эффекта мала и скорость инициирования; в результате замедляется процесс установления стационарной концентрации радикалов в этих зонах. Поэтому при облучении полимера светом (или при каком-либо ином способе генерации радикалов) в первую очередь должны заселяться радикалами «мягкие» зоны полимера, характеризующиеся высокими скоростями гибели. При более длительном инициировании будут заселяться и «жесткие» зоны, в результате чего экспериментально наблюдаемая константа скорости гибели радикалов должна уменьшаться.

Данные, представленные на рис. 3, подтверждают этот вывод. Эксперимент выполнен на предокисленном ПП (степень окисления 0,13 моль/кг). Кривая накопления радикалов при облучении на воздухе (при 298 К) представлена на рис. 3, а. После облучения различной продолжительности измеряли кинетику темновой гибели радикалов. На рис. 3, б представлены значения констант k_r в зависимости от продолжительности облучения. В этих экспериментах значение k_r , определенное по начальным участкам кривых гибели радикалов (96, 58, 30, 20 и 6 кг/моль·с после 10, 20, 40, 80 и 300 с облучения соответственно), падает в ~16 раз в изученном интервале времен. Иными словами, в предокисленном ПП после кратковременного облучения наблюдаются высокие скорости гибели радикалов, приближающиеся к таковым в неокисленном ПП, т. е. наблюдаемая «константа» скорости гибели радикалов зависит не от глубины окисления, а от способа инициирования, который, по нашему мнению, определяет характер заселенности различных зон полимера.

В рамках зонной модели средняя экспериментально измеряемая концентрация радикалов определяется уравнением [17]

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = \int_0^{\infty} [\text{R}(k, t)] V(k) dk / \int_0^{\infty} V(k) dk, \quad (4)$$

где $[\text{R}(k, t)]$ — концентрация радикалов в зонах с константой скорости гибели радикалов k в момент времени t ; $V(k) dk$ — объем зон, в которых реакция идет с константами скорости, изменяющимися в интервале от k до $k+dk$. Уравнение (4) показывает, что в зависимости от вида $[\text{R}(k, t)]$, который определяется способом фотоинициирования, возможны различные типы кинетических кривых гибели радикалов. В частности, как показано в работе [17], после малых времен облучения предокисленного ПП, кинетика гибели радикалов описывается уравнением

$$\frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]_0}{[\text{RO}_2^{\cdot}]} = \left[1 - \left(\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right)^{-1} \ln \frac{1 + [\text{RO}_2^{\cdot}]_0 k_{\max} t}{1 + [\text{RO}_2^{\cdot}]_0 k_{\min} t} \right]^{-1}, \quad (5)$$

где k_{\max} и k_{\min} — максимальное и минимальное значения константы скорости квадратичной гибели радикалов.

После больших времен облучения предокисленного ПП кинетика гибели радикалов описывается уравнением

$$\frac{[\text{RO}_2^{\cdot}]_0}{[\text{RO}_2^{\cdot}]} = 1 + [\text{RO}_2^{\cdot}]_0 k_{\min} \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} t \quad (6)$$

Формула (6) в координатах уравнения второго порядка представляет собой прямую линию, наклон которой дает величину $k_{r,\infty} = k_{\min} \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}}$.

Формула (5) в координатах уравнения второго порядка представляет собой кривую, начальный наклон которой дает весьма высокое значение кажущейся константы скорости гибели радикалов $k_{r,0} = k_{\max}/\ln(k_{\max}/k_{\min})$. При $t \rightarrow \infty$ эта кривая имеет асимптоту

$$\frac{[\text{RO}_2^\cdot]_0}{[\text{RO}_2^\cdot]} = \frac{1}{2} \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} + [\text{RO}_2^\cdot]_0 k_{\min} \ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} t \quad (7)$$

Наклон асимптоты (7) совпадает с наклоном прямой, описываемой формулой (6). Совпадение значений $k_{r,\infty}$, определяемых из асимптотических участков кинетических кривых гибели радикалов, связано с тем, что по мере гибели радикалов распределение «выгорает» со стороны наиболее реакционноспособных зон.

Характер кинетических кривых гибели радикалов, приведенных на рис. 3, *в*, согласуется с этими представлениями. Используя известные значения $k_{\max} = 3 \cdot 10^5$ и $k_{\min} = 0,4$ кг/моль·с [17], имеем $k_{r,\infty} = k_{\min} \ln(k_{\max}/k_{\min}) = 5,4$ кг/моль·с, совпадающее с экспериментальным значением, и $k_{r,0} = k_{\max}/\ln(k_{\max}/k_{\min}) = 2,2 \cdot 10^4$ кг/моль·с, которое на два порядка выше максимально достигнутого в опытах значения $k_r = 96$ кг/моль·с при 10 с облучения. Это показывает, что при временах облучения, меньших 10 с, возможно достижение еще больших значений k_r . Максимально возможная доля короткоживущих радикалов определяется отсечением асимптотой оси ординат (уравнение (7)), т. е. величиной $(1/2) \cdot \ln(k_{\max}/k_{\min})$ и равна 85% (рис. 3, *в*). Отметим, что полученные результаты не удается объяснить на основе диффузионной модели гибели радикалов [18]: во-первых, диффузионная модель дает аномально большие размеры клетки, в которой реагируют радикалы [19]; во-вторых, значения $k_{r,\infty}$ оказываются слишком высокими, так как модель не учитывает неравномерного распределения радикалов по полимеру; в-третьих, значения $k_{r,\infty}$ зависят от спектрального состава света (рис. 2, прямые 1 и 3).

К сожалению, модель негомогенной гибели радикалов [17] не позволяет определить механизм гибели в каждой зоне. Это может быть вторичная клеточная рекомбинация [20] с необходимыми поправками на негомогенность системы, квадратичная гибель радикалов в зонах различной жесткости, либо «полихроматическая» модель гибели радикалов, согласно которой из всех пар радикалов в реакцию вступают радикалы с максимальной константой скорости [21].

Таким образом, негомогенное окисление ПП может играть важную роль в периоде индукции. В начале окисления радикалы появляются только в небольшой части зон. По мере окисления изменяется распределение радикалов по зонам, поэтому значения эффективных параметров окисления будут меняться. К концу периода индукции устанавливается квазистационарное распределение радикалов по зонам, слабо меняющееся при дальнейшем окислении. В соответствии с этим к концу истинного периода индукции должны установиться значения параметров окисления, характерные для развитого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panoport H. Я., Ливанова Н. И., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
2. Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Монахова Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1552.
3. Panoport H. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
4. Faulkner D. L. Polymer Engng Sci., 1982, v. 22, № 8, p. 446.
5. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 12, с. 892.
6. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
7. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 145.
8. Panoport H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2071.
9. Richters P. Macromolecules, 1970, v. 3, № 2, p. 262.

10. Billingham N. C., Calvert P. D., Knight Y. B. In: Internat. Union Pure and Appl. Chem. (28th Macromolec. Symp.). Amherst, 1982, p. 291.
11. Billingham N. C., Calvert P. D., Knight Y. B., Ryan T. G. Brit. Polymer J., 1979, v. 11, № 1, p. 153.
12. Шанина Е. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
13. Rapoport H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.
14. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 350.
15. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 217.
16. Mayo F. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 945.
17. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1377.
18. Waite T. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 1, p. 103.
19. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 92.
20. Garton A., Carlsson D. J., Wiles D. M. Makromolek. Chem., 1980, B. 18, № 9, S. 1841.
21. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 185.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.IX.1984

ON REASONS OF THE CHANGE OF EFFECTIVE RATE CONSTANTS
OF CHAIN PROPAGATION AND TERMINATION DURING
INDUCTION PERIOD OF OXIDATION OF ISOTROPIC
AND ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

Makedonov Yu. V., Margolin A. L., Rapoport N. Ya., Shibryaeva L. S.

S u m m a r y

The rate constants of chain propagation and termination in the course of oxidation of PP films having various degrees of oxidation and stretching have been determined in the presence and in the absence of photoinitiator with variation of spectral composition of light and duration of irradiation. The value of the radicals termination rate constant depends on the way of photoinitiation because of the heterogeneous character of this process in the polymer volume.