

УДК 541(64+127):542.943

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ  
ДИАРИЛДИТИОФОСФАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Шилов Ю. Б., Джанибеков Н. Ф.

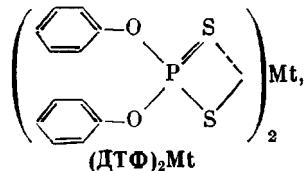
В режиме инициированного окисления количественно изучено ингибирующее действие ОO-дифенилдитиоfosфата никеля ((DTF)<sub>2</sub>Ni) на окисление полипропилена. Коэффициент ингибирования для (DTF)<sub>2</sub>Ni равен 1,5±0,5. Установлено, что (DTF)<sub>2</sub>Ni и продукты его превращения обрывают цепи окисления, реагируя одновременно с пероксидными и алкильными радикалами полипропилена. В окисляющемся полипропилене (DTF)<sub>2</sub>Ni также участвует и в продолжении цепи, реагируя с пероксидными радикалами. Каталитический распад гидропероксида *трет*-бутила под действием (DTF)<sub>2</sub>Ni на радикалы в стироле протекает с выходом радикалов в объем 0,4.

Внимание исследователей привлекают возможности использования комплексных соединений металлов в качестве ингибиторов окислительной деструкции полимерных материалов. Известно, что дитиокарбоматы и дитиофосфаты металлов тормозят окисление углеводородов и полимеров. Механизмы их ингибирующего действия в окисляющихся углеводородах рассмотрены в работах [1–10]. Участие металлокомплексов и продуктов их превращения в актах вырожденного разветвления цепей по реакции с гидропероксидами изучено в работах [4, 11–13].

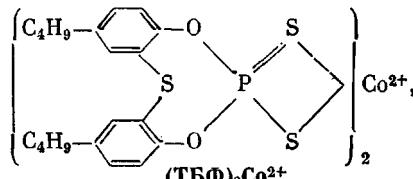
Для разработки эффективных способов подавления окисления необходим поиск таких дитиофосфатов металлов, которые активно реагируют как с алкильными, так и пероксидными радикалами, обладают длительным тормозящим действием и каталитически разрушают гидропероксиды с низким выходом радикалов в объем.

Использовали изотактический ПП с  $M=2,8 \cdot 10^5$ , зольностью 0,02 вес.%, степенью кристалличности 0,65; фракция, растворимая в кипящем *n*-гептане, составляет 2,5%. Окисление ПП проводили в твердом состоянии и в растворе в хлорбензоле в присутствии инициатора дикумилпероксида (ДК), в опытах со стиролом использовали инициатор ДАК.

Ингибиторами окисления служили дитиофосфаты металлов:



где Mt : Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>,



синтезированные в институте нефтехимических процессов АН АзССР. Хлорбензол очищали по методике [14].

Гидропероксиды (ROOH) в окисленном ПП и гидропероксид *трет*-бутила (ROOH) определяли иодометрически. Инициатор и ингибитор вводили в твердый

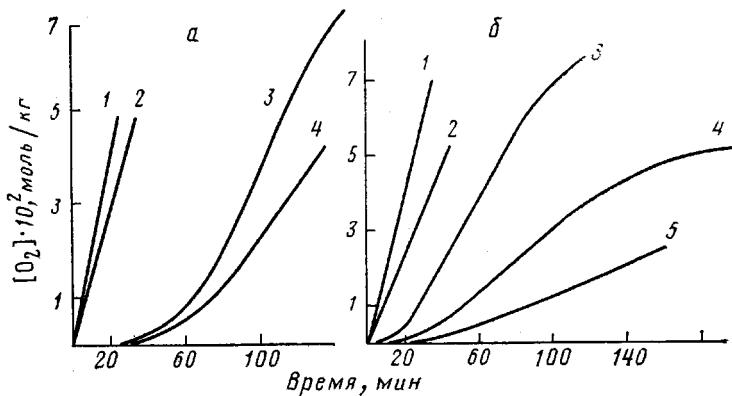


Рис. 1. Окисление твердого ПП: а –  $[\text{ДПК}]_0=0,1$  моль/кг без  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  (1, 2) и в присутствии  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0=8,6 \cdot 10^{-4}$  моль/кг (3, 4) при парциальном давлении  $O_2$  100 (1, 3) и 40 кПа (2, 4);  $v_{ii}=5,4 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с, 387,1 К; б –  $[\text{РООН}]_0=1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $[(\text{ДПК})_0]=0,1$  моль/кг без  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  (1) и в присутствии  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 \cdot 10^3=1,61$  (2), 2,1 (3), 3,5 (4) и 7,0 моль/кг (5);  $v_{ii}=6,2 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с, 387,1 К, 100 кПа

ПП из бензольного раствора. Для равномерного распределения реагентов в образце полимер перетирали в набухшем состоянии и сушили при комнатной температуре. Поглощение  $O_2$  измеряли на манометрической установке при постоянном давлении. Скорости образования радикалов рассчитывали из равенства  $v_{ii}=k_{ii} [\text{инициатор}]_0$ , где  $k_{ii}$  – константа скорости инициирования. Для ДПЛ в твердом ПП при 387,1 К  $k_{ii}=5,4 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>, при окислении ПП в растворе в хлорбензоле при 385,1 К  $k_{ii}=1,4 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> [15]. Для ДАК  $k_{ii}$  рассчитывали из уравнения  $k_{ii}=10^{15} \cdot \exp(-123500/(19,14 \cdot T))$  [16] при 333 К  $k_{ii}=1,05 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>.

Коэффициент ингибиования  $f$  вычисляли по формуле  $f = \frac{v_{ii}(t+\beta t)}{[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0}$ , где

$t$  – время торможения реакции окисления  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ ;  $t$  – время торможения продуктами его превращения; доля обрыва цепей на продуктах превращения ингибитора  $\beta=1-(v/v^0)^2$ ;  $v=v^0$  при  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]=0$ . Период индукции  $\tau$  находили отсечение на оси абсцисс касательной, проведенной к кинетической кривой поглощения  $O_2$  в точке ее перегиба.

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения  $O_2$  при инициированном ДПК окислении твердого исходного не окисленного и предварительно окисленного ПП, содержащего  $[\text{РООН}]=1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг в присутствии  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ . В обоих случаях кинетика поглощения  $O_2$  имеет S-образный вид, скорости поглощения  $O_2$  в точках перегиба кинетических кривых существенно ниже, чем скорости неингибиированного окисления, что указывает на наличие антиокислительной активности у продуктов превращения  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ . Для  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  в ПП, не содержащем группы РООН, коэффициент ингибиования  $f=1,5 \pm 0,5$ . Близкие по величине  $f$  определены для ряда дитиофосфатов металлов в углеводородах [7, 13, 17]. С учетом ингибирующего действия продуктов коэффициент ингибиования превышает пять.

Гидропероксиды окисленного ПП сокращают длительность термозящего действия исходного  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ . При снижении парциального давления  $O_2$  от 100 до 40 кПа эффективность ингибиования окисления продуктов превращения  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  возрастает. Это свидетельствует о том, что тормозящее действие продуктов обусловлено их взаимодействием как с пероксидными, так и алкильными радикалами ПП. В сообщении [18] отмечалось о способности продуктов превращения ди(окси-3,5-дигидрофенил)тиофосфатов Ni и Zn обрывать цепи одновременно по реакции с алкильными и пероксидными радикалами в окисляющемся ПП. Таким образом, продукты превращения данных ингибиторов играют важную роль при ингибиовании ПП. Они длительно и достаточно эффективно тормозят процесс окисления после того как в окисляющейся среде самого ингибитора не остается.

**Значения скорости поглощения  $O_2$  ( $v$ ) в точках перегиба кинетических кривых поглощения  $O_2$  от условий проведения опытов**

Полимер	$[(DT\Phi)_2Ni]_0 \cdot 10^4$ моль/кг	$[(TB\Phi)_2Co]_0 \cdot 10^4$ моль/кг	$P_{O_2}$ , кПа	$v \cdot 10^5$ , моль/кг·с
Исходный ПП	—	—	100	2,6
	8,6	—	100	1,3
	4,3	—	100	1,9
	17,0	—	100	0,7
	—	—	40	2,2
	8,6	—	40	0,8
	4,3	—	40	1,4
Окисленный ПП с $[POOH]=1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг	—	—	100	3,1
	10,5	—	100	2,2
	16,1	—	100	1,86
	21,0	—	100	1,5
	3,5	—	100	0,78
	—	—	53	3,0
	16,1	—	53	1,44
	—	—	33	2,0
	16,1	—	33	1,0
	—	5,5	100	1,8
	—	8,1	100	1,54
	—	1,1	100	1,20
	—	8,1	52	1,33
	—	8,1	33	1,2

*Примечание.* Для исходного ПП  $v_H = 5,4 \cdot 10^{-7}$ , для окисленного ПП  $v_H = 6,2 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с.

Для количественной оценки тормозящего действия продуктов, образующихся из  $(DT\Phi)_2Ni$  и  $(TB\Phi)_2Co$ , использовали уравнение

$$\frac{v_a \beta}{v [(DT\Phi)_2Ni]_0} = G + D \frac{1}{P_{O_2}}, \quad (1)$$

где  $G = fk_7/k_2[PH]$  и  $D = fk_8/k_1\gamma$  — брутто-параметры, характеризующие обрыв цепей по реакции ингибитора с пероксидными и алкильными радикалами ПП;  $k_1$  относится к реакции  $P+O_2$ ;  $k_2$  — к реакции  $PO_2+PH$ ;  $k_7$  и  $k_8$  характеризуют активность продуктов по отношению к  $PO_2$  и  $P$ -радикалам соответственно;  $\gamma$  — коэффициент Генри;  $v$  — скорости поглощения  $O_2$ , измеряемые в точках перегиба кинетических кривых. Поскольку концентрации ингибирующих продуктов неизвестны, значения параметров  $G$  и  $D$  рассчитывали на исходную концентрацию введенного ингибитора. Эффективность тормозящего действия ингибирующих продуктов была измерена как в исходном, так и в окисленном ПП, содержащем  $[POOH] = 1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг. В одном случае  $(DT\Phi)_2Ni$  превращается в продукты за время  $\tau (f=1,5 \pm \pm 0,5)$ ; в другом случае в расходовании  $(DT\Phi)_2Ni$  участвуют также группы  $POOH$  окисленного ПП. При введении в ПП с  $[POOH] = 1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $(DT\Phi)_2Ni$  менее  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг окисление начинается без периода индукции. Без инициатора оставшийся гидропероксид и продукты превращения практически не влияют на скорость окисления ПП. Для расчета параметров  $G$  и  $D$  использовали скорости поглощения  $O_2$ , измеренные в точках перегиба кинетических кривых, значения которых приведены в таблице.

Спрямление зависимости  $v$  от  $P_{O_2}$  в координатах уравнения (1) показало, что продукты превращения  $(DT\Phi)_2Ni$  обрывают цепи окисления по реакции с алкильными и пероксидными радикалами (рис. 2). При этом в окисленном ПП эффективность тормозящего действия продуктов выражена слабее, чем в исходном ПП. Для исходного ПП  $G = 16$  кг/моль и  $D = -2,0 \cdot 10^3$  кг·кПа/моль, для окисленного ПП с  $[POOH] = 1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг  $G = 5$  кг/моль и  $D = 8 \cdot 10^2$  кг·кПа/моль (рис. 2). По своей активности реагировать с алкильными радикалами ПП, продукты превращения  $(DT\Phi)_2Ni$  сравнимы с нитроксильными радикалами ( $D = 6,3 \cdot 10^3$  кг·кПа/моль) и *n*-бензохиноном ( $D = 2,5 \cdot 10^3$  кг·кПа/моль) [15].

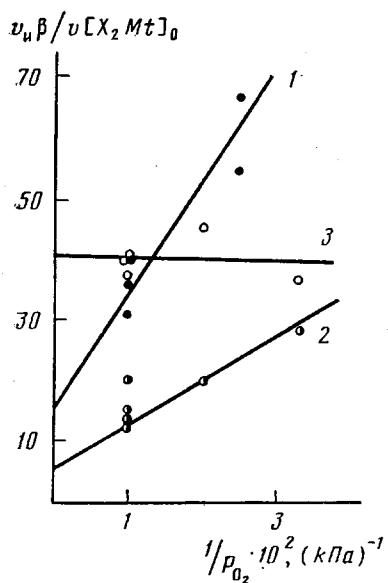


Рис. 2

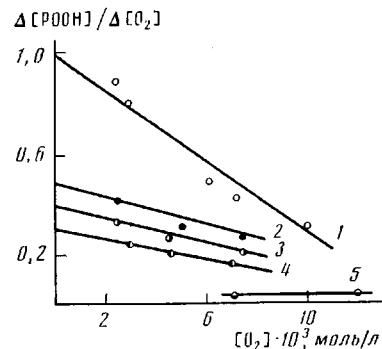


Рис. 3

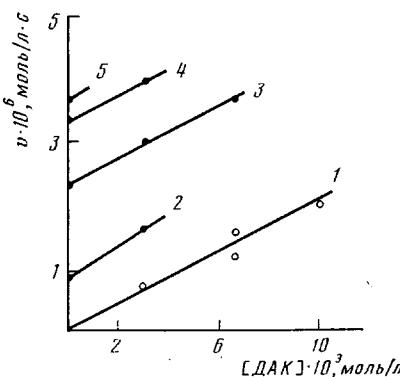


Рис. 4

Рис. 2. Спрямление зависимостей  $v$  от  $P_{O_2}$  при окислении ПП в координатах уравнения (1). 1 – окисление исходного ПП с  $(DT\Phi)_2Ni$ ; 2, 3 – окисление ПП, содержащего  $[ROOH]_0 = 1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг в присутствии  $(DT\Phi)_2Ni$  (2) и  $(TB\Phi)_2Co$  (3). Условия опытов приведены в таблице

Рис. 3. Зависимости  $\Delta[ROOH]/\Delta[O_2]$  от  $[O_2]$  при окислении ПП в растворе в хлорбензоле без  $(DT\Phi)_2Ni$  (1) и в присутствии  $[(DT\Phi)_2Ni] \cdot 10^3$ : 3,7 (2); 7,4 (3); 14,8 (4); 100 моль/л (5).  $v_u = 2,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л \cdot с,  $[RH] = 33$  г/л; 385,1 К

Рис. 4. Зависимости скорости окисления стирола в присутствии  $[(DT\Phi)_2Ni]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л при инициировании ДАК (1) и при совместном инициировании ДАК и  $\{[(DT\Phi)_2Ni] + ROOH\}$  с содержанием гидропероксида *трит*-бутила  $[ROOH] \cdot 10^3$  моль/л: 2,4 (2), 12,5 (3), 25,0 (4) и 33,0 моль/л (5).  $[RH]_0 = 0,86$  моль/л; 333,1 К

В отличие от  $(DT\Phi)_2Ni$ , продукты превращения  $(TB\Phi)_2Co$  тормозят окисление ПП, реагируя в основном с пероксидными радикалами ( $G = 41$  кг/моль,  $D \approx 0$ , рис. 2). Например, фенольный ингибитор ирганокс 1010 при аналогичных условиях (388 К) имеет  $G = 160$  кг/моль ( $f = 8$ ).

Механизм обрыва цепей исходными соединениями был изучен при окислении ПП в растворе в хлорбензоле при 385,1 К. В твердом ПП это сделать не удалось из-за низких начальных скоростей поглощения  $O_2$ . Без ингибитора зависимость скорости инициированного ДПК окисления ПП  $v$  от  $v_u$  имеет вид  $v = av_u$ . При концентрации ПП в растворе в хлорбензоле  $[RH] = 33$  г/л,  $[DPK]_0 = 1,6 \cdot 10^2$  моль/л  $a = v/v_u \approx 10$  звеньев. В присутствии  $(DT\Phi)_2Ni$ ,  $(DT\Phi)_2Co$  и  $(TB\Phi)_2Co$  поглощение  $O_2$  с самого начала в течение опыта протекает с постоянной скоростью. С увеличением концентрации ингибитора скорости поглощения  $O_2$  убывают, стремясь к пределу, равному  $v \approx v_\infty$ , причем  $v_\infty/v_u \approx 3-4$  звена, что может быть обусловлено участием дитиофосфатов металлов в продолжении цепи [3, 19].

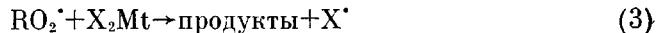
Зависимость  $v$  от  $P_{O_2}$  при  $[DPK]_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$  и  $[(DT\Phi)_2Ni]_0 = 1,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л удовлетворяет выражению

$$\frac{v_u}{(v - v_u) [(DT\Phi)_2Ni]_0} \left( 1 - \frac{v - v_u}{v^0 - v_u} \right) = G + D \frac{1}{P_{O_2}}$$

с  $D = (2,1 \pm 2) \cdot 10^3$  л \cdot кПа/моль и  $G \approx 0$ .

Из этого следует, что  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  тормозит окисление ПП, обрывая цепи в основном по реакции с алкильными радикалами ПП. Расходование дитиокарбоматов и тиооксинатов металлов в углеводородах в инертной атмосфере и в  $\text{O}_2$  при инициировании ДАК наблюдали в работах [7, 13], причем скорости их расходования в инертной атмосфере и в  $\text{O}_2$  совпадают [7].

При окислении ПП в присутствии  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  выход групп РООН в расчете на поглощенный  $\text{O}_2$  существенно ниже, чем при неингибионном окислении. Отношение между  $\Delta[\text{РООН}]/\Delta[\text{O}_2]$  уменьшается со временем окисления в результате распада групп РООН. Известно, что дитиофосфаты металлов [9] и другие комплексы металлов [20–22] способны реагировать с пероксидными радикалами без обрыва цепи, схема продолжения цепи имеет вид



где  $\text{X}^\cdot$  могут быть как  $\text{RO}^\cdot$ -радикалами [9], так и радикалами окисленного лиганда, участвующими в продолжении цепи. Экстраполяцией отношений  $\Delta[\text{РООН}]/\Delta[\text{O}_2]$  к  $[\text{O}_2] \rightarrow 0$  оценили коэффициенты  $\alpha = \Delta[\text{РООН}]/\Delta[\text{O}_2]$  при  $\Delta[\text{O}_2] = 0$  при разных начальных концентрациях  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ . Без  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$   $\alpha \approx 1$ , в присутствии  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,4 \cdot 10^{-5}$  и  $14,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\alpha$  соответственно равны 0,5; 0,4 и 0,3 и характеризуют долю  $\text{O}_2$ , превращающегося в группы РООН в актах продолжения цепи (рис. 3). При  $[\text{RH}] = [\text{C}-\text{H}] = 0,8$  моль/л отношение констант

$$\frac{k_{10}}{k_2} = \frac{(1 - \alpha)[\text{RH}]}{\alpha[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0} \approx 1,7 \cdot 10^4. \text{ Если принять } k_2 \approx 1,0 \text{ л/моль}\cdot\text{с}, k_{10} \approx 1,7 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}.$$

Поскольку  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  катализически разрушает гидропероксиды, важно знать, каков при этом выход радикалов в объем. Опыты проводили при 333,1 К с гидропероксидом трет-бутила (РООН) в стироле, при окислении которого не образуется гидропероксид. Растворителем служил хлорбензол. Для стирола отношение констант  $k_2 k_6^{1/2} = 1,6 \cdot 10^{-2}$  (л/моль·с)<sup>1/2</sup> (333,1 К) согласуется с имеющимися в литературе [23] и не меняется при  $[\text{РООН}] \approx 10^{-2}$  моль/л. Если в систему, содержащую стирол и ДАК, вводить  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ , скорости окисления стирола убывают с увеличением концентрации  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  стремясь к пределу  $v \approx v_\infty$ ; при  $[\text{RH}] = 0,86$  моль/л и  $v_\infty = 3 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с  $\frac{v_\infty}{v} \approx 20$  звеньев, т. е. наблюдается продолжение

цепи с участием  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ . Аналогичный предел имеет место при инициированном ДАК окислении стирола [9] и этилбензола в присутствии диалкилдитиофосфатов цинка [3]. Без инициатора при  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}] \approx 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{O}_2$  не поглощается. При введении  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  в систему, содержащую РООН, быстро окисляется стирол, что указывает на образование свободных радикалов. Скорости образования радикалов по реакции между РООН и  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  были измерены методом смешанного инициирования. В присутствии двух инициаторов ДАК и  $\{\text{РООН} + (\text{ДТФ})_2\text{Ni}\}$  при  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л для скорости окисления стирола выполняются линейные зависимости (рис. 4)

$$v = cv_\infty^{\text{ДАК}} \beta [9], \quad v'' = cv_\infty^{\text{ДАК}} \beta + v', \quad v'' - v' = cv_\infty^{\text{ДАК}} \beta,$$

где  $v_\infty^{\text{ДАК}}$  – скорость инициирования ДАК;  $v'$  – скорости окисления при инициировании  $\text{РООН} + [(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $\beta$  – доля обрыва цепей на  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$ .

При  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $[\text{RH}] = 0,86$  моль/л  $c = \frac{v}{v_\infty^{\text{ДАК}} \beta} = 24,8$ . Для определения скорости образования радикалов по реакции между РООН и  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  использовали в качестве калибровочного графика линейную зависимость  $v = cv_\infty^{\text{ДАК}} \beta$ . Экспериментально измеряемым значени-

им.  $v$  из калибровочного графика находили соответствующие им значения  $v_{\text{и}}$ .

Концентрацию ROOH меняли от  $2,4 \cdot 10^{-3}$  до  $33 \cdot 10^{-3}$  моль/л при  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При  $[\text{ROOH}] = 9,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $[(\text{ДТФ})_2\text{Ni}]_0 = 3,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л скорость распада ROOH составляет  $v_{\text{РООН}} = -3 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, скорость образования радикалов при этих условиях  $v_{\text{и}} = -1,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с. Выход радикалов в объем составляет  $e = v_{\text{и}}/v_{\text{РООН}} \approx 0,4$ . Это означает, что  $(\text{ДТФ})_2\text{Ni}$  будет выполнять функцию ингибитора только при сравнительно низких концентрациях гидропероксидных групп, а по мере их накопления будет все интенсивнее участвовать в инициировании цепей.

Авторы выражают благодарность Е. Т. Денисову за помощь при выполнении настоящей работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Санин П. И., Шер В. В., Черняевская Л. Ф., Телентьев Н. В. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 393.
2. Санин П. И., Шер В. В., Шхиянц И. В., Кузьмина Г. Н. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 5. С. 693.
3. Шер В. В., Богомолова Л. К., Маркова Е. И., Кузьмина Г. Н., Санин П. И. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 3. С. 425.
4. Иванов С. К., Катева И. // Нефтехимия. 1971. Т. 11. № 2. С. 290.
5. Зверев А. Н., Виноградова В. Г., Майзус З. К. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1975. № 10. С. 2224.
6. Зверев А. Н., Виноградова В. Г. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 4. С. 483.
7. Виноградова В. Г., Зверев А. Н. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1975. № 10. С. 2217.
8. Howard J. A., Ohkatsu Y., Chenier J. H. B., Ingold K. U. // Canad. J. Chem. 1973. V. 51. № 12. P. 1541.
9. Howard J. A., Chenier J. H. B. // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. № 3. P. 382.
10. Эмануэль Н. М. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 1. С. 91.
11. Шопов Д., Иванов С. А. К. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 3. С. 410.
12. Ivanov S. K., Kateva J. D. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976 (1977). № 57. Р. 237.
13. Кореневская Р. Г., Кузьмина Г. Н., Маркова Е. И., Санин П. И. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 4. С. 477.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958.
15. Шилов Ю. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1980. 220 с.
16. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 51, 894.
17. Эдилашвили И. Л., Чоселиани К. Б., Золотова Н. В., Бахтуридзе Г. Ш., Джанабеков Н. Ф. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 6. С. 892.
18. Чеботарев Э. Г., Кондратьева Т. П., Победимский Д. Г. // Тез. докл. VI конф. стабилизации и стабилизации полимеров. Уфа, 1983. С. 13.
19. Howard J. A., Tong S. B. // Canad. J. Chem. 1980. V. 58. № 1. P. 92.
20. Денисов Е. Т. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 6. С. 1269.
21. Скибина И. П., Майзус З. К., Иванов С. А. К., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР, 1966. Т. 167. № 5. С. 1105.
22. Семенченко А. Е., Соляников В. М., Денисов Е. Т. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 5. С. 1148.
23. Howard J. A., Ingold K. U. // Canad. J. Chem. 1962. V. 40. № 10. P. 1851.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VI.1986

#### KINETICS AND MECHANISM OF RETARDING ACTION OF TRANSITIONAL METALS DIARYLDITHIOPHOSPHATES IN OXIDATION OF POLYPROPYLENE

Shilov Yu. B., Dzhanibekov N. F.

#### Summary

The inhibiting action of nickel 0,0-diphenyldithiophosphate  $(\text{DTP})_2\text{Ni}$  on initiated oxidation of PP has been qualitatively studied. Inhibition coefficient for  $(\text{DTP})_2\text{Ni}$   $f=1.5 \pm 0.5$ .  $(\text{DTP})_2\text{Ni}$  and products of its transformation are shown to terminate the oxidation chains reacting simultaneously with peroxide and alkyl PP radicals.  $(\text{DTP})_2\text{Ni}$  participates also in the chain propagation reacting with peroxide PP radicals. The catalytic decay of *tert*-butyl hydroperoxide under the action of  $(\text{DTP})_2\text{Ni}$  in styrene proceeds with the yield of radicals into the volume being equal to 0.4.