

УДК 541.64:542.943

© 1989 Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Д. Я. Топтыгин

**ГЕТЕРОГЕННО-ГЕТЕРОФАЗНЫЙ МЕХАНИЗМ
ИНИЦИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА**

Скорость инициированного окисления ПЭО в широком интервале температур не зависит от концентрации инициатора (пероксида бензоила) и накапливающегося гидропероксида. Обычная зависимость скорости окисления от содержания инициатора обнаруживается лишь при низкой температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$ полимера. Это объясняется гетерогенным механизмом зарождения радикалов, связанным со структурированностью полимерного расплава. Процесс окисления, инициируемый в микроячейках надмолекулярных образований, расщепляется на цепную деструкцию макромолекул (в поверхностных зонах) и цепное окисление полимера (в объемных зонах микроячеек).

Автоокисление ПЭО имеет особенности, не объяснимые традиционным гомогенным механизмом [1, 2]. Макрорадикалы, образующиеся в полимерном расплаве, участвуют не только в цепной реакции поглощения кислорода, но и в другой цепной реакции, приводящей к образованию значительного количества альдегидных группировок без потребления кислорода. Кроме того, процесс при выходе из периода ускорения на максимальную скорость приобретает нулевой кинетический порядок по гидропероксиду. На этой стадии гидропероксид (Y) продолжает выполнять функцию главного инициатора окисления, однако скорость реакции уже не зависит от его концентрации.

В настоящей работе изучено влияние примесного инициатора на скорость окисления ПЭО. Установлено, что примесный инициатор ускоряет момент достижения максимальной скорости $w_{\text{макс}}$ поглощения кислорода, но не изменяет $w_{\text{макс}}$. Обнаружено, что, несмотря на кинетический режим потребления кислорода, значение $w_{\text{макс}}$ зависит от формы окисляемого образца. Предложен механизм, объясняющий установленные особенности инициированного окисления ПЭО в расплаве.

Инициированное окисление ПЭО проводили в атмосфере воздуха и кислорода при 338, 343, 353 и 363 К. Использовали ПЭО фирмы «Шухард» (ФРГ) с $M=2 \cdot 10^4$ ($T_{\text{пл}} \approx 332$ К) без дополнительной очистки. Инициатор — пероксид бензоила I, дважды перекристаллизованный из метанола, вводили в полимер через раствор в хлороформе. Хлороформ сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли (т. кип. 61,2°). Методика измерения поглощения кислорода и анализа гидроперекисей изложена в работах [1, 2]. Чувствительность установки для измерения поглощения кислорода в ходе окисления $3,4 \cdot 10^{-7}$ моль/см шкалы. Образцы весом 1—4 мг готовили несколькими способами: из мелкого порошка полимера, собранного компактно на дне реакционной ячейки (способ 1); из такого же количества распыленного порошка (способ 2); в виде цельного кусочка (способ 3) и в виде тонкой пленки, покрывающей дно и стенки ячейки (способ 4). Тонкая пленка распадалась при плавлении на отдельные кусочки. Все опыты соответствовали кинетическому режиму поглощения кислорода, так как скорость окисления образцов первого и третьего типов (наиболее толстых) прямо пропорциональна их весу.

На рис. 1 приведены кривые поглощения кислорода в ходе инициированного окисления на воздухе образцов ПЭО, подготовленных по способу 3. Кривые 1—3, наблюдаемые при 338 К и малом содержании инициатора, носят автокаталитический характер, что связано с накоплением полимерного гидропероксида, однако при $[I] > 0,04$ моль/кг (рис. 1, прямая 4) период ускорения не наблюдается, и процесс сразу идет с макси-

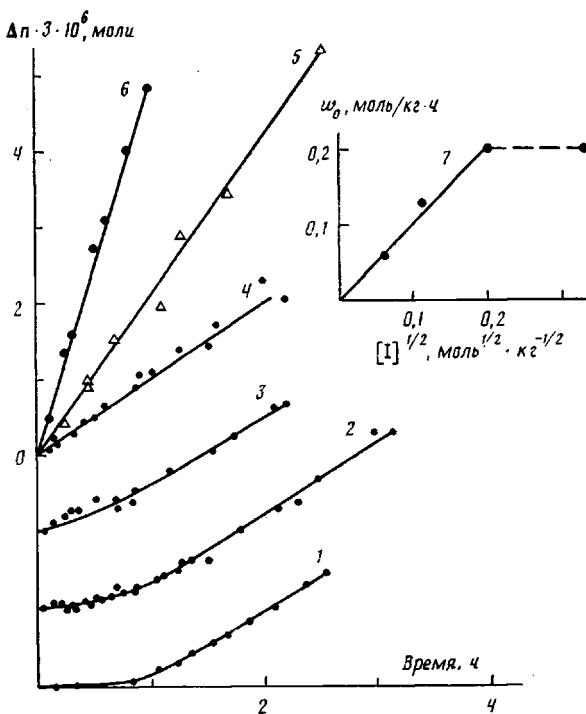


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода Δn (1–6) при инициированном окислении на воздухе образцов ПЭО весом 3,2 мг и зависимость начальной скорости поглощения кислорода (7) от концентрации инициатора при 338 (1–4, 7), 353 (5) и 363 К (6). $[I]=0$ (1); 0,004 (2); 0,12 (3) и 0,04–0,16 моль/кг (4–6). Кривые 1–3 смещены, они должны исходить из точки 0 по оси ординат

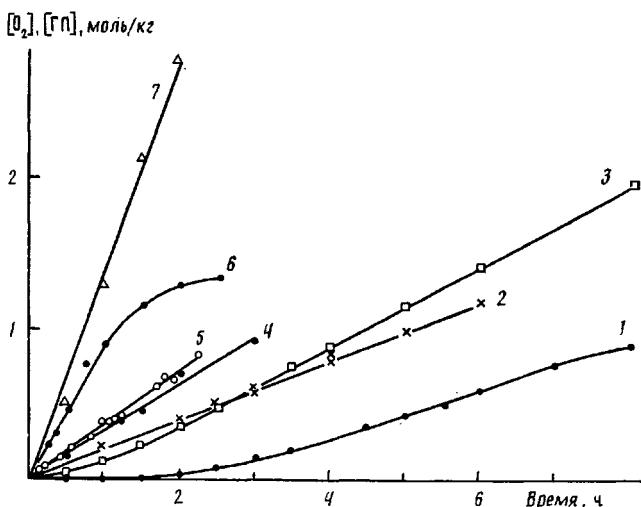


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения O_2 (3, 5, 7) и накопления гидроперекиси [ГП] (1, 2, 4, 6) в ходе инициированного окисления ПЭО на воздухе при 353 (1–3, 5, 7) и 363 К (4, 6). $[I]=0$ (1, 3); 0,04–0,13 (2, 5) и 0,12 моль/кг (4, 6, 7). Способы приготовления образцов: 1 (1, 3), 3 (2, 4, 5) и 4 (6, 7)

мальной скоростью w_{\max} . Величина w_{\max} не зависит от концентрации вплоть до 0,12 моль/кг. Похожие прямые линии без начального ускоренного участка наблюдали также и при более высокой температуре 353 и 363 К (рис. 1, прямые 5, 6). Проводя касательные к кривым в точке $t=0$ (рис. 1, кривые 1–4), можно определить начальную скорость поглощения кислорода w_0 для той стадии процесса, на которой реакциями гидропероксида можно

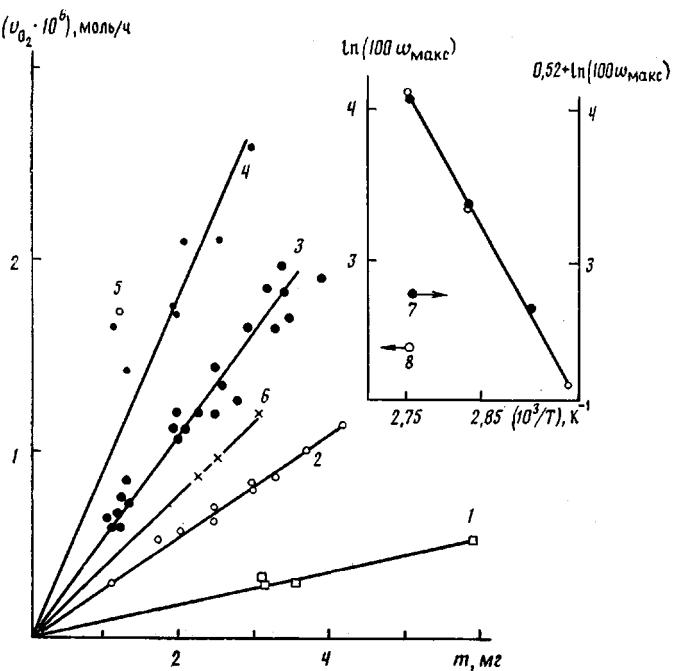


Рис. 3. Зависимость скорости поглощения кислорода в ходе инициированного окисления ПЭО на воздухе (1–6, 8) и в кислороде при $p = 40 \cdot 133,3$ Па (7) от веса образца (1–6) и температуры (7, 8) при способах приготовления 2 (4), 3 (1–3, 6–8) и 4 (5). Температура окисления 338 (1), 353 (2, 5) и 363 К (3, 4, 6). $[I] = 0,04 - 0,12$ (1–5, 7, 8) и 0,38 моль/кг (6)

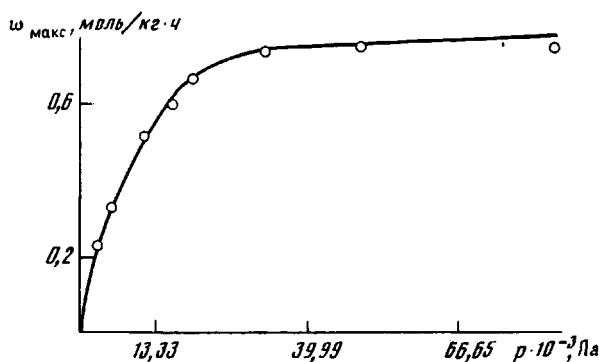


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода от давления при окислении ПЭО

пренебречь. Величина w_0 , как следует из рис. 1 (прямая 7), в отличие от w_{\max} изменяется пропорционально $\sqrt{[I]}$. Это свидетельствует о бимолекулярной гибели пероксильных радикалов.

На рис. 2 представлены данные по накоплению гидропероксида и поглощению кислорода в образцах с разной геометрической формой. Кривые 1 и 2, полученные при 353 К для расплавов образцов, приготовленных по первому и третьему способам, свидетельствуют о том, что у первого максимальная скорость накопления гидропероксида w_{\max}^Y несколько меньше, чем у второго. Таким же образом соотносятся при 353 К и значения w_{\max}^X (кривые 3, 5). Согласно рис. 2 (кривые 1, 3 и 2, 5), соотношение максимальных скоростей $w_{\max}^Y = 0,6w_{\max}^X$ не зависит от концентрации примесного инициатора в интервале 0–0,13 моль/кг. Кривая 7 (рис. 2) характеризует поглощение кислорода при 353 К образцом, приготовленным по четвертому способу. В этом опыте скорость реакции в 5 раз выше, чем с монолитной

каплей (рис. 2, прямая 5) или «порошковым» расплавом (рис. 2, кривая 3). Влияние формы образцов наблюдается и при 363 К. На рис. 2 кривые 4, 6 характеризуют накопление гидропероксида. В этом случае увеличение w_{\max} было достигнуто из-за рассыпания полимерного порошка и образования множества расплавленных капелек на дне реакционной ячейки.

Различие скоростей w_{\max} (w_{\max}^Y) отражает именно разницу геометрической формы образцов, а не диффузионные ограничения для кислорода. Это подтверждается прямой пропорциональной зависимостью интегральной максимальной скорости поглощения кислорода v_{\max} от величины навески. На рис. 3 прямые 1–3 свидетельствуют о том, что окисление при 338, 353 и 363 К наиболее толстых (монолитных) образцов протекает в кинетическом режиме потребления кислорода. Для образцов, приготовленных по способу 2 (рис. 3, прямая 4, 363 К), можно говорить о наличии прямой пропорциональности между $v_{\max} = v_{\max}/t$, w_{\max} для них значительно больше, чем у монолитных образцов (рис. 3, прямая 3). На рис. 3, кроме того, нанесена точка 5 для образца, приготовленного по четвертому способу и окисляемого при 353 К. Видно, что в этом случае вычисляемая величина w_{\max} даже больше, чем при 363 К. Вызывает интерес и то, что высокая концентрация инициатора (0,38 моль/кг) уменьшает значение w_{\max} при 363 К (рис. 3, прямая 6).

Зависимость скорости окисления от температуры, наблюдалась на образцах с одинаковой формой, подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 3, прямые 7, 8). Эффективная энергия активации процесса составляет 71 ± 13 кДж/моль независимо от давления: в кислороде при $p_{O_2} = 40 \cdot 133,3$ Па (рис. 3, прямая 7) и на воздухе при $p_{O_2} = 125 \cdot 133,3$ Па (рис. 3, прямая 8). Такая же энергия активации наблюдается и в условиях автоокисления в отсутствие примесного инициатора [1, 2].

Учитывая обнаруженное влияние формы образца на скорость окисления, уточнили полученную в работе [2] экспериментальную кривую зависимости w_{\max} от давления кислорода на образцах, приготовленных по первому способу. Эта кривая (рис. 4) характеризуется насыщением в области высоких значений p_{O_2} , похожа на соответствующие кривые для ПП и ПЭ [2] и описывается формулой

$$w_{\max} = \frac{ap_{O_2}}{\gamma c + p_{O_2}^2}, \quad (1)$$

где $a = 0,79$ моль/кг·ч, $c = 1,38 \cdot 10^8$ Па².

Приступая к обсуждению экспериментальных результатов, подчеркнем, что существование такого этапа окисления, который характеризуется кинетическим нулевым порядком по инициатору и гидропероксиду, нельзя объяснить с помощью традиционной схемы жидкотвердого процесса. Однако объяснение можно дать в рамках гетерогенного механизма диссоциации с учетом структурной микрогетерогенности некристаллических полимеров. Микрогетерогенность, фиксируемая относительно прочными надмолекулярными образованиями, способствует возникновению неоднородных реакционных цепочек, распределенных по структурным микрофазам [1, 3–5].

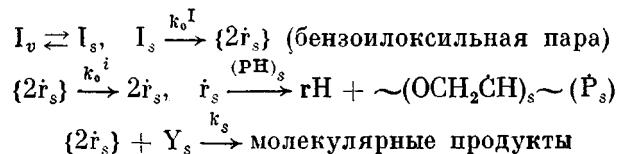
Это явление было описано с помощью простой структурной модели полимера в виде конденсированной системы сферических ячеек, заполненных жидкой микрофазой и ограниченных более плотными оболочками, соединяющимися в пространственный каркас. Диссоциация введенного в полимер инициатора осуществляется по гетерогенному механизму на поверхности ячеек. В объеме она подавлена из-за высокой вязкости среды, но облегчается поверхностными силами надмолекулярного остова, способствующими переориентации радикалов в первичной паре и адсорбции последних на поверхности ячеек. В поверхностной зоне осуществляется цепочка радикальных превращений. Передача свободной валентности в объемную микрофазу может произойти при посредстве подвижных реагентов. В результате в ней тоже появляется реакционная цепочка. Описанная картина была довольно подробно изучена на примере реакции цепного арилирования полимеров пероксидом бензоила [3–5]. Данная модель оказалась пло-

дотворной и для кинетического описания процесса автоокисления ПЭО [1].

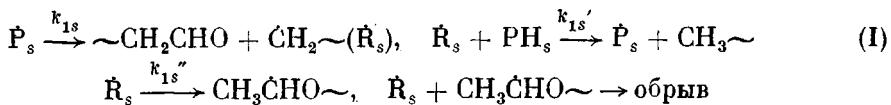
Полимерный гидропероксид обладает, по-видимому, значительной устойчивостью и препенебрежимо малой скоростью диссоциации в объемной вязкожидкой микрофазе оставших ячеек. Известно, что даже в маловязких растворах гидропероксид, накапливающийся в ходе инициированного окисления ПЭО при 367 К в *o*-дихлорбензоле, не диссоциирует в заметной степени и не увеличивает скорости окисления [6]. Аналогично ведет себя и гидропероксид ПП в хлорбензоле при 393 К [7]. В этих жидкых системах процесс инициированного окисления полимеров протекает в режиме неразветвленной цепной реакции. В нашем же случае автоускоренная кинетика окисления [1, 2] расплавленного ПЭО (рис. 1, кривые 1–3; рис. 2, кривые 1, 3) ясно свидетельствует о вырожденном разветвлении кинетических цепей окисления на начальном этапе процесса. Следовательно, в отличие от жидких растворов в блочном полимере гидропероксид диссоциирует на свободные радикалы с ощутимой скоростью. Это можно связать с катализитическим действием поверхности зоны оставших ячеек.

Гетерогенное зарождение радикалов позволяет объяснить потерю инициирующей способности у примесного инициатора следующим образом. В ходе окисления накапливающийся гидропероксид постепенно покрывает поверхность микроячеек. Вследствие этого радикальные пары примесного инициатора, тоже образующиеся в поверхностных зонах *s*, со временем начинают реагировать преимущественно с поверхностными гидропероксидными группировками. Если соответствующая реакция не будет служить источником активных радикалов, то в ходе окисления примесный инициатор окажется заблокированным. Согласно экспериментальным результатам, гидропероксид, став в ходе реакции единственным инициатором, перестает ускорять процесс окисления. Реакция приобретает кинетический нулевой порядок по гидропероксиду. Это явление можно объяснить тем, что поверхностные гидропероксидные группы *Y_s* не только диссоциируют на радикалы или перехватывают радикальные пары примесного инициатора, но реагируют еще с гидропероксидными молекулами *Y_v*, атакующими из объемной микрофазы *v*.

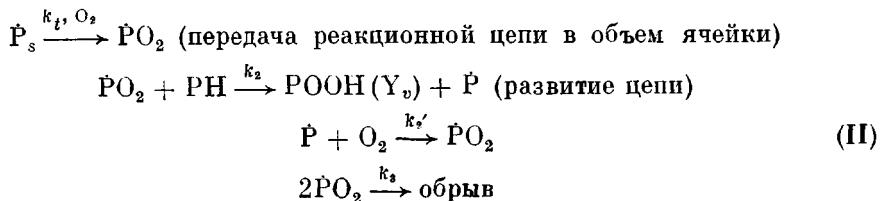
Схема соответствующих гетерогенных превращений с участием примесного инициатора имеет вид



Образующиеся в поверхностных зонах макрорадикалы *P_s* превращаются преимущественно в кинетических деструкционных цепях, образуя альдегидные и метильные группировки (без поглощения кислорода) [1, 2].

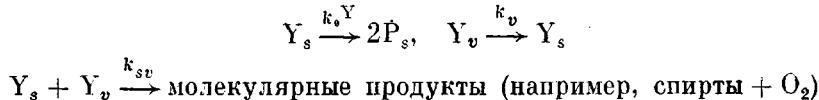


Кроме того, радикалы *P_s* с низкой вероятностью участвуют в процессе инициирования окислительных цепей в объеме ячеек. Подробно эту стадию рассмотрим позже, а пока остановимся на упрощенной схеме



Гетерогенные реакции гидропероксида запишем, ограничиваясь небольшой глубиной окисления и пренебрегая его взаимодействием с накап-

ливающимися альдегидными группами



Отметим, что количество Y_s мало по сравнению с количеством Y_v , так как размер надмолекулярных сферических образований (глобул) обычно равен нескольким сотням ангстремов, толщина оболочки глобулы, вероятно, составляет несколько межцепных расстояний, а толщина поверхностной зоны ячейки — одно такое расстояние ($\sim 5 \text{ \AA}$). Используя приведенную схему (при условии стационарной концентрации активных радикалов и квазистационарной концентрации поверхностных молекул I_s , Y_s), получим выражение для скорости окисления

$$w = \frac{dY_v}{dt} = k_2[\text{PO}_2][\text{PH}] = aw_g^{0.5}, \quad (2)$$

где a — константа, w_g — суммарная скорость инициирования.

$$w_g = 2 \left\{ \left(\frac{k_0^i}{k_0^i + k_0^Y[Y_s]} \right) k_0^i [I_s] + k_0^Y [Y_s] \right\} \quad (3)$$

На самой начальной стадии окисления, когда концентрация Y_s пре-небрежимо мала ($k_0^i \gg k_0^Y[Y_s]$), выражение (3) упрощается так, что

$$w_g = 2k_0^i [I_s]$$

и скорость окисления определяется выражением

$$w_0 = a(2k_0^i)^{0.5} [I_s]^{0.5} \quad (4)$$

Уравнение (4) справедливо при низкой температуре окисления 338 К и невысоких концентрациях инициатора (рис. 1, прямая 7). В остальных случаях его действие прекращается (рис. 1, прямые 4–6), что связано, вероятно, с соотношением $k_0^i \ll k_0^Y[Y_s]$, преобразующим формулу (2) к виду

$$w = a(2k_0^Y)^{0.5} [Y_s]^{0.5} \quad (5)$$

Концентрация Y_s получает из схемы выражение

$$[Y_s] = k_v[Y_v] / \{k_0^Y + k_{sv}[Y_v] + k_s k_0^i [I_s] / (k_0^i + k_s [Y_s])\},$$

которое упростим, предполагая, что поверхностный гидропероксид акцептирует все радикалы примесного инициатора $k_0^i \ll k_s Y_s$

$$[Y_s] = k_v[Y_v] / \left\{ k_0^Y + k_{sv}[Y_v] + \frac{k_0^i [I_s]}{[Y_s]} \right\}$$

Далее тождественным преобразованием получим

$$[Y_s] = (k_v[Y_v] - k_0^i [I_s]) / (k_0^Y + k_{sv}[Y_v]) \quad (6)$$

Подставляя выражение (6) в уравнение (5), найдем скорость окисления в той его стадии, когда выключено положительное катализитическое влияние примесного инициатора

$$w = a(2k_0^Y)^{0.5} (k_v[Y_v] - k_0^i [I_s])^{0.5} / (k_0^Y + k_{sv}[Y_v])^{0.5} \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что накопление гидропероксида ПЭО увеличивает скорость до определенного предела, достигаемого при соотношении $k_0^Y \ll k_{sv}[Y_v]$

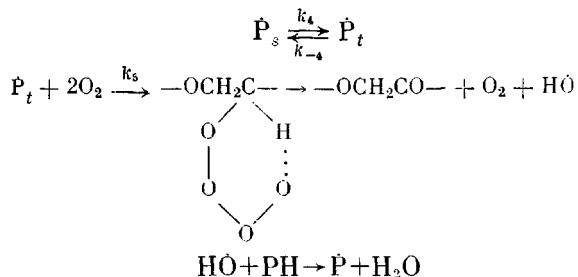
$$w_{\max} = (2k_0^Y)^{0.5} \{ (k_v/k_{sv} - k_0^i/k_{sv}) [Y_v] \}^{0.5} \quad (8)$$

Если в уравнении (8) вычитаемый член пренебрежимо мал, то реакция приобретает нулевой порядок по инициатору и гидропероксиду: $w_{\max} = a(2k_0^Y)^{0.5} (k_v/k_{sv})^{0.5}$, что соответствует изложенным ранее экспериментальным результатам.

При достаточно большой скорости диссоциации I_s вычитаемым членом в уравнениях (7), (8) нельзя пренебречь, в результате чего величина w_{\max} уменьшается. Такой случай отрицательного катализа процесса наблюдается при $[I]=0,38$ моль/кг и 363 К (рис. 3, прямая 6). Он выглядит парадоксально, но имеет ясный физический смысл в рамках гетерогенной схемы, а именно: инициирующий эффект поверхности гидропероксида Y , понижается из-за его непроизводительного расхода в реакции с радикалами примесного инициатора.

Рассмотренная специфика гетерогенной диссоциации инициатора и гидропероксида не исчерпывает всех особенностей, связанных с поверхностными слоями оставных ячеек. Так, образующиеся в них макрорадикалы деструктируют и изомеризуются, не окисляясь (стадия I, [1, 2]). Подобные превращения алкильных макрорадикалов протекают также в стеклообразных полимерах ТАЦ, ПК [4, 5] и ПС [8].

Это явление можно связать с наличием структурного барьера, препятствующего проникновению кислорода к оставной поверхности. Барьер может формироваться из флуктуационных микропор, пустот размером 6–10 Å. Микропоры, подобно дыркам гомогенных жидкостей, обладают избытком энергии. Этот избыток снижается при сорбции в них небольших молекул или при взаимодействии микропор с поверхностью остава. Наслаиваясь на поверхность, микропоры, вероятно, формируют структурный барьер вследствие того, что поле их адсорбционных сил изолирует сорбированные молекулы в объеме микропоры, препятствуя контактам со стенками [9, 10]. Одновременно микропористый барьер затрудняет передачу свободной валентности в объем оставных ячеек. Осуществляется такая передача легкими активными частицами [3–5]. В окисляющемся ПЭО она может протекать при взаимодействии кислорода и мало подвижных радикалов P . Соответствующая реакция, имея низкую вероятность, осуществляется предположительно при удобном расположении P в микропоре и приводит к легкому гидроксилу по следующей схеме:



Можно думать, что бимолекулярные по кислороду акты имеют определенную вероятность из-за концентрирования молекул O_2 в объеме микропор. В таком случае скорость w_t передачи равна

$$w_t = k_5 [\dot{P}_t] [O_2]^2 = \frac{k_4 k_5 [\dot{P}_s] [O_2]^2}{k_{-4} + k_5 [O_2]^2} = \frac{\text{const}_1 w_g p_{O_2}^2}{(\text{const}_2 + p_{O_2}^2)}$$

Определяя из условия равенства скоростей зарождения и обрыва окислительных цепей (стадия II)

$$w_t = 2k_3 [PO_2^\cdot]^2$$

концентрацию радикалов PO_2^\cdot и подставляя ее в уравнение (2), получим выражение для скорости поглощения кислорода

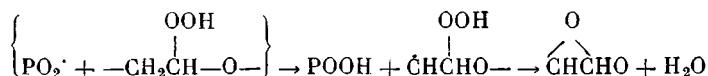
$$w = k_2 [PO_2^\cdot] [PH] = \text{const}_3 (w_g/k_3)^{0.5} p_{O_2} / (\text{const}_4 + p_{O_2}^2)^{0.5}, \quad (9)$$

согласующееся с эмпирическим уравнением (1).

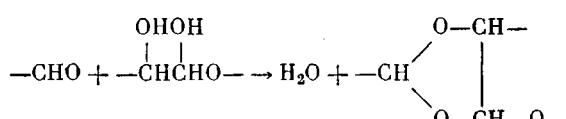
Константа обрыва k_3 в формуле (9) зависит от локальной вязкости среды, в которой погибают два макрорадикала PO_2^\cdot . С ней можно связать обнаруженное нами влияние фактора дисперсности образцов на величину w_{\max} . Перевод полимера в тонкий слой, как известно [11], вызывает умень-

шение сегментальной подвижности. Влияние твердой поверхности усиливает попечное связывание цепей и обединяет набор конформационных состояний. При этом релаксационные процессы с участием сегментов макромолекул перемещаются к повышенным температурам. Иначе говоря, происходит увеличение эффективной вязкости, что может снизить частоту актов гибели k_3 , радикалов PO_2^\cdot и соответственно увеличить скорость окисления.

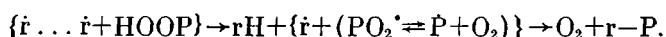
Роль микропор в процессе окисления ПЭО, вероятно, не сводится только к блокировке поверхности ячеек. С микропорами можно связать и тот факт, что поглощенный кислород превращается в гидропероксид не полностью, а лишь на 60% вследствие параллельного образования других продуктов окисления. Это сложноэфирные фрагменты [1, 2] и спиртовые группы ПЭО (они быстро перестают накапливаться в ходе окисления [1, 2]), образующиеся путем индуцированного распада гидропероксидной группировки [12] внутри микропор



Эпоксид гидратируется в α -диол $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CHO}$, который реагирует с накапливающимся в большом количестве альдегидом



Параллельное образование негидропероксидных продуктов и гидропероксида обусловлено тем, что реагенты PO_2^\cdot и POOH , образовавшиеся в одной микропоре, представляют собой единую активную частицу, для которой применимо условие стационарной концентрации. Не исключено, что микропоры участвуют в процессе окисления и на стадии дезактивации первичных радикальных пар. Соответствующая реакция, характеризуемая в схеме константой скорости k_s , может осуществляться путем последовательности «внутриклеточных» актов



Полагаем, что силовое поле микропоры увеличивает концентрацию алкильных макрорадикалов P за счет изоляции кислорода в объеме поры.

В заключение отметим, что такие элементы структурированности, как зоны оставных ячеек и микропоры, могут наложить свой отпечаток на химизм превращений также и других полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1259.
2. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Михеева Л. Е., Сухарева С. В., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 988.
3. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Топтыгин Д. Я. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 2. С. 251.
4. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 589.
5. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 279.
6. Grosborne Ph. Seree de Roch J., Sajus L. // Bull. Soc. chim. France. 1968. № 5. Р. 2020.
7. Дегтярева Т. Г., Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1873.
8. Haas H. C. // J. Polymer Sci. 1961. V. 54. № 160. P. 287.
9. Дубинин М. М. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1065.

10. Волков В. В., Бокарев А. И., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1294.
11. Липатов Ю. С., Геллер Т. Э. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 222.
12. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 996.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.06.88

Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, D. Ya. Toptygin

**HETEROGENEOUS-HETEROPHASE MECHANISM OF INITIATED
OXIDATION OF MELTED POLYETHYLENE OXIDE**

S u m m a r y

The rate of initiated oxidation of polyethylene oxide in the wide temperature range is shown not to depend on the concentration of the initiator (benzoyl peroxide) and accumulated hydroperoxide. The usual dependence of the rate of oxidation of the initiator content is observed only at low temperature close to T_m of the polymer. This fact is explained by the heterogeneous mechanism of radicals appearance related with structural character of a polymer melt. The oxidation process initiated in microcells of supermolecular formations includes the chain degradation of macromolecules (in surface zones) and chain oxidation of a polymer (in volume zones of microcells).