

УДК 541.128.24 : 547.313

КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

О. Н. Карпухин и Е. М. Слободецкая

В обзоре обобщены и систематизированы сведения о кинетике термического и фотохимического окисления полиолефинов, сопоставлены значения кинетических параметров, полученных разными авторами. Приведены кинетические параметры, полученные для различных температур, экстраполированные к естественным условиям, и рассчитаны кинетические кривые фотоокисления полиолефинов. Эти кривые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными о накоплении продуктов фотоокисления полиолефинов.

Библиография — 104 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| I. Введение | 391 |
| II. Инициирование фотоокисления полиолефинов | 392 |
| III. Вырожденное разветвление цепей фотоокисления | 394 |
| IV. Продолжение и обрыв цепей окисления | 410 |
| V. Особенности окисления полимеров | 412 |
| VI. Кинетика фотоокисления полиолефинов | 415 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины — это полимеры, представляющие собой слабо разветвленные молекулы углеводородного ряда. Наиболее распространенными и промышленно важными представителями этого ряда полимеров являются полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП).

При старении эксплуатационные качества изделий из этих полимеров ухудшаются, изделия становятся хрупкими, окрашиваются в желтый цвет, покрываются трещинами, падает предел их прочности и т. п. Основной причиной этих изменений является окислительная деструкция полимера¹.

По современным представлениям окисление полимеров представляет собой цепной вырожденно-разветвленный радикальный процесс, основными стадиями которого являются инициирование цепей окисления, их продолжение и обрыв, образование разветвляющего продукта и вырожденное разветвление цепи на нем. Характерные черты механизма каждой из этих стадий при высоких температурах (120—150°) довольно хорошо изучены. Разветвляющим агентом является перекись, образующаяся в акте продолжения цепи. Алкильные радикалы на воздухе в значительной мере превращаются в перекисные, которые и ведут цепи окисления. Обрыв цепи происходит в акте диспропорционирования перекисных радикалов, при этом образуются спирты и карбонилсодержащие соединения. Разрывы полимерной молекулы происходят на стадии продолжения цепи, при распаде перекисных радикалов, и, возможно, на стадии разветвления, при распаде гидроперекиси². Процесс в целом в случае чистого полиолефина удовлетворительно описывается как цепная вырожденно-разветвленная реакция с квадратичной гибелью активных центров².

В условиях эксплуатации при температуре, близкой к комнатной, скорость разветвления цепи за счет термического распада перекиси становится малой из-за довольно высокой энергии активации этой реакции (около 30 ккал/моль). В этих условиях важную роль начинают играть фотохимические реакции в полимере.

Продукты окисления полиолефинов поглощают свет значительно лучше, чем исходная полимерная молекула. Поэтому можно ожидать, что фотоокисление полиолефинов также является цепным вырожденно-разветвленным процессом, в котором акты инициирования и разветвления цепи происходят с участием кванта света.

В настоящей работе вначале рассматривается каждая стадия этого процесса в отдельности, а затем результаты такого рассмотрения сопоставляются с макроскопическими закономерностями, наблюдаемыми экспериментально.

II. ИНИЦИИРОВАНИЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Насыщенная углеводородная молекула любой длины и степени разветвления не поглощает свет с длиной волны $\lambda > 200$ нм, т. е. солнечный свет, достигающий поверхности земли. На рис. 1 приведен спектр поглощения насыщенных углеводородов, спектральный состав солнечного света на поверхности земли* и на границе атмосферы. Из рис. 1 видно,

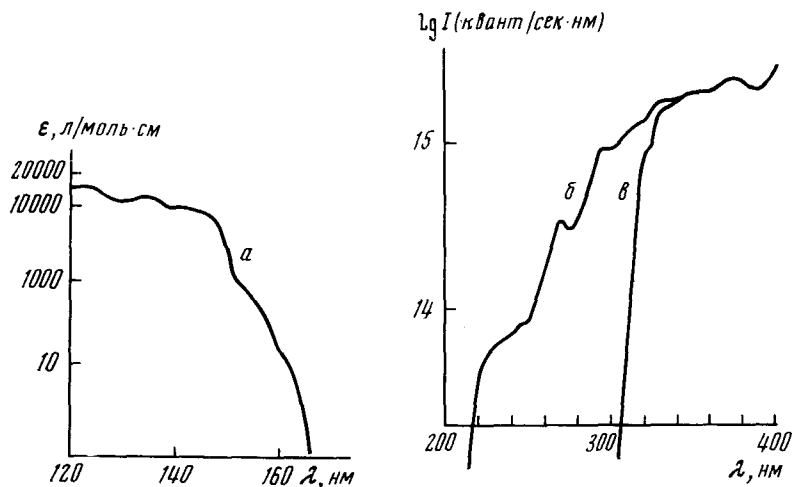


Рис. 1. Спектр поглощения *n*-бутана (а) и спектральный состав солнечного света на границе атмосферы (б) и на поверхности земли (в)

что эти спектры практически не перекрываются, т. е. чистые полиолефины не должны разрушаться под действием света, а причиной их фотодеструкции должны быть какие-то поглощающие свет примеси.

По-видимому, все имеющиеся в полимерах примеси можно разделить на две группы. Во-первых, это — посторонние примеси, каким-либо образом попавшие в полимер: остатки катализатора, загрязнения, сорбированные полимером в ходе производства и эксплуатации, специальные добавки в полиолефины, наполнители, термостабилизаторы и т. д.

* Солнечный спектр в космическом пространстве на орбите земли взят из работы⁴, спектр излучения солнца в верхних слоях атмосферы и при разном положении солнца над горизонтом рассчитан, исходя из спектра поглощения озона, поглощающего УФ-составляющую солнечного спектра.

Во-вторых, это — продукты превращения полимера: перекиси, карбонильные соединения, соединения, содержащие двойные связи и т. д. Примеси первого типа могут быть инициаторами фотоокисления полимера, в то время, как примеси второго типа ответственны за вырожденное разветвление цепей при фотоокислении.

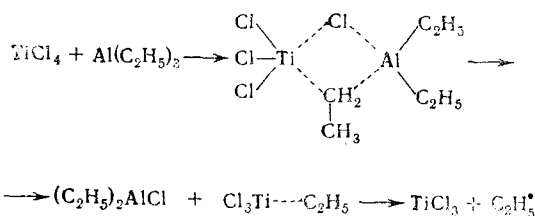
На рис. 2 приведены спектры поглощения основных примесей, обычно обнаруживаемых в полиолефинах. Все они поглощают длинноволновый свет значительно лучше, чем полиолефины.

Многие из этих примесей являются фотохимически активными веществами. Так, например, термостабилизаторы обычно содержат в своем составе фенолы или ароматические амины. Соединения обоих классов известны как эффективные фотосенсибилизаторы³. В работе³ обращено внимание на то, что фоторазрушение полиолефинов идет значительно быстрее в присутствии ароматических углеводородов, сорбированных из воздуха. Из рис. 2 видно, что коэффициенты поглощения этих веществ весьма значительны, фотосенсибилизирующая активность их также хорошо известна.

В ряде работ утверждают, что основной причиной фоторазрушения полиолефинов является присутствие остатков катализатора в полимере. Однако фотохимическая активность этих соединений до сих пор подробно не исследована. Более того, трудно говорить о каком-либо индивидуальном веществе, ответственном за их фотохимическую активность⁴⁻⁵.

Можно лишь указать работы, в которых показано, что присутствие катализатора в небольшой концентрации ускоряет фоторазрушение полимера⁵⁻⁸.

Наиболее распространенные сейчас катализаторы Циглера — Натта представляют собой смесь соединений металлов переменной валентности — титана, хрома, молибдена, ванадия и др. и металлоорганических соединений, в основном, производных алюминия. Принцип их действия можно выразить схемой⁹.



Катализаторы из полимеров удаляют, промывая их спиртами — изопропанолом, бутанолом и др., но при этом часть катализатора все же

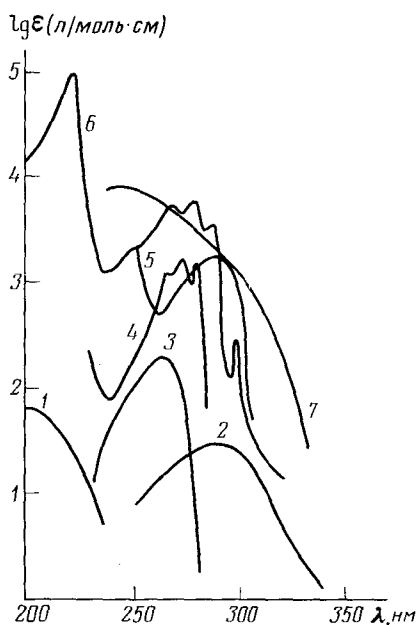
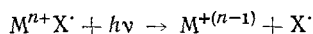


Рис. 2. Спектры поглощения основных примесей в полиолефинах: 1 — уксусная кислота, 2 — алифатический кетон, 3 — бензол, 4 — фенол, 5 — анилин, 6 — нафталин, 7 — $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

остается в полимере. По данным работы¹⁰ в очищенном таким образом ПП остается меньше 0,005% (10^{-3} моль/л) производных титана и алюминия.

Остатки катализатора обладают относительно высоким коэффициентом поглощения при $\lambda \sim 300$ нм (рис. 2). В результате поглощения кванта света могут образовываться свободные радикалы по реакции⁶:



Наличие такой реакции предполагается в работе⁶ по аналогии с соответствующими реакциями в жидкой, обычной водной, среде¹¹. Ни квантовый выход подобных реакций, ни детали механизма не изучены.

Концентрация загрязнений в полимере составляет величину порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л, т. е. она примерно соответствует концентрации в полимере макромолекул с молекулярным весом $10^5 - 10^6$. Таким образом, если бы примеси разрушались в акте фотосенсибилизации, это приводило бы к падению молекулярного веса полимера максимум в несколько раз, и на этом процесс деструкции полимера заканчивался бы. Скорость процесса деструкции уменьшалась бы в этом случае во времени. На самом деле из литературных данных следует, что, например, накопление карбонильных групп при фотоокислении ПП¹²⁻¹⁴ происходит автокаталитически, причем начальная скорость этих процессов очень мала. При введении остатков катализатора в концентрации до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (Ti), реакция фотоокисления остается автоускоренной¹⁰.

Приведенные данные говорят о том, что примеси могут оказывать существенное влияние только на начальную стадию процесса, а в разившемся процессе основную роль играют примеси второго рода, т. е. продукты, образующиеся в ходе разрушения полимера.

III. ВЫРОЖДЕННОЕ РАЗВЕТВЛЕНИЕ ЦЕПЕЙ ФОТООКИСЛЕНИЯ

(фотолиз продуктов окисления полиолефинов)

Как отмечалось выше, вырожденное разветвление цепей фотоокисления полиолефинов может происходить с участием гидроперекисей и кетонов. Для лучшего понимания этой стадии процесса рассмотрим фотолиз этих соединений.

1. Фотохимия алифатических кетонов

Механизм фотолиза низкомолекулярных алифатических кетонов весьма интенсивно изучался и в настоящее время считается в основном установленным. Алифатические кетоны имеют максимум поглощения в области 270—290 нм, полоса поглощения их доходит до 320—330 нм (например, у диэтилкетона молярный коэффициент поглощения $\epsilon_{313} = 2,07$). Это поглощение обусловлено запрещенным синглет-синглетным переходом с переносом электрона с несвязывающей n -орбитали, локализованной на атоме кислорода, на более делокализованную π^* -орбиталь карбонильной группы. Тот же переход, по-видимому, имеет место и в полимере, содержащем кетогруппы. Так, например, максимум в спектре поглощения сополимера этилен — окись углерода (1% CO), обладающего теми же физическими свойствами, что и ПЭ низкого давления, очень близок к максимуму поглощения алифатического кетона¹⁵ (рис. 3).

За очень короткое время, в конденсированной фазе — порядка 10^{-11} сек., карбонильные соединения после поглощения кванта света

переходят в термически равновесное со средней электронно-возбужденное синглетное состояние $^1(n, \pi^*)$, находясь в котором они могут перейти в триплетное состояние $^3(n, \pi^*)$ или рассеять избыток энергии в виде тепла.

Карбонильные соединения в синглетном и триплетном возбужденных состояниях могут также вступать в химические реакции разложения, присоединения, изомеризации и т. д.

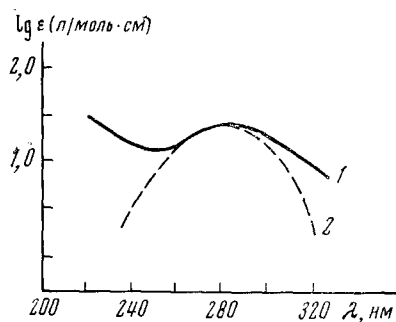


Рис. 3

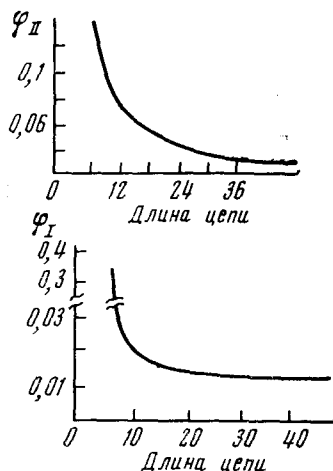


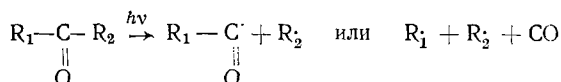
Рис. 4

Рис. 3. Спектры поглощения сополимера этилен — СО (1%) (1) и кетона $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ (2), в гептане при 80°

Рис. 4. Зависимость квантового выхода распада кетонов ϕ_I и ϕ_{II} от длины цепи радикала (парафиновое масло, 70°)

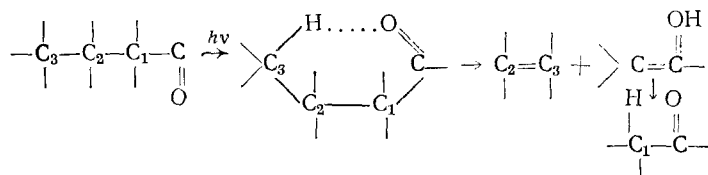
Многочисленные работы по фотолизу кетонов показали, что существуют два основных пути их распада, которые в литературе называют реакциями типа I и II по Норришу.

В результате распада кетонов по реакции типа I образуются свободные радикалы:



которые могут затем вступать в реакции с растворителем.

В результате распада кетонов по реакции типа II образуются молекулярные продукты:



Так как для распада по реакции типа II необходимо образование промежуточного шестичленного комплекса, то этим путем могут распадаться лишь кетоны, имеющие хотя бы один водородный атом в γ -положении по отношению к карбонильной группе, т. е. в полиолефинах, имеющих $\text{C}=\text{O}$ -группы в основной цепи, может протекать такая реакция внутримолекулярного переноса водорода, в которой образуются

олефин и енол, а последний, в свою очередь, дает кетон с меньшей длиной цепи.

В работе¹⁶ изучали фотолиз модельных алифатических кетонов $R-C(O)-R$ с длиной цепи радикала от C_7 до C_{43} под действием света с $\lambda=313$ нм. Установлена зависимость квантового выхода распада Φ_I и Φ_{II} от длины цепи радикала в кетоне, вязкости и температуры. На рис. 4 приведены зависимости Φ_I и Φ_{II} от длины цепи радикала. Из рис. 4 видно, что с увеличением длины цепочки углеродных атомов Φ_I и Φ_{II} падают и Φ_I достигает предельной величины при $C=40$. Φ_{II} быстро падает с увеличением длины цепи, и у кетона, содержащего 43 атома углерода, достигает величины 0,06. После этого Φ_{II} уменьшается значительно медленнее и достигает значения 0,025 в сополимере ПЭ, содержащем 1% СО.

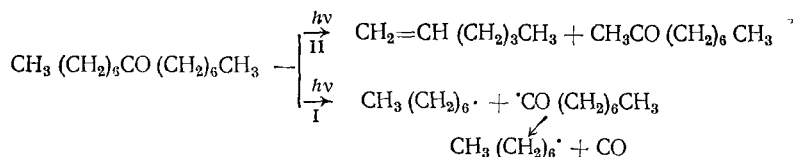
ТАБЛИЦА 1

| T, °C | $\Phi_I \times 10^2$ | Φ_{II} | Φ_{II} |
|-------|----------------------|-------------|-------------|
| | гептан | гексан-1 | нонанон-2 |
| 30 | 0,22 | 0,066 | 0,067 |
| 60 | 0,42 | 0,068 | 0,067 |
| 90 | 0,87 | 0,091 | 0,086 |
| 120 | 1,4 | 0,087 | 0,091 |
| 145 | 1,9 | 0,092 | 0,102 |

ТАБЛИЦА 2

| T, °C | Квантовый выход разрывов, $\Phi_I + \Phi_{II}$ | Квантовый выход накопления винильных групп | |
|-------|--|--|----------|
| | | Φ_{II} | Φ_I |
| 120 | 0,05 | 0,025 | 0,025 |
| 90 | 0,04 | 0,025 | 0,015 |
| 25 | 0,028 | 0,025 | 0,003 |
| -25 | — | 0,025 | — |
| -50 | — | 0,020 | — |
| -68 | — | 0,013 | — |
| -95 | — | 0,005 | — |
| -150 | — | 0,000 | — |

Падение квантовых выходов, по-видимому, обусловлено увеличением вероятности безызлучательного рассеивания энергии при увеличении числа атомов в молекуле кетона. В табл. 1 приведена температурная зависимость квантовых выходов образования продуктов фотораспада пентадекано-8, распад которого идет по схеме:

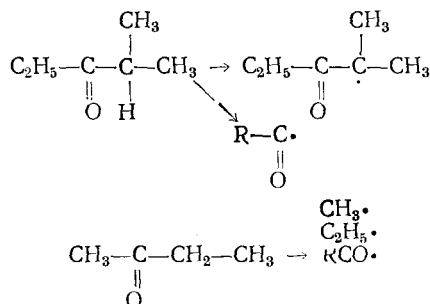


Из данных табл. 1 видно, что квантовый выход реакции типа II не сильно зависит от температуры ($E_{акт.} \sim 1$ ккал/моль). Напротив, квантовый выход образования гептана по реакции I довольно быстро увеличивается с температурой ($E_{акт.} = 4,8$ ккал/моль). Полученные результаты можно объяснить, учитывая, что реакция типа I представляет собой разрыв связи в молекуле, ведущий к образованию радикалов. Следовательно, она должна зависеть от температуры, хотя и не так сильно, как аналогичная реакция термического разрыва связи. Для реакции типа II необходимо образование шестичленного комплекса, что зависит только от свободы внутреннего вращения групп в молекуле, а оно, в свою очередь, выше температуры стеклования полимера — от температуры не зависит. От вязкости, которая менялась от 0,28 до 9,2 сп, Φ_I и Φ_{II} практически не зависели.

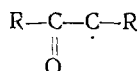
В фотолизе алифатических кетонов принимают участие как синглетные, так и триплетные состояния. Так, фотораспад ундеканона-6 тормозится триплетным акцептором циклосктадиеном (ЦОД) не более, чем на 55%¹⁷; аналогичные результаты получены для некоторых других ке-

тонов и акцепторов в работах ¹⁸⁻²³, где показано, что примерно 60—90% реакций при фотолизе алифатических кетонов идут с участием триплетных уровней. Эти результаты говорят о том, что значительная доля кетонов распадается с участием триплетных состояний, однако механизм реакций их распада, которые не тормозятся триплетными акцепторами, остается неясным.

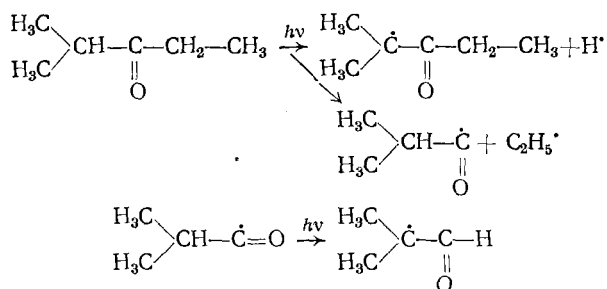
При низких температурах (77° К) при фотораспаде алифатических кетонов (длины волн от 260 до 360 нм), образуются радикалы в значительной концентрации²⁴. Так, например, фотоллиз этилизопропил- и метилэтилкетонов приводит к образованию радикалов по реакциям:



При облучении образцов светом с длиной волны более 400 нм и нагревании их до -140° синглетная линия радикалов $R-\dot{C}=O$ в спектре ЭПР исчезает, и остаются лишь радикалы, содержащие $C=O$ -группу и неспаренный электрон раздельно

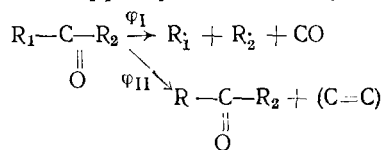


На основании этих данных в работе²⁴ предложена следующая схема фотоллиза алифатических кетонов с разрывом С—С-связей при карбонильной группе:



Таким образом, из анализа данных о фотолизе низкомолекулярных алифатических кетонов оказалось возможным предсказать некоторые фотохимические свойства полимерных кетонов.

Полимерный кетон $\text{R}_1-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2$, по-видимому, должен распадаться по реакциям типа I и II по Норришу, как и алифатические кетоны:

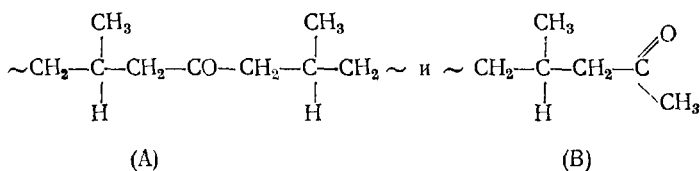


В твердом полимере квантовый выход образования винильных групп при 25 и 90° не отличается от фц в растворе ¹⁵. Это мы можем объяснить тем, что при гибели радикалов, образующихся в реакции I, не образуется двойных связей (радикалы не диспропорционируют, а рекомбинируют). Поэтому в данном случае квантовый выход разрывов, по-видимому, определяется величиной фц. К сожалению, этих измерений в работе ¹⁵ не проводилось.

При фотолизе полиметилвинилкетона, содержащего группу C=O в боковой цепи, также, по-видимому, протекают реакции типа I и II ²⁷. Квантовый выход реакции I, измеренный по выделению CO и метана, растет с температурой, так же, как в случае сополимера (25—80°), а наличие реакции II установлено по возрастанию оптической плотности в области 220—230 нм, приписываемому накоплению двойных связей.

В работе ¹⁷ показано, что триплетный тушитель ЦОД при 80° замедляет фотодеструкцию сополимера этилен—СО в растворе и накопление винильных групп в твердой фазе не более, чем в два раза.

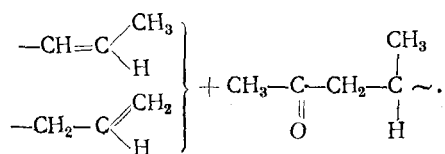
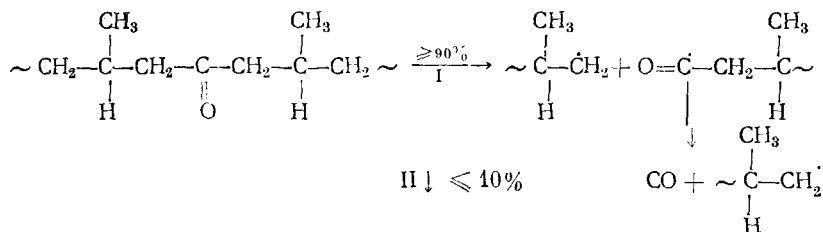
В отличие от сополимера этилен—СО, где карбонильные группы были расположены только в середине полимерной цепи, в предварительно окисленном (225°) ПП содержатся два основных типа кетогрупп ²⁸:

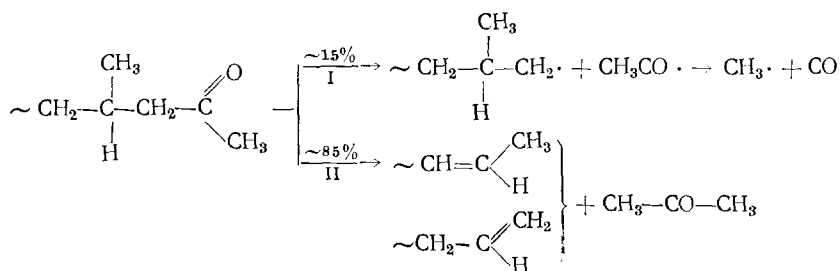


При фотолизе окисленного ПП, содержащего кетогруппы типа (A) и (B), наблюдалась потеря в весе полимера, анализировался состав летучих продуктов и изменение оптической плотности в максимумах поглощения фрагментов (A) и (B) (1718 и 1726 см⁻¹ соответственно).

Квантовые выходы распада обоих кетонов примерно одинаковы и составляют величину 0,07 и 0,08 соответственно.

Анализ летучих продуктов (CH₄, CO, CO₂, C₂H₆ и др.) позволил сделать вывод о том, что кетоны (A) и (B) распадаются по реакциям типа I и II по Норришу, причем кетон (A) распадается в основном на радикалы, а кетон (B) — на молекулярные продукты:





Эта совокупность реакций хорошо описывает также кинетику потери веса полимером.

Несмотря на то, что при фотолизе кетонов происходит разрыв цепи, заметного уменьшения вязкости при облучении обнаружено не было ²⁸:

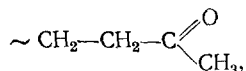
$$\eta \text{ до облучения} = 0,63; M_v = 5,2 \cdot 10^4$$

$$\eta \text{ после облучения} = 0,60; M_v = 4,8 \cdot 10^4$$

Сделанный нами расчет квантового выхода разрывов по этим данным дает величину $4 \cdot 10^{-3}$. Это согласуется с тем, что разрывы цепи происходят только при распаде срединного кетона (А) по реакции типа II. Макрорадикалы, образующиеся из кетона (А) по реакции типа I и после отрыва водорода от макромолекулы метильным радикалом (образующимся из кетона (В) по реакции типа I), по-видимому, рекомбинируют, что не приводит к падению молекулярного веса полимера.

Как и следовало ожидать, квантовый выход распада концевых кетонов по реакции типа II на порядок выше, так как один из радикалов при карбонильной группе обладает небольшой массой. Определенный в работе ²⁸ квантовый выход реакции типа I также превышает квантовый выход этой реакции для сополимера этилен — СО. По нашему мнению, это говорит о том, что разрыв сополимера в реакции типа II происходит ближе к концу молекулы, из-за изменения молекулярно-веса распределения квантовый выход разрывов, найденный в ¹⁵ по изменению вязкости, не равен сумме квантовых выходов реакций типа I и II, и значения $\Phi_I + \Phi_{II}$ и Φ_I , приведенные в табл. 2, существенно занижены.

Изменение молекулярного веса, наблюдаемое при фотолизе сополимера этилен — СО в декалине, мы объясняем тем, что образующиеся макрорадикалы отрывают атом водорода от растворителя, при этом образуется макромолекула с меньшим молекулярным весом. Мы не встречали работ по фотолизу предварительно окисленного ПЭ, однако, если в нем имеются концевые кетоны:



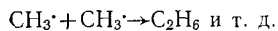
то их распад по реакции типа I должен приводить к образованию низкомолекулярных радикалов CH_3 . При рекомбинации этих радикалов с макрорадикалами полимера образуются молекулы с меньшим молекулярным весом, причем квантовый выход разрывов должен быть относительно велик, так как вероятность отрыва метильным радикалом вторичного атома водорода из ПЭ меньше, чем третичного водородного атома из ПП.

2. Фотолиз гидроперекисей и перекисей

Наиболее тщательно исследован распад диалкилперекисей — диметилперекиси²⁹, диэтилперекиси^{30, 31}, этил-трет.-пентилперекиси²⁹, диизопропилперекиси^{32, 33}, изопропил-трет.-бутилперекиси²⁹ и ди-трет.-бутилперекиси^{34–40} в газовой фазе. Установлено, что даже в газовой фазе спектры поглощения этих перекисей не содержат структуры (рис. 5). Это позволяет считать, что при поглощении кванта света сразу же, без образования промежуточного возбужденного состояния, происходит разрыв связи O—O и образование двух свободных радикалов.

Энергия связи O—O в перекисях меньше 40 ккал/моль. Следовательно, при облучении светом с длиной волны $\lambda=254$ нм избыточная энергия в примерно 70 ккал/моль распределяется между двумя радикалами. Поэтому поглощение каждого кванта света приводит не только к разрыву O—O-связи, но и к образованию так называемых горячих радикалов, несущих на себе избыток энергии.

Наличие большого избытка энергии у образующихся радикалов подтверждается анализом продуктов фотолитического распада перекисей. Горячие радикалы легко распадаются до установления теплового равновесия. Так, например, при фотолизе ди-трет.-бутилперекиси были обнаружены, помимо других продуктов, ацетон, метан, этан, что можно объяснить следующими реакциями:



К тому же выводу приходят авторы работы³², изучавшие фотолитический распад перекиси в присутствии окиси азота NO как ингибитора. В продуктах распада перекиси, кроме нитритов и нитратов, были обнаружены другие продукты, главным образом ацетон. Исходя из предположения, что только «негорячие» радикалы реагируют с ингибитором, а «горячие» радикалы за это время успевают распасться, была определена доля «горячих» радикалов α , образующихся при фотолизе перекисей. Так, например, для диизопропилперекиси $\alpha_{313}=0,21$, а $\alpha_{254}=0,6$.

Закономерности фотолитического распада перекисей и гидроперекисей в растворах в основном совпадают с закономерностями распада их в газовой фазе. Как и в газовой фазе они распадаются на радикалы, по-видимому, без образования промежуточного возбужденного состояния.

Об отсутствии сколько-нибудь долго живущего возбужденного состояния перекиси в конденсированной фазе в какой-то мере говорит тот факт, что нет работ, в которых наблюдалось замедление их фотораспада какими-либо тушителями возбужденных состояний.

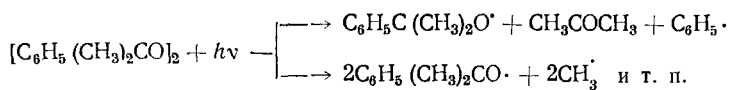
Между тем, зависимость состава продуктов фотораспада от длины волны возбуждающего света (табл. 3) свидетельствует о существовании каких-то горячих состояний или сложных путей распада перекисей под действием более коротковолнового света. Первичный радикал, образующийся при распаде дикумилперекиси (ДКП) может распадаться на ацетон и фенильный радикал или ацетофенон и метильный радикал. Этот распад может происходить в акте взаимодействия света с молеку-

ТАБЛИЦА 3

Выход основных продуктов распада ДКП при 20°⁴² в % от распавшейся перекиси

| Продукт распада | Растворитель | | | |
|-------------------------|------------------------|-------|------------------|-----|
| | <i>n</i> -гексан | | CCl ₄ | |
| | длина волны, <i>нм</i> | | | |
| | 313 | 254 | 313 | 254 |
| Диметилбензиловый спирт | 95—100 | 90—95 | — | — |
| Ацетофенон | 2 | 4 | 95—100 | 30 |
| Ацетон | — | — | 5 | 70 |

лой перекиси:



Основной отличительной чертой фотораспада перекисей в конденсированной фазе является существенное влияние растворителя на состав продуктов распада и наличие индуцированного распада перекисей. Так, например, в работах ^{41, 42} изучался распад гидроперекиси *трет*-бутила (ГПТБ) и дикумилперекиси в *n*-гексане и четыреххлористом углероде. В табл. 3 и 4 приведены данные о составе продуктов фотолиза этих перекисей.

ТАБЛИЦА 4

Основные продукты распада ГПТБ при 20°⁴¹ $\lambda=313$ нм

| Продукты распада в CCl ₄ | Выход, % от распавшейся перекиси | Продукты распада в <i>n</i> -гексане | Выход, % от распавшейся перекиси |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| Кислород | 41,7 | Кислород | 7,1 |
| Оксись углерода | 0,72 | | |
| Двуокись углерода | — | Муравьиная кислота | 1,2 |
| <i>Трет</i> -бутиловый спирт | 97 | Спирт | 156 |
| Ацетон | 3,1 | Ацетон | 8,3 |
| Вода | 5,4 | Вода | 21 |

Наблюдаемый состав продуктов авторы объясняют тем, что в растворителях, способных гидрировать радикал (*n*-гексан) могут протекать реакции образования спирта при взаимодействии алкоксильного радикала с растворителем. Наличие этих реакций приводит к увеличению квантового выхода фотолиза перекиси из-за индуцированного радикального распада. Так, например, квантовый выход распада ГПТБ в *n*-гексане равен 3,9; а ДКП — 1,57.

В растворителе, не способном гидрировать радикалы (CCl₄), по мнению авторов работы ⁴¹, индуцированный распад перекиси осуществляют образующиеся из нее радикалы.

Справедливость приведенных выше механизмов распада перекисных соединений подтверждается данными, полученными методом ЭПР. Несмотря на многочисленные попытки различных авторов, алкоксирадикалы при фотолизе перекиси и гидроперекиси обнаружены не были ^{43—46}. В растворителях, имеющих подвижный атом водорода, при фотолизе гидроперекисей и смесей их с перекисями наблюдают сигнал ЭПР, при-

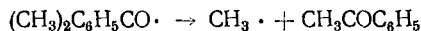
писываемый перекисным радикалам растворителя или гидроперекиси. В растворителях, не способных гидрироваться, наблюдается сигнал перекисного радикала, образующегося из гидроперекиси. Отсутствие сигналов алкоксирадикалов объясняется их высокой реакционной способностью, в связи с чем они легко превращаются в перекисные радикалы. Это иллюстрируется данными табл. 5, где для наглядности приведены константы скорости взаимодействия кумилокси- и кумилпероксирадикалов с различными субстратами.

ТАБЛИЦА 5

Сравнение констант скоростей взаимодействия окси-и перокси-радикалов

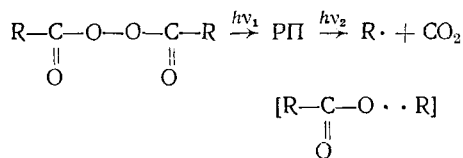
| Реакция | k , л/моль·сек | T° , C | Ссылки на литературу |
|-------------------------------|------------------|---------------|----------------------|
| RO· + кумол | $2,5 \cdot 10^6$ | 25 | 47 |
| RO· + гидроперекись тетралина | $2,0 \cdot 10^5$ | 25 | 48 |
| RO· + кумол | 0,64 | 57 | 49 |
| RO· + гидроперекись тетралина | 12,0 | 67 | 49 |

При фотолизе перекиси в апротонных растворителях или в отсутствие кислорода иногда при низкой температуре наблюдают радикалы, образующиеся в результате распада алкоксирадикалов. Так, например, при фотолизе ДКП (77°K) наблюдается сигнал метильных радикалов, образующихся по реакции



Таким образом, данные, полученные методом ЭПР, согласуются с тем, что первичным актом при фотолизе перекиси является гомолитический разрыв O—O-связи, при этом образуются алкоксирадикалы, которые вступают в дальнейшие реакции.

В некоторых случаях метод ЭПР позволяет изучать более детально акт распада перекиси на радикалы⁵². Так, при фотолизе ацильных перекисей пероксидянтарной кислоты, пероксидиглutarовой кислоты, перекисей лаурила, бензоила, ацетилбензоила при 77°K (длина волны облучающего света $\lambda \approx 300 \text{ нм}$) спектры ЭПР представляют собой широкие дублеты, приписываемые радикальным парам (РП). При попадании в радикальную пару второго кванта света образующие ее радикалы выходят из клетки. При этом наблюдается шестикомпонентный сигнал алкильных радикалов R·. Образование алкильных радикалов из ацильных перекисей под действием света идет по двухквантовому механизму по схеме:



Действительно, в работах⁵⁰⁻⁵² установлено, что выход радикалов R· при 77°K при фотолизе перекиси алифатических кислот — масляной, лауриновой, капроновой и каприновой пропорционален квадрату интенсивности света.

По-видимому, эти результаты связаны с малой подвижностью радикалов в твердой матрице при температуре жидкого азота. При более высоких температурах скорость фотораспада ацильных перекисей пропорциональна интенсивности света, и доля образующихся ацильных (70%) и алкильных (30%) радикалов при $20-40^\circ$ не зависит от температуры⁵³.

3. Фотосенсибилизированный распад перекисей

Обычно разрыв О—О-связи в перекиси требует затраты меньше 40 ккал/моль. Однако спектры поглощения перекисей таковы, что для прямого распада перекисей требуются значительные количества энергии порядка 110—100 ккал/моль (250—300 нм). Поэтому разрушение перекисей может происходить в сенсибилизированных реакциях при поглощении света сенсибилизатором в значительно более длинноволновой части спектра. Фотосенсибилизированные реакции могут быть двух типов. Поглощение света сенсибилизатором может приводить к распаду перекиси на радикалы при переносе энергии с сенсибилизатора на перекись^{54–57} или сенсибилизатор может вести индуцированный свободными радикалами распад перекиси^{58, 59}. Сенсибилизаторами могут быть кетоны^{54, 57}, ароматические углеводороды⁵⁵, соединения с конденсированными ядрами⁵⁶, металлы переменной валентности⁶⁰. Наиболее распространенными сенсибилизаторами фотораспада перекиси являются различные кетоны. В табл. 6 приведены данные о влиянии кетонов на распад перекисей⁵⁶.

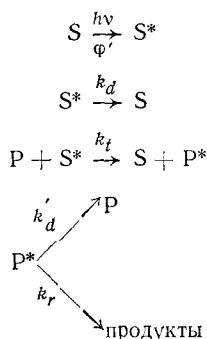
ТАБЛИЦА 6

Влияние сенсибилизаторов на распад перекисей

| Перекись | Растворитель | Сенсибилизатор | Энергия триплетного уровня сенсибилизатора ккал/моль | Эффект |
|--------------------------------|------------------|--------------------------|--|--------|
| Перекись бензоила | Бензол | Ацетофенон | 73,6 | + |
| То же | То же | Бензофенон | 68,5 | + |
| » | Циклогексан | То же | 68,5 | + |
| » | Бензол | <i>p</i> -Хлорбензофенон | 68,5 | + |
| » | То же | 2-Ацетонафтон | 59,3 | + |
| » | » | 2,3-Пентадион | 54,7 | — |
| » | » | Бензил | 53,6 | — |
| » | » | Флуоренон | 53,3 | — |
| » | » | Антрацен | 42 | + |
| <i>трет.</i> -Бутилперрацетат | Циклогексан | Бензофенон | 68,5 | + |
| ГПТБ | CCl ₄ | Ацетофенон | 73,6 | + |
| То же | CCl ₄ | Бензофенон | 68,5 | + |
| » | Бензол | То же | 68,5 | + |
| » | Хлорбензол | » | 68,5 | + |
| ГПК | Циклогексан | » | 68,5 | + |
| <i>ди-трет.</i> -Бутилперекись | То же | » | 68,5 | — |
| То же | Бензол | | 68,5 | — |

По-видимому, сенсибилизация представляет собой перенос энергии с триплетного уровня сенсибилизатора на молекулу перекиси, так как из таблицы видно, что сенсибилизаторами могут быть соединения с nl^* - и pl^* -возбужденными состояниями, имеющими энергию триплетного уровня выше 55 ккал/моль. Исключение составляет антрацен, который, по мнению авторов⁶⁸, сенсибилизирует распад перекисей через возбужденное синглетное состояние с энергией 76 ккал/моль.

Схему сенсибилизированного распада перекисей, по-видимому, можно представить так⁵⁴:



где S — сенсibilизатор, P — перекись.

Откуда
$$1/\Phi = \left(1 + \frac{k_d'}{k_r}\right) \left(1 + \frac{k_d}{k_t} [P]\right)$$

где Φ — квантовый выход распада перекиси.

Для распада перекиси бензоила, сенсibilизированного бензофеноном при комнатной температуре, было найдено, что

$$\frac{k_d}{k_r} = 2,92 \quad \text{и} \quad \frac{k_d}{k_t} = 0,03 \text{ моль/л}$$

т. е. примерно 25% молекул перекиси распадаются на радикалы, в то время как остальные возвращаются в исходное состояние в результате рекомбинации радикалов в клетке.

4. Фотолиз гидроперекисей полиолефинов

Изучение фотолиза полимерных гидроперекисей осложняется тем, что практически невозможно получить полимер, содержащий только гидроперекисные группы⁶². При низкотемпературном термическом и фотохимическом окислении одновременно накапливаются гидроперекисные и карбонильные группы (рис. 6). Поэтому наряду с фотолизом гидроперекисей всегда идет фотолиз кетонов.

Отношение молярных коэффициентов поглощения гидроперекисей к коэффициенту поглощения кетонов растет в длинноволновой части спектра (рис. 7). Поэтому особенности фотолиза гидроперекисей четко проявляются при облучении их светом с длиной волны более 365 нм. В работе²⁸ в этих условиях наблюдался распад гидроперекиси полипропилена (ГППП) (концентрации 0,1—0,3 моль/л), присутствие же в полимере кетонов (0,01—0,1 моль/л) не оказывало существенного влияния на этот процесс.

Так же, как в случае низкомолекулярных гидроперекисей, распад полимерных гидроперекисей под действием света, по-видимому, идет без образования промежуточного состояния. При этом образуются два радикала, один из которых (ОН) может легко отрывать атом водорода из полимера с образованием воды. Действительно, в работе²⁸ показано,

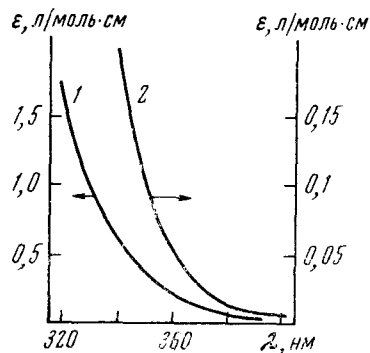


Рис. 5. Спектры поглощения ди-трет.-бутилперекиси (1) и гидроперекиси трет.-бутила (2)

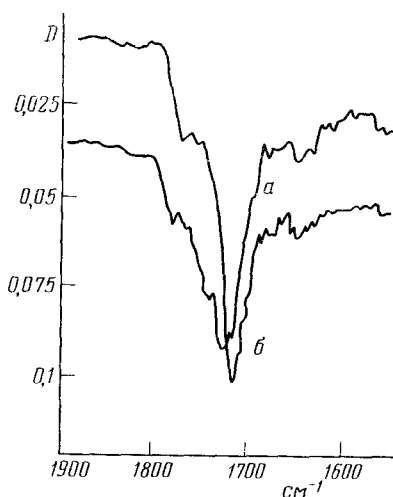


Рис. 6

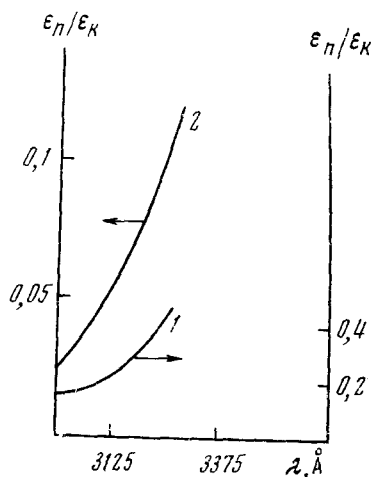


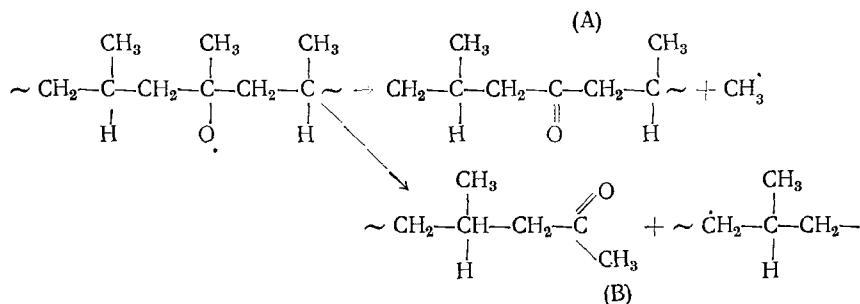
Рис. 7

Рис. 6. Спектры поглощения в ИК-области окисленных пленок из ГПП: а — окисление в расплаве при 225° на воздухе, толщина 37 мк, б — фотоокисление ($\lambda=370$ нм) 200 час., толщина 40 мк

Рис. 7. Зависимость отношения молярных коэффициентов поглощения перекисей и 2,6-диметил-4-гектанона от длины волны света: 1 — ди-трет.-бутилперекись, 2 — гидроперекись трет.-бутила

что при облучении ГППП светом с длиной волны 365 нм на каждую распавшуюся молекулу гидроперекиси образуется одна молекула воды.

Радикал RO может отрывать атом водорода от полимера с образованием спирта, а также подвергаться распаду по реакциям:



На основании анализа продуктов фотолиза ГППП делается вывод о том, что кетоны (A) и (B) получаются примерно с одинаковым выходом. В растворе при распаде низкомолекулярных гидроперекисей преимущественно образовывался бы кетон (B) ^{63, 64}. Это, по-видимому, связано с уменьшением подвижности высокомолекулярного скелета молекулы, что приводит к снижению квантового выхода разрывов основной цепи.

Определение количества образовавшегося спирта проводилось по измерению поглощения в области 3400 см⁻¹ (связанный водородной связью гидроксил) до и после обработки пленки SO₂ для удаления гидроперекисей ⁶⁵. Поскольку концентрация гидроперекиси значительно превышает концентрацию спирта, ошибка в определении последнего была довольно

велика. Однако данные работы²⁸ говорят о его присутствии в продуктах фотолиза

Данные о количественном выходе воды при фотолизе ГППП и потере в весе образца при распаде 1 моля перекиси (22 г/моль) указывают на то, что при фотолизе каждой гидроперекисной группы образуется один ОН-радикал и что индуцированного ее распада нет. На это же указывает низкий выход спирта.

Однако при низкой температуре фотолиз этой гидроперекиси сопровождается образованием перекисного радикала RO_2^{\cdot} ⁶⁶, который в отсутствие кислорода может образовываться только при индуцированном распаде перекиси. Правда, в работе⁶⁶ подробно не сказано об удалении кислорода, растворенного в пленке полимера. Возможно, радикал RO_2^{\cdot} образуется при взаимодействии радикала RO^{\cdot} или R^{\cdot} с кислородом. Таким образом, вопрос об индуцированном распаде ГППП остается открытым.

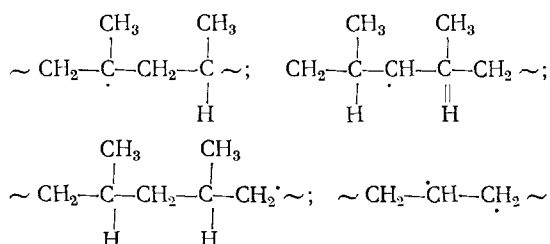
В работе²⁸ квантовый выход распада ГППП оказался равным $4,0 \pm \pm 0,5$, что авторы связывают с различием в молярных коэффициентах поглощения ГППП и трет-бутилгидроперекиси, спектр которой они использовали для определения количества поглощенного света.

При распаде ГППП под действием света с длиной волны 365 нм не наблюдается сенсibilизации распада присутствующими в полимере кетонами. Квантовый выход распада перекиси не меняется при изменении концентрации кетонов почти на порядок. Таким образом, фотолиз ГППП происходит с квантовым выходом распада, близким к 1, при этом образуются алкильные радикалы (полимерные или CH_3^{\cdot}), кетон и гидроксильный радикал. Последний с количественным выходом дает воду и алкильный радикал. Алкильные радикалы, по-видимому, рекомбинируют между собой, на что указывает малое изменение молекулярного веса полимера во время облучения.

В летучих продуктах фотолиза обнаружены в весьма малых количествах метан и этан, образующиеся в различных реакциях метильных радикалов.

5. Радикалообразование в полиолефинах

Вырожденное разветвление цепей фотоокисления происходит в тех реакциях гидроперекисей и кетонов, где из них образуются свободные радикалы. Образование свободных радикалов при фотолизе полиолефинов при низкой температуре можно наблюдать методом ЭПР. Однако в настоящее время нет достаточных данных для количественного сопоставления состава продуктов фотолиза окисленных полиолефинов и квантовых выходов радикалообразования в этих процессах. Большинство работ по исследованию количества и структуры образующихся радикалов выполнено на γ -облученных образцах⁶⁸⁻⁷⁰, действие УФ-облучения на полиолефины исследовано гораздо хуже⁷¹⁻⁷³. При облучении ПЭ УФ-светом (77°K, полный свет ртутной лампы) в вакууме наблюдается сигнал, представляющий собой смесь секстета (расщепление 21 э) и квинтета (расщепление 120 э). По аналогии с данными, полученными на γ -облученных образцах, секстет приписывается радикалу $CH_2-\dot{C}H-CH_2$, а квинтет — концевому радикалу $-CH_2-\dot{C}H_2$. Последний наблюдается лишь при облучении ПЭ УФ-светом, в частности это может быть радикал, образующийся при фотолизе карбонильных соединений. При облучении УФ-светом ПП наблюдается сигнал, представляющий собой два, налагаемые друг на друга квартета с расщеплением 23 э^{24, 67, 71, 73, 74}. Один из них, более узкий, относят к метильному радикалу CH_3^{\cdot} , а второй, более широкий и диффузный — к смеси радикалов



Доля каждого из радикалов так же, как и в случае γ -облученного полимера, не установлена. При нагревании облученного полимера до 178° К в течение 10 мин. остается примерно 40% исходной концентрации радикалов, а при нагревании до комнатной температуры все радикалы исчезают⁷¹. При повторном облучении образца светом с длиной волны менее 270 нм широкий сигнал полимерных радикалов частично переходит в более узкий сигнал метильного радикала²⁴.

При облучении в вакууме частично окисленного ПП^{24, 67, 75} наблюдается сложный асимметричный сигнал, в котором преобладает синглетная линия кислородсодержащего радикала (по мнению авторов, $\text{RO}\cdot$). Наряду с ним в системе образуются и алкильные радикалы. Доля каждого из этих радикалов и квантовые выходы их образования определены не были.

К сожалению, во всех цитированных выше работах не изучали природу поглощающих центров в полиолефинах и их роль в процессе накопления радикалов в полимере. Правда, в работе⁷⁵ накопление радикалов в окисленном ПП связывали с фотолизом гидроперекисей, но роль кетогрупп, неизбежно присутствующих в полимере, количественно не учитывали.

По мнению авторов работ^{3, 24}, поглощающими центрами в полиолефинах, ответственными за радикалообразование, являются примеси ароматических углеводородов — нафталина, антрацена, фенантрена и др., известных как фотосенсибилизаторы старения полимеров⁴. По их данным, спектр ЭПР, полученный при облучении УФ-светом ПП с добавками фенантрена, полностью совпал со спектром ЭПР облученного промышленного ПП²⁴.

Различия в спектрах ЭПР окисленного ПП и ПП, содержащего фотосенсибилизирующие примеси, по-видимому, связаны с различием в активности получающихся при низкотемпературном облучении (77° К) первичных возбужденных молекул или радикалов. При более высокой температуре, как показывает состав продуктов фотолиза окисленного ПП, в нем образуются также метильные и алкильные радикалы²⁸.

При фотосенсибилизированной деструкции ПП начальная скорость радикалообразования пропорциональна квадрату интенсивности света^{3, 24}, что объясняется переходом примеси в фотохимически активное состояние в двухквантовом процессе, протекающем через триплетное состояние.

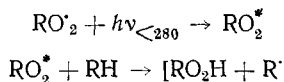
Сенсибилизированное ароматическими соединениями образование радикалов в полиолефинах, по-видимому, можно рассматривать как результат переноса энергии возбуждения с высших триплетных уровней сенсибилизатора на матрицу или как результат двухквантовой деструкции сенсибилизатора с последующей реакцией продуктов с полимером^{76, 77}.

Естественно, что подобные двухквантовые процессы играют существенную роль при низкой температуре и высокой интенсивности света. Экстраполяцию этих данных к естественным условиям надо производить с большой осторожностью.

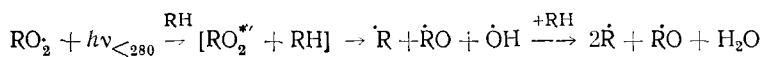
Образующиеся в полиолефинах свободные радикалы под действием света могут испытать различные взаимные превращения. Так, алкильные полимерные радикалы под действием света ксеноновой или ртутной ламп могут переходить в аллильные. Механизм этого процесса пока не установлен. Известно лишь, что эта реакция обратима, обратная реакция исследована довольно подробно⁷⁸⁻⁷⁹.

Фотолиз полимерных алкильных радикалов светом с $\lambda < 270$ нм при низкой температуре приводит к образованию метильных радикалов^{24, 89}.

Фотолиз перекисных полимерных радикалов светом с $\lambda > 280$ нм при низкой температуре приводит к образованию возбужденного перекисного радикала, который отрывает атом водорода от полимера и дает гидроперекись и алкильный радикал по реакции⁸⁹:



Под действием коротковолнового света ($\lambda < 280$ нм), по-видимому, образуется перекисный радикал в другом, возбужденном состоянии $\text{RO}_2^{*'}$, либо эксиплекс, распадающийся на радикалы



т. е. в этом случае фотолиз перекисного радикала приводит к разветвлению цепи окисления.

При температуре, близкой к комнатной, в облученных светом полиолефинах ни при каких условиях не наблюдаются значительные концентрации свободных радикалов, т. е. время жизни радикалов в этих условиях мало. Все реакции фотопревращения радикалов являются вторичными фотохимическими процессами, поэтому их роль может быть заметной лишь при большом времени жизни радикала. Следовательно, роль этих процессов в фотоокислении полиолефинов незначительна.

Таким образом, можно считать установленным факт образования свободных радикалов на стадиях инициирования и вырожденного разветвления цепей фотоокисления полиолефинов. Строго количественных исследований, позволяющих определить природу радикалов, квантовые выходы радикалообразования, учесть роль двухквантовых процессов и фотолиза образующихся полимерных радикалов, в настоящее время неизвестно. Однако ясны основные черты реакций, протекающих на стадии вырожденного разветвления цепи фотоокисления полиолефинов.

Гидроперекиси имеют спектр поглощения, приведенный на рис. 5, и распадаются с квантовым выходом, близким к единице.

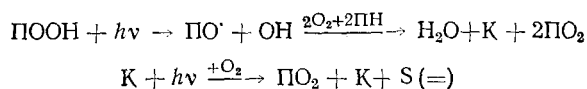
Существование индуцированного распада гидроперекисей точно не установлено.

Концевые и срединные алифатические кетоны имеют примерно одинаковые спектры поглощения (рис. 3) и накапливаются при окислении примерно в одинаковых концентрациях. Средний квантовый выход их фотораспада близок к 0,1. На каждую распавшуюся молекулу кетона образуется в среднем один алкильный радикал и одна молекула другого кетона и происходит один разрыв цепи в полимерной молекуле.

В избытке кислорода все алкильные радикалы превращаются в перекисные, из каждого алкокси-радикала помимо перекисного радикала

образуется одна молекула кетона, а из гидроксильного радикала — молекула воды.

В результате стадия вырожденного разветвления цепи при фотоокислении выглядит, по-видимому, следующим образом:



где ПООН — гидроперекись полимера; ПО и ПО₂ — алкокси- и перокси-радикалы полимера; К — кетон; S(=) — соединения, содержащие двойную связь.

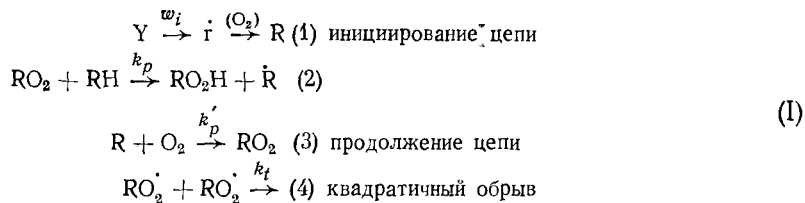
IV. ПРОДОЛЖЕНИЕ И ОБРЫВ ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Стадии продолжения и обрыва цепей при фотоокислении полиолефинов, по-видимому, не отличаются от аналогичных реакций в термическом окислении и происходят без участия света.

В настоящее время в литературе рассмотрены обе эти стадии при термоокислении полиолефинов⁹⁰⁻⁹²; аналогичные исследования фотоокисления нам неизвестны.

Стадии продолжения и обрыва цепей окисления порознь удобнее всего изучать в ходе иницированного окисления.

Кинетическая схема этого процесса в избытке кислорода представляет собой совокупность реакций:



где Y — инициатор, распадающийся на радикалы со скоростью w_i , k_p и k_t — константы скорости продолжения и обрыва цепи.

Скорость окисления w определяется скоростью реакции продолжения цепи. Поэтому скорость накопления гидроперекисей в реакции (2) и поглощения кислорода в реакции (3) характеризует величину w :

$$w = \frac{d(\text{ROOH})}{dt} = \frac{d(\text{O}_2)}{dt} - nw_i = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \sqrt{w_i} (\text{RH})$$

где nw_i — член, учитывающий поглощение кислорода в акте иницирования и выделение его при обрыве цепи.

Однако в случае полиолефинов чисто иницированное окисление осуществить затруднительно из-за сложности введения в них инициаторов, способных распадаться на свободные радикалы при достаточно низкой температуре, когда основные разветвляющие агенты — гидроперекиси — не распадаются. Известны две работы, в которых таким образом исследовано окисление атактического ПП и сополимера этилен — пропилен (инициатор — перекись бензола) в температурном интервале 85—

ТАБЛИЦА 7

Константы скоростей продолжения и обрыва цепи окисления ПП

| T, °C | k_p , л/моль сек по ⁹² | k_t , л/моль сек · 10 ⁻⁶ по ⁹² | $k_p/\sqrt{k_t}$ л/моль сек ^{1/2} · 10 ³ | | | |
|---------------|--|---|--|------------------|--------------------|--------------------|
| | | | по ⁹² | по ⁹⁰ | по ⁹³ * | по ⁹⁴ * |
| 110 | 1,9 | 6,2 | 0,76 | — | — | — |
| 120 | 3,3 | 9,0 | 1,1 | 0,56 | 5,6 | 0,22 ** |
| 130 | 4,2 | 9,0 | 1,4 | 0,86 | — | — |
| 140 | 4,6 | 6,6 | 1,8 | 1,4 | — | — |
| Ea, ккал/моль | | | 9 | 12,8 | 17 | 21,3 |

* Значения $k_p/\sqrt{k_t}$ получены при инициированном окислении полимеров.

** ПЭ низкого давления.

110°⁹³ и ПЭ низкого давления (инициатор — дикумилперекись) при температурах 110—130°⁹⁴. Найденные значения параметров $k_p/\sqrt{k_t}$ приведены в табл. 7.

Данные о значениях констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепей в полиолефинах были получены в основном при изучении вырожденно-разветвленного термического окисления.

Вырожденно-разветвленное окисление при мономолекулярных реакциях разветвления цепи и квадратичном обрыве рассмотрены в⁹⁵. Накопление перекиси и поглощение кислорода в такой системе на начальных участках описываются параболой, согласно уравнениям (5) и (6).

$$\text{ROOH} = \text{ROOH}_\infty (1 - e^{-\frac{k_0}{2}t})^2 \approx \text{ROOH}_\infty \left(\frac{k_0}{2}t\right)^2 \quad (5)$$

$$\Delta\text{O}_2 = \text{ROOH}_\infty (2k_0t - (5 - e^{-\frac{k_0}{2}t})(1 - e^{-\frac{k_0}{2}t})) \approx \text{ROOH}_\infty \left(\frac{k_0}{2}t\right)^2 \quad (6)$$

где ROOH_∞ — предельная концентрация перекиси, k_0 — константа распада гидроперекиси.

В работах^{90, 91} показано, что термическое окисление ПП на начальной стадии действительно подчиняется уравнениям (5) и (6), а при большой глубине превращения, когда нельзя учитывать расход окисляемого полимера, скорость окисления уменьшается по закону:

$$\frac{1}{\text{RH}_0 - \Delta\text{O}_2} = 2 \frac{k_p^2}{k_t} t + \text{const.} \quad (7)$$

Уравнения (1)—(3) позволяют определить один и тот же параметр $k_p/\sqrt{k_t}$ из начального участка кинетической кривой и из участка, когда концентрация перекиси достигает предельного уровня. Найденные этими двумя способами значения параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ совпадают, что доказывает правильность используемой схемы.

Абсолютные значения констант k_p и k_t были определены в работе⁸⁴. В этой работе изучали скорость стационарного автоокисления ПП после окончания периода индукции. В этих стационарных условиях измеряли скорость поглощения кислорода $(d\text{O}_2/dt)_s$ и концентрацию гидроперекиси $(\text{ROOH})_s$, и было найдено, что при распаде перекиси образуются

два радикала:

$$k_p = (-dO_2/dt)_s / (RO_2)(RH)$$

$$k_t = (-dO_2/dt)_s / 2 (RO_2)^2$$

В табл. 7 приведены полученные значения k_p , k_t и параметра $k_p/\sqrt{k_t}$. Для сравнения здесь же приведены значения этого параметра для ПЭ.

Это значение хорошо согласуется со значением соответствующего параметра для 1,3,5-триметилпентана⁹⁶.

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль сек}^{1/2} (130^\circ).$$

Энергия активации параметра $k_p/\sqrt{k_t}$, определенная в температурном интервале 110—140°, равна примерно 10 ккал/моль, что также близко к соответствующей величине для низкомолекулярных соединений.

Таким образом, стадии продолжения и обрыва цепей окисления полиолефинов при температуре выше 100° протекают так же, как у низкомолекулярных соединений в жидкой фазе.

При температуре 200—250° К кинетика гибели радикалов должна определяться не их химической активностью, а их подвижностью в полимерной матрице^{88, 89}. Поэтому можно полагать, что при несколько более высокой температуре, близкой к комнатной, специфика твердой фазы также может существенно повлиять на механизм реакций продолжения и обрыва цепей. Однако нам неизвестны работы, в которых подробно изучалось бы влияние специфики твердой фазы на механизм реакции окисления полиолефинов. Можно указать лишь работу, где обнаружена зависимость кинетики термического окисления ПП от надмолекулярной структуры образца⁹⁷.

V. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Из проведенного рассмотрения основных стадий процесса окисления полимеров видно, что как и при окислении низкомолекулярных соединений, основными продуктами окисления полиолефинов являются перекиси, кетоны, спирты и эфиры.

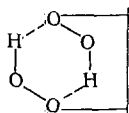
Однако большая длина цепи полимерных молекул обуславливает некоторую специфичность строения этих соединений.

Так, например, окисленный в растворе с инициатором ПП состоит из «блоков», в которые входят от двух до восьми гидроперекисных групп⁹⁸. Данные по распределению гидроперекисных групп в блоках получены при анализе УФ-спектров полиенов, получающихся из гидроперекиси по схеме:



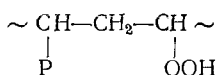
На рис. 8 приведены данные по распределению «соседних» (находящихся у соседних атомов углерода) гидроперекисных групп в гидроперекиси ПП. Из рис. 8 видно, что больше всего блоков содержат две гидроперекисные группы. Изолированных гидроперекисных групп в ГППП вообще нет⁹⁸.

Анализ ИК-спектров поглощения ГППП показал, кроме того, что более 90% гидроперекисных групп связаны между собой водородными связями. Строение ГППП можно изобразить структурой:



В этой структуре отражено, что в каждом блоке, имеющем нечетное число групп, по одной гидроперекисной группе связано водородными связями.

По аналогии с этими данными считают⁹⁹, что в гидроперекиси ПЭ гидроперекисные группы также не встречаются в изолированном виде. Строение ГППЭ можно представить структурой:



где R — гидроксильная или карбонильная группа.

Такому строению гидроперекисей полиолефинов не противоречат данные, полученные методом ЭПР.

В работе¹⁰⁰ отмечено, что форма линии ЭПР перекисных радикалов в ПП и ПЭ почти не меняется с температурой в интервале температуры — 200÷100°. В случае же тефлона, к примеру, форма линии существенно зависит от температуры¹⁰¹. Этот результат означает, что группа O—O в полиолефинах в исследуемом интервале температуры остается неподвижной. Авторы связывают это с тем, что в ПП и ПЭ образуются достаточно прочные водородные связи, способные закреплять группы O—O в определенном положении.

Такое строение продуктов окисления полимера связано с тем, что окисление протекает в значительной степени внутримолекулярно при большой локальной концентрации продуктов окисления. Наличие нескольких функциональных групп в непосредственной близости друг от друга внутри одной макромолекулы изменяет их свойства и реакционную способность. Так, например, термический распад гидроперекисей ПП и ПЭ в вакууме происходит по сложному закону, и его можно представить себе в виде двух последовательных мономолекулярных реакций с константами скорости, различающимися более, чем на порядок^{90, 99, 102, 103}. В табл. 8 приведены константы скорости медленной и быстрой стадий распада ГППП и ГППЭ.

Более быстрая стадия распада гидроперекиси приписывается распаду гидроперекисных групп, связанных водородными связями с такими же OON-группами^{99, 102}. Медленная стадия распада гидроперекисей приписывается распаду β-оксигидроперекиси. В пользу такой интерпретации говорит факт увеличения доли гидроперекисных групп, медленнее распадающихся на более глубоких стадиях распада гидроперекиси, а также в

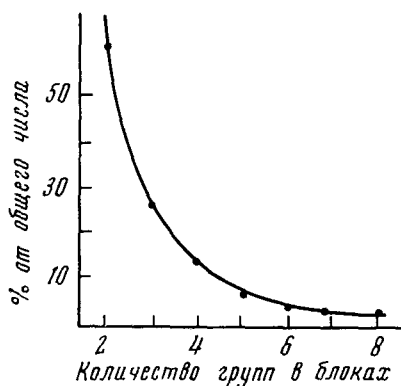


Рис. 8. Распределение гидроперекисных групп в блоках окисленного ПП

ТАБЛИЦА 8

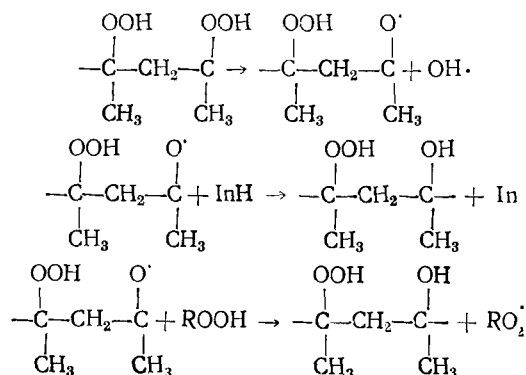
Константы скоростей реакций, определяющих кинетику распада гидроперекисей полиолефинов

| T, °C | $\kappa_{\text{быстр.}}, \text{сек.}^{-1}$ | | $\kappa_{\text{медл.}}, \text{сек.}^{-1}$ | $E_{\text{акт.}}$ | Быстрой реакции $\kappa_{\text{кад/моль}}$ |
|-----------------------------|--|---------------------|---|-------------------|---|
| | по 99 | по 103 | по 99 | по 99 | по 103 |
| Гидроперекись полиэтилена | | | | | |
| 110 | $3,2 \cdot 10^{-5}$ | $4,4 \cdot 10^{-4}$ | — | — | — |
| 110 | — | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | — | 20 | 25 |
| 120 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | $9,1 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | — | — |
| | по 102 | | по 102 | по 102 | |
| Гидроперекись полипропилена | | | | | |
| 85 | 0,33 | — | — | — | — |
| 100 | 0,87 | — | — | — | — |
| 120 | 5,01 | — | 4,32 | — | 25 |
| 135 | 19,8 | — | — | — | — |

присутствии ингибиторов окисления, например, 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-крезола¹⁰² *.

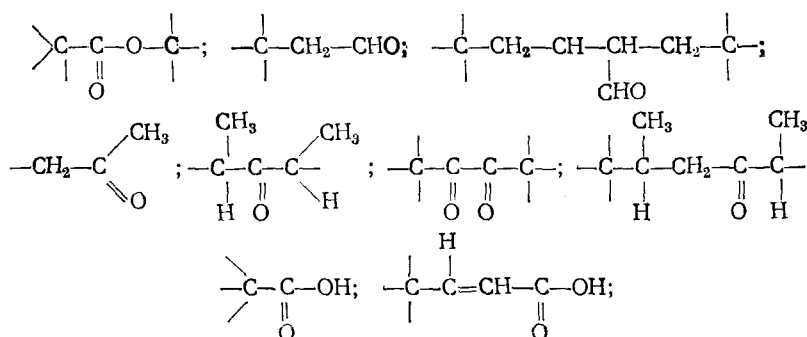
Константы скоростей обеих стадий распада гидроперекиси полиолефинов в растворе и в кристаллических и аморфных полимерах близки по величине. Это подтверждает, что распад гидроперекиси идет внутримолекулярно. Большая часть продуктов окисления полимеров получается в результате дальнейшего превращения гидроперекисей, причем строение этих продуктов обуславливается особенностями строения гидроперекисей. Так, например, ИК-спектры окисленного ПП имеют широкую полосу в области поглощения карбонильной группы (1720 см⁻¹), которая, как бы-

* В обоих этих случаях β-оксигидроперекись накапливается в сравнительно большой концентрации в результате реакций:



ло уже сказано, является результатом наложения полос поглощения нескольких кетонов (рис. 6).

Авторы работы²⁸ в результате обработки полученных ими спектров на ЭВМ установили, что в ПП при 220° на воздухе образуется, по крайней мере, 9 кетонов:



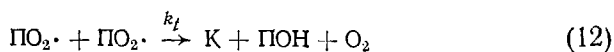
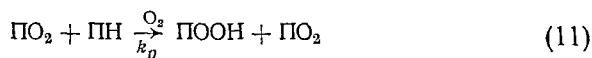
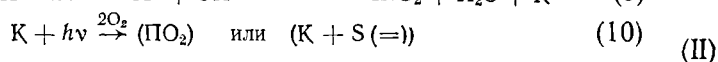
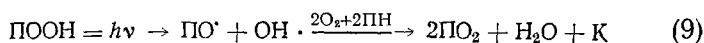
По-видимому, этот результат не вполне однозначен, так как в работе¹⁰⁴ получен аналогичный спектр, интерпретируемый как результат наложения полос поглощения кетонов, альдегидов, кислот, эфиров и γ -лактонов.

По-видимому, в настоящее время трудно точно говорить о составе продуктов окисления полиолефинов. Можно, вероятно, точно утверждать, что среди них имеются два кетона, соответствующих положению C=O -группы на конце и в середине цепи и имеющих максимумы поглощения соответственно при 1718 и 1726 см^{-1} .

Даже качественно состав продуктов, накапливающихся в полимере, зависит от условий его окисления. Так, например, в условиях промышленной переработки олефинов (температура $\sim 200^\circ$) гидроперекиси полиолефинов практически нацело разлагаются, и из всей гаммы продуктов окисления получаются в основном полимерные кетоны. При более низкой температуре в полимерах накапливаются значительные количества перекисей^{62, 90, 92}. Однако практически невозможно, как было уже сказано, получить путем окисления чистую полимерную перекись. Наряду с ней всегда будут присутствовать продукты ее распада — кетоны⁶².

VI. КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Из приведенного выше рассмотрения отдельных стадий процесса фотоокисления полиолефинов следует, что кинетическая схема II этого процесса должна выглядеть следующим образом:



где S_1 — сенсibilизирующая примесь в полимере ПН.

Таким образом, процесс фотоокисления практически не поглощающих свет полимеров отличается от термического несколько более сложной природой актов вырожденного разветвления и обрыва цепи. Кинетика этого процесса может быть описана следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(\text{ПООН})}{dt} = -\frac{\alpha I_0 (\text{ПООН})}{2} + \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \text{ПН} \sqrt{(\alpha \text{ПООН} + \alpha_1 \text{К} + \alpha_0 \text{S}) I_0} \quad (13)$$

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = (\alpha \text{ПООН} + \alpha_0 \text{S} + \alpha_1 \text{К}) \frac{I_0}{2} + \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \text{ПН} \sqrt{(\alpha \text{ПООН} + \alpha_1 \text{К} + \alpha_0 \text{S}) I_0} \quad (14)$$

$$\frac{d\text{К}}{dt} = \alpha I_0 \text{ПООН} \quad (15)$$

где коэффициенты α_0 , α , α_1 представляют собой произведение молярного коэффициента поглощения и квантового выхода образования свободных радикалов при фотолизе примеси, перекиси и кетона соответственно.

Система уравнений (13)–(15) становится идентичной уравнениям (5), (6), описывающим термическое окисление полиолефинов, при условии $\alpha_1 = 0$. Особенно простой вид решение приобретает при условии $\alpha_0 = 0$, в этом случае при отсутствии фотолиза примесей математическое описание процесса становится аналогичным описанию процесса термоокислительной деструкции, приведенному в работе⁹⁰.

$$\begin{aligned} \frac{\text{ПООН}}{\text{ПООН}_\infty} &= \left(1 - e^{-\frac{\alpha I_0}{4} t}\right)^2 \\ \frac{\text{К}}{\text{ПООН}_\infty} &= \alpha I_0 t - 2 \left(3 - e^{-\frac{\alpha I_0}{4} t}\right) \left(1 - e^{-\frac{\alpha I_0}{4} t}\right) \\ \frac{\Delta \text{O}_2}{\text{ПООН}_\infty} &= \alpha I_0 t - \left(5 - e^{-\frac{\alpha I_0}{4} t}\right) \left(1 - e^{-\frac{\alpha I_0}{4} t}\right) \\ \text{ПООН}_\infty &= \frac{4k_p^2 \text{ПН}^2}{\alpha k_t I_0} \end{aligned} \quad (16)$$

— предельная концентрация перекиси, которая может накопиться в системе.

Из этих уравнений видно, что концентрация реагентов вначале нарастает автокаталитически по параболе:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \text{O}_2}{\text{ПООН}_\infty} &\approx \frac{\text{ПООН}}{\text{ПООН}_\infty} \approx \left(\frac{\alpha I_0}{4} t\right)^2 \\ \frac{\text{К}}{\text{ПООН}_\infty} &\approx \frac{2}{3} \left(\frac{\alpha I_0}{4} t\right)^3 \end{aligned} \quad (16')$$

Через время порядка $0,2/\alpha I_0$ накапливается существенная концентрация перекиси, затем через время $t = \frac{4 \ln 2}{\alpha I_0}$ скорость накопления гидроперекиси достигает $\frac{\alpha I_0}{8} (\text{ПООН})_\infty$ своего максимального значения и через время порядка $10/\alpha I_0$ ее концентрация становится стационарной.

Стационарная концентрация перекиси обратно пропорциональна интенсивности света, однако она достигается тем раньше, чем выше интенсивность света. Это иллюстрируется данными рис. 9, на котором представлены кинетические кривые накопления перекиси, рассчитанные по уравнению (16), при интенсивностях света, различающихся в 100 раз.

Кинетические кривые накопления перекисей, карбонильных групп и поглощения кислорода в ходе фотоокисления приведены на рис. 10. В на-

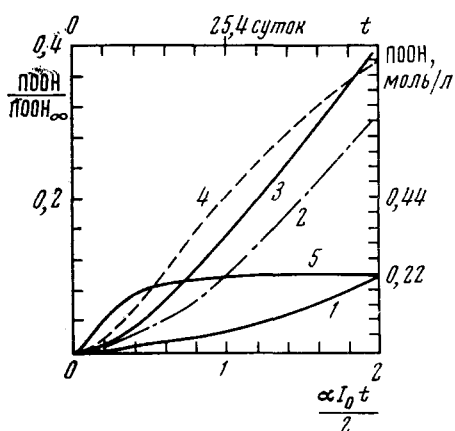


Рис. 9

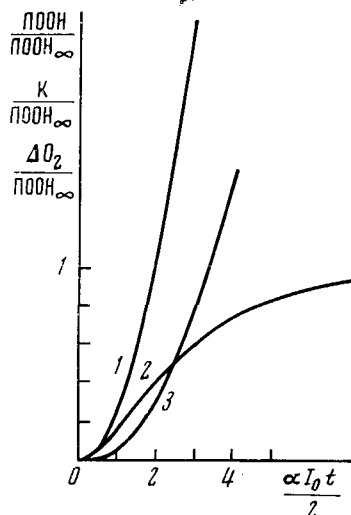


Рис. 10

Рис. 9. Расчетные кинетические кривые накопления перекисей при разных интенсивностях падающего света: 1— $0,1 I_0$; 2— $0,5 I_0$; 3— I_0 ; 4— $2 I_0$; 5— $10 I_0$. $POOH_\infty$ соответствует кривой 3. Правая и верхняя шкалы соответствуют значению $I_0 = 10^{16}$ кв/сек·см² (монохроматический свет линии 365 нм лампы ПРК-7 в 6 см, от центра)

Коэффициент поглощения перекиси при $\lambda = 365$ нм— $0,012$ л/моль·см.

Рис. 10. Расчетные кинетические кривые поглощения кислорода (1), накопления перекисей (2) и карбонильных групп (3) при фотоокислении

чале процесса весь поглощенный кислород идет на образование перекиси, на этом участке кинетические кривые (1, 2) совпадают. На более глубоких стадиях окисления кинетическая кривая поглощения кислорода остается параболой, а накопление перекисей замедляется, так как становится существенным ее распад. Примерно к этому же времени накапливаются относительно большие концентрации кетонов.

Кинетическая кривая накопления кетонов на начальных участках близка к кулической параболе. После того, как концентрация перекиси выходит на стационарный уровень, скорости поглощения кислорода и накопления карбонильных соединений становятся стационарными и равными между собой.

Приведенные на рис. 9 и 10 кинетические кривые рассчитаны при условии, что в полимере отсутствуют примеси, и в первый момент времени полимер не поглощает света. Таким образом, можно рассчитать кинетическую кривую фотоокисления «идеально» очищенных полиолефинов, то есть, если можно так выразиться, кривую наиболее медленного фотоокисления полиолефинов.

Мы попытались провести такой расчет для реальной системы. На рис. 9 приведены кинетическая кривая накопления перекисей в хорошо

очищенном изотактическом ПП (кривая 3, верхняя и правая шкалы) при облучении ею линией 365 нм лампы ПРК-7 на расстоянии нескольких см от центра. Параметр $k_p/\sqrt{k_t}$ рассчитывали путем экстраполяции данных работы⁹² к низкой температуре. Из рис. 9 видно, что в таких условиях существенные концентрации перекиси в очищенном ПП могут быть накоплены за время порядка месяца.

Условия $\alpha_1=0$ и $\alpha_0=0$ выполняются при облучении полиолефинов длинноволновым светом, по спектральному составу близким к солнечному [кетоны этот свет не поглощают (см. рис. 3), а примеси, как было показано выше, могут оказывать существенное влияние только на начальное инициирование].

Если сенсibilизирующая примесь не расходуется в ходе процесса, то на начальной стадии ее влияние характеризует параметр:

$$\varphi = \frac{\sqrt{\alpha_0 I_0 k_t}}{k_p \text{ ПН}}$$

Начальная стадия накопления перекиси в этом случае описывается уравнением:

$$\frac{\text{ПООН}}{\text{ПООН}_\infty} = \varphi \alpha I_0 t + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{4} + \varphi \right) (\alpha I_0 t)^2$$

На рис. 11 приведены строгие решения системы уравнений (13) —

$$(15) \text{ при разных значениях параметра: } \varphi = \frac{\sqrt{\alpha_0 I_0 k_t s}}{k_p \text{ ПН}}$$

Очевидно, что величина φ , характеризующая роль посторонних примесей, оказывает наибольшее влияние на начальных стадиях процесса, а при $\varphi \ll \frac{\alpha I_0 t}{16}$ его можно пренебречь.

О величине φ трудно что-либо сказать из-за многообразия примесей в полиолефинах, однако, как было сказано выше, заметное автоускорение процесса фотоокисления говорит о том, что ее значение невелико и уменьшается во времени в связи с расходом примеси.

Поглощение света кетонами начинает быть заметным на глубоких стадиях фотоокисления, а им можно пренебречь при:

$$I_0 \alpha t \ll \frac{(3 \div 4) \alpha}{\alpha_1}$$

Величина α_1/α , по-видимому, близка к 1, так как коэффициент поглощения света кетонами в длинноволновой области спектра примерно на порядок выше, чем у перекисей, а квантовый выход их распада на радикалы в 10—20 раз ниже (данные^{28, 62} и рис. 3 и 5). Таким образом, кривые накопления перекисей на участках до точки перегиба в хорошо очищенном полимере должны описываться уравнением (7).

К сожалению, работ, в которых проводится кинетический анализ процесса фотоокисления полиолефинов, найти не удалось. Некоторые авторы наблюдали накопление карбонильных групп в процессе фотоокисления и характеризовали его экспоненциальной зависимостью¹² или кривой с периодом индукции^{13, 14}. Во всех случаях обработка приведенных в статьях данных позволяет их удовлетворительно описывать

квадратичной и кубической параболой в рамках приведенной выше схемы II (стр. 415), что соответствует уравнениям (4)–(6). На рис. 12 приведены экспериментальные кинетические кривые накопления карбонильных соединений при фотоокислении атактического ПП¹³. Там же приведены те же кривые, рассчитанные по уравнениям (13)–(15).

Для количественного описания кинетики фотоокисления полиолефинов с помощью уравнений (13)–(15) необходимо знать спектральный состав и абсолютную интенсивность применявшихся источников света

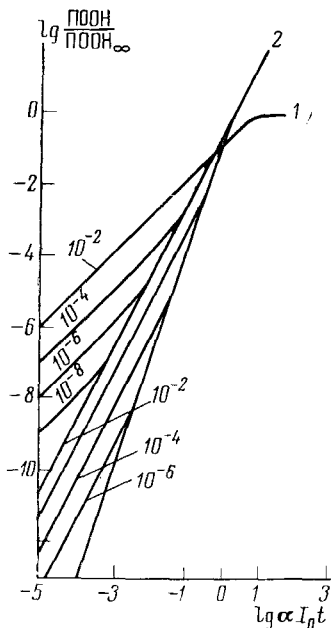


Рис. 11

Рис. 11. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления перекисей (1) и кетонов (2) в ходе фотоокисления при разных значениях ϕ .

Рис. 12. Кинетические кривые накопления карбонильных соединений при фотоокислении атактического ПП¹³: 1–3 — по данным работы¹³, 1'–3' — расчетные (1 — без фильтра, 2, 3 — с разными светофильтрами)

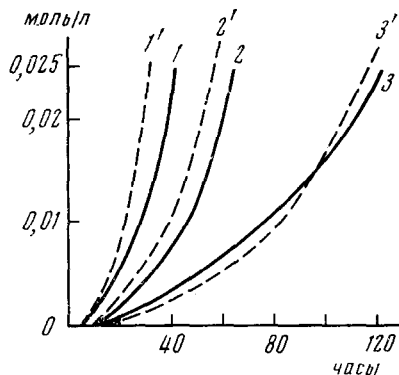


Рис. 12

и величину параметра $k_p/\sqrt{k_t}$. В этом случае можно количественно рассчитать кинетические кривые накопления перекисей и карбонильных соединений, поглощения кислорода. Однако сопоставление такого расчета с экспериментальными данными вызывает определенные трудности. Это связано с тем, что параметр $k_p/\sqrt{k_t}$ при комнатной температуре не измерен, и расчет его путем экстраполяции данных, полученных при высоких температурах, может привести к значительным ошибкам. С другой стороны, во многих работах отсутствуют необходимые данные об условиях проведения эксперимента. Тем не менее, мы попытались сопоставить кинетические кривые накопления карбонильных соединений при окислении ПП, взятые из работы¹², с расчетными, параметр $k_p/\sqrt{k_t}$ получен экстраполяцией данных работы⁹² к температуре 30° ($k_p/\sqrt{k_t} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ л/моль.сек), вероятность поглощения кванта света молекулой перекиси ($\int \epsilon I d\lambda$ ¹⁰⁵) рассчитана, исходя из приведенных в¹³ спектров поглощения применявшихся светофильтров, спектра испускания источника света и спектра поглощения перекиси (рис. 5).

Если параметр $k_p/\sqrt{k_t}$ рассчитывать по данным работ^{90, 91}, то накопление карбонильных соединений происходит медленнее, чем в эксперименте.

Таким образом, уравнения (13) — (15), по-видимому, правильно предсказывают масштаб явления. Однако для проверки строгого выполнения схемы (II) необходима постановка специальных исследований.

Из уравнений (13) — (15) следует, что период индукции, измеренный по поглощению кислорода τ_{O_2} , накоплению перекиси τ_{ROOH} или по накоплению кетонов τ_K качественно по разному зависят от интенсивности света и температуры.

В начале процесса период индукции накопления перекисей τ_{ROOH} обратно пропорционален корню квадратному из интенсивности света и имеет ту же энергию активации E_{ROOH} , что и параметр $k_p/\sqrt{k_t}$.

Период индукции накопления кетонов обратно пропорционален $I^{1/3}$ и имеет энергию активации $2/3 E_{ROOH}$. Действительно, в работе ¹⁴ показано, что энергия активации τ_{ROOH} составляет 7 ккал/моль, что близко к энергии активации параметра $k_p/\sqrt{k_t}$, измеренной в работе ⁹² (9 ккал/моль).

Если же чувствительность применяемых методов определения перекисей или кетонов сравнительно мала, то могут наблюдаться отклонения от этих зависимостей.

В работе ¹² показано, что период индукции накопления кетонов (τ_K) обратно пропорционален корню квадратному из интенсивности света. Небольшое различие может быть связано с тем, что значительное влияние на процесс оказывало вырожденное разветвление цепи за счет фотораспада кетонов в связи с тем, что облучение велось нефилтрованным светом ртутной лампы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Тр. IV полимерной школы по старению и стабилизации полимеров, Таллин, 1970.
2. Старение и стабилизация полимеров, «Наука», М., 1965.
3. А. П. Пивоваров, Кандид. диссерт. ФИХФ, 1969.
4. Handbuch der Physik, **52**, 13 (1959).
5. O. Chichetti, F. Grattani; JUPAC Internat. Conf. Preprints, **3**, P—63 (1971) Bratislava, June, 1971.
6. O. Chichetti, Adv. in Polymer. Sci., **7**, 70 (1970).
7. C. Kuyirai, B. Hashiya, K. Shibuya, K. Nishio, Chem. High Polymer, **25**, 193 (1968).
8. A. T. Belts, N. Uri, Chem. a. Ind., **1967**, 512.
9. Сб. Полипропилен, Л., «Химия», 1967.
10. L. Balaban, L. Preisler, Rev. Roum. Chim., **15**, 123 (1970).
11. N. Uri, Chem. Rev., **50**, 375 (1952).
12. L. Balaban, J. Mayer, K. Vesely, J. Polymer. Sci. C. No. 22, 1059 (1969).
13. J. Melchore, Ind. Eng. Chem., **1**, 232 (1962).
14. М. Б. Нейман, В. Я. Ефремов, Б. В. Розынов, Пласт. массы, **9**, 4 (1962).
15. G. H. Hartley, J. E. Guillet, Macromolecules, **1**, 165 (1968).
16. G. H. Hartley, J. E. Guillet, Там же, **1**, 413 (1968).
17. M. Heskins, J. E. Guillet, Там же, **3**, 224 (1970).
18. P. Y. Wagner, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1245 (1966).
19. N. C. Yang, D. H. Yang, Там же, **80**, 2913 (1958).
20. F. S. Wettack, W. A. Noyes, Там же, **90**, 3901 (1968).
21. N. C. Yang, S. P. Elliot, Там же, **90**, 4194 (1968).
22. N. C. Yang, E. D. Feit, Там же, **90**, 504 (1968).
23. T. Y. Dougherty, Там же, **87**, 4011 (1965).
24. Л. М. Байдер, Кандид. диссерт. МГУ, М., 1971.
25. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., **37**, 2429 (1962).
26. В. Г. Никольский, Д. Н. Сапожников, В. А. Точин, Высокомолекуляр. соед., **12**, 19 (1970).
27. G. E. Guillet, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **A233**, 153, (1955).
28. D. Y. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, **2**, 587 (1969).
29. Y. Takezaki, T. Miyazaki, N. Nakahara, J. Chem. Phys., **25**, 536 (1956).
30. M. Barak, D. W. G. Style, Nature, **135**, 307 (1935).
31. D. W. G. Style, J. C. Warad, Trans. Faraday Soc., **49**, 999 (1953).
32. G. R. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2541 (1962).
33. G. R. McMillan, Там же, **83**, 3018 (1961).

34. E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Там же, **72**, 337 (1950).
35. D. H. Volgman, W. M. Graven, Там же, **75**, 3111 (1953).
36. L. M. Doriman, L. W. Salsburg, Там же, **73**, 255 (1951).
37. G. R. McMillan, M. H. I. Wyner, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1227 (1958).
38. G. R. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 24422 (1960).
39. H. M. Frey, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 385.
40. H. B. Henbest, J. A. Reid, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 523.
41. Y. T. Martin, R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, **A220**, 322 (1953).
42. R. G. W. Norrish, M. H. Searby, Там же, **A237**, 464 (1956).
43. L. H. Piette, W. C. Landraf, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1107 (1960).
44. K. U. Ingold, J. R. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3400 (1964).
45. J. J. Zwolenik, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2464 (1967).
46. W. J. Maguire, R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1097 (1967).
47. C. Walling, A. Padwa; *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 15 (1963).
48. C. Walling, P. J. Wagner, Там же, **86**, 3368 (1964).
49. Y. R. Thomas, Там же, **86**, 4807 (1964).
50. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, А. Ф. Луковников, С. Т. Передерева, Ю. В. Гак, *ДАН*, **171**, 889 (1966).
51. С. С. Иванчев, В. В. Коноваленко, Ю. В. Гак, *ДАН*, **178**, 634 (1968).
52. А. В. Зубков, Кандид. диссерт. МФТИ, М., 1969.
53. J. C. Bewington, T. D. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1340 (1958).
54. C. Luner, M. Szwarc, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1978 (1955).
55. K. Ueberreiter, W. Bruns, *Makromol. Chem.*, **68**, 24 (1963).
56. C. Walling, M. J. Gibian, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3413 (1965).
57. И. Н. Васильев, В. А. Кронгауз, *Кинетика и катализ*, **4**, 204 (1963).
58. W. F. Smith, B. W. Rossiter, *Tetrahedron*, **25**, 2059 (1969).
59. W. F. Smith, B. W. Rossiter, Там же, **25**, 2071 (1969).
60. А. В. Корякин, В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, *ЖФХ*, **29**, 624 (1965).
61. R. Catein, J. A. den Hollander, D. Anthéunis, L. J. Oosterhoff, *Chem. Commun.*, **24**, 1687 (1970).
62. D. J. Carlson, D. M. Wiles, *Macromolecules*, **2**, 597 (1969).
63. J. D. Bacha, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **30**, 3272 (1965).
64. P. Wagner, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5179 (1965).
65. J. Mitchell, L. R. Perkins, *Appl. Polymer. Symp.*, **4**, 167 (1967).
66. Ю. А. Ершов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 2212.
67. Ю. А. Ершов, Ю. В. Гак, Там же, **1967**, 778.
68. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, *ДАН*, **122**, 1053 (1958).
69. S. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **35**, 254 (1962).
70. S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma; *J. Polymer Sci., A—2*, **8**, 1291 (1970).
71. B. Ranby, H. Yoshida, *J. Polymer. Sci., C*, No. 12, 263 (1966).
72. N. Browning, H. Ackerman, H. Patton, Там же, **A1**, 1433 (1966).
73. В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, *Химия высок. энерг.*, **1**, 352 (1967).
74. В. А. Закревский, Э. Н. Томашевский, *Физика твердого тела*, **10**, 1699 (1968).
75. Ю. А. Ершов, Ю. В. Гак, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 778.
76. А. В. Куценова, В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, *Высокомолек. соед.*, **B15**, 222 (1973).
77. И. Г. Батеха, Ю. Б. Шекк, С. А. Крысанов, М. В. Алфимов, *ДАН*, **197**, 614 (1971).
78. P. V. Auscough, C. Tomson, *Trans. Faraday Soc.*, **5B**, 1477 (1962).
79. T. Shida, W. H. Hammill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3689 (1966).
80. M. C. Sauer, J. Mani, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3856 (1968).
81. Н. М. Бажин, *Кинетика и катализ*, **8**, 532 (1967).
82. J. J. Comelford, E. D. Mann, *Spectrochim. acta*, **21**, 197 (1965).
83. E. A. Johnson, C. B. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3043 (1964).
84. S. S. Ohnishi, S. Sugimoto, J. Nitta, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2647 (1963).
85. H. Deffner, *Kolloid. Ztschr.*, **201**, 65 (1965).
86. H. C. Lonquet-Higgins, Y. A. Popple, *Proc. Phys. Soc.*, **A68**, 591 (1955).
87. D. Bodily, M. Dole, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1428 (1966).
88. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, *Высокомолек. соед.*, **12**, 1509 (1970).
89. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий. Там же, *кратк. сообщ.*, **12**, 88 (1970).
90. В. С. Пудов, Канд. диссерт. ИХФ, М., 1963.
91. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, *Нефтехимия*, **3**, 743 (1963).
92. Y. C. Chien, C. R. Ross; *J. Polymer. Sci., A—1*, **5**, 3091 (1967).

93. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Yui; J. Am. Chem. Soc., 86, 3925 (1964).
94. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Выход. мол. соедин., 11, 1812 (1969).
95. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. «Наука», М., 1967.
96. А. Л. Бучаченко, К. Л. Каганская, М. Б. Нейман, А. А. Петров, Кинетика и катализ, 2, 44 (1961).
97. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Т. В. Монахова, Выход. мол. соедин. А14, 1552 (1973).
98. J. C. W. Chien, H. Yabloner, J. Polymer. Sci., A — 1, 6, 393 (1968).
99. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, То же, А — 1, 6, 381 (1968).
100. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Выход. мол. соедин., 1, 1805 (1959).
101. Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, ЖФХ, 33, 16668 (1959).
102. J. C. W. Chien, H. Yabloner; J. Polymer. Sci., 6, 393 (1968).
103. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Выход. мол. соедин. Кратк. сообщ. 12, 866 (1970).
104. J. H. Adams, J. Polymer Sci., A — 1, 8, 1279 (1970).

Ин-т химической физики
АН СССР, Москва