

УДК 541.64 : 542.952

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Е. Т. Денисов

Проанализированы современные данные о кинетике окисления модельных углеводородов и карбоцепных полимеров в растворе и твердой фазе. Подчеркнута общность механизмов окисления в жидкой и твердой фазах. Подробно рассмотрены специфические особенности окисления полимеров в твердой фазе, обусловленные их высокой молекулярной массой, неоднородностью твердой фазы, влиянием молекулярной подвижности на кинетику радикальных реакций и характер перемещения свободной валентности в полимере.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1090
II. Окисление полимеров в растворе	1091
III. Реакционная способность полимеров и модельных углеводородов	1094
IV. Сходство механизмов окисления жидких углеводородов и твердых полимеров	1097
V. Элементарная радикальная реакция в полимерной матрице	1100
VI. Реакции зарождения и продолжения цепи	1102
VII. Эстафетный механизм перемещения свободной валентности в полимере	1106
VIII. Реакции алкильных макрорадикалов в окисляющихся полимерах	1110
IX. Образование и распад гидроперекисных групп	1112
X. Заключение	1116

I. ВВЕДЕНИЕ

В истории науки имеется немало примеров тому, как по мере развития теории и эксперимента исследователи переходят от изучения сравнительно простых систем ко все более сложным. Эту тенденцию можно проследить и на примере изучения кинетики цепных реакций окисления. Созданная Н. Н. Семеновым теория цепных разветвленных и вырожденно разветвленных реакций опиралась на исследования газофазного окисления простых молекул¹. Окисление углеводородов и альдегидов в газовой фазе занимало центральное место в кинетических исследованиях 30-х и 40-х годов². В 50-х годах фронт кинетических исследований перемещается в область реакций жидкофазного окисления углеводородов³, а затем и разнообразных органических соединений⁴. В последнее десятилетие как в нашей стране^{5, 6}, так и за рубежом⁷⁻⁹ заметно возрос интерес исследователей к механизму окисления полимеров.

Число публикаций, посвященных окислению и радикальным реакциям в полимерах, приближается к числу публикаций по жидкофазному окислению и намного превосходит число ежегодно публикуемых работ по окислению в газовой фазе. Среди причин такого смещения фронта исследований, видимо, можно назвать следующие.

Во-первых, теория окисления полимеров является научной основой стабилизации полимеров и прогнозирования долговечности полимерных материалов.

Во-вторых, окисление полимеров затрагивает сложную, интересную и в значительной степени не решенную пока научную проблему — проблему кинетики радикальных реакций в твердой фазе, смыкаясь в этой области с радиационной химией полимеров и твердофазной полимеризацией.

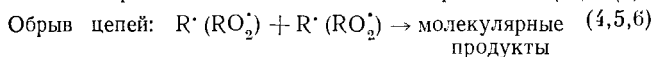
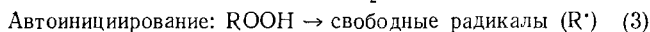
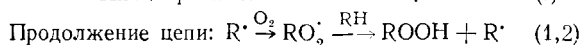
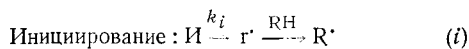
В-третьих, в последние годы в исследованиях по окислению полимеров все шире стали использоваться количественные кинетические методы, разработанные ранее при изучении жидкофазного окисления углеводородов. Полученные этими методами характеристики окисления полимеров позволяют в ряде случаев провести количественное сопоставление с жидкофазным окислением модельных углеводородов.

В-четвертых, большое значение имеют полученные в последнее время данные по окислению полимеров в растворе. Для измерения констант скорости радикальных реакций широкое распространение получил метод ЭПР^{10, 11}. С помощью этого метода была открыта полихроматическая кинетика радикальных реакций в твердой фазе¹¹ и зависимость скорости элементарного акта от жесткости полимерной матрицы¹².

Полученный за последние годы экспериментальный материал по окислению полимеров при его сопоставлении с данными по жидкофазному окислению модельных углеводородов позволяет ответить на вопрос, в чем окисление в твердой фазе сходно и чем отличается от жидкофазного окисления, и проанализировать возможные причины такого различия. Этим вопросам и посвящен настоящий обзор.

II. ОКИСЛЕНИЕ В РАСТВОРЕ

Цепное жидкофазное окисление углеводородов³ и других органических соединений⁴ включает следующие элементарные стадии:



При практически постоянной скорости иницирования, когда $k_4[\text{I}] \gg k_3[\text{ROOH}]$, и достаточно высокой концентрации растворенного кислорода (т. е. $k_4[\text{O}_2] \gg k_2[\text{RH}]$) скорость жидкофазного окисления описывается выражением, которое при длинных цепях приобретает вид:

$$W_{\text{O}_2} = a [\text{RH}] W_i^{1/2},$$

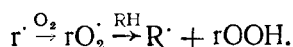
где W_i — скорость иницирования.

Первый порядок по RH вытекает из того, что продолжение цепи лимитирует реакция $\text{RO}_2^{\bullet} + \text{RH}$, порядок 0,5 по инициатору обусловлен бимолекулярным (квадратичным) обрывом цепей, а нулевой порядок по кислороду связан с преимущественным обрывом цепей по реакции (6) между двумя перекисными радикалами.

При невысокой концентрации RH цепи окисления короткие. Поэтому необходимо учитывать поглощение кислорода и в акте иницирования, вследствие чего скорость поглощения кислорода в стационарном режиме равна:

$$W_{\text{O}_2} = 1/2 W_i + a [\text{RH}] \cdot W_i^{1/2}, \quad a = k_2 \cdot k_6^{-1/2}.$$

Такое выражение справедливо для перекисных инициаторов, таких как перекиси кумила (ПК), *трет*-бутила (ПТБ) и бензоила (ПБ), при распаде которых образуются алкоксильные или ацилоксирадикалы, не реагирующие с кислородом, а атакующие углеводород. При использовании инициаторов, генерирующих алкильные радикалы, таких как динитрил азоизомасляной кислоты (АИБН), необходимо учитывать также реакцию радикала инициатора ($R\cdot$) с кислородом:



В этом случае

$$W_{O_2} = 3/2 W_i + a [RH] \cdot W_i^{1/2}$$

При достаточно длинных цепях $W_{O_2} \simeq [RH] \cdot W_i^{1/2}$, т. е. порядок реакции по углеводороду первый, а по инициатору 0,5, что согласуется с экспериментальными данными (см. табл. 1, кумол).

Для полимеров РН в растворе уравнение такого типа соблюдается в случае окисления полистирола в бензоле и хлорбензоле с АИБН¹³.

$$W_{O_2} = 2W_i + a [PH] \cdot W_i^{1/2}$$

$a = 3,6 \cdot 10^{-4}$ в бензоле и $5,0 \cdot 10^{-4}$ ($л/моль \cdot сек$)^{1/2} в хлорбензоле при 333 К (энергия активации $E = 74,2$ кДж/моль). Возможно, в окислении принимает участие растворитель. Этим, видимо, объясняется то, что перед W_i стоит коэффициент 2, а не 3/2, и коэффициент a имеет разные значения в бензоле и хлорбензоле.

Результаты изучения иницированного окисления полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС) представлены в табл. 1. Видно, что зависимость скорости окисления от концентрации инициатора и полимера отличается от зависимости для углеводорода (см. уравнения (I) и (II), данные для кумола в табл. 1): порядок по инициатору всегда больше 0,5 и близок к 1. Для ПЭ и ПП в хлорбензоле установлен первый порядок реакции¹⁴, что указывает на линейный характер обрыва цепей при окислении полимеров в растворе. Связано это со следующими обстоятельствами. Рекомбинация двух перекисных макро-радикалов $RO_2\cdot$ в растворе протекает медленно из-за медленной диффузии клубка одной макромолекулы в другой клубок-макромолекулу. Поэтому обрыв цепи происходит по реакции макро-радикала с низкомолекулярными радикалами, которые возникают при атаке радикалами молекул растворителя.

В работе¹⁴ доказано, что хлорбензол не является абсолютно инертным, а при распаде ПК медленно окисляется. Скорость его окисления описывается уравнением (I), коэффициент $a = 3,85 \cdot 10^5 \exp(-68/RT)$. Окисление вызвано способностью ароматических молекул присоединять радикалы с последующим генерированием $HO_2\cdot$ и $HO\cdot$:

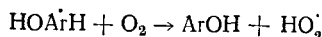
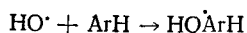
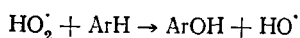
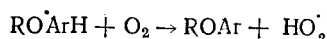
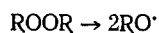


ТАБЛИЦА 1

Кинетические закономерности окисления полимеров в растворе (I — интенсивность света)

Полимер	Растворитель	Инициатор	T , К	$[PH]$ или $[RH]$ моль/л	Скорость окисления	Длина цепи	Ссылки
ПЭ	C_6H_5Cl	ПК	391	0,1—3	$[I] \cdot [PH]^{0,37}$	1—4	14
ПП, изотакт.	C_6H_5Cl	ПК	384	0,1—1,3	$[I] \cdot [PH]^{0,55}$	2—9	14
ПП, изотакт.	C_6H_6	ПТБ	373—403	0,8—4,0	$[I]^{0,58} \cdot [PH]^{0,73}$	7—30	15
ПП, атакт.	$C_6H_5Cl_3$	АИБН	353—373	2,05—0,25	$[I]^{0,85} \cdot [PH]^{0,37}$	—	16
ПП, атакт.	$C_6H_5Cl_3$	АИБН	353—373	0,25—1,50	$[I]^{0,85} \cdot [PH]^{0,12}$	—	16
ПС	C_6H_5Cl	АИБН	333	0,05—0,88	$[I]^{0,75} \cdot [PH]^{0,34}$	1	17
ПС, $\bar{M}_n = 10^4$	C_6H_5Cl	АИБН + $h\nu$	298	0,1—1,0	$[I]^{0,85} \cdot I^{0,92} \cdot [PH]^{0,62}$	2,4	18
ПС, $\bar{M}_n = 10^5$	C_6H_5Cl	АИБН + $h\nu$	298	0,1—1,0	$[I]^{0,94} \cdot I^{0,98} \cdot [PH]^0$	1,5	18
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	C_6H_5Cl	АИБН + $h\nu$	298	0,1—1,0	$[I]^{0,51} \cdot I^{0,52} \cdot [RH]^{0,98}$	23	18
$CH_3CHCH_2CHCH_3$ C_6H_5 C_6H_5	C_6H_5Cl	АИБН + $h\nu$	298	0,1—1,0	$[I]^{0,68} \cdot I^{0,65} \cdot [RH]^{0,81}$	4	18

При окислении полимера в таком растворителе радикалы HO_2^\cdot быстро диффундируют и реагируют с RO_2^\cdot , приводя таким образом к обрыву цепей. Скорость такого обрыва прямо пропорциональна скорости реакции RO^\cdot с растворителем, т. е. скорости иницирования W_i . Порядок окисления по полимеру всегда меньше единицы (см. табл. 1); для ПС с $\bar{M}_n = 10^5$ порядок реакции нулевой¹⁸.

При использовании в качестве инициатора АИБН атака молекулы растворителя (бензола) образующимися из инициатора в присутствии кислорода цианизопропилпероксирадикалами мало вероятна. Видимо, в таких системах (AgH , АИБН, O_2 , РН) при низких $[\text{РН}]$ с перекисным макро-радикалом реагирует перекисный радикал инициатора. При достаточно высоких $[\text{РН}]$ в реакции обрыва могут участвовать HO_2^\cdot , образующиеся после взаимодействия возникающих в системе радикалов RO^\cdot и HO^\cdot с растворителем.

Снижение порядка по окисляемому соединению при переходе от углеводорода к полимеру вызвано прежде всего тем, что в полимере окисление протекает преимущественно внутри каждого клубка-макромолекулы. Как только все радикалы инициатора прореагировали с полимером с образованием радикалов P^\cdot (для этого нужна концентрация $[\text{РН}]_{\text{min}}$), дальнейшее окисление как последовательность актов (1) и (2) протекает в пределах одной макромолекулы, что и приводит к снижению порядка реакции окисления по полимеру. К такому выводу можно прийти, сравнивая закономерности фотоиницированного окисления кумола, 2,4 дифенилпентана и ПС (табл. 1). В то время как для кумола порядок реакции по РН равен 1, для дифенилпентана, где происходит заметная внутримолекулярная изомеризация RO_2^\cdot , порядок по РН равен 0,8, а в ПС с $\bar{M}_n = 10^4$ порядок по РН равен 0,6¹⁸.

Убедительное доказательство того, что в растворе цепное окисление развивается внутри одной макромолекулы, получено в работе¹⁴, где были сопоставлены скорости инициированного окисления систем: *n*-декан — 2,2,4-триметилпентан и ПЭ—ПП. В случае бинарной системы углеводородов скорость окисления с изменением состава углеводородов меняется, проходя сначала через максимум, потом через минимум. Такая зависимость обусловлена разной активностью вторичных и третичных перекисных радикалов в процессах продолжения и обрыва цепей¹⁹. Для системы ПЭ—ПП скорость окисления линейно изменяется с изменением состава полимеров, что указывает на отсутствие реакций перекрестного продолжения и обрыва цепей, а это возможно только тогда, когда цепное окисление развивается внутри каждого отдельного клубка-молекулы.

Таким образом, окисление полимеров в растворе по своим кинетическим закономерностям существенно отличается от окисления углеводородов тем, что в обрыве цепей принимают участие низкомолекулярные радикалы инициатора или растворителя, а цепной процесс окисления развивается внутри каждой макромолекулы. Оба обстоятельства приводят к тому, что окисление полимера развивается медленней, чем окисление модельного углеводорода.

III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И МОДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сравнивая кинетику инициированного окисления полимеров и углеводородов, мы убедились в том, что кинетические закономерности их окисления различаются (см. табл. 1). Поэтому сравнение скоростей окисления РН и РН в сходных условиях не дает правильного представ-

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости k^* реакций радикалов RO_2^{\cdot} и RO^{\cdot} с С—Н-связями полимеров и модельных углеводородов

Окисляемое вещество	Радикал	Растворитель	T, K	$k, л/моль \cdot сек$	Ссылки
ПЭ	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\cdot}$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	388	0,12	21
<i>n</i> -Декан	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\cdot}$	C_6H_5Cl	388	$10^{8,68} \exp(-73/RT)=0,063$	4
ПП	$(CH_3)_3COO^{\cdot}$	C_6H_5Cl	363	0,98	20
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан	$(CH_3)_3COO^{\cdot}$	C_6H_5Cl	363	0,58	20
2-Метилбутан	$(CH_3)_2(C_2H_5)COO^{\cdot}$	$(CH_3)_2CHC_2H_5$	363	$10^{8,3} \exp(-66/RT)=0,35$	24
ПП	$C_{10}H_{11}OO^{\cdot}$	C_6H_5Cl	363	3,3	20
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан	$C_{10}H_{11}OO^{\cdot}$	C_6H_5Cl	363	2,1	20
ПС	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\cdot}$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	353	$10^{9,7} \exp(-72/RT)=0,10$	22
Кумол	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^{\cdot}$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	353	$10^{6,7} \exp(-41/RT)=4,2$	25
ПС	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	313	26*	23
2,4-Диметилпентан	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	313	125*	23
Кумол	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	313	1020*	23
ПС	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	318	26*	26
Кумол	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	318	1600*	26
ПП	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	318	137*	26
2,2,4-Триметилпентан	$(CH_3)_3CO^{\cdot}$	C_6H_6	318	300*	26

* Значения k рассчитаны из отношений k/k_d , где k_d — константа скорости распада *трет*-бутоксильного радикала, равная $10^{13,5} \exp(-69/RT) \text{ сек}^{-1}$ (она составляет 100 сек^{-1} при 313 К и 140 сек^{-1} при 318 К)²⁷.

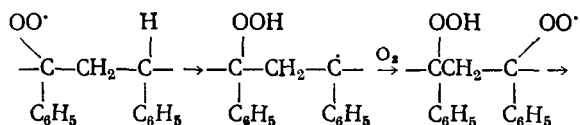
ления о реакционной способности связей С—Н в полимерах и модельных углеводородах. В качестве примера можно привести данные по окислению ПП и 2,2,4-триметилпентана (РН) в C_6H_5Cl при 363 К с 0,01 моль/л азобисциклогексанкарбонитрила²⁰. Для РН отношение $W_{O_2}/[RH]W_i^{1/2} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$, в то время как для ПП (на 1 экв мономерного звена) это отношение на два порядка больше, а именно $1,5 \cdot 10^{-3}$. Ниже мы убедимся в том, что реакционная способность третичной связи С—Н в ПП близка к таковой для 2,2,4-триметилпентана.

В последние годы были измерены константы скорости реакций перекисных и алкоксильных радикалов со связями С—Н полимеров и модельных углеводородов. Кумол (РН) и ПЭ (РН) окисляли совместно и определяли количество $ROOH$ и $ROO\cdot$ ²⁴. Из отношения $[ROO\cdot]/[ROOH]$ находили отношение констант скорости k_2^{PH}/k_2^{RH} и вычисляли k_2 для реакции кумилпероксирадикала с С—Н-связью ПЭ в растворе. Для ПП измеряли скорость его окисления в присутствии инициатора и гидроперекиси *трет*-бутила²⁰, по реакции с которой $PO_2\cdot$ быстро превращались на радикалы $(CH_3)_3COO\cdot$, так что скорость окисления ПП была равна:

$$W_{O_2} = (k_2/\sqrt{k_6}) \cdot [PH] \cdot [(CH_3)_3COO\cdot]$$

что при известной k_6 позволило вычислить k_2 . Перекисные радикалы полистирола, как оказалось, быстро рекомбинируют, и поэтому ПС, добавленный к кумолу, тормозит его окисление²². По зависимости W_{O_2} от [ПС] в реакции инициированного окисления находили отношение k_2^{PC}/k_2^{RH} и вычисляли k_2^{PC} ²². Константы скорости отрыва Н от РН и РН *трет*-бутоксильными радикалами измеряли методом конкурирующих реакций²³. Результаты этих работ сведены в табл. 2.

Из сравнения ПЭ и ПП с модельными углеводородами видно, что реакционная способность С—Н-связей в полимере и соответствующем модельном углеводороде близки (расхождение не более чем в два раза, что лежит в пределах погрешности вычисления абсолютных значений k). Однако ПС резко (на порядок) отличается по своей реакционной способности от модельного углеводорода — кумола^{22, 25}. Наиболее вероятная причина того, что С—Н-связь в ПС атакуется медленнее, чем в кумоле, заключается в стерических затруднениях, которые создают соседние фенильные кольца. В кумоле при отрыве Н от связи С—Н образуется кумильный радикал, стабилизированный за счет взаимодействия *p*-орбитали неспаренного электрона с π -орбиталями фенильного кольца. В ПС такая стабилизация, для которой необходимо, чтобы фенильное кольцо и соседние С—С-связи находились в одной плоскости, затруднена из-за соседних фенильных колец, которые этому препятствуют. Это объяснение подтверждается сравнением констант скорости реакций *трет*-бутоксильного радикала с кумолом, 2,4-дифенилпентаном и ПС (табл. 2): С—Н-связь дифенилпентана атакуется примерно в 10 раз медленнее, чем в кумоле, а в случае ПС С—Н-связь атакуется в 5 раз медленнее, чем в дифенилпентане. Интересно отметить вместе с тем, что константа скорости продолжения цепи в ПС, равна $10^6 \exp(-33/RT) = 12,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, что на два порядка выше константы скорости реакции кумилпероксирадикала с С—Н-связью ПС¹³. Если здесь нет экспериментальной ошибки в измерении k_6 (k_2 вычисляли из значений отношения $k_2/\sqrt{k_6}$ и k_6), то это можно объяснить внутримолекулярным продолжением цепи:



Таким образом, С—Н-связи в полимере обладают такой же реакционной способностью по отношению к свободным радикалам, как и в модельном углеводороде, если соседние группы не создают стерических препятствий, как это имеет место в ПС.

IV. СХОДСТВО МЕХАНИЗМОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Твердые карбоцепные полимеры, как и жидкие углеводороды, окисляются по цепному механизму с участием алкильных и перекисных радикалов. Это доказывают исследования инициированного окисления полимеров, где при не очень высоких скоростях инициирования $W_{\text{O}_2} \gg W_i$,

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости распада и эффективности действия инициаторов в твердых полимерах * ($k_i = 2ek$)

Инициатор	Полимер	T, K	k или k_i , сек ⁻¹	e	Ссылки
АИБН	ПС	353	—	0,05	28
АИБН	ПС	333—353	$k_i = 5,5 \cdot 10^{13} \exp(-128/RT)$	—	29
АИБН	ПЭ	335	$k_i = 0,8 \cdot 10^{-7}$	0,005	30
АИБН	ПЭ	343	$k_i = 0,3 \cdot 10^{-6}$	0,006	30
АИБН	ПЭ	363	$k_i = 9,3 \cdot 10^{-6}$	0,02	30
АИБН	ПЭ	365,5	$k_i = 4,7 \cdot 10^{-5}$	0,07	30
АИБН	ПП	333—358	$k_i = 5,1 \cdot 10^{17} \exp(-154/RT)$	0,05**	31
ПБ	ПС	329—355	$k = 2,6 \cdot 10^{17} \exp(-150/RT)$	—	32
ПБ	ПС	355—371,5	$k = 6,7 \cdot 10^{13} \exp(-126/RT)$	—	32
ПБ	ПЭ	365	$k_i = 4,5 \cdot 10^{-5}$	—	34
ПБ	ПП	365	$k_i = 4,5 \cdot 10^{-5}$	—	34
ПБ	ПП	360	$k_i = 5,9 \cdot 10^{-5}$	—	33
ПБ	ПП	344—365	$k = 8,4 \cdot 10^{13} \exp(-124/RT)$	0,14—0,62	35
ПБ	ПП	340—360	$k = 4,5 \cdot 10^{13} \exp(-124/RT)$	—	36
ПБ	ПИБ	349—383	$k = 8,4 \cdot 10^{13} \exp(-124/RT)$	0,018—0,59	35
ПБ	ПМП	344—365	$k = 7,0 \cdot 10^{13} \exp(-122/RT)$	0,012—0,05	35
ПБ	ПЭАК	358—383	$k = 8,0 \cdot 10^{13} \exp(-123/RT)$	—	37
ПБ	ПВХ	337—350	$k = 1,55 \cdot 10^{20} \exp(-170/RT)$	—	32
ПБ	ПВХ	350—363	$k = 6,9 \cdot 10^{18} \exp(-162/RT)$	—	32
ПБ	ПВХ	363—371,5	$k = 1,2 \cdot 10^{15} \exp(-136/RT)$	—	32
ПК	ПЭ	382—391	$k_i = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-157/RT)$	—	38
ПК	ПП	373—395	$k_i = 1,1 \cdot 10^{13} \exp(-135/RT)$	—	34
ПК	ПП	388	$k_i = 8,1 \cdot 10^{-6}$	—	33
БПО	ПП	298	—	0,014	39
БПО	ПП	308	—	0,033	39
БПО	ПП	318	—	0,061	39
БПО	ПП	328	—	0,15	39
ППК	ПС	333—353	$k_i = 2,1 \cdot 10^{14} \exp(-127/RT)$	—	29
ПЛК	ПС	353	—	0,33	28
ПЛК	ПЭ	353	—	0,46	28

* Обозначения: БПО — ди-*tert*-бутилпероксат, ППК — перекись пальмитиновой кислоты, ПЛК — перекись лауриновой кислоты, ПИБ — поли-1-бутен, ПМП — поли-4-метил-1-пентен, ПЭАК — полиэтил-акрилат, ПВХ — поливинилхлорид.

** При 353 К.

и длина цепи ν обычно меняется в диапазоне 5—200 звеньев. Константы скорости инициирования и распада некоторых инициаторов в полимерах приведены в табл. 3. Цепной процесс жидкофазного окисления углеводородов протекает с участием алкильных и перекисных радикалов; последние зафиксированы методом ЭПР³. Окисление твердых полимеров также сопровождается образованием перекисных радикалов, которые обнаружены методом ЭПР как при низкотемпературном радиационно-химическом окислении⁴³, так и при окислении с инициаторами при ~ 373 К (см. главу VI).

Важные данные о механизме окисления твердых карбоцепных полимеров получены в последние годы с использованием метода инициированного окисления. При этом окисление проводится при известной фиксированной скорости генерирования свободных радикалов, что позволяет исследовать зависимость скорости окисления от концентраций реагентов и скорости генерирования радикалов, вычислить длину цепи и получить количественную характеристику окисляемости вещества в виде суммарной константы в выражении:

$$W_{O_2} = \text{const} [RH]^{n_1} \cdot [O_2]^{n_2} \cdot W_i^{n_3}$$

Инициированное окисление твердых полимеров, как и жидкофазное окисление углеводородов, протекает со скоростью, пропорциональной $W_i^{1/2}$ (табл. 4). Отсюда следует, что в твердой фазе, как и в жидкой,

ТАБЛИЦА 4

Величины $W_{O_2}/W_i^{1/2}$ для полимеров в твердой фазе (обозначения инициаторов и полимеров те же, что и в табл. 3)

Полимер	Инициатор	T, К	$W_{O_2}/W_i^{1/2}$, моль ^{1/2} · кг ^{-1/2} · сек ^{-1/2}	Ссылки
ПЭ *	ПК	389—402	$1,6 \cdot 10^{10} \exp(-88/RT)$	40
ПЭ *	γ (⁶⁰ Co)	318	$1,25 \cdot 10^{-3}$	42
ПП, изотакт. *	ПБ	353—378	$1,4 \cdot 10^6 \exp(-56/RT)$	38
ПП, атакт.	γ (⁶⁰ Co)	295	$4,0 \cdot 10^{-3}$	41
ПП, атакт.	γ (⁶⁰ Co)	318	$1,2 \cdot 10^{-2}$	41
ПП, изотакт. *	ПБ	344—378	$73 \exp(-26/RT)$	35
ПП, аморф.	ПБ	358—378	$8,5 \cdot 10^6 \exp(-71/RT)$	37
ПП, изотакт. *	АБИН, РООН	317—365	$4,0 \cdot 10^2 \exp(-27,8/RT)$	31
ПИБ	ПБ	363	$2,1 \cdot 10^{-2}$	35
ПИБ	ПБ	378	$5,4 \cdot 10^{-2}$	35
СЭП *, 37**	γ (⁶⁰ Co)	318	$5,7 \cdot 10^{-3}$	42
СЭП *, 73**	γ (⁶⁰ Co)	318	$1,6 \cdot 10^{-3}$	42
СЭП, 65**	ПБ	358—378	$3,8 \cdot 10^6 \exp(-71/RT)$	37
СЭП, 87**	ПБ	353—369	$2,7 \cdot 10^6 \exp(-54/RT)$	38
СЭП, 96**	ПК	388,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$	38
СЭП, 98*	ПК	382—400	$1,0 \cdot 10^9 \exp(-81/RT)$	38
ПЭАК	ПБ	358—378	$7,6 \cdot 10^6 \exp(-54/RT)$	37

* Рассчитано на аморфную фазу, т. е. умножено на $(\alpha^{-1/2})$, α — доля аморфной фазы.

** Цифрами указан процент этилена в его сополимере с пропиленом (СЭП).

обрыв цепей происходит в результате встречи и гибели двух активных центров (бимолекулярно). Как и в жидкой фазе, при «высоком» парциальном давлении кислорода (~ 1 атм) скорость окисления не зависит от p_{O_2} ³⁸.

Интересно сравнить скорости окисления полимеров и модельных углеводородов. Отношение $W_{O_2}/W_i^{1/2}$ для полиэтилена в расчете на одну CH_2 -группу при 373 К равно $0,9 \cdot 10^{-5}$ (табл. 4,⁴⁰), а для одной CH_2 -груп-

пы в окисляющемся циклогексане⁴⁴ $k_2k_6^{-1/2}=7,6\cdot 10^{-5}$, т. е. почти на порядок выше. С другой стороны, окисляемости ПП и 2-метилбутана близки: $W_{O_2}/W_i^{1/2}=6,4\cdot 10^{-4}$ для одной мономерной группы ПП (табл. 4,³⁸) и $k_2k_6^{-1/2}=4,5\cdot 10^{-4}$ для 2-метилбутана (373 K)²⁴. Тот факт, что в твердой фазе в отсутствие ингибиторов скорость окисления полимера прямо пропорциональна $W_i^{1/2}$ доказывает, что обрыв цепей всегда происходит по бимолекулярной реакции. Следовательно, все схемы неингибированного окисления, допускающие тот или иной механизм линейного обрыва це-

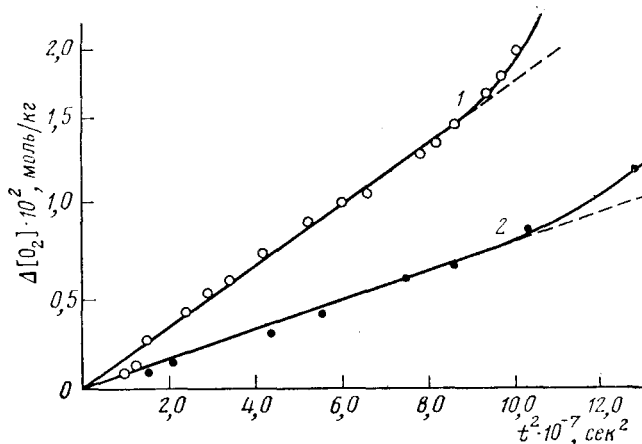


Рис. 1. Кинетические кривые автоокисления ПП при 387 K, $p_{O_2}=1$ атм (1) и 0,6 атм (2) в координатах: $\Delta O_2 - t^2$

пей в окисляющихся полимерах (см., например,^{9,45-47}), должны быть пересмотрены, как несовместимые с экспериментом.

Для неинициированного окисления (автоокисления) углеводородов и полимеров характерно автоускорение^{3,7,48}, вызванное накоплением гидроперекиси — промежуточного продукта, распадающегося на свободные радикалы. Поэтому окисление как в жидкой, так и в твердой фазе представляет собой цепную автоиницированную реакцию (цепную реакцию с вырожденным разветвлением цепей). Так как обрыв цепей происходит по бимолекулярной реакции, то скорость автоокисления углеводорода описывается уравнениями⁴, если скорость зарождения цепей W_{i0} мала ($W_{i0} \ll k_3[ROOH]$ практически в ходе всего опыта), а весь поглощенный кислород превращается в гидроперекись:

$$d\Delta [O_2]/dt \cong k_2k_6^{-1/2} \cdot [RH] \cdot (k_3 [ROOH])^{1/2}$$

или

$$\Delta [O_2] \cong \frac{1}{4} (k_2k_3^{1/2}k_6^{-1/2} \cdot [RH])^2 \cdot t^2$$

Параболический кинетический закон: $\Delta [O_2] \sim t^2$ связан с тем, что автоиницирование протекает по реакции первого порядка, а цепи обрываются по бимолекулярному механизму. Оба эти фактора справедливы и для окисления полимеров в твердой фазе. Поэтому окисление твердых полимеров также описывается (см. рис. 1) кинетическим законом:

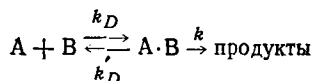
$$\Delta [O_2]^{1/2} = b \cdot t$$

Применение для неингибированного окисления твердых полимеров кинетического закона $\Delta[\text{O}_2] \sim e^{\text{эф}}$ (см. например ⁴⁸) представляется в силу высказанных выше соображений ошибочным.

Таким образом, окисление как жидких углеводов, так и твердых карбоцепных полимеров протекает как цепная автоиницированная реакция с участием алкильных и перекисных радикалов с обрывом цепей по бимолекулярной реакции. В рамках такого определения можно говорить о едином цепном радикальном механизме окисления жидких углеводов и твердых полимеров. Интересно отметить, что газофазное окисление углеводов выходит за рамки такого определения и протекает по иному механизму ⁴⁹, в котором важную роль в продолжении цепи играют наряду с R^\cdot и RO_2^\cdot алкоксильные радикалы, а реакция между двумя радикалами RO_2^\cdot превращается из реакции обрыва в реакцию продолжения цепи: $2\text{RO}_2^\cdot \rightarrow 2\text{RO}^\cdot + \text{O}_2$.

V. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

В конденсированной фазе (жидкой и твердой) бимолекулярная реакция свободно диффундирующих реагентов протекает в две стадии: сначала две частицы, диффундируя, попадают в одну клетку, а затем, сталкиваясь друг с другом в клетке, они вступают в реакцию ⁵⁰:



В зависимости от соотношения k и k'_D реакции делятся на медленные ($k \ll k'_D$) и быстрые или диффузионно-контролируемые ($k \gg k'_D$). В растворе стенки клетки состоят из молекул, которые достаточно быстро вращаются (частота вращения 10^9 — 10^{11} сек⁻¹) и перемещаются (за 10^{-9} — 10^{-10} сек на расстояние молекулярного диаметра). Поэтому в жидкой фазе форма клетки меняется быстро, и при отсутствии ориентационных взаимодействий между молекулами стенки клетки можно рассматривать как изотропную вязкую среду, окружающую пару реагирующих частиц. Можно ожидать, что в такой клетке все взаимные ориентации частиц равноценны и стерический фактор бимолекулярной реакции близок к таковому для газофазной реакции.

Аморфная фаза полимера с точки зрения молекулярных движений подобна жидкости, но вследствие большой протяженности цепей макромолекул и большой энергии межмолекулярного взаимодействия цепей перемещения и повороты сегментов и молекул в аморфной фазе полимера осуществляются сравнительно медленно. Вследствие этого форма клетки, созданной сегментами макромолекулы, в аморфной фазе полимера меняется по сравнению с жидкостью медленно, время релаксации формы клетки в полимере велико и клетку можно рассматривать как некий «мешок» с жесткими стенками, окружающий пару частиц-реагентов ⁵¹. В такой «жесткой» клетке отнюдь не все взаимные ориентации частиц-реагентов энергетически равноценны. Если для элементарного акта нужна ориентация, требующая затраты энергии, то стерический фактор P для такой реакции в полимере будет меньше, чем в жидкой фазе, и будет зависеть от температуры: $P = P_0 e^{-E_{\text{ор}}/RT}$, где $E_{\text{ор}}$ — энергия активации ориентации частиц, вызванная затратой энергии на преодоление воздействия среды жесткой полимерной матрицы, т. е. на ориентацию частиц. Такая модель жесткой клетки (клетки с медленной релаксацией ее формы и объема) приводит к следующим качественным выводам ⁵¹.

1. В твердой полимерной матрице константа скорости реакции частиц, требующих для вступления во взаимодействия точной ориентации, должна быть меньше, чем в жидкой фазе. Этот вывод подтверждает сравнение скоростей таких реакций, как окисление динафтилпарафенилендиамина гидроперекисью ($k_*/k_{тв}=7,4$ при 373 К в ПП⁵²), реакция три-*трет*-бутилфеноксидов с РООН ($k_*/k_{тв}=43$ при 295 К в ПП⁵³) и реакция нитроксильного радикала с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом⁵⁴ ($k_*/k_{тв}=14$ при 313 К в ПЭ).

2. Энергия активации бимолекулярной реакции в твердой фазе должна быть выше, чем в растворе. С этим выводом согласуются данные о реакциях отрыва. Для реакции 2,4,6-три-*трет*-бутилфеноксидов с РООН $E=45,5$ кДж/моль в бензоле и 67 кДж/моль в ПП⁵³, для реакции нитроксильного радикала с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом $E=42$ кДж/моль в бензоле и 75 кДж/моль в ПП⁵⁴.

3. Введение в полимер низкомолекулярного вещества, увеличивая подвижность молекул и делая клетку более эластичной (уменьшая время релаксации формы клетки), должно ускорять бимолекулярную реакцию. Такое влияние на приведенные выше две реакции действительно оказывает бензол^{53, 54}.

4. Поскольку и взаимная ориентация частиц и вращение частицы в клетке сопряжены с преодолением воздействия сил отталкивания «соседей», то можно ожидать симбатности в изменении константы скорости бимолекулярной реакции и частоты вращения частицы, например, стабильного нитроксильного радикала с изменением полимерной матрицы. Такая симбатность доказана в работах^{12, 53, 54}. Интересно отметить, что при этом весьма близки значения энергии активации вращения E_v (40 кДж/моль) и разности энергий активации реакции в твердой и жидкой фазах (33 кДж/моль)^{53, 54}.

5. С повышением температуры возрастает молекулярная подвижность в полимере, сокращается время релаксации формы клетки, клетка становится более эластичной. В силу этого легче достигается необходимая для элементарного акта ориентация реагирующих частиц, снижается $E_{ор}$. Таким образом, поскольку в твердой фазе суммарная энергия активации $E_z=E_{ор}+E$, а $E_{ор}$ уменьшается с ростом температуры, то E_z — эффективная величина, уменьшающаяся с ростом температуры.

Реакцию отрыва в твердой фазе может также замедлить возможное запаздывание между отрывом Н и перегибридизацией *p*-орбиталей атакующего атома С⁵⁵. Сравнение констант скорости отрыва атома Н перекисными радикалами в растворе и твердой фазе (см. ниже) показывает, однако, что различие между ними невелико и, следовательно, эффект запаздывания перегибридизации орбиталей здесь не проявляется. Видимо, при изученных температурах молекулярная подвижность сегментов макромолекулы достаточно велика, чтобы обеспечить перегибридизацию орбиталей в момент осуществления элементарного акта.

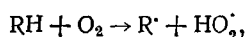
Другое существенное отличие твердого полимера от жидкости заключается в неоднородности полимера как среды. Во-первых, полимер (ПЭ, изотактический ПП, сополимеры этилена и пропилена и др.) состоит из кристаллической и аморфной фаз. Если первая более плотно упакована, чем вторая, то растворение и взаимодействие реагентов происходит преимущественно в аморфной фазе. В работе⁵³ методом ЭПР доказано, что нитроксильные радикалы растворяются только в аморфной фазе. Во-вторых, сама аморфная фаза полимера неоднородна и состоит из ряда зон с разной молекулярной подвижностью. Это приводит к так называемой полихроматической кинетике как радикальных реак-

ций, так и физических процессов, например диффузии в полимере⁵⁶⁻⁶⁰. С повышением температуры полихроматизм исчезает, видимо, из-за возрастания подвижности молекул и более быстрого перемещения флуктуаций плотности по полимеру (аморфная фаза полимера приближается по молекулярной подвижности к жидкости).

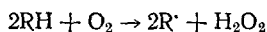
Таким образом, полимер как среда отличается от жидкости более жесткой структурой клетки (ее форма меняется медленно) и неоднородностью. Эти две особенности отражаются на кинетике радикальных реакций в полимере.

VI. РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ И ПРОДОЛЖЕНИЯ ЦЕПИ

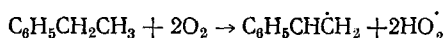
Зарождение цепей. В окисляющихся углеводородах цепи зарождаются по реакциям, в которых участвует кислород. Чаще всего зарождение происходит по бимолекулярной реакции⁶¹



энергия активации которой приблизительно равна ее эндотермичности. В соединениях со слабыми С—Н-связями (энергия связи меньше 330 кДж/моль) цепи зарождаются главным образом по тримолекулярной реакции³:



Для этилбензола доказана реакция⁶²:



Зарождение цепей в полимерах (ПЭ, ПП) изучено только в одной работе⁶³; скорость образования радикалов измерялась методом ингибиторов по расходованию α -нафтола и N,N'-ди- β -нафтилпарафенилендиамина. Показано, что цепи зарождаются по реакциям с участием кислорода. Так как кислород растворяется практически только в аморфной фазе, то в этой фазе и сосредоточено зарождение цепей. В твердой фазе удельная скорость зарождения цепей $k_{i0} = W_{i0}/\alpha[O_2] \cdot [RH]$ (α — доля аморфной фазы) существенно выше, чем в растворе (табл. 5) и на несколько порядков выше, чем в модельных углеводородах. По-видимому, в полимере цепи зарождаются по реакции кислорода с остатками катализатора. Более высокая удельная скорость зарождения цепей в твердой фазе по сравнению с раствором (табл. 5) может быть объяснена наличием «слабых» связей С—Н в деформированных

ТАБЛИЦА 5

Удельная скорость зарождения цепей в полимерах и модельных углеводородах

Окисляемое вещество	T, К	k_{i0} , л/моль·сек	E_{i0} , кДж/моль	Ссылки
ПП (тв.) *	405	$8,5 \cdot 10^{-5}$	92	63
ПП (р-р)	403	$2,9 \cdot 10^{-6}$	98	63
2-Метилбутан	410	$1,3 \cdot 10^{-8}$	158	64
ПЭ низкого давления * (тв.)	404	$1,3 \cdot 10^{-5}$	117	63
ПЭ высокого давления * (тв.)	377	$2,5 \cdot 10^{-8}$	146	63
n-Гептан	406	$2,3 \cdot 10^{-9}$	181	65

* Здесь k_{i0} рассчитывалась в расчете на аморфную фазу, на одно мономерное звено полимера.

участках цепей макромолекул. Относительно высокую скорость зарождения цепей в полимерах необходимо учитывать при использовании ингибиторов для стабилизации полимеров и интерпретации результатов опытов с ингибиторами. В частности, высокое значение W_{10} в ПП ставит под сомнение правомерность применения теории критических явлений в ингибированном окислении, так как для этого необходимо достаточно большое отношение k_3/W_{10} ⁶⁶.

Реакция $R^* + O_2 \rightarrow RO_2$. Присоединение кислорода к алкильным радикалам происходит очень быстро и лимитируется диффузией кислорода в полимер. Например, метильный радикал присоединяет O_2 в H_2O с константой скорости $5 \cdot 10^9$ л/моль·сек¹⁹. В полимерах кинетика реакции $R^* + O_2$ изучалась методом ЭПР при низких температурах и радиационно-химическом генерировании R^* (табл. 6). Из-за неоднородности

ТАБЛИЦА 6

Константы скорости реакции $R^* + O_2$ в полимере

Полимер	T, К	E, кДж/моль	lg A, (A л/моль·сек)	Ссылки
ПП, изотакт., порошок	373	—	6,4*	34
ПП, изотакт., пленка	100—140	$E_{\min}=33; E_{\max}=44$	14	67
ПП, атакт., пленка	100—140	$E_{\min}=19; E_{\max}=25$	9	67
ПС	90—120	$E_{\min}=29; E_{\max}=35$	13	68
ПС	94—140	$E_{\min}=22,5; E_{\max}=27$	12	69

* Приведено значение $\lg k$ (k , л/моль·сек).

полимера и различия в коэффициентах диффузии O_2 по зонам кинетика реакции алкильных радикалов с O_2 описывается уравнением полихроматической реакции с распределением частиц по энергиям активации (в каждой зоне диффузия O_2 идет со своей энергией активации). В табл. 6 приведены значения E_{\min} и E_{\max} , вычисленные для прямоугольного закона распределения R^* по энергиям. Более ранние измерения k_1 и E_1 приведены в обзоре⁵. Поскольку диффузия в полимере связана с сегментальной подвижностью, а с повышением температуры происходит скачкообразное размораживание степеней свободы, то $E_{\text{диф.}} = E_1$ меняется от одного температурного интервала к другому. Поэтому экстраполяция k_1 на сравнительно высокие температуры окисления дает неверные оценки. Только в работе³⁴ величина k_1 была оценена для 373 К (температура окисления) по зависимости скорости окисления от p_{O_2} (найденно отношение $k_1/k_4^{1/2}$) при использовании k_4 , измеренной методом ЭПР ($k_4 = 2,7 \cdot 10^6$ л/моль·сек).

Реакция $RO_2^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$. Константы скорости реакций перекисных радикалов в полимерах изучались методом ЭПР: при низких температурах (ниже комнатной) — по кинетике исчезновения RO_2^* , в условиях окисления — по скорости окисления и стационарной концентрации перекисных радикалов ($k_2 = W_{O_2}/[RO_2^*]$). Значения констант скорости приведены в табл. 7. Величина энергии активации для реакции $RO_2^* + RH$ в ПЭ⁷⁰ представляется весьма заниженной. Следует ожидать, что в твердой фазе $E \geq E_{\text{ж.}}$. Для реакции кумилпероксирадикалов с *n*-деканом $E_2 = 73$ кДж/моль (см. табл. 2), в то время как в ПЭ $E_2 = 39$ кДж/моль (табл. 7). Кроме того, C—H-связь в ПЭ прочнее, чем третичная связь в ПП, и поэтому E_2 в ПЭ должна быть больше, чем в ПП, в то время как по данным работы⁷⁰ наблюдается обратная карти-

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости реакций $\text{PO}_2^{\cdot} + \text{PH}$ в твердых полимерах в расчете на одно мономерное звено

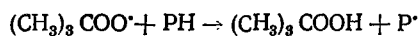
Полимер	Инициатор	T, К	A, л/моль·сек	E, кДж/моль	Ссылки
ПЭ	γ (Co^{60})	230—270	$8,4 \cdot 10^2$	39	70
ДПЭ *	γ (Co^{60})	270—300	$9,6 \cdot 10^2$	43	70
ПП, изотакт.	РООН	383—413	$3,0 \cdot 10^5$	38	71
ПП, изотакт.	АИБН, РООН	317—365	$9,6 \cdot 10^{11}$	87,8	31
ПП, аморфн.	ПБ	363—378	$1,6 \cdot 10^7$	51	35
ПП, аморфн.	ДБПО **	318	$7,7 \cdot 10^{-3} \text{****}$		42
ПП, изотакт.	γ (Co^{60})	270—310	$1,1 \cdot 10^4$	53	70
ДПП *, изотакт.	γ (Co^{60})	270—310	$1,5 \cdot 10^4$	58	70
ПС, аморфн.	Механохим. способ	210—293	$3,5 \cdot 10^8 \text{***}$	43***	72
ПС, аморфн.	Механохим. способ	210—293	$1,3 \cdot 10^{12} \text{****}$	88****	72
ПММА	Механохим. способ	250—360	$1,0 \cdot 10^6$	50	73

- * ДПЭ — дейтерированный ПЭ, ДПП — дейтерированный ПП.
 ** ДБПО — ди-*трет*-бутилпероксидат.
 *** Максимальное значение k_2 .
 **** Минимальное значение k_2 .
 ***** Приведено значение k .

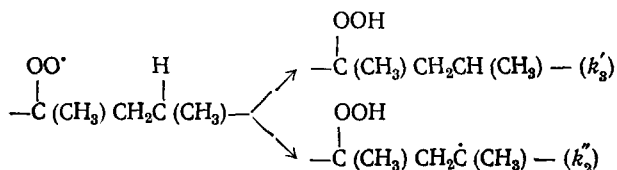
на. С другой стороны, в дейтерированном ПЭ E_2 выше, чем в обычном, что указывает на гибель PO_2^{\cdot} по реакции с С—Н (С—D)-связью.

Интересно сравнить значения k_2 в жидкой (табл. 2) и твердой (табл. 7) фазах. Следует ожидать, что k_2 в твердой фазе будет меньше, чем в растворе (см. выше). Сравним ПЭ в растворе и твердой фазе. В растворе при 388 К кумилпероксирадикал атакует С—Н-связь ПЭ с $k_2 = 0,12$ л/моль·сек. В твердой фазе экстраполяция k_2 к 388 К в расчете на одну С—Н-связь дает $1,2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек (табл. 7), т. е. в твердой фазе отрыв атома Н перекисным радикалом идет на два порядка медленнее.

К аналогичному выводу мы приходим, если сравним k_2 в ПММА (мономерное звено — $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$), где $k_2 = 5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек при 360 К с константой скорости реакции кумилперокси-радикалов с метиловым эфиром пропионовой кислоты $k_2 = 24$ л/моль·сек⁴ (при 360 К). На первый взгляд, иной вывод получается при сравнении k_2 для ПП в растворе и твердой фазе. *трет*-Бутилпероксирадикал атакует третичную С—Н-связь ПП с $k_2 = 0,98$ л/моль·сек при 338 К (табл. 2), а в твердом атактическом ПП, согласно³⁵, $k_2 = 0,7$ л/моль·сек (табл. 7). Однако эти константы характеризуют разные процессы. При окислении ПП в растворе в присутствии гидроперекиси k_2 относится к реакции:



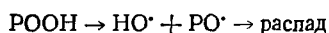
Продолжение цепи при окислении ПП в присутствии гидроперекиси, как и окисление углеводородов с соседними третичными С—Н-связями в β -положении³, протекает по межмолекулярному и внутримолекулярному механизмам:



Поэтому для окисления в твердой фазе $k_2 = k_2' + k_2''/[PH]$. Для 2,4-диметилпентана $k_2''/k_2' = 90$ при 373 К⁷⁴, если k_2' отнести к одной третичной С—Н-связи. Предполагая такое же соотношение для ПП, получаем (используя $k_2 = 0,7$ и $[PH] = 22$ моль/л) значение $k_2' = 0,18$ л/моль·сек, что примерно в пять раз меньше, чем в жидкой фазе.

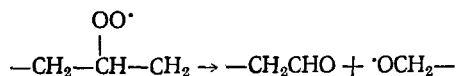
Таким образом, в твердом полимере реакция перекисного радикала со связью С—Н протекает медленнее, чем в жидкой фазе. Связано это с влиянием жесткой клетки полимерной матрицы на вероятность осуществления необходимой для реакции взаимной ориентации перекисного радикала и С—Н-связи полимера. С этим согласуется и факт полихроматической кинетики реакции перекисных радикалов в ПС⁷², которую нельзя объяснить затруднениями в поступательной или вращательной диффузии сегментов, так как в данном случае мы имеем дело с медленной реакцией, не контролируемой поступательной или вращательной диффузией частиц.

Распад макрорадикалов. Окисление полимеров сопровождается деструкцией макромолекул и падением молекулярной массы окисляющегося полимера. Механизм этого процесса до сих пор остается неясным. Поскольку алкоксильные радикалы склонны к распаду, а они образуются при распаде гидроперекисей, то естественно было связать деструкцию макромолекул с распадом $ROOH$ ⁴⁸.



Однако опыты по иницированному окислению полимеров показали, что деструкция начинается с появлением перекисных радикалов задолго до того, как накопится и начнет распадаться с заметной скоростью гидроперекись^{37, 75}.

Тобольский нашел³⁵, что скорость деструкции ПП $W_s \sim W_i$ (при 363—378 К с ПБ в качестве инициатора). Так как в стационарном режиме скорости иницирования и гибели радикалов равны, а третичные перекисные радикалы реагируют кроме того с образованием алкоксильных радикалов: $2PO_2\cdot \rightarrow 2PO\cdot + O_2$, то деструкция объяснялась генерацией $PO\cdot$ и их последующим распадом. Однако при изучении окисления ПЭ⁷⁵ наблюдается зависимость $W_s \sim W_i^{1/2}$ (при 115°), т. е. W_s прямо пропорциональна концентрации перекисных радикалов и разрыв С—С-связи происходит по реакции первого порядка относительно $PO_2\cdot$. В работе⁷⁵ высказано предположение, что этот распад происходит по реакции:

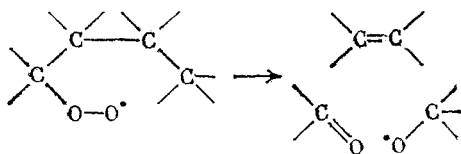


по аналогии с распадом $PO_2\cdot$ в газовой фазе². Однако недавно на примере окисления метана⁴⁹, было убедительно доказано, что деструкция при газофазном окислении идет по механизму:



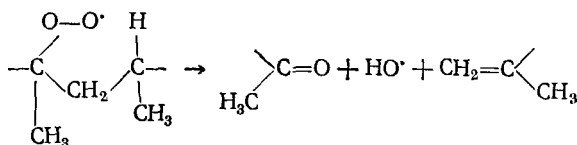
Следовательно, отпадают основания предполагать приведенный выше механизм деструкции. В работе Маршала⁷⁶ предлагается сле-

дующий механизм:



Однако такое внутримолекулярное внедрение кислорода перекисного радикала (радикальное замещение) представляется маловероятным, так как энергия активации такого внедрения с последующим распадом должна быть очень высока.

Наиболее вероятным представляется распад перекисного радикала по реакции деструктивной изомеризации:



VII. ЭСТАФЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ СВОБОДНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В ПОЛИМЕРЕ

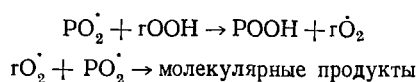
В жидкости свободные радикалы (R^\cdot , RO_2^\cdot) перемещаются за счет диффузии, и обрыв цепей происходит или с диффузионной константой скорости ($R^\cdot + R^\cdot$, $R^\cdot + RO_2^\cdot$), или определяется скоростью взаимодействия радикалов $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot$. В твердом полимере макрорадикал практически не диффундирует⁷⁷, а за счет теплового движения смещаются сегменты макромолекулы (макрорадикала).

Обрыв цепей в окисляющихся полимерах может происходить, вообще говоря, по одному из трех механизмов. Первым из них является сегментальная диффузия. Несущий свободную валентность сегмент, смещаясь, встречается с другим сегментом — радикалом, и они реагируют друг с другом. Сегментальная диффузия удовлетворительно объясняет кинетику гибели алкильных макрорадикалов при низких температурах, а именно «ступенчатый» характер их исчезновения, связанный также с неоднородностью полимера.

Сегментальная диффузия происходит медленно; например, в сополимере этилена с пропиленом $D = 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$ ⁷⁸ (220 К, $M = 2 \cdot 10^5$). Смещение сегмента ограничено эффективным расстоянием l . При температурах окисления (350—450 К) гибель радикалов происходит гораздо быстрее, чем это может обеспечить сегментальная диффузия. Поэтому было высказано второе предположение: обрыв цепей происходит в результате образования низкомолекулярных радикалов, их быстрой диффузии и рекомбинации с макрорадикалами⁷⁹. Против этого гипотетического механизма можно выдвинуть следующие возражения. Во-первых, низкомолекулярные радикалы должны возникать со скоростью, превышающей скорость инициирования, а возникнуть они могут в медленных реакциях эндотермического распада радикалов. Если предположить, что обрыв лимитируется скоростью такого распада, то должен наблюдаться линейный обрыв цепей, в то время как в окислении обрыв всегда бимолекулярный (см. главу IV).

Во-вторых, если предположить образование таких активных радикалов, как HO^\bullet и RO^\bullet , то они будут быстро реагировать с C—H -связями полимера и в силу низкой стационарной концентрации не смогут участвовать в обрыве цепей. Например, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ отрывает H от третичной C—H -связи алифатического углеводорода с $k=8 \cdot 10^4$ л/моль·сек (408 К)¹⁹, и в ПП при скорости образования rO^\bullet , равной 10^{-6} моль/л·сек, их стационарная концентрация равна $\sim 10^{-12}$ моль/л; при $[\text{P}^\bullet]=10^{-6}$ моль/л и $k_D=10^3$ л/моль·сек получается $W(\text{P}^\bullet+\text{rO}^\bullet) \simeq 10^{-10}$. Существенные затруднения возникают при попытке написать конкретные реакции распада. Концевой алкильный радикал распадается обычно с образованием мономера и макрорадикала (ПЭ, ПП, ПС, ПММА и т. д.). Срединный алкильный макрорадикал чаще всего распадается на макромолекулу и макрорадикал. Поэтому обрыв цепей с участием низкомолекулярных радикалов в окисляющихся углеводородных полимерах, где нет низкомолекулярных веществ представляется маловероятным.

Механизм миграции свободной валентности в виде низкомолекулярных радикалов может проявиться при наличии в полимере низкомолекулярного высокоактивного соединения, быстро реагирующего с макрорадикалами. Например, введение гидроперекиси кумила тормозит инициированное окисление ПП и останавливает окисление ПЭ⁸⁰ вследствие реакции:



Быстрая диффузия rO_2^\bullet обеспечивает сравнительно быстрый обрыв цепей. Низкомолекулярные соединения, такие как альдегиды, низкомолекулярные гидроперекиси, образуются на глубоких стадиях окисления полимеров в результате деструкции POON . Они также могут принимать участие в переносе свободной валентности по полимеру⁷⁹. Однако на ранней стадии окисления высокомолекулярного полимера в отсутствие специальных добавок такой механизм обрыва цепей проявиться не может.

В-третьих, свободная валентность в виде макрорадикала может перемещаться в полимере по так называемому эстафетному механизму⁸¹: несущий свободную валентность фрагмент макромолекулы смещается за счет сегментальной диффузии, затем происходит химический акт передачи валентности другому сегменту и т. д., пока два радикала не встретятся и не прореагируют друг с другом. В пользу эстафетного механизма перемещения свободной валентности по полимеру при его окислении убедительно свидетельствуют следующие факты. 1) При облучении полимеров в присутствии кислорода возникают свободные радикалы. Гибель этих радикалов в отсутствие инициирующего действия сопровождается поглощением кислорода⁴³. На один исчезнувший радикал PO_2^\bullet поглощается несколько молекул O_2 , т. е. гибель радикалов сопровождается цепной реакцией: $\text{PO}_2^\bullet \xrightarrow{\text{rH}} \text{P}^\bullet \xrightarrow{\text{O}_2} \text{PO}_2^\bullet \rightarrow \dots$, а встреча и гибель радикалов есть результат их эстафетного перемещения. 2) Введение в полимер химически инертного растворителя повышает сегментальную подвижность в полимере и увеличивает среднее расстояние l , на которое смещается за время жизни сегмент макромолекулы, несущий свободную валентность. Таким образом увеличивается «шаг» эстафеты и, соответственно, величина эффективной константы скорости рекомбинации радикалов. Увеличение эффективной константы скорости

ТАБЛИЦА 8

Эффективные константы скорости гибели PO_2^\cdot в твердых полимерах при $p_{\text{O}_2}=1 \text{ атм}$

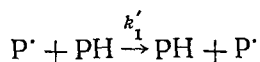
Полимер	T, К	k_4 , л/моль·сек	Ссылки
ПП, изотакт.	383	$4 \cdot 10^{15}^*$	71
ПП, аморф.	363—378	$1,4 \cdot 10^{13} \exp(-48,5/RT)$	35
ПП, изотакт.	328—363	$1,5 \cdot 10^{21} \exp(-119/RT)^{**}$	82
ПП, аморф.	331—336	$5,0 \cdot 10^{10} \exp(-52/RT)$	42
ПС	247—413	$6 \cdot 10^{13} \exp(-75/RT)$	84, 85
ПС	265—283	$10^{14} \exp(-73,5/RT)$	83
ПММА	278—310	$6 \cdot 10 \exp(-75/RT)$	84, 85
ПММА	273—292	$3 \cdot 10^{12} \exp(-71/RT)$	86
ПММА	293	0,36	87
ПВА	347—310	$6 \cdot 10^{12} \exp(-75/RT)$	84, 85

* Пересчитано по данным ⁷¹ по формуле: $k_4 = W_i / [\text{PO}_2^\cdot]$; $W_i = W_{\text{O}_2}^2 / a^2$, где $a = W_{\text{O}_2} W_i^{-1/2}$ взято из работы⁸⁸ (см. табл. 4).

** Пересчитано для аморфной фазы.

бимолекулярной гибели PO_2^\cdot , и весьма значительное (на 1—2 порядка), наблюдалось в ПП и в ПС при введении бензола⁸³. 3) Поскольку эстафетное перемещение свободной валентности включает акт продолжения цепи, то должны выполняться неравенства: $E_6^{\text{PH}} > E_6^{\text{RH}}$ (индексы РН и RH означают среду, в которой измерена E_6 для перекисных радикалов сходного строения) и $E_6^{\text{PH}} > E_2^{\text{PH}}$ (так как реакция продолжения цепи — составная часть эстафетного перемещения свободной валентности). Это согласуется с экспериментом: в аморфном ПП получены значения $E_6 = 48$ и 52 кДж/моль (табл. 8), в изотактическом ПП $E_6 = 119$ кДж/моль (табл. 8), а для кумилперокси-радикалов в кумоле $E_6 = 25$ кДж/моль¹⁹, т. е. $E_6^{\text{PH}} > E_6^{\text{RH}}$. В изотактическом ПП $E_6 = 119$, а $E_2 = 88$ кДж/моль, т. е. $E_6^{\text{PH}} > E_2^{\text{PH}}$. 4) Тормозящее действие гидроперекиси кумила на инициированное окисление ПЭ и ПП⁸⁰ также согласуется с эстафетным механизмом перемещения свободной валентности, так как торможение можно объяснить заменой сравнительно медленного эстафетного механизма на более быстрый диффузионный.

Эффективная константа скорости встречи двух радикалов по эстафетному механизму определяется двумя параметрами — средним смещением свободной валентности l за счет сегментальной диффузии и удельной скоростью передачи свободной валентности другому сегменту в химической реакции. В отсутствие кислорода передача свободной валентности происходит по реакции:



Расстояние l можно оценить из экспериментальных данных следующим образом. Во-первых, по величине бимолекулярной константы скорости гибели радикалов в полимере. Например, в аморфной фазе изотактического ПП $k_4 = 2,7 \cdot 10^6$ л/моль·сек при 373 К³⁴. При эстафетном механизме $k_4 = 4\pi \cdot 10^{-3} \cdot N l^3 k_1 [\text{PH}] \alpha_4$ (л/моль·сек), где N — число Авогадро, l — выражено в см, α_4 — вероятность реакции между двумя P^\cdot , находящимися на расстоянии меньше $2l$. Если предположить, что реакция $\text{P}^\cdot + \text{PH}$ идет в РН с такой же константой скорости, как и реакция $\text{CH}_3^\cdot + \text{CH}_4$ в газовой фазе, где при 373 К константа скорости равна 3 л/моль·сек⁸⁸, то при $[\text{PH}] = 22$ моль/л, $\alpha_4 = 1$ и $k_4 = 2,7 \cdot 10^6$ получаем:

ТАБЛИЦА 9

Сегментальное смещение («шаг» эстафеты l) в реакциях гибели свободных радикалов в полимерах

Полимер	Реакция передачи валентности	T, K	$l \cdot 10^8 \text{ см}$	$\Delta t, \text{сек}$	Ссылки
ПЭ	$P^{\cdot} + PH$	363	0,5	—	90
ПП	$P^{\cdot} + PH$	373	1,7	$1,5 \cdot 10^{-2}$	34
ПММА	$P^{\cdot} + PH$	311	0,55	—	90
ПММА	$P^{\cdot} + PH$	328	0,15	—	90
ПЭ	$PO_2^{\cdot} + PH$	363	0,35	—	90
ПП	$PO_2^{\cdot} + PH$	292	0,75	—	90
ПП	$PO_2^{\cdot} + PH$	323	0,37	—	89
ПП	$PO_2^{\cdot} + PH$	383	2,4	0,12	71
ПП	$PO_2^{\cdot} + PH$	383	1,7	0,21	82
ПП	$PO_2^{\cdot} + PH$	383	4,7	0,14	35

$l = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Во-вторых, расстояние l можно отождествить с радиусом «клетки» для двух макрорадикалов, в которой они встречаются за счет сегментальной диффузии⁷³. Этот радиус можно оценить, анализируя экспериментальные данные по кинетике гибели P^{\cdot} в полимере с помощью уравнения, описывающего кинетику диффузионной гибели P^{\cdot} с учетом нестационарности процесса в начальный период⁷⁸:

$$t^{-1} ([P]^{-1} - [P]_0^{-1}) = k_4 (1 + 2\sqrt{\tau/t}),$$

где $\tau = l^2/\pi D$, $k_4 = 4\pi \cdot 10^{-3} \cdot NlD$, D — коэффициент диффузии в $\text{см}^2/\text{сек}$, l выражено в см ; значения l приведены в табл. 9. В присутствии кислорода эстафетное перемещение свободной валентности есть в то же время и цепная реакция, сопровождающаяся поглощением O_2 . Это используется для оценки l по соотношению между количеством исчезнувших P^{\cdot} и поглощенного O_2 ⁸⁹ (см. табл. 9):

$$\Delta [O_2] = t^{-3} \ln ([P]/[P]_0);$$

$\Delta [O_2]$ выражено в $\text{частицах}/\text{см}^3$, l — в см .

Оценить l можно также по величинам констант скорости k_2 и k_6 , когда значение $[O_2]$ достаточно велико и радикалы P^{\cdot} быстро превращаются в PO_2^{\cdot} , так что эстафетная передача лимитируется реакцией $PO_2^{\cdot} + PH$. Для ПП следует иметь в виду, что продолжение цепи идет внутримолекулярно со скоростью $k_2'' \cdot [PO_2^{\cdot}]$ и межмолекулярно со скоростью $k_2' [PH] \cdot [PO_2^{\cdot}]$, а в эстафете участвует только второй процесс. По аналогии с 2,4-диметилпентаном⁷⁴ можно принять $k_2''/k_2' = 90$ при 373 К и k_2' считать равной 0,2 k_2 , где k_2 — брутто-константа скорости реакции продолжения цепи. С учетом этого обстоятельства для ПП получаем: $k_6/k_2 = 0,8 \cdot 10^{-3} \pi N l^3 \alpha_6$, что позволяет при $\alpha_6 = 1$ оценить l_{\min} (см. табл. 9). Из табл. 9 видно, что сегментальные смещения достаточно велики — порядка 10^{-7} — 10^{-6} см за время порядка 0,1—0,01 сек, т. е. средняя скорость смещения сегмента 10^{-6} — $10^{-4} \text{ см}/\text{сек}$, а $D_{\text{сегм}} = 10^{-12}$ — $10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ в области 373 К. Сравнительно высокая сегментальная подвижность и обеспечивает относительно быстрое перемещение и встречу свободной валентности в таких полимерах, как ПЭ и ПП, при их окислении.

Так как полимер неоднороден и разные его зоны различаются по сегментальной подвижности, при рекомбинации радикалов при низкой температуре наблюдается полихроматизм кинетики⁵⁶⁻⁵⁹.

Эстафетный механизм перемещения свободной валентности объясняет также тот факт, что окисление твердого полимера носит локальный характер, т. е. каждая цепочка развивается и обрывается в некотором малом объеме. В силу сравнительно малого «шага» эстафеты за время развития цепи свободная валентность смещается на расстояние порядка $l/\sqrt{\nu}$, где ν — длина цепи; при $\nu=30$ и $l=10^{-6}$ см это расстояние $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ см. Поэтому смесь полимеров (например, ПЭ и ПП) окисляется по закону аддитивности³⁸: $W_x = W_{\text{ПЭ}} \cdot V_{\text{ПЭ}} + W_{\text{ПП}} \cdot V_{\text{ПП}}$, где $W_{\text{ПЭ}}$ — скорость инициированного окисления ПЭ, а $V_{\text{ПЭ}}$ — объемная доля ПЭ. В тех же условиях скорость окисления сополимеров этилена и пропилена в зависимости от состава изменяется неаддитивно³⁸:

$$W_x \neq W_{\text{ПЭ}} \cdot [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-] + W_{\text{ПП}} \cdot [-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-],$$

так же как для смеси *n*-декана и изеооктана из-за разной активности вторичных и третичных перекисных радикалов в актах продолжения и обрыва цепей.

VIII. РЕАКЦИИ АЛКИЛЬНЫХ МАКРОРАДИКАЛОВ В ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ

1. Диффузионный и кинетический режимы окисления

Окислению полимера предшествует растворение в нем кислорода. В стационарном режиме, когда скорости окисления и растворения кислорода в полимере равны, процесс описывается диффузионным уравнением:

$$d^2 [\text{O}_2]/dx^2 = W_{\text{O}_2}/D,$$

где D — коэффициент диффузии O_2 в полимере, x — расстояние от поверхности. В ряде работ рассмотрен случай, когда $[\text{O}_2]$ мала^{91, 92} и скорость окисления $W_{\text{O}_2} = \beta [\text{O}_2]$, где $\beta = k_1 k_4^{-1/2} \cdot W_i^{1/2}$. Для пленки толщиной $2l$ распределение кислорода по глубине x описывается формулой:

$$[\text{O}_2] = \gamma p_{\text{O}_2} \frac{\text{ch}[(l-x) \sqrt{\beta/D}]}{\text{ch}[l \sqrt{\beta/D}]},$$

где γ — коэффициент Генри. Усредненная по глубине концентрация растворенного кислорода равна

$$[\bar{\text{O}_2}] = \gamma p_{\text{O}_2} l^{-1} (D/\beta)^{1/2} \text{th}[l \cdot \sqrt{\beta/D}].$$

При малых l , когда $l < \sqrt{D/\beta}$, окисление протекает в кинетической области. В этих условиях $[\bar{\text{O}_2}] = \gamma p_{\text{O}_2}$ и $W_{\text{O}_2} = k_1 k_4^{-1/2} W_i^{1/2} \gamma p_{\text{O}_2}$, т. е. скорость окисления не зависит от толщины пленки и пропорциональна $W_i^{1/2}$. При больших l окисление протекает в диффузионном режиме, сосредоточено в тонком слое толщиной $l^* = \sqrt{D/\beta}$ и протекает со скоростью $W_{\text{O}_2} = \gamma l^{-1} p_{\text{O}_2} \sqrt{\beta D}$, т. е. зависит от D и l и пропорциональна $W_i^{1/2}$. В общем случае скорость окисления описывается формулой:

$$W_{\text{O}_2} = \gamma l^{-1} p_{\text{O}_2} \sqrt{\beta D} \text{th}[l \sqrt{\beta/D}]$$

При изменении p_{O_2} в более широком диапазоне необходимо принять во внимание нелинейный характер зависимости скорости окисления от $[O_2]$, с достаточно хорошим приближением описываемой формулой ³⁴:

$$W_{O_2} = W_{\max} (1 + b/[O_2])^{-1}, \quad W_{\max} = k_2 k_6^{-1/2} [RH] W_i^{1/2}, \\ b = 2k_2 k_4 k_1^{-1} k_5^{-2} [PH] (V \frac{1 + 12k_4 k_5^{-2} k_6}{1})^{-1}.$$

Скорость окисления в стационарном режиме описывается формулой, справедливой как для кинетического, так и диффузионного режима ³⁴:

$$\frac{p_{O_2}}{W_{O_2}} = \frac{b}{\gamma} (V_{\max} - W_{O_2})^{-1} + \frac{1}{\kappa \gamma}; \quad \kappa = 2D/l^2.$$

Эта формула хорошо согласуется с экспериментальными данными

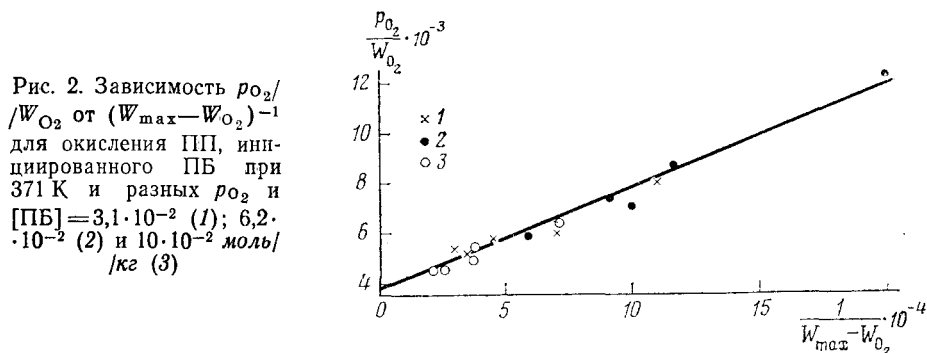


Рис. 2. Зависимость p_{O_2}/W_{O_2} от $(W_{\max} - W_{O_2})^{-1}$ для окисления ПП, инициированного ПБ при 371 К и разных p_{O_2} и $[ПБ] = 3,1 \cdot 10^{-2}$ (1); $6,2 \cdot 10^{-2}$ (2) и $10 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (3)

(рис. 2) и позволяет определить как диффузионный (κ), так и кинетический (b) параметры. Для порошка ПП с радиусом частиц 10—15 мкм $\kappa = 0,2—0,3 \text{ сек}^{-1}$, $b = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}^{34}$.

2. Время жизни алкильных радикалов в окисляющемся полимере

В окисляющемся углеводороде и полимере алкильные радикалы (R^\cdot , P^\cdot) превращаются в перекисные (RO_2^\cdot , PO_2^\cdot) и наоборот. При достаточно длинных цепях скорости этих двух процессов практически равны. Так как алкильные радикалы в жидкой фазе очень быстро реагируют с кислородом ($k_1 \approx 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$), то $[R^\cdot]/[RO_2^\cdot] \ll 1$. Например, в изопентане при $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$ и 373 К ($k_2[RH] = 5 \text{ сек}^{-1}$ ²⁴) $[R^\cdot]/[RO_2^\cdot] = 5 \cdot 10^{-6}$, а время жизни радикалов R^\cdot составляет всего 10^{-6} сек . В этих условиях алкильные радикалы успевают реагировать только с кислородом.

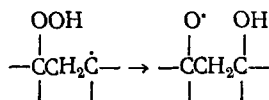
В полимере кислород диффундирует медленнее, чем в жидкости, (нет перемешивания и меньше коэффициент диффузии), и поэтому реакция P^\cdot с кислородом протекает гораздо медленнее, чем в жидкости. Например, в ПП при 373 К и $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$ получается $k_1 \approx 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ³⁴, $\gamma = 10^{-3} \text{ моль/кг}$ ⁹³ и время жизни алкильного макрорадикала в этих условиях составляет 10^{-3} сек , т. е. на три порядка выше, чем в углеводороде, а отношение $[P^\cdot]/[PO_2^\cdot]$ равно $2 \cdot 10^{-2}$, если принять $k_2[PH] = 5 \text{ сек}^{-1}$, как в изопентане. Это приводит к тому, что в окисляющемся полимере алкильные радикалы реагируют не только с кислородом, но успевают вступить и в другие реакции.

3. Роль алкильных макрорадикалов в обрыве цепей

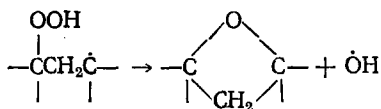
В окисляющемся ПП, как показано $[P^{\bullet}]/[PO_2^{\bullet}] = 10^{-2} \div 10^{-1}$ при $p_{O_2} = 0,1 \div 1$ атм. Сравнительно высокая относительная концентрация алкильных макрорадикалов в окисляющихся полимерах проявляется в ингибированном окислении. Если ингибиторы—акцепторы алкильных радикалов,—очень слабо тормозят окисление углеводородов³, то окисление полимеров они тормозят значительно эффективнее⁹⁴. Например, парабензохинон тормозит окисление ПП (388 К, $p_{O_2} = 1$ атм) уже в концентрации 10^{-3} моль/л, а окисление изооктана (353 К, $p_{O_2} = 1$ атм) он начинает тормозить только при концентрации выше $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Более того, такие ингибиторы как антрацен и ди-орто-нитрофенол, которые жидкофазное окисление тормозят, реагируя только с перекисными радикалами³, окисление ПП тормозят, обрывая цепи как по реакции с PO_2^{\bullet} , так и с P^{\bullet} ⁹⁴. Стабильный нитроксильный радикал реагирует с радикалом P^{\bullet} в ПП при 387 К с константой скорости $3,5 \cdot 10^4$ л/моль·сек (вычислено из отношения констант k/k_1 γ ⁹⁴ при $k_1 = 1,1 \cdot 10^8$ л/моль·сек и $\gamma = 10^{-3}$ моль/л·атм). Очень важна роль реакций алкильных радикалов в образовании и превращении гидроперекисных групп (см. ниже).

IX. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП

При цепном окислении углеводородов весь поглощенный кислород сначала образует гидроперекись³, т. е. все радикалы RO_2^{\bullet} превращаются в $ROOH$. В окисляющихся полимерах часто наблюдается расхождение между количеством поглощенного кислорода и образующейся гидроперекиси^{40, 95–97}. Высказано предположение⁹⁷, что в ПП это связано с изомеризацией типа:



или⁷⁴:



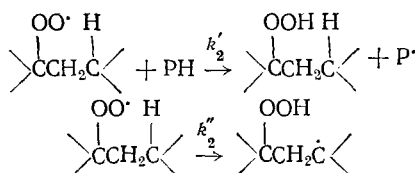
Поскольку с изомеризацией конкурирует реакция $P^{\bullet} + O_2$, то с понижением p_{O_2} доля поглощения кислорода, превращающегося в $ROOH$, должна уменьшаться. Это подтверждают опыты³⁴ по окислению ПП при разных p_{O_2} , в которых наблюдается уменьшение доли кислорода, превращающегося в гидроперекись (рис. 3).

При вытягивании образца ПП, когда происходит его ориентационное структурирование, также наблюдается уменьшение доли O_2 , превратившегося в гидроперекись^{98–100}.

Для изомеризации перекисного радикала из кинетических данных получена константа скорости, равная $1,5 \cdot 10^3$ сек⁻¹ в ПП при 373 К³⁴.

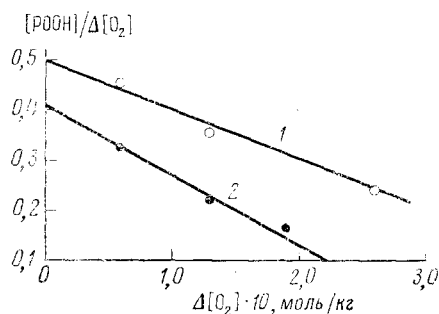
Развитие цепи окисления в ПП, как и в модельных углеводородах, осуществляется по двум механизмам: межмолекулярному и внутримолекулярному. Межмолекулярное развитие цепи приводит к образованию

одинокных групп, внутримолекулярное — к образованию блочных (соседних) гидроперекисных групп:



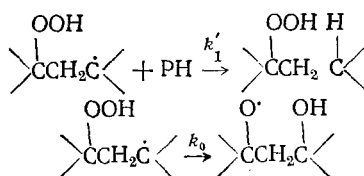
В ПП образуются преимущественно блочные гидроперекисные группы, что доказано в¹⁰¹ рядом методов. Преимущественное протекание изомеризации перекисных радикалов характерно не только для ПП, но и для углеводородов с несколькими третичными С—Н-связями в β-положении. Так, например, в 2,4-диметилпентане при 373 К отношение $k_2'[\text{RH}]/k_2'' = 0,25$ ⁷⁴. В ПЭ, наоборот, образуются одиночные гидроперекисные груп-

Рис. 3. Окисление ПП при 365 К с $6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПБ. Зависимость $[\text{РООН}]/\Delta [\text{O}_2]$ от глубины окисления $\Delta [\text{O}_2]$ при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм (1) и 0,26 атм (2)



пы, что обусловлено низкой вероятностью внутримолекулярной изомеризации в *n*-парафинах. Так, например, в *n*-пентане при 373 К отношение $k_2'[\text{RH}]/k_2'' = 25$ ¹⁰², т. е. в 100 раз больше, чем в 2,4-диметилпентане.

В полимере время жизни алкильного радикала много больше, чем в жидкости, и он успевает вступить в реакции:



Соотношение между одиночными (РООН) и блочными (РООН)' группами зависит поэтому от p_{O_2} :

$$\frac{[\text{РООН}]}{[\text{РООН}]'} = \frac{k_2'}{k_2''} [\text{RH}] + \frac{(k_2' [\text{RH}] + k_2'' (k_0 + k_1' [\text{RH}]))}{k_1 [\text{O}_2]}$$

С повышением p_{O_2} возрастает доля РООН', а так как они распадаются на радикалы быстрее, то это приводит к росту эффективной константы скорости генерирования радикалов¹⁰³.

Таким образом, p_{O_2} через концентрацию кислорода в полимере (ПП) различным образом влияет на процесс окисления. Во-первых, от p_{O_2} зависит соотношение между количеством поглощенного кислорода, пре-

вращающегося в ROOH и в другие группы:

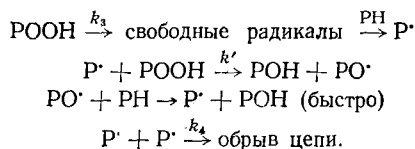
$$\Delta [O_2]/[ROOH] = 1 + k_0 k_1^{-1} [O_2]^{-1}.$$

Во-вторых, от $[O_2]$ и, следовательно, от p_{O_2} зависит соотношение между количеством одиночных и блочных групп ROOH, а это в свою очередь сказывается на скорости автоиницирования, так как $k_{3x} = k_3 \cdot [ROOH]/[ROOH]_x + k_3 [ROOH]/[ROOH]_x$. Как видно из рис. 1, чем выше p_{O_2} , тем быстрее развивается окисление.

Гидроперекисные группы нестойки и подвергаются распаду, который включает в себя распад на радикалы с их выходом в объем (с вероятностью e), распад на радикалы с образованием продуктов внутриклеточной рекомбинации (с вероятностью $1-e$) и, как показано недавно³⁴, цепной индуцированный распад. Цепной индуцированный распад ROOH в ПП доказан в опытах с введением ингибитора, который тормозит, и инициатора, который ускоряет такой распад³⁴. Скорость цепного индуцированного распада подчиняется выражению:

$$W_v = \text{const} \cdot [ROOH] \cdot W_i^{1/2}$$

и согласуется со следующей схемой:



Согласно схеме, скорость цепного распада ROOH равна $k'k_4^{-1/2} W_i^{1/2} \cdot [ROOH]$; когда источник радикалов — сама гидроперекись, то $W_i = k_3 \cdot [ROOH]$ и $W_v = k'k_4^{-1/2} k_3^{1/2} \cdot [ROOH]^{3/2}$, что согласуется с экспериментом³⁴. В ПП при 365 К коэффициент $k'k_4^{-1/2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (л/моль} \cdot \text{сек)}^{1/2}$; используя значение $k_4 = 2,7 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ³⁴, получаем $k' = 50 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. В условиях окисления индуцированный распад также имеет место³⁴, несмотря на то, что алкильные радикалы быстро исчезают по реакции с кислородом (доказано путем сопоставления скорости распада ROOH в условиях окисления со скоростью ее распада на радикалы). Индуцированный распад необходимо учитывать при вычислении вероятности выхода радикалов в объем (e). По определению, $e = k_3/2k_p$, где k_p — константа скорости распада на радикалы. Но суммарная скорость распада ROOH равна $k_p \cdot [ROOH] + k_v [ROOH]^{3/2}$, где $k_v = k'k_4^{-1/2} k_3^{1/2}$. Поэтому расчет e по величине отношения $k_3/2k_x$ дает заниженное значение, так как $k_x > k_p$; таким образом, e надо рассчитывать по формуле: $e = k_3/2(k_x - k_v [ROOH]^{1/2})$, где k_x — брутто-константа скорости распада ROOH.

В ПП при 365 К блочные гидроперекисные группы распадаются на радикалы с вероятностью выхода радикалов в объем $e = 0,11$ ³⁴, а в ПЭ при 365 К для распада одиночных OOH-групп $e = 0,5$ ³⁴. Для измерения образования радикалов из ROOH используются два метода: 1) метод ингибиторов¹⁰³, когда измеряется скорость расходования ингибитора $W_{\text{ин}}$ и $W_i = f \cdot W_{\text{ин}}$, если ингибитор расходуется только по реакции со свободными радикалами и «ловит» все свободные радикалы; 2) метод цепного окисления^{34, 103}, в котором измеряется скорость инициированного ROOH окисления W_{O_2} и $k_i = W_{O_2}^2/a^2 [ROOH]$ ($a = W_{O_2}/\sqrt{W_i}$, измеренная в опыте с инициатором в тех же условиях). Оба метода дают близкие результаты. Если ингибитор взаимодействует непосредственно с ROOH,

ТАБЛИЦА 10

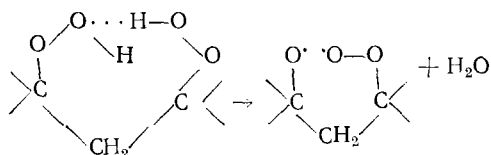
Константы скорости распада гидроперекисных групп в ПЭ и ПП

Полимер	Условия окисления	T, К	k_i , сек ⁻¹	Ссылки
ПЭ	В C ₆ H ₅ Cl, 388 К	351—403	$1,6 \cdot 10^{14} \exp(-146/RT)$	103
ПЭ	ПБ, 363 К	365	$5,0 \cdot 10^{-6}$	34
ПП	В кумоле, 388 К	388	$5,0 \cdot 10^{-6}$	103
ПП	В C ₆ H ₅ Cl, 383 К	383—413	$2,4 \cdot 10^6 \exp(-79/RT)$	103
ПП	ПБ, 363 К, $p_{O_2}=1$ атм	365	$5,0 \cdot 10^{-6}$	34
ПП	ПБ, $p_{O_2}=1$ атм, 363 К	387	$2 \cdot 10^{-5}$	34
ПП	АИБН, $p_{O_2}=1$ атм, 358 К	322—370	$3,1 \cdot 10^{11} \exp(-119/RT)$	31

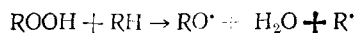
то это можно учесть при вычислении k_i , но в таких случаях измерение k_i по W_{O_2} предпочтительнее, так как дает более надежные результаты.

В табл. 10 приведены значения k_i для РООН, полученных окислением ПП и ПЭ. Из сравнения k_i в случае окисления ПП в кумоле (преобладают одиночные гидроперекисные группы), и в хлорбензоле (преобладают блочные гидроперекисные группы) следует¹⁰³, что блочные группы распадаются гораздо быстрее. Это объясняется тем, что в распаде участвуют обе ООН-группы.

По аналогии с бимолекулярным распадом РООН в жидкой фазе наиболее вероятным представляется следующий механизм распада:



который энергетически гораздо выгоднее, чем мономолекулярный распад с разрывом одной О—О-связи. Кроме того, такой бимолекулярный распад в жидкой фазе протекает предпочтительно по сравнению с реакцией:



из-за образования водородной связи между двумя РООН группами.

Механизм распада одиночных гидроперекисных групп остается пока неясным. Возможны две реакции: мономолекулярный распад по О—О-связи и реакция РООН с С—Н-связью. Если генерация радикалов происходит по второй реакции, то тогда следует ожидать $k_3^{\text{ПЭ}} < k_3^{\text{ПП}}$, так как прочность С—Н-связи в ПЭ выше, чем в ПП. Но сравнение показывает, что значения k_3 близки: $k_3 = 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ в ПЭ и $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ для одиночных гидроперекисных групп в ПП при 398 К¹⁰³.

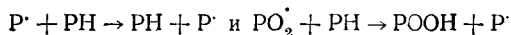
С другой стороны, k_3 , если она относится к мономолекулярной реакции, не должна зависеть от длины алкильного заместителя и должна иметь близкие значения в газовой и конденсированной фазах. Но в газовой фазе k_3 существенно меньше, (на два порядка при 393 К), чем в жидкой и твердой¹⁰⁴. Поэтому вопрос о механизме распада РООН в твердой и РООН в жидкой фазах нуждается в дальнейшем исследовании.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окисление карбоцепных полимеров в твердой фазе и углеводородов в жидкой, как мы убедились, протекает по единому механизму — механизму *цепной автоиницированной реакции с участием в реакции продолжения цепи алкильных и перекисных радикалов и обрывом цепи по бимолекулярной реакции*. Для этого механизма характерны следующие кинетические признаки: в режиме инициированного окисления $W_{O_2} \sim W_i^{1/2}$, при малых p_{O_2} как в кинетическом, так и в диффузионном режимах окисления $W_{O_2} \sim p_{O_2}$, при достаточно высоких значениях p_{O_2} величина W_{O_2} не зависит от p_{O_2} , в режиме автоокисления на начальной стадии $\Delta[O_2] \sim t^2$.

Вместе с тем твердый полимер как среда, где развивается процесс окисления, имеет ряд важных особенностей, из которых вытекают следующие черты цепного окисления, характерные только для твердофазного окисления.

1. Свободная валентность в окисляющемся полимере (макрорадикалы R^\cdot и RO_2^\cdot) перемещается по образцу в условиях цепного окисления чаще всего по *эстафетному механизму* за счет сегментальной диффузии и передачи валентности с сегмента на сегмент по реакциям:



2. Вследствие того, что стенки клетки в полимере образованы *медленно сдвигающимися сегментами макромолекул* и форма клетки релаксирует медленно, *полимерная матрица* в отличие от неполярной жидкости влияет на скорость элементарных реакций с участием радикалов. Чем выше жесткость матрицы, т. е. чем медленнее происходят молекулярные смещения в ней, тем меньше скорость элементарного акта.

3. Вследствие сравнительно медленной диффузии кислорода в полимере и его более низкой растворимости *алкильные макрорадикалы* в полимере живут сравнительно долго, и параллельно с реакцией $R^\cdot + O_2$ вступают в разнообразные реакции, такие как изомеризация, реакция с соседней C—H-связью, реакция с $ROOH$, принимают участие в обрыве цепей по реакциям с ингибиторами.

4. *Неоднородность полимера* приводит к тому, что разные его области окисляются с разной скоростью. Например, в ПЭ и ПП окисляется практически только аморфная фаза, а кристаллическая окисляется незначительно.

5. *Высокая молекулярная масса полимера* приводит к тому, что сравнительно редко (медленно) протекающие *акты разрыва C—C-связи*, практически незаметные при окислении низкомолекулярных углеводородов, проявляют себя уже на ранней стадии окисления полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Л., 1934.
2. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд-во АН СССР, М., 1960.
3. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
4. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, «Наука и техника», Минск, 1975.
5. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130 (1970).
6. Н. М. Эмануэль, Новые результаты в области старения и стабилизации полимеров, Доклад на симпозиуме «Полимеры 73», Варна, 1973.
7. W. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier Publ. Co, Amsterdam, 1965.

8. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», Л., 1972.
9. L. Reich, S. S. Stivala, Autoxydation of Hydrocarbons and Polyolefins, M. Dekker Inc., N. Y., 1969.
10. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593 (1969).
11. Я. С. Лебедев, Там же, 37, 934 (1968).
12. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 219, 640 (1974).
13. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 14, 322 (1973).
14. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Там же, 14, 306 (1973).
15. D. E. van Sickle, J. Polym. Sci., A-1, 10, 355 (1972).
16. C. E. H. Bawn, S. A. Shaudhri, Polymer, 9, 113 (1968).
17. L. Dulog, K.-H. David, Makromolek. Chem., 145, 67 (1971).
18. J. B. Lawrence, N. A. Weir, J. Appl. Polym. Sci., 18, 1821 (1974).
19. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», М., 1971.
20. E. Niki, Y. Kamiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3226 (1975).
21. П. И. Иванченко, Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 12, 492 (1971).
22. А. Ф. Гук, С. П. Ерминов, В. Ф. Цепалов, Там же, 13, 86 (1972).
23. L. Dulog, K.-H. David, Makromolek. Chem., 177, 1717 (1976).
24. Т. Г. Дегтярева, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, Черногоровка, 1972.
25. В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 12, 1137 (1971).
26. E. Niki, Y. Kamiya, J. Org. Chem., 38, 1403 (1973).
27. S. W. Benson, H. E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, Washington, 1970.
28. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомогл. соед., А-11, 946 (1969).
29. О. Н. Карпунин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпников, Там же, А-13, 22 (1971).
30. А. П. Грива, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Там же, А-19, 219 (1977).
31. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 227, 1167 (1976).
32. Н. С. Haas, J. Polymer. Sci., 55, 33 (1961).
33. Ю. Б. Шилов, А. П. Грива, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 1465 (1976).
34. Е. Т. Денисов, Высокомогл. соед., А-19, 1244 (1977).
35. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920 (1975).
36. Р. Радо, Д. Шимункова, Л. Малак, Высокомогл. соед. А-4, 304 (1962).
37. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Yu., J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925 (1964).
38. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомогл. соед., А-14, 2385 (1972).
39. E. Niki, C. Decker, F. R. Mayo, J. Polymer. Sci., 11, 2813 (1973).
40. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомогл. соед., А-11, 1812 (1969).
41. C. Decker, F. Mayo, J. Polym. Sci., Chem., Ed., 11, 2847 (1973).
42. C. Decker, F. Mayo, H. Richardson, Там же, 11, 2879 (1973).
43. С. Я. Пищецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», М., 1972.
44. А. Е. Семенченко, В. М. Соляников, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 11, 555 (1971).
45. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомогл. соед., А-14, 1552 (1972).
46. Т. В. Монахов, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Там же, Б-16, 702 (1974).
47. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Там же, Б-16, 702 (1974).
48. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28 (1964).
49. А. Б. Налбандян, А. А. Мантян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1975.
50. A. M. North, The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids, Methuen and Co LTD, L., 1964.
51. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 51.
52. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 46, 2008 (1972).
53. А. Р. Griva, E. T. Denisov, J. Polym. Sci., 14, 1051 (1976).
54. А. П. Грива, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 232, 1343 (1977).
55. В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 15, 1110 (1974).
56. В. К. Ермолаев, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, Там же, 3, 58, 315 (1962).
57. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Там же, 6, 48 (1965).
58. В. Т. Kelly, Irradiation Damage to Solids, Pergamon Press, L., 1965.
59. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольдманский, Физ. тв. тела, 14, 1172 (1972).
60. О. Н. Карпунин, Т. В. Похолок, Высокомогл. соед., А-15, 2210 (1973).
61. E. T. Denisov, L. N. Denisova, Int. J. Chem. Kinetics, 8, 123 (1976).
62. Л. Н. Денисова, Н. Я. Шафигов, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 213, 376 (1973).
63. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 596 (1976).

64. Т. Г. Дегтярева, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Там же, 13, 1400 (1972).
65. Н. Я. Шафилов, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Там же, 16, 872 (1975).
66. Н. М. Эмануэль, А. Б. Газарина, Успехи химии, 35, 619 (1966).
67. О. Е. Якимченко, С. Г. Кирюшкин, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Шляпников, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2255.
68. О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Там же, 1974, 354.
69. А. И. Михайлов, С. И. Кузина, А. Ф. Луковников, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 204, 383 (1972).
70. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Высокомол. соед., Б-17, 358 (1975).
71. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polym. Sci., A-1, 3091 (1967).
72. В. А. Радциг, М. М. Райнов, Высокомол. соед., А-18, 2022 (1976).
73. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанов, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, Там же, 10-А, 2265 (1968).
74. T. Mill, G. Montorsi, Int. J. Chem. Kinetics, 5, 119 (1973).
75. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 13, 218 (1972).
76. J. Marchal, L. Valko, Compt. rend., C272, 2042 (1971).
77. С. Е. Бреслер, Б. Д. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», Л., 1965.
78. P. Yu. Butiagin, Pure Appl. Chem., 30, 57 (1972).
79. В. С. Пудов, Высокомол. соед., Б-14, 714 (1972).
80. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, ДАН СССР, 226, 887 (1976).
81. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422 (1974).
82. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 215, 1164 (1974).
83. Г. П. Воскерцян, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1378.
84. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. И. Фомичев, Ф. Сег, П. Смейтек, Физ. тв. тела, 5, 675 (1963).
85. П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанов, А. М. Дубинская, М. У. Кислюк, Высокомол. соед., А-10, 2265 (1968).
86. П. Ю. Бутягин, ДАН СССР, 165, 103 (1965).
87. S. I. Ohnishi, I. Nitta, J. Polym. Sci., 38, 441 (1959).
88. J. A. Kerr, M. J. Parsonage, Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reaction of Methyl Radicals, Butterworth, L., 1976.
89. P. Neudörfl, Kolloid-Zeit. Z. Polymere, 224, 132 (1968).
90. П. Ю. Бутягин, Высокомол. соед., А-16, 63 (1974).
91. C. R. Boss, J. C. W. Chien, J. Polym. Sci., A-1, 4, 1543 (1966).
92. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селикова, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., Б-15, 580 (1973).
93. R. C. Giberson, J. Polym. Sci., A-2, 4965 (1964).
94. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомол. соед., А-16, 1736 (1974).
95. L. Dulog, J. K. Weise, W. Kern, Makromolek. Chem., 118, 66 (1968).
96. Т. В. Монахова, Т. А. Богавевская, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., А-17, 1243 (1975).
97. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, ДАН СССР, 220, 1364 (1975).
98. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., А-17, 2521 (1975).
99. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Там же, А-18, 2045 (1976).
100. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Там же, А-18, 2343 (1976).
101. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polym. Sci., A-1, 6, 381 (1968).
102. D. E. van Sickle, T. Mill, F. R. Mayo, H. Richardson, C. W. Gould, J. Org. Chem., 38, 4435 (1973).
103. N. V. Zolotova, E. T. Denisov, J. Polym. Sci., A-1, 9, 3311 (1971).
104. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии, 49, 2473 (1975).

Отделение Института химической физики
АН СССР Черноголовка