

УДК 541.64:535.37:546.21

## ПОГЛОЩЕНИЕ КИСЛОРОДА И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОСТЭФФЕКТЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

© 1996 г. Л. М. Постников, А. В. Виноградов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 24.05.95 г.

Изучены закономерности и осуществлен кинетический анализ фотоокисления полiamидов с учётом возможности одновременного проявления в эксперименте особенностей гомогенной и негомогенной кинетики окисления. Существенное расширение диапазона измеряемых скоростей в область постэффекта УФ-облучения позволяет оценить соотношение гомогенных и негомогенных факторов этого процесса с позиций фрактальной кинетической модели.

В работах [1, 2] дано формально-кинетическое обоснование предложенного ранее механизма цепного фотоокисления алифатических ПА. Этот новый механизм, аналогов которому пока не найдено при фотоокислении других полимеров, отличается одной особенностью: окисление объектов принципиально негомогенной природы (разных ПА с сильно различающейся надмолекулярной структурой, ниже их температуры стеклования) количественно описывается известным и сравнительно малым набором кинетических параметров, каждый из которых имеет смысл константы скорости соответствующей элементарной химической реакции, рассматриваемой в терминах гомогенной кинетики Смолуховского.

Возможность такого описания является редким примером среди наблюдаемых обычно кинетических закономерностей химических превращений в полимерах, для описания которых обычно используются представления негомогенной кинетики (необычный порядок реакций, "кинетические остановки" и т.п.). Что же касается ПА, то во всех изученных ранее режимах их фотоокисления, если они не содержали специально введенных добавок, мы до сих пор не сталкивались с фактами влияния на кинетику этого процесса структурной неоднородности полимера. Кинетические проявления структурной неоднородности обнаружены нами и другими авторами [3–5] в виде зависимости кинетики фотоокисления от способа введения в ПА некоторых добавок, уменьшающих скорость этого процесса, т.е. тем или иным способом снижающих концентрацию радикалов, ведущих цепь окисления. Подобная зависимость, которую естественно интерпретировать как результат неоднородного распределения добавки по образцу, находится в очевидном противоречии с гомогенной моделью фотоокисления

ПА, имеющей также достаточное экспериментальное обоснование.

Возникающая, таким образом, на примере фотоокисления ПА возможность наблюдать проявления как гомогенной, так и негомогенной кинетики означает, что в данном случае изучаемая система находится в области условий, включающей в себя точку (или интервал) перехода между кинетическими закономерностями двух типов. Подобная ситуация интересна тем, что при таком переходе только зарождается все то разнообразие проявлений негомогенной кинетики, которое вдали от точки перехода превращается в их сложную иерархию с неизбежным нарастанием трудностей количественной интерпретации. Осознание необходимости изучения переходной области восходит, по-видимому, к работе Зельдовича [6], показавшего, что для бимолекулярных реакций должна существовать нижняя концентрационная граница, за которой гомогенная кинетика Смолуховского перестает быть справедливой.

Привлекая внимание к этому вопросу, Зельдович одновременно указывал и на сложность выбора объектов для его исследования из-за ограниченных возможностей техники эксперимента. Впоследствии идеи Зельдовича многократно подтверждалась в исследованиях простых рекомбинационных процессов преимущественно физической природы (например, рекомбинации экситонов [7]) именно благодаря успехам техники физического эксперимента. В химии же они развивались главным образом в теоретических работах (см., например, работу [8]), где из-за отсутствия экспериментальной базы почти не обсуждалась кинетика сложных многостадийных реакций. При рассмотрении таких реакций подобная задача могла ставиться только после достаточно детального описания их механизма с

возможностью представить баланс соотношения отдельных стадий в широком диапазоне условий протекания этих реакций.

Полагая, что на примере фотоокисления ПА мы впервые располагаем необходимым минимумом таких предварительных сведений, можно попытаться расширить диапазон измеряемых скоростей окисления для непосредственного наблюдения смены кинетических закономерностей при переходе от гомогенной к негомогенной кинетике, причем сделать это можно без использования химических добавок, чтобы не усложнять кинетическое описание и без того достаточно сложной системы. При этом мы используем модель фрактальной кинетики, которая, по мнению Зельдовича [9], наиболее адекватна представлениям о природе переходной области.

В соответствии с этой моделью две группы фактов, демонстрирующих гомогенное и негомогенное поведение системы, соотносятся с переходом через некоторую критическую концентрацию радикалов  $[PO_2]_{kp}$ , ведущих цепь окисления, и структурная неоднородность ПА отражается на кинетике процесса при  $[PO_2] < [PO_2]_{kp}$ . Модель основана на известных фактах [10], когда "константа" скорости рекомбинации активных частиц ниже их определенной концентрации начинает зависеть (в нестационарном режиме) от времени. В опытах по фотоокислению ПА [2] минимальным измеряемым скоростям незаторможенного добавками процесса по расчету соответствовала стационарная концентрация  $[PO_2]_{cr} = 4 \times 10^{-7}$  моль/кг. Такие величины практически не поддаются в условиях фотохимического эксперимента прямому измерению методом ЭПР, но они вполне достаточны для того, чтобы обеспечить измеримую скорость поглощения кислорода в постэффекте облучения ПА или чтобы длительное время наблюдать спад интенсивности хемилюминесценции, возникающей в результате рекомбинации радикалов. Настоящая работа посвящена анализу закономерностей, наблюдаемых в этих процессах.

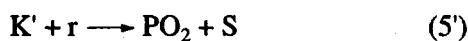
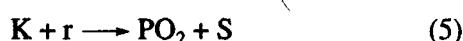
Для изучения хемилюминесценции пленки полиамидов ПА-6 и ПА-548, а также полиамидную ткань ПА-6 облучали на воздухе фильтрованным светом лампы ДРШ-1000 при длине волн 313 или 360–440 нм. После фиксированного времени облучения светом известной интенсивности образцы помещали в светонепроницаемую камеру хемилюминесцентной установки СНК-6 и регистрировали кинетику спада интенсивности свечения. (Подробно методика изложена в работе [11].) Для

описания кинетики поглощения кислорода УФ-облученными пленками ПА-548 использовали данные работы [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетический анализ

Для строгого рассмотрения кинетики постэффекта в ПА, не содержащих добавок, нужно взять общую схему механизма их фотоокисления [1] и убрать из нее все реакции фотоинициирования. После такого упрощения схема имеет следующий вид:



причем номера изображенных реакций используются в дальнейшем как индексы констант скорости  $k_i$  этих реакций. S обозначает разрыв макромолекулы. Другие необходимые комментарии к этой схеме даны в работе [2].

Данной схеме в случае гомогенной кинетики соответствует система дифференциальных кинетических уравнений для концентраций макрорадикалов  $PO_2$ , низкомолекулярных радикалов  $r$ , промежуточных молекулярных продуктов  $K$  и  $K'$  и для поглощаемого кислорода  $O_2$ :

$$\frac{d[PO_2]}{dt} = -(k_2 + k'_2)[PO_2] + k_3[r] +$$

$$+ [r] \left\{ k_5[K] + k'_5[K'] \right\} - k_6[PO_2][r]$$

$$\frac{d[r]}{dt} = (k_2 + k'_2)[PO_2] - k_3[r] -$$

$$- [r] \left\{ k_5[K] + k'_5[K'] \right\} - k_6[PO_2][r]$$

$$\frac{d[K]}{dt} = \frac{k_4}{k_4 + k'_4} k_2[PO_2] - k_5[K][r]$$

<sup>1</sup> Термином "постэффект" выражается совокупность всех процессов, которые происходят после прекращения облучения полимера как следствие превращений свободных радикалов и промежуточных молекулярных продуктов, которые накопились в ПА за время облучения.

$$\frac{d[K']}{dt} = \frac{k'_4}{k_4 + k'_4} k_2 [\text{PO}_2] - k'_5 [K'][r]$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = (k_1 + 2k_2)[\text{PO}_2] + k_3[r] - k_6[\text{PO}_2][r] = w$$

Константы скорости всех фигурирующих здесь реакций были оценены в работе [2]. Анализ гомогенной модели длинноволнового фотоокисления ПА (идущего при минимальных по сравнению с другими изученными режимами этого процесса концентрациях свободных радикалов) исходил из представления о постоянстве константы скорости рекомбинации радикалов, ведущих цепь окисления. Величина этой константы  $k_6 = 2.6 \times 10^6$  кг/моль с была оценена из теоретических соображений [13] и использовалась для определения значений ряда других кинетических параметров, описывающих кинетические кривые процесса фотоокисления. При этом произведенные оценки позволили дать вполне удовлетворительное описание всех экспериментальных данных, относящихся к другим режимам [1] фотоокисления ПА.

Однако при постановке вопроса о границах условий, в которых сохраняется постоянство "константы"  $k_6$ , должна быть использована независимая оценка этой величины как параметра в урав-

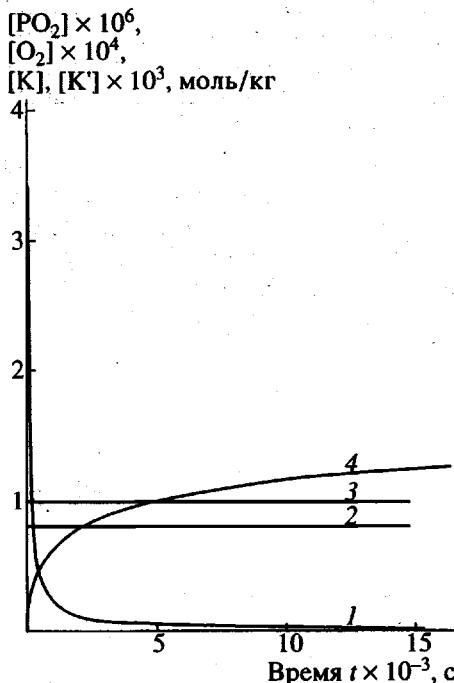


Рис. 1. Частные решения полной системы дифференциальных уравнений для постэффекта в УФ-облученных ПА в виде кинетических кривых расходования радикалов  $\text{PO}_2$  (1), концентраций промежуточных продуктов  $K$  (2) и  $K'$  (3), а также поглощения кислорода (4).

нении, связывающем стационарную скорость фотоокисления  $w_m$  с интенсивностью  $I_m$  действующего света, где  $m$  – конкретная экспериментальная точка. Из уравнений для стационарных режимов фотоокисления, описанных в работе [2], следует

$$\frac{I_1}{I_m} = \frac{\frac{2k_2}{a}\alpha - \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{b}{a^2}k_6w_m} \right]}{\frac{2k_2}{a}\alpha - \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{b}{a^2}k_6w_1} \right]} \times \frac{\left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{b}{a^2}k_6w_1} \right]^2}{\left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{b}{a^2}k_6w_m} \right]^2}$$

Здесь  $a = k_1 + 2k_2 + k'_2 = 9.74 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>,  $b = 4k_2/k_3 = 2.77 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha = k_4/(k_4 + k'_4)$ .

Используя экспериментальные данные, содержащиеся в работах [1, 2] и решая методом нелинейной регрессии систему  $m - 1$  таких уравнений относительно неизвестных  $k_6$  и  $\alpha$  (в примере с длинноволновым фотоокислением  $m = 9$ ), находим<sup>2</sup>  $k_6 = 2.69 \pm 0.02 \times 10^6$  кг/моль с и  $\alpha = 0.69 \pm 0.02$  вместо прежних  $k_6 = 2.6 \times 10^6$  кг/моль с и  $\alpha = 0.5$ .

Хотя эти поправки не имеют практического значения при описании кинетики фотоокисления ПА, малая величина возможной ошибки позволяет утверждать, что в стационарных режимах этого процесса  $k_6$  следует рассматривать как истинную "константу" скорости, сохраняющую постоянство при различии скоростей поглощения  $\text{O}_2$  на три порядка величины (вплоть до концентрации  $[\text{PO}_2] = 4 \times 10^{-7}$  моль/кг).

Для различных режимов фотоокисления в работах [1, 2] были описаны кинетические кривые всех переменных величин. Характер этих кинетических кривых после выключения фотоинициирования, естественно, меняется, что и подлежит рассмотрению в теории постэффекта. Если, например, в некотором определенном режиме фотоокисления установились стационарные концентрации  $[\text{PO}_2]$ ,  $[r]$ ,  $[K]$ ,  $[K']$  и постоянная скорость фотоокисления  $d[\text{O}_2]/dt$ , то после выключения света дальнейшие изменения указанных величин определяются решением приведенной выше системы уравнений. Пример таких изменений приведен на рис. 1. Их характер позволяет упростить данную систему уравнений следующим образом.

Во-первых, для самого широкого интервала условий расчет показывает, что  $[r] \ll [\text{PO}_2]$  и  $d[r]/dt \ll d[\text{PO}_2]/dt$  (различия на три порядка вели-

<sup>2</sup> Для расчета была использована программа "НЕЛИН-РЕГРЗ" [14].

чины). Поэтому вместо точного равенства  $d[\text{PO}_2]/dt + d[\text{r}]/dt = -2k_6[\text{PO}_2][\text{r}]$  всегда можно пользоваться приближенным равенством  $d[\text{PO}_2]/dt = -2k_6[\text{PO}_2][\text{r}]$  и выражать  $[\text{r}]$  через  $[\text{PO}_2]$

$$[\text{r}] = \frac{(k_2 + k'_2)[\text{PO}_2]}{k_3 + k_5[\text{K}] + k'_5[\text{K}'] + k_6[\text{PO}_2]}$$

Во-вторых, рис. 1 показывает, что при имеющемся масштабе изменений  $[\text{PO}_2]$  и  $[\text{O}_2]$  величины  $[\text{K}]$  и  $[\text{K}']$  можно считать постоянными, хотя, строго говоря, они таковыми не являются. Это значит, что три реакции продолжения цепи радикалами  $\text{r}$  можно охарактеризовать одной эффективной константой скорости  $c = k_3 + k_5[\text{K}] + k'_5[\text{K}']$ , которая, конечно, не изменяется только для вполне конкретного набора начальных условий.

Таким образом, для радикалов  $\text{PO}_2$  имеем уравнение

$$\frac{d[\text{PO}_2]}{dt} = -\frac{2k_6(k_2 + k'_2)[\text{PO}_2]^2}{c + k_6[\text{PO}_2]}, \quad (1)$$

решение которого дает

$$\frac{[\text{PO}_2]_0}{[\text{PO}_2]} = 1 + \frac{k_6[\text{PO}_2]_0}{c} \left[ 2(k_2 + k'_2)t - \ln \frac{[\text{PO}_2]_0}{[\text{PO}_2]} \right] \quad (2)$$

и отличается от уравнения реакции второго порядка наличием члена  $\ln([\text{PO}_2]_0/[\text{PO}_2])$ , вклад которого неощутим в пределах точности прямого эксперимента [15] по измерению кинетики гибели радикалов  $\text{PO}_2$ , где их концентрация уменьшалась на порядок от  $2 \times 10^{-4}$  до  $1 \times 10^{-5}$  моль/кг (кроме того, этот вклад исчезает асимптотически при достаточно больших  $t$ ). Поэтому для длительно наблюдаемых процессов постэффекта в случае гомогенной кинетики должно выполняться простое уравнение реакции второго порядка

$$\frac{d[\text{PO}_2]}{dt} = -\frac{2k_6(k_2 + k'_2)}{c} [\text{PO}_2]^2 = -2k_r[\text{PO}_2]^2, \quad (3)$$

а в случае негомогенной кинетики – сходное по форме уравнение, которое, однако, учитывает, что при концентрациях  $[\text{PO}_2]$ , меньших некоторой критической величины  $[\text{PO}_2]_{kp}$  (при  $t > t_{kp}$ ), "константа"  $k_6$  становится функцией времени [10], а именно:

$$k_6 = k_6^0 \left( \frac{t}{t_{kp}} \right)^{(d/2-1)},$$

где  $k_6^0 = k_6$  при  $t < t_{kp}$ , а  $d$  – "спектральная ("фракционная") размерность" пространства случайных

блужданий свободных радикалов, причем  $d < 2$  [10]. Это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PO}_2]}{dt} &= -\frac{2k_6^0(k_2 + k'_2)}{c} \left( \frac{t}{t_{kp}} \right)^{(d/2-1)} [\text{PO}_2]^2 = \\ &= 2k_{hr}[\text{PO}_2]^2 = -2k_r \left( \frac{t}{t_{kp}} \right)^{(d/2-1)} [\text{PO}_2]^2, \end{aligned} \quad (4)$$

т.е. уже не является уравнением реакции второго порядка.

Соответственно различаются и решения этих уравнений. Для гомогенной кинетики

$$\frac{1}{[\text{PO}_2]} = \frac{1}{[\text{PO}_2]_0} + 2k_r t \quad (\text{при } t < t_{kp}), \quad (5)$$

а для негомогенной кинетики (при  $t > t_{kp}$ )

$$\frac{1}{[\text{PO}_2]} = \frac{1}{[\text{PO}_2]_{kp}} + \frac{4k_r}{d} t_{kp}^{(1-d/2)} (t^{d/2} - t_{kp}^{d/2}), \quad (6)$$

т.е. спад концентрации радикалов  $\text{PO}_2$  после достижения  $t_{kp}$  (или  $[\text{PO}_2]_{kp}$ ) существенно замедляется. Последствия этих различий неизбежно должны отражаться на кинетике спада интенсивности хемилюминесценции и поглощения кислорода в постэффекте облучения ПА.

### Хемилюминесценция

В ряде работ, например [16, 17], получено достаточно доказательств того, что хемилюминесценция, наблюдалась после УФ-облучения ПА, возникает как результат реакций диспропорционирования, в которые вступают пероксидные ма-крадикалы  $\text{PO}_2$  и в которых выделяется энергия, достаточная для электронного возбуждения образующихся карбонильных соединений. Такая рекомбинационная хемилюминесценция хорошо известна, и в простейших случаях гомогенной кинетики, когда эмиттером излучения является возбужденная молекула первичного продукта, ее интенсивность  $I_{xl}$  описывается уравнением

$$I_{xl} = -\gamma \frac{d[\text{PO}_2]}{2dt} = \gamma k_r [\text{PO}_2]^2, \quad (7)$$

где  $\gamma$  – неизвестный коэффициент, который исключается при рассмотрении относительных изменений  $I_{xl}$ .

$$\frac{I_{xl}^0}{I_{xl}} = \frac{k_r [\text{PO}_2]_0^2}{k_r [\text{PO}_2]^2} = \frac{[\text{PO}_2]_0^2}{[\text{PO}_2]^2} \quad (8)$$

Индекс "0" в уравнении (8) относится к начальному моменту времени. С учетом временной зависимости  $[\text{PO}_2]$  (уравнение (5)) получается выражение

$$\frac{I_{xl}^0}{I_{xl}} = (1 + 2k_r [\text{PO}_2]_0 t)^2, \quad (9)$$

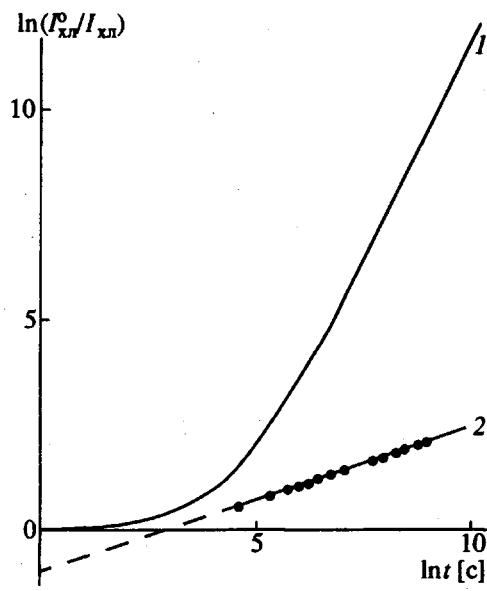


Рис. 2. Зависимости  $\ln \frac{I_{\text{хл}}^0}{I_{\text{хл}}}$  от  $\ln t$ : 1 – расчет в предположении гомогенной кинетики, 2 – результат эксперимента.

которое обычно описывает рекомбинационную хемилюминесценцию в газовой фазе и жидкостях средах [18]. В более общем случае существования отдельных "каналов" рекомбинации, различающихся наличием и отсутствием хемилюминесценции [16], константа  $k_r$  должна быть заменена на константу  $k_{\text{хл}}$ , которая может иметь и существенно меньшую величину ( $k_{\text{хл}} \ll k_r$ ). В первом приближении можно обозначить  $k_{\text{хл}} = \beta k_r$  и записать уравнение (9) в виде

$$\frac{I_{\text{хл}}^0}{I_{\text{хл}}} = (1 + \beta 2 k_r [\text{PO}_2]_0 t)^2, \quad (10)$$

где возрастающее значение  $I_{\text{хл}}^0/I_{\text{хл}}$  также асимптотически приближается к квадратичной зависимости от времени наблюдения  $t$ .

Однако полученные экспериментальные данные показывают, что при наблюдении постэффефекта в УФ-облученных ПА зависимость типа (10) никогда не соблюдается (кроме наших данных об этом свидетельствуют результаты работы [16]). Процесс протекает более сложно и зависит от многих факторов. Можно, однако, выделить и рассмотреть отдельно такую особенность хемилюминесценции, которая независимо от предыстории образцов ПА всегда наблюдается и легко воспроизводится. Она состоит в том, что после достаточно длительного облучения на воздухе любых (кроме содержащих специальные добавки) образцов ПА-6 и ПА-548 светом с длиной волны 313 или 360–440 нм кинетика затухания хеми-

люминесценции описывается на большом временным интервале эмпирическим уравнением

$$\ln \frac{1}{I_{\text{хл}}^{\text{отн}}} = \ln f + \frac{1}{3} \ln t \quad (11)$$

или, что то же, уравнением

$$\left( \frac{1}{I_{\text{хл}}^{\text{отн}}} \right)^3 = f^3 t, \quad (12)$$

где  $f$  – константа, а  $I_{\text{хл}}^{\text{отн}} = I_{\text{хл}}/I_{\text{хл}}^1$  – величина  $I_{\text{хл}}$ , отнесенная к интенсивности  $I_{\text{хл}}^1$  в выбранный произвольно, но постоянный момент времени  $t_1$ , который достаточно удален от начала измерений во избежание ошибки, всегда возможной на участке крутого начального спада хемилюминесценции (эта ошибка зависит, в частности, от задержки начала измерений и от постоянной времени регистрирующего прибора).

На рис. 2 кривая 1 показывает, какой должна быть кинетика изменения величины  $I_{\text{хл}}^0/I_{\text{хл}}$  в соответствии с уравнением (9), если в нем использованы все оцененные ранее [1, 2] кинетические параметры гомогенной кинетики, и  $[\text{PO}_2]_0 = 3.4 \times 10^{-6}$  моль/кг – стационарная концентрация радикалов, установившаяся при облучении ПА в атмосфере кислорода светом с длиной волны 360–440 нм и интенсивностью  $6.4 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с. Прямая 2 изображает наблюдаемую в действительности кинетику хемилюминесценции тех же образцов после их длительного облучения в тех же условиях, причем за величину  $I_{\text{хл}}^0$  здесь условно принята та максимальная величина, от которой практически начинается измерение спада<sup>3</sup>  $I_{\text{хл}}$ .

На рис. 3 аналогичные кинетические данные представлены в координатах уравнения (12). Изображающие их прямые практически одинаковы для различных образцов ПА после их облучения светом разных длин волн (если этот свет не поглощается собственными хромофорными (амидными) группами полимера) и с точностью 5% характеризуются одинаковым наклоном.

Таким образом, сопоставляя уравнения (9) и (12) в логарифмической форме, мы видим, что временная зависимость спада хемилюминесценции характеризуется в них резко отличающейся

<sup>3</sup> Близкую к прямой 2, хотя и не совпадающую с ней прямую дает представление в тех же координатах аналогичных кинетических данных Джорджа [16], отличающихся лишь тем, что предварительное облучение производилось не в кислороде, а в инертной атмосфере, кислород вводился после облучения. В этой работе тоже подчеркивается резкое отклонение от кинетики реакций второго порядка.

асимптотикой: вместо единственно возможной при гомогенной кинетике асимптотики

$$\ln \frac{I_{\text{хл}}^0}{I_{\text{хл}}} \rightarrow 2 \ln t$$

наблюдается (по-видимому, промежуточная) зависимость

$$\ln \frac{I_{\text{хл}}^0}{I_{\text{хл}}} \rightarrow \frac{1}{3} \ln t$$

Резкая смена параметра новой асимптотики ( $1/3$  вместо  $2$ ), описывающей рекомбинацию радикалов  $\text{PO}_2$ , является очевидным свидетельством прекращения действия закономерностей гомогенной кинетики. Отсутствие же сколь-нибудь плавного перехода между этими параметрами фактически означает существование "критической точки", которая разделяет области гомогенной и негомогенной кинетики и в предположительной форме предусмотрена в уравнениях (4) и (6).

В случае негомогенной кинетики, т.е. при  $[\text{PO}_2] < [\text{PO}_2]_{\text{kp}}$ , в соответствии с уравнениями (4) и (6) следует записать

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{хл}}^{\text{kp}}}{I_{\text{хл}}} &= \frac{k_{\text{хл}}^0 t_{\text{kp}}^{(d/2-1)} \left( \frac{[\text{PO}_2]_{\text{kp}}}{[\text{PO}_2]} \right)^2}{k_{\text{хл}}^0 t^{(d/2-1)}} = \\ &= \left( \frac{t_{\text{kp}}}{t} \right)^{(d/2-1)} \left[ 1 + [\text{PO}_2]_{\text{kp}} \beta \frac{4k_r}{d} t_{\text{kp}}^{(1-d/2)} (t^{d/2} - t_{\text{kp}}^{d/2}) \right]^2, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $t > t_{\text{kp}}$ , а индекс "хл" в члене в круглых скобках просто подразумевает необходимость введения коэффициента  $\beta$ .

Поскольку при неизвестном  $t_{\text{kp}}$  это уравнение трудно сопоставить с экспериментальными данными, его можно преобразовать следующим образом. Характер экспериментальных кинетических кривых позволяет считать, что условие  $[\text{PO}_2] < [\text{PO}_2]_{\text{kp}}$  выполняется уже с самого начала измерения хемилюминесценции. Поэтому можно исключить из рассмотрения величину  $t_{\text{kp}}$ , представив ее как начальную точку отсчета времени. Концентрацию радикалов  $\text{PO}_2$  в момент прекращения облучения и время, которое требуется для достижения этой концентрации в постэффекте, если исходить от величины  $[\text{PO}_2]_{\text{kp}}$ , обозначим соответственно как неизвестные  $[\text{PO}_2]_1$  и  $t_1$ . При этом текущая концентрация  $[\text{PO}_2]$  относится к моменту времени  $t_0 + t$ , где  $t$  отсчитывается от момента прекращения облучения  $t_0$  и включает в себя не вполне определенное время задержки начала измерения хемилюминесценции, из-за чего результаты в самом начале измерений могут быть недостаточно надежными. Поэтому сохраняем использованные в уравнениях (11) и (12) обозначения  $I_1$  и  $t_1$ , а также соответствующую им  $[\text{PO}_2]_1$  для некоторой произвольно выбранной точки в

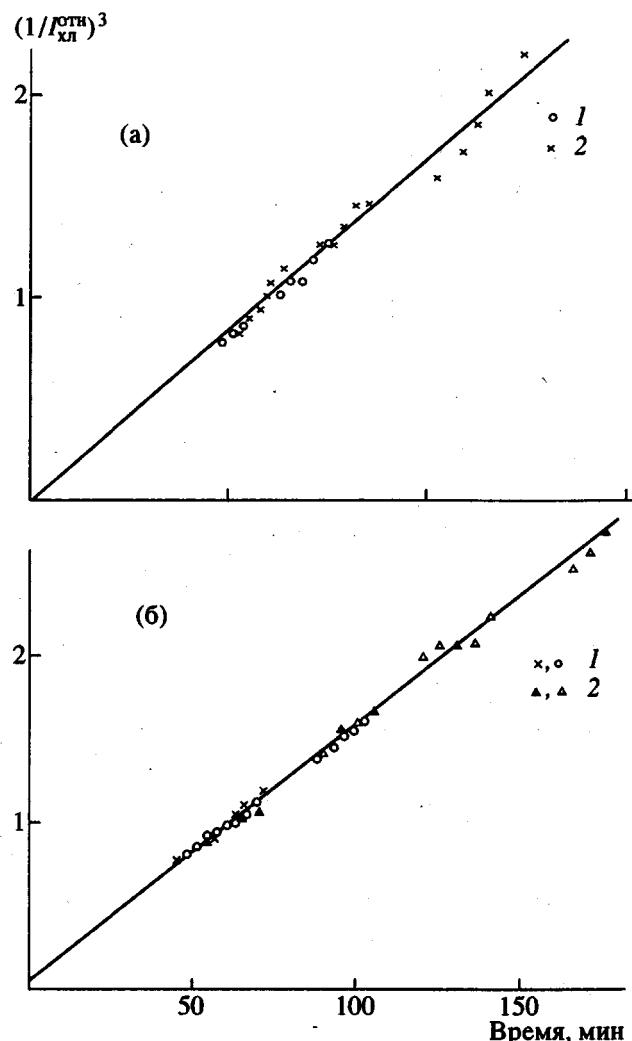


Рис. 3. Экспериментальная зависимость относительной интенсивности хемилюминесценции от времени после прекращения УФ-облучения. а – ткань ПА-6 после облучения светом с  $\lambda = 313$  нм (1) и  $360-440$  нм (2); б – две серии опытов для пленок ПА-6 (1) и ПА-548 (2) после облучения светом  $360-440$  нм.

середине кинетической кривой, относительно которой удобно сопоставлять различные экспериментальные данные. Такие преобразования масштабного характера позволяют записать

$$\begin{aligned} \frac{[\text{PO}_2]_1}{[\text{PO}_2]} &= \\ &= 1 + \frac{[\text{PO}_2]_0 \frac{4k_r}{d} t_0 \left[ \left( 1 + \frac{t}{t_0} \right)^{d/2} - \left( 1 + \frac{t_1}{t_0} \right)^{d/2} \right]}{1 + [\text{PO}_2]_0 \frac{4k_r}{d} t_0 \left[ \left( 1 + \frac{t}{t_0} \right)^{d/2} - 1 \right]}, \end{aligned} \quad (14)$$

а уравнение (13) представить в виде

$$\frac{I_{x\pi}^1}{I_{x\pi}} = \left( \frac{t_0 + t_1}{t_0 + t} \right)^{(d/2-1)} \times \\ \times \left[ 1 + \frac{[\text{PO}_2]_0 \beta \frac{4k_r}{d} t_0 \left[ \left( 1 + \frac{t}{t_0} \right)^{d/2} - \left( 1 + \frac{t_1}{t_0} \right)^{d/2} \right]}{1 + [\text{PO}_2]_0 \beta \frac{4k_r}{d} t_0 \left[ \left( 1 + \frac{t_1}{t_0} \right)^{d/2} - 1 \right]} \right]^2 \quad (15)$$

Очевидно, согласование уравнения (15) с эмпирическим уравнением (12) возможно, если  $t \gg t_0$ ,  $d = 4/3 (\pm 5\%)$ , а множитель в квадратных скобках близок к единице.

Удобным примером для сопоставления уравнения (15) с экспериментальными данными являются результаты, изображенные схематически на рис. 2 (прямая 2); в действительности они представлены 23 экспериментальными точками зависимости  $I_{x\pi}^1 / I_{x\pi}$  от  $t$  при  $t_1 = 3000$  с, полученными сразу после длительного облучения прозрачных пленок ПА-6 светом 360–440 нм интенсивностью  $6.4 \times 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup> с. Из работы [2] известно, что такое облучение приводит к установлению стационарной концентрации радикалов  $[\text{PO}_2]_0 = 3.4 \times 10^{-6}$  моль/кг. Используя известную для этих условий величину  $k_r = 2300$  кг/моль с, оцениваем методом нелинейной регрессии параметры  $\beta = (1.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ ,  $t_0 = 29.5 \pm 0.7$  с,  $d = 1.36 \pm 0.02$ , подстановка которых в уравнение (15) дает результат, практически не отличимый от эмпирической зависимости, выраженной уравнением (12).

После определения всех кинетических параметров, из уравнений (14) можно получить соотношения между концентрациями радикалов  $\text{PO}_2$  в любых точках кинетической кривой их расходования. В частности, становится доступным определение  $[\text{PO}_2]_{kp}$ , выражаемое простой формулой

$$[\text{PO}_2]_{kp} = \frac{[\text{PO}_2]_0}{1 - [\text{PO}_2]_0 \frac{4k_r}{d} t_0} \quad (16)$$

Эта величина составляет  $[\text{PO}_2]_{kp} = 1.05 \times 10^{-5}$  моль/кг, т.е. находится на нижней границе области, в которой производились прямые измерения [15] гибели радикалов  $\text{PO}_2$  и где наблюдался второй порядок их расходования.

Такой результат подтверждает допустимость введения фрактальных представлений при существенном расширении диапазона измеряемых скоростей радикальных реакций. Эта идея не нова, но, что касается ее апробации в реакциях рекомбинации активных частиц, то до сих пор она находила подтверждение лишь в достаточно эк-

зотических системах типа рекомбинации экситонов. В данном случае один фрактальный параметр  $d = 4/3$ , позволяющий описать все кинетические кривые рис. 3, имеет как бы универсальный характер. Именно эта величина известна как "универсальная" (не зависящая от евклидовой размерности) величина "спектральной размерности" случайного переколяционного кластера [10]. Конечно, делать непосредственные выводы из этой аналогии было бы преждевременно. Только дополнительный экспериментальный материал (кроме данных по хемилюминесценции) позволит судить об общности сделанных здесь наблюдений.

### Поглощение кислорода

По отношению к кинетике хемилюминесценции, позволяющей непосредственно следить за рекомбинацией радикалов, кинетические кривые поглощения кислорода в постэффекте облучения ПА имеют интегральный характер, и влияние на них перехода через критическую концентрацию радикалов не может быть выражено столь же резко. Поэтому в данном случае достаточно убедиться во взаимной непротиворечивости кинетических данных по хемилюминесценции и поглощению кислорода. Для объективности оценок существенно, что здесь имеется возможность воспользоваться результатами, которые, были получены другими авторами [12].

Чтобы избежать излишне громоздких выражений, в дифференциальном уравнении поглощения кислорода достаточно ограничиться одним членом  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = (k_1 + 2k_2)[\text{PO}_2]$ , поскольку вклад остальных двух составляет менее 10% и укладывается в ошибку эксперимента. Подставляя сюда выражение для  $[\text{PO}_2]$  (уравнение (6)) при  $d = 4/3$ , имеем

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{[\text{PO}_2]_{kp}(k_1 + 2k_2)}{1 + 3k_r[\text{PO}_2]_{kp}t_{kp}^{1/3}(t^{2/3} - t_{kp}^{2/3})} \quad (17)$$

(при  $t > t_{kp}$ ) или, поскольку  $k_r = \frac{k_6^0(k_2 + k'_2)}{c}$

$$d[\text{O}_2] = \frac{(k_1 + 2k_2)c}{3k_6^0(k_2 + k'_2)} t_{kp}^{-1/3} \frac{dt}{g^2 + (t^{1/3})^2}, \quad (18)$$

$$\text{где } g^2 = \frac{ct_{kp}^{-1/3}}{3k_6^0(k_2 + k'_2)[\text{PO}_2]_{kp}} - t_{kp}^{2/3}$$

Интегрирование (при  $t > t_{kp}$ ) дает

$$\begin{aligned} [O_2] = [O_2]_{kp} - \frac{c(k_1 + 2k_2)t_{kp}^{-1/3}}{k_6^0(k_2 + k'_2)} \left( t_{kp}^{1/3} - g \operatorname{arctg} \frac{t_{kp}^{1/3}}{g} \right) + \\ + \frac{c(k_1 + 2k_2)t_{kp}^{-1/3}}{k_6^0(k_2 + k'_2)} \left( t^{1/3} - g \operatorname{arctg} \frac{t^{1/3}}{g} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь  $[O_2]_{kp}$  – количество кислорода, поглощенного до достижения времени  $t_{kp}$ .

Это уравнение предусматривает при достаточно больших  $t$  асимптотическое приближение к линейной зависимости  $[O_2]$  от  $t^{1/3}$ , что и подтверждает рис. 4, на котором экспериментальные данные работы [12] отложены в соответствующих координатах. Из линейных участков полученных кривых сразу определяются недостающие значения кинетических параметров для кривых 1 и 2 соответственно:  $ct_{kp}^{-1/3}/k_6^0 = 1.27 \times 10^{-5}$  моль/кг с<sup>1/3</sup> и  $ct_{kp}^{-1/3}/k_6^0 = 4.50 \times 10^{-6}$  моль/кг с<sup>1/3</sup>.

Для полного описания этих кривых нужно предварительно представить выражение для  $[O_2]_{kp}$  в аналитическом виде. В соответствии с уравнением (5) оно таково:

$$\begin{aligned} [O_2]_{kp} = \frac{c(k_1 + 2k_2)}{2k_6^0(k_2 + k'_2)} \int_0^{t_{kp}} \frac{dt}{c} = \\ = \frac{c(k_1 + 2k_2)}{2k_6^0(k_2 + k'_2)} \ln \left( 1 + \frac{2k_6^0(k_2 + k'_2)[PO_2]_0}{c} t_{kp} \right) = \\ = - \frac{c(k_1 + 2k_2)}{2k_6^0(k_2 + k'_2)} \ln \left( 1 - \frac{2k_6^0(k_2 + k'_2)[PO_2]_{kp}}{c} t_{kp} \right) \quad (20) \end{aligned}$$

После подстановки выражения (20) в формулу (19) и использования в полученном уравнении всех экспериментальных значений  $[O_2]$  и  $t$  из работы [12] находим методом нелинейной регрессии наиболее вероятные значения параметров  $t_{kp}$  и  $[PO_2]_{kp}$  для кривых 1 и 2:  $t_{kp} = 1.02 \pm 0.03$  с;  $[PO_2]_{kp} = (1.72 \pm 0.75) \times 10^{-5}$  моль/кг; ( $g = 2.52$  с<sup>1/3</sup>) и  $t_{kp} = 1.00 \pm 0.04$  с;  $[PO_2]_{kp} = (9.09 \pm 0.71) \times 10^{-6}$  моль/кг; ( $g = 1.98$  с<sup>1/3</sup>) соответственно.

Это значит, что в условиях эксперимента работы [12]  $t_{kp}$  пренебрежимо мало, т.е. практически все наблюдаемое поглощение кислорода происходит в режиме негомогенной кинетики  $[PO_2] < [PO_2]_{kp}$ . Здесь использован более коротковолновой свет, чем в опытах по хемилюминесценции, поэтому выше оказываются и исходные для наблюдения постэффекта концентрации радикалов. Но в этой работе не обозначены величины

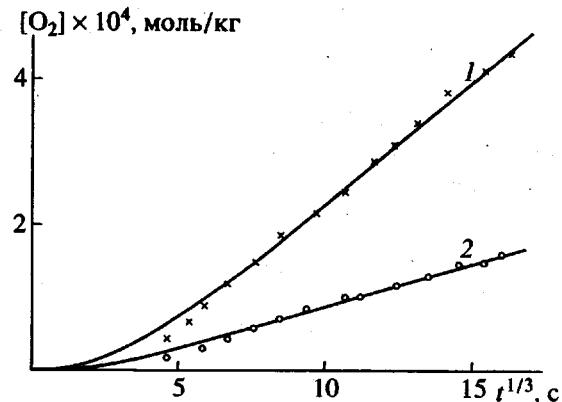


Рис. 4. Представление в координатах уравнения (19) кинетики поглощения  $O_2$  пленками ПА-548 после облучения светом длиной волны  $\lambda > 270$  нм окисленного (1) и “неокисленного” (2) образцов.

действующих интенсивностей света и степень приближения к стационарному режиму в ходе предварительного фотоокисления, т.е. величины  $c$  и соответственно  $k_r$  изначально не известны. Теперь они могут быть вычислены и оказываются равными  $c = 32.9$  с<sup>-1</sup>,  $k_r = 2.73 \times 10^3$  кг/моль с для кривой 1 и  $c = 11.7$  с<sup>-1</sup>,  $k_r = 7.68 \times 10^3$  кг/моль с для кривой 2.

Кривая 2 в работе [12] получена на “неокисленном” ПА, который был специально обработан для удаления нестойких (ведущих цепь) продуктов окисления. В пределе при такой “очистке” можно ожидать минимального значения  $c = 7.8$  с<sup>-1</sup>, поэтому полученный результат вполне соответствует всей совокупности данных, представленных в работах [1, 2] для обоснования нового механизма фотоокисления ПА.

Полученное в настоящей работе практическое совпадение (в пределах точности эксперимента) величин  $[PO_2]_{kp}$ , оцененных из трех вполне независимых массивов экспериментальных данных по хемилюминесценции и поглощению кислорода, является, на наш взгляд, важным дополнительным подтверждением целесообразности использования фрактальных представлений при изучении кинетики цепных реакций в твердых полимерах. Без них трудно объяснить совпадение (или близость) параметров, описывающих процессы, время наблюдения которых меняется от наносекунд в рекомбинации экситонов до часов при рекомбинации радикалов. Тем не менее пока рано утверждать, что эти представления способны заменить существующие альтернативные подходы [8], в которых также используются параметры, еще не нашедшие достаточного объяснения. Сравнительный анализ таких подходов приобретает теперь особую актуальность, но требует отдельного обсуждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 584.
2. Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 31.
3. Постников Л.М., Дубовицкий А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 160.
4. Лукомская И.С., Макаров Г.Г., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2064.
5. Марунов Р., Калонтаров И.Я., Мавлянов А., Аспоров Я., Ниязи Ф.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 341.
6. Зельдович Я.Б. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 5. С. 677.
7. Evesque P. // J. Phys. 1983. Т. 44. № 11. С. 1217.
8. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Наука, 1986.
9. Зельдович Я.Б., Соколов Д.Д. // Успехи физ. наук. 1985. Т. 146. № 3. С. 493.
10. Kopelman R. // Science. 1988. V. 241. P. 1620.
11. Постников Л.М., Лукомская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1326.
12. Марголин А.Л., Македонов Ю.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 3. С. 669.
13. Постников Л.М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1152.
14. Эбёрт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. С. 283.
15. Даевидов Е.Я., Марголин А.Л., Парийский Г.Б., Постников Л.М., Топтыгин Д.Я. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1475.
16. George G.A., Egglestone G.T., Riddell S.Z. // Polym. Eng. and Sci. 1983. V. 23. № 7. P. 412.
17. George G.A., Riddell S.Z. // J. Macromol. Sci., Chem. 1980. V. 14. № 2. P. 161.
18. Shlyapintokh V.Ya., Karpukhin O.N., Postnikov L.M., Tsepalov V.F., Vichutinskii A.A., Zakharov I.V. Chemiluminescence Techniques in Chemical Reactions. New York: Consultants' Bureau, 1968.

## Oxygen Consumption and Chemiluminescence in Aftereffect of UV Irradiation of Polyamides

L. M. Postnikov and A. V. Vinogradov

Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—The kinetics of photo-oxidation of polyamides is studied and analyzed by taking into account simultaneously the features inherent to both homogeneous and inhomogeneous oxidation kinetics. A substantial extension of the range of the measured rates to the region of aftereffect of the UV irradiation allowed us to estimate the ratio of the homogeneous and inhomogeneous stages of the process in terms of fractal kinetic model.