ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1998, том 40, № 4, с. 643–648

УДК 541(15+64):542.943

ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ В ПОСТЭФФЕКТЕ γ-ОБЛУЧЕНИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 1998 г. Л. М. Постников*, А. В. Виноградов**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт кристаллографии Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 01.07.97 г.
Принята в печать 03.11.97 г.

Сопоставление экспериментальных данных по кинетике постэффекта в γ-облученном ПП показывает, что рекомбинация радикалов, ведущих цепь окисления, описывается "константой скорости", которая зависит от времени. Параметр этой зависимости $d_s \approx 4/3$ одинаков при использовании двух разных методов измерения и известен для многих процессов различной физической природы как универсальная спектральная размерность случайного перколяционного кластера. Тот же параметр был получен авторами ранее при изучении постэффекта фотоокисления полиамидов, что указывает на общность фрактальных моделей окисления различных полимеров в твердой фазе.

В работе [1] мы показали, что для объяснения количественных закономерностей поглощения кислорода и спада интенсивности хемилюминесценции в постэффекте облучения полиамидов представления классической гомогенной кинетики оказываются недостаточными. Этот естественный результат уменьшения подвижности активных свободных радикалов в твердом полимере может интерпретироваться в рамках различных кинетических моделей [2], среди которых заслуживают внимания фрактальные модели, апробированные на большом числе процессов разной природы.

Преимуществом фрактальных моделей является возможность количественного описания наблюдаемого процесса подстановкой в его кинетическое уравнение минимального числа (часто одного) дополнительных параметров, уточняющих физический смысл тех величин, которые в классической кинетике играют роль "константы скорости" процесса. Когда скорость процесса лимитируется особенностями случайного блуждания активных промежуточных частиц (например, рекомбинация свободных радикалов), таким дополнительным параметром является "спектральная" (фрактонная) размерность d_s (<2) пространства случайных блужданий [3].

Закономерности классической кинетики определяются высокой скоростью перемешивания реагирующих компонентов, создающего их однородное распределение. Когда перемешивание заторможено, распределение меняется, оно обедняется парами близко расположенных реагирующих компонентов, становится "менее случайным", т.е. более упорядоченным. Результатом такой "самоорганизации" в общем случае становится превращение классической "константы скорости" в величину, изменяющуюся во времени.

В случае сложных многостадийных реакций не все их стадии нуждаются в подобных поправках на самоорганизацию, а лишь те, которые требуют преодоления значительного расстояния для сближения реагентов. Например, в цепных радикальных реакциях окисления большая концентрация окисляемого вещества обеспечивает вполне классическое прохождение стадии продолжения цепи, но из-за малой концентрации радикалов их рекомбинация нуждается уже в неклассическом описании.

В работе [1] подобный подход был использован при оценке экспериментальных данных по постэффекту в фотооблученных полиамидах. Для суждения об общности полученных результатов в данной работе рассмотрены кинетические закономерности постэффекта в другом полимере – изотактическом ПП, механизм окисления которого сильно отличается от механизма окисления полиамидов.

Как известно [4], основой процесса термоокисления ПП при небольшой глубине и невысокой температуре является накопление гидропероксида POOH[1] в неразветвленной цепной реакции, где

[1] В кинетической схеме и соответствующих ей кинетических уравнениях макромолекулы ПП обозначаются как PP, гидропероксиды, как POOH, пероксидные радикалы, как PO_2.

стадия обрыва цепи состоит в диспропорционировании пероксидных радикалов PO_2. Если некоторая концентрация радикалов PO_2 создана в ПП искусственно (например, облучением), а затем стадия инициирования отключена, то цепной процесс окисления, естественно, продолжается (постэффект), замедляясь по мере расходования радикалов PO_2.

В классическом приближении кинетика поглощения O_2 описывается простой теорией постэффекта

$$PO_2 + PP \xrightarrow{+O_2} POOH + PO_2 \quad (k_p)$$

$$PO_2 + PO_2 \longrightarrow \text{обрыв цепи} \quad (k_t),$$

где k_p и k_t – эффективные константы скорости в условиях гомогенной кинетики. Соответствующие кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{d\Delta[O_2]}{dt} = k_p[PP][PO_2],$$

$$\frac{d[PO_2]}{dt} = -2k_t[PO_2]^2,$$

а их решения (при $t = 0$ $[PO_2] = [PO_2]_0$, $\Delta[O_2]_0 = 0$)

$$[PO_2] = \frac{[PO_2]_0}{1 + 2k_t[PO_2]_0 t} \quad (1)$$

$$\Delta[O_2] = \frac{k_p[PP]}{2k_t}\ln(1 + 2k_t[PO_2]_0 t) \quad (2)$$

Здесь $\Delta[O_2]$ – концентрация кислорода, поглощенного в постэффекте.

Для обработки кинетических данных полезна также дифференциальная форма уравнения (2)

$$\frac{dt}{d\Delta[O_2]} = \frac{1}{w} = \frac{1}{k_p[PP][PO_2]_0} + \frac{2k_t}{k_p[PP]}t \quad (3)$$

(w – скорость поглощения кислорода в постэффекте облучения).

Не вдаваясь здесь в формализм фрактальной кинетики, отметим, что в его простейшем варианте для перехода к условиям негомогенной кинетики следует ввести зависимости параметра k_t ("константы скорости" гибели радикалов) от времени: $k_t = k_0 t^{\frac{d_s}{2}-1}$ (см., например, работу [5]). При этом меняется вид кинетических уравнений.

Уравнения (1)–(3) переходят соответственно в уравнения

$$[PO_2] = \frac{[PO_2]_0}{1 + [PO_2]_0\frac{4k_0}{d_s}t^{d_s/2}} \quad (4)$$

$$\Delta[O_2] = k_p[PP][PO_2]_0\int_0^t \frac{dt}{1 + [PO_2]_0\frac{4k_0}{d_s}t^{d_s/2}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{k_p[PP][PO_2]_0} + \frac{4k_0 t^{d_s/2}}{k_p[PP]d_s} = \frac{1}{w_0}\left(1 + \frac{[PO_2]_0 4k_0 t^{d_s/2}}{d_s}\right), \quad (6)$$

где w_0 – начальная скорость постэффекта (в момент прекращения облучения).

Для рассмотрения постэффекта в ПП мы следовали логике работы [1], выполненной на полиамидах, но для инициирования радикального процесса применяли не УФ-, а γ-облучение, которое обычно используют для стерилизации изделий медицинского назначения из ПП. Действие γ-излучения позволяет накопить в ПП гораздо большие концентрации радикалов PO_2, чем это возможно при использовании активно фотолизующего их [6] УФ-облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ПП толщиной 60 мкм готовили прессованием гранулированного ПП производства фирмы "Montefina" (ММ, определенная по характеристической вязкости в тетралине, составляет 9×10^4, степень кристалличности 0.60), экстрагировали ацетоном, удаляли растворитель вакуумированием. Образцы после γ-облучения дозой 9 Мрад при комнатной температуре на воздухе помещали в термостатируемую при 30°C манометрическую установку типа Варбурга. Измерения поглощения кислорода начинали через 14 ч (50400 с) после термостатирования установки. Подробности этой методики описаны в работе [6]. На другом, облученном практически в тех же условиях (8.5 Мрад) образце ПП параллельно, но с меньшей задержкой регистрировали происходящий вследствие диспропорционирования радикалов PO_2 спад интенсивности хемилюминесценции (по методике [1]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поглощение кислорода

На рис. 1 приведена кинетика роста обратной скорости поглощения кислорода $1/w$ в постэффекте γ-облучения ПП. Экспериментальные точки взяты в их полном наборе из нашей работы [6]. Имеющийся разброс экспериментальных данных не мешает видеть, что изучаемый процесс явно отклоняется от кинетики второго порядка.

Поскольку отсчет времени на данной кинетической кривой начинается после термостатирования образца, а постэффект проявляется сразу после прекращения облучения, время задержки начала измерений должно быть учтено в уравнении (6), которое следует представить в виде

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_1}\left\{1 + \frac{4k_0[PO_2]_1}{d_s}\left[(t_1 + t)^{d_s/2} - t_1^{d_s/2}\right]\right\} = \frac{dt}{d\Delta[O_2]}, \quad (7)$$

где w_1 – скорость поглощения кислорода в момент t_1 начала отсчета, $[PO_2]_1$ – концентрация радикалов в этот же момент, w – скорость процесса в произвольный момент $t > t_1$. Фактически t_1 есть время задержки измерения после прекращения облучения (когда $[PO_2] = [PO_2]_0$), т.е. всегда $t_1 > 0$. (Переменные t в уравнениях (6) и (7) различаются на постоянную величину t_1. Но, поскольку в уравнении (6) $t_1 = 0$, мы при переходе от выражения (6) к формуле (7) сохраняем для переменной обозначение t, тем более, что уравнение (6) в дальнейшем не используется.)

Из рис. 1 методом нелинейной регрессии определяются (при переменных $1/w$ и t и при заданном в эксперименте значении t_1 = 5400 с) следующие параметры уравнения (7): $1/w_1 = (1.596 \pm 0.091) \times \times 10^6$ кг с/моль, $d_s = 1.348 \pm 0.014$, $4k_0[PO_2]_1 = (9.200 \pm \pm 0.906) \times 10^{-4}$ с$^{-d_s/2}$.

Наиболее многозначительной в этом расчете является величина параметра d_s. Она практически совпадает со спектральной размерностью процесса диспропорционирования (других!) радикалов в постэффекте облучения ультрафиолетовым светом алифатических полиамидов (где она была оценена [1] как $d_s = 1.36 \pm 0.02$).

Случайность такого совпадения практически невероятна, но, как и в работе [1], следует убедиться в том, что этот параметр может описывать и кинетику спада интенсивности хемилюминесценции $I_{хл}$, возникающей при диспропорционировании радикалов PO_2.

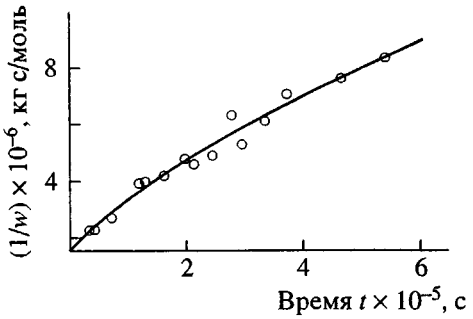

Рис. 1. Кинетика изменения скорости поглощения кислорода в координатах уравнения (7). Точки – эксперимент, кривая – расчет.

Хемилюминесценция

В простейших случаях гомогенной кинетики рекомбинации пероксидных радикалов интенсивность $I_{хл}$ наблюдаемой хемилюминесценции описывается уравнением

$$I_{хл} = -\gamma\frac{d[PO_2]}{2dt} = \gamma k_t[PO_2]^2, \quad (8)$$

где γ – выход хемилюминесценции, который исключается при рассмотрении относительных изменений $I_{хл}$

$$\frac{I^0_{хл}}{I_{хл}} = \frac{k_t[PO_2]_0^2}{k_t[PO_2]^2} = \frac{[PO_2]_0^2}{[PO_2]^2} \quad (9)$$

Индекс нуль в этом уравнении относится к начальному моменту времени. С учетом временной зависимости $[PO_2]$ (уравнение (1)) получается выражение

$$\frac{I^0_{хл}}{I_{хл}} = (1 + 2k_t[PO_2]_0 t)^2, \quad (10)$$

которое обычно описывает рекомбинационную хемилюминесценцию в газовой фазе и в жидких средах [7].

Однако многочисленные экспериментальные данные показывают, что при наблюдении постэффекта в облученных твердых полимерах зависимость типа (10), по-видимому, никогда не соблюдается, что является очевидным свидетельством прекращения действия закономерностей гомогенной кинетики. Как уже было показано [1] на примере полиамидов, для адекватного описания кинетики спада $I_{хл}$ оказалось достаточным заменить "константу скорости" k_t обрыва кинетических цепей на зависящую от времени величину

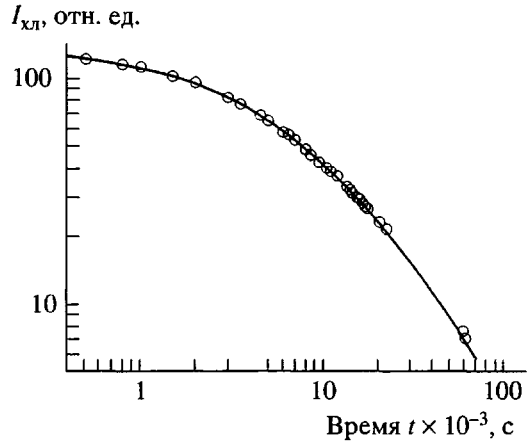

Рис. 2. Кинетика спада интенсивности хемилюминесценции в координатах уравнения (13). Точки – эксперимент, кривая – расчет.

$k_t = k_0 t^{d_s/2-1}$. При такой замене уравнение (9), например, принимает вид

$$\frac{I_{хл}^0}{I_{хл}} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\frac{d_s}{2}-1} \frac{[PO_2]_0^2}{[PO_2]^2}, \qquad (11)$$

а с учетом зависимости $[PO_2]$ от времени

$$\frac{I_{хл}^0}{I_{хл}} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{\frac{d_s}{2}-1} \left(1 + [PO_2]_0 \frac{4k_0}{d_s} t^{d_s/2}\right)^2 \qquad (12)$$

Поскольку же непосредственные измерения $I_{хл}$ начинаются после не всегда определенного времени задержки t_1 (время между прекращением облучения и первой измеряемой величиной $I_{хл}$), бывает удобнее, по аналогии с уравнением (7), пользоваться выражением

$$I_{хл} = I_1\left(1 + \frac{t}{t_1}\right)^{\frac{d_s}{2}-1} \times \times \left\{1 + \frac{4k_0[PO_2]_1}{d_s}[(t_1 + t)^{d_s/2} - t_1^{d_s/2}]\right\}^{-2}, \qquad (13)$$

где I_1 – интенсивность хемилюминесценции в момент t_1 (при $t = 0$) первого отсчета, $[PO_2]_1$ – концентрация радикалов в этот же момент времени.

На рис. 2 представлена кинетическая кривая спада $I_{хл}$ (в отн. ед., в данном случае – в мм шкалы самописца). Подставляя в уравнение (13) заданное в эксперименте значение $t_1 = 3000$ с, методом нелинейной регрессии (при переменных $I_{хл}$ и t) находим остальные параметры: $I_1 = 136.3 \pm 0.2$ мм, $d_s = 1.337 \pm 0.007$, $4k_0[PO_2]_1 = (15.815 \pm 0.349) \times \times 10^{-4}$ $c^{-d_s/2}$.

Концентрация $[PO_2]_1$ здесь не измерялась, но она, очевидно, выше, чем в опытах по поглощению кислорода, из-за меньшего времени задержки.

Рисунок 2 играет вспомогательную роль, так как в нем переменная t понадобилась только для оценки нужных параметров. В действительности же реальный масштаб времени, которым описывается кинетическая кривая уравнения (13), задается величиной $t_1 + t$. При такой замене переменных рис. 2 преобразуется в кривую *1* на рис. 3, где спад хемилюминесценции определяется произведением двух множителей уравнения (13). Множителем в фигурных скобках описывается часть спада, зависящая непосредственно от убыли концентрации радикалов, так как

$$1 + \frac{4k_0[PO_2]_1}{d_s}[(t_1 + t)^{d_s/2} - t_1^{d_s/2}] = \frac{w_1}{w} = \frac{[PO_2]_1}{[PO_2]} \qquad (14)$$

(В работе с алифатическими полиамидами [1] этот множитель был близок к единице.)

Множитель $\left(1 + \frac{t}{t_1}\right)^{\frac{d_s}{2}-1}$ является прямой характеристикой зависимости эффективной "константы скорости" k_t от времени. Поскольку все параметры уравнения (13) известны, в двойных логарифмических координатах при переменных $\left\{I_{хл}\left(\frac{[PO_2]_1}{[PO_2]}\right)^2, t_1 + t\right\}$ вклад этого множителя должен выражаться линейной зависимостью, что и отображается прямой *2* на рис. 3.

Разброс экспериментальных данных рис. 1 можно сгладить, представив их в виде интегральной кинетической кривой поглощения кислорода. Результаты численного интегрирования (уравнение (7) при произвольных d_s не интегрируется в квадратурах) изображены на рис. 4 (кривая *3*), где они сопоставлены с прямыми экспериментальными данными (кривая *2*) по поглощению O_2 (см. работу [6]). Практическое совпадение данных интегрирования и прямого эксперимента дополнительно подтверждает верность найденных параметров.

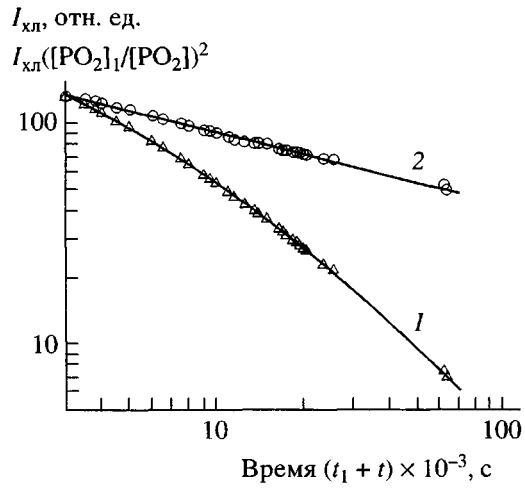

Рис. 3. Кинетика спада хемилюминесценции $I_{хл}$ с учетом времени t_1 задержки измерений (*1*) и с поправкой на негомогенную кинетику спада концентрации радикалов по уравнениям (13) и (14) (2).

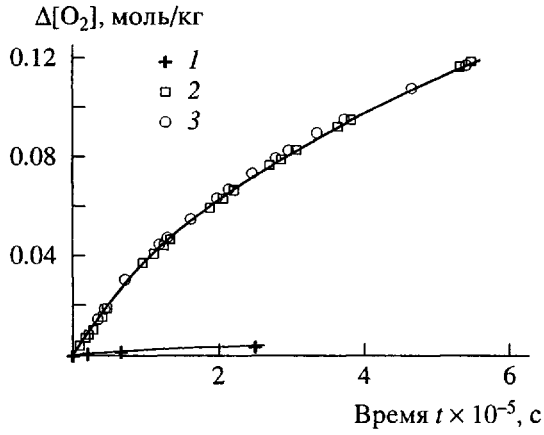

Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода облученным полипропиленом: *1* – γ-облучение, затем УФ-облучение; *2* – γ-облучение; *3* – γ-облучение (результат интегрирования данных рис. 1 по скоростям окисления).

На этом же рисунке приведены несколько экспериментальных точек (точки *1*) кинетики поглощения O_2, полученных после того, как γ-облученный образец ПП был подвергнут дополнительному (в течение 1.5 ч) облучению светом с длиной волны 310 нм и интенсивностью 1.7×10^{-9} Эйнштейн/см^2 с. Фотооблучение уменьшало концентрацию радикалов PO_2 по меньшей мере на 1 порядок. Вызываемое им резкое снижение скорости последующего поглощения O_2 представляет достаточно очевидный практический интерес.

При малых временных интервалах наблюдения кинетики окисления "константа скорости" k_t из-за ее слабой зависимости от времени может обычным образом имитироваться постоянной величиной. Так, зная из работы [6] величину $[PO_2]_1 = 1 \times 10^{-3}$ (±20%) моль/кг и с той же точностью $k_0 = 0.23$ кг/моль $c^{d_s/2}$, получаем для времени t_1 (50000 с) начала регистрации поглощения кислорода $k_t = 0.0068$ кг/моль с. Эта величина вполне типична для того диапазона констант скорости, которым обычно характеризуются радикалы PO_2, стабилизированные в кристаллической фазе ПП (см. работу [6]).

Если отметить, что эта величина на несколько порядков меньше ее аналога – константы скорости рекомбинации радикалов PO_2 в алифатических полиамидах (см. работу [1]), то единственным параметром, который остается общим при описании кинетики постэффекта в ПП и в разных полиамидах, остается параметр d_s – спектральная размерность случайных блужданий радикалов.

Сохранение этого параметра при переходе к другому полимеру и сама его величина (близкая к 4/3 – "универсальной (не зависящей от эвклидовой) спектральной размерности" случайного перколяционного кластера [3], проявляющейся в процессах самой разной природы) дают теперь достаточно оснований для систематического анализа кинетики негомогенных цепных реакций в полимерах с позиций фрактальных кинетических моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Постников Л.М., Виноградов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 950.
2. *Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А.* Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Наука, 1986.
3. *Kopelman R.* // Science. 1988. V. 241. P. 1620.
4. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
5. *Evesque P.* // J. Phys. 1983. Т. 44. № 11. P. 1217.
6. *Постников Л.М., Гескенс Ж.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 89.
7. *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.

Fractal Model of the Post-Oxidation Kinetics in γ-Irradiated Isotactic Poly(propylene)

L. M. Postnikov* and A. V. Vinogradov**

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

***Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia*

Abstract—Analysis of the experimental data on the post- oxidation kinetics in γ-irradiated PP shows that the recombination of radicals involved in the oxidation chain propagation is described by a time-dependent "rate constant". Two independent methods of measurement give the same value for the parameter of this dependence, $d_s \approx 4/3$, which is known in many processes of different physical nature and called the universal spectral dimensionality of the percolation cluster. The same value was obtained previously in the study of post-effect for the PI photooxidation, which is indicative of the common features of fractal models describing the solid state oxidation of various polymers.