

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 4, с. 706–710

УДК 541(14+64):535.37

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПОСТЭФФЕКТЕ ДЛИННОВОЛНОВОГО И КОРОТКОВОЛНОВОГО ФОТООБЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ¹

© 1999 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 07.07.97 г.

Принята в печать 27.07.98 г.

Измерена кинетика спада интенсивности хемилюминесценции в постэффекте коротковолнового (с длиной волны $\lambda = 254$ нм) облучения алифатических полиамидов. Ее удается количественно описать в рамках фрактальной модели со спектральной размерностью $d_s \approx 4/3$. Тот же результат ранее был получен для постэффекта облучения полиамидов более длинноволновым светом (с $\lambda = 313$ нм и $\lambda > 360$ нм), т.е. он не зависит от длины волны облучения. Полученные результаты демонстрируют возможность использования фрактальных моделей для описания кинетики одной из важнейших стадий окислительного процесса.

В работах [1, 2] мы показали, что в постэффекте фотоокисления алифатических ПА под действием света с длиной волн 360–440 или 313 нм, а также в постэффекте радиационного окисления изотактического ПП кинетика поглощения кислорода и кинетика спада интенсивности хемилюминесценции (ХЛ), обусловленной рекомбинацией ведущих цепь окисления радикалов, не могут быть объяснены закономерностями гомогенной химической кинетики. Там же было показано, что полное количественное описание удается получить с использованием модели, в рамках которой “константа скорости” k_r рекомбинации радикалов изменяется во времени t , причем изменение k_r определяется величиной d_s “спектральной размерности” [3] пространства случайных блужданий этих радикалов

$$k_r = k_0 t^{d_s/2 - 1}, \quad (1)$$

где k_0 – константа, $t > 1$ или $t = 1$. (Важно иметь в виду, что в теории случайных блужданий “кон-

станта скорости” k_r в общем случае зависит от времени; независимость же является сугубо частным случаем (см., например, работу [4].)

В работах [1] и [2] была получена практически одинаковая величина спектральной размерности $d_s \approx 4/3$ в разных как ПА, так и ПП.

Как отмечено еще в наших первых наблюдениях ХЛ полиамидов [5], необходимым условием получения стабильных результатов по кинетике ХЛ является достаточно длительное облучение полимера. Это означает, что воспроизводимость кинетики ХЛ обеспечивается предварительным достижением стационарного состояния, т.е. установлением стационарных концентраций промежуточных продуктов фотоокисления. При выводе изучаемой системы из стационарного состояния любым способом (прогреванием, кратковременным облучением светом более короткой длины волны) кинетика наблюдаемой ХЛ сразу меняется непредсказуемым образом, но непременно восстанавливается после повторного и достаточно длительного облучения длинноволновым светом.

Описанные в работах [1, 2] результаты являются, по-видимому, первым примером использования

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32013).

представлений фрактальной кинетики для объяснения особенностей сложных цепных химических процессов в твердых полимерах. Вместе с тем нужно отметить, что такие процессы в объектах принципиально негомогенной природы традиционно описываются моделями полихронной кинетики, основанными на представлениях о кинетической неэквивалентности реагентов и существовании распределений кинетических параметров [6, 7].

Яркие примеры описания (в оговоренных условиях) негомогенной кинетики с позиций фрактальной модели не могут быть причиной отказа от традиционных подходов хотя бы из-за немногочисленности таких примеров. Однако эти примеры представляют большой интерес, поскольку фрактальная кинетика наделяет саму величину определяемых параметров конкретным физическим смыслом, предлагая модели, доступные экспериментальной проверке. Так, например, полученная в работах [1, 2] величина $d_s \approx 4/3$ на многочисленных объектах различной физической природы связывается [3] либо со случайным переколяционным кластером, либо с лимитируемым диффузией агрегатом, но не может быть связана, скажем, с движением радикалов в узких порах полимерной матрицы.

Дополнительной проверкой целесообразности использования фрактальных моделей может послужить измерение ХЛ в постэффекте коротковолнового облучения полиамида (светом с длиной волны 254 нм) после достижения стационарного состояния именно в этом режиме облучения, достаточно подробно изученном в наших предыдущих работах [8, 9].

Фотоокисление ПА в указанном режиме отличается от фотоокисления, индуцируемого длинноволновым светом, прежде всего прямым воздействием света на ПА, которыми более длинноволновый свет практически не поглощается. Различными оказываются и кинетические характеристики этих режимов и стационарные концентрации образующихся промежуточных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сопоставления кинетики спада интенсивности ХЛ в постэффекте облучения ПА длинноволновым и коротковолновым ультрафиолетовым светом использовали пленки ПА-548 толщиной 10 мкм. Эти пленки облучали светом с длиной волны 360–440 нм, выделяемым светофильтрами из спектра лампы ДРШ-1000, или светом 254 нм бактерицидных ламп ДБ-60. После фиксированного времени облучения светом известной интенсивности (использовали интенсивность

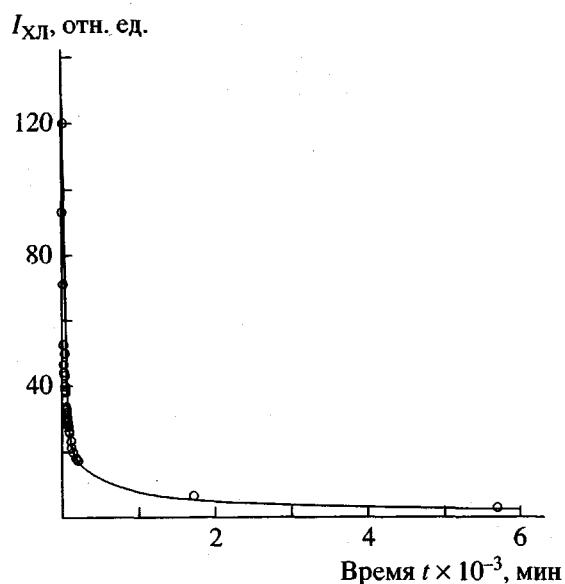


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая интенсивности хемилюминесценции $I_{\text{ХЛ}}$ в постэффекте облучения полиамида в течение 1 ч коротковолновым (254 нм) светом. Точки – эксперимент, кривая – расчет по уравнению (2).

коротковолнового света $I_0 = 5.0 \times 10^{-10}$ Эйнштейн/см² с и интенсивность длинноволнового света $I_0 = 6.4 \times 10^{-8}$ Эйнштейн/см² с) образцы помещали в светонепроницаемую камеру хемилюминесцентной установки СНК-7 и регистрировали кинетику спада интенсивности свечения. Подробнее методика изложена в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена типичная кинетическая кривая спада интенсивности ХЛ. Началом отсчета времени t здесь является момент регистрации первой экспериментальной точки без учета не вполне определенного времени задержки t_1 после прекращения облучения. Характер наблюдаемого спада, очевидно, не соответствует кинетической кривой второго порядка. Параметры полученной кривой были определены методом нелинейной регрессии по аналогии с работой [2] из уравнения

$$I_{\text{ХЛ}} = I_1 \left(1 + \frac{t}{t_1}\right)^{\frac{d_s}{2}-1} \times \times \left\{1 + \frac{\beta 4 k_0 [\text{PO}_2]_1}{d_s} \left[\left(t_1 + t\right)^{\frac{d_s}{2}} - t_1^{\frac{d_s}{2}} \right] \right\}^{-2}, \quad (2)$$

где $I_{\text{ХЛ}}$ – интенсивность ХЛ в относительных единицах (в данном случае – в мм шкалы самописца);

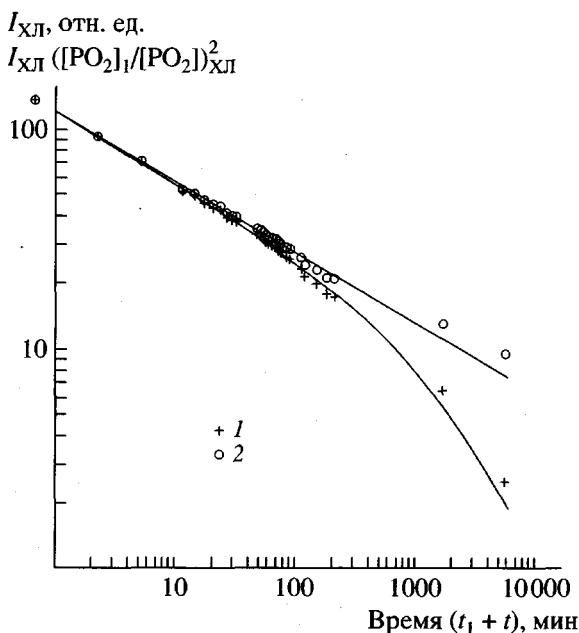


Рис. 2. Представление кинетической кривой рис. 1 в двойных логарифмических координатах с учетом времени t_1 задержки измерений (1) и с поправкой (2) на негомогенную кинетику спада концентрации радикалов по уравнению (4).

$I_1, t_1, d_s, \beta \cdot 4k_0(\text{PO}_2)_1$ – параметры, определяемые всей совокупностью экспериментальных точек. Здесь I_1 – интенсивность ХЛ в момент t_1 (при $t = 0$) первого отсчета, $(\text{PO}_2)_1$ – концентрация радикалов в этот же момент времени, β – введенный для общности в работе [1] коэффициент, который может иметь значение в случае существования отдельных “каналов” рекомбинации, различающихся по выходам хемилюминесценции (составные множители параметра $\beta \cdot 4k_0(\text{PO}_2)_1$ в данном расчете не определяются, т.е. нуждаются в независимой оценке). Оценка параметров этой кинетической кривой дала следующие результаты: $I_1 = 133.74 \pm 0.76$; $t_1 = 0.728 \pm 0.020$ мин; $d_s = 1.360 \pm 0.005$; $\beta \cdot 4k_0(\text{PO}_2)_1 = (36.36 \pm 1.12) \times 10^{-4}$ мин $^{-d_s/2}$. Приведенные данные показывают, что вероятной ошибкой можно пренебречь. (Обращаем внимание на то, что некоторые обозначения в уравнении (2) не совпадают с использованными в соответствующих уравнениях работы [1], отличающихся излишней громоздкостью из-за принятой там иной системы отсчета времени.)

Зная параметр t_1 , можно перестроить рис. 1 в реальный масштаб времени, который задается величиной $t_1 + t$. На рис. 2 он представлен в двойных логарифмических координатах (кривая 1) как типичная кривая фрактальной кинетики, где отклонения от линейной зависимости становятся

значительными лишь при больших временах [10]. Эти отклонения определяются растущим вкладом множителя в фигурных скобках, которым описывается часть спада, зависящая непосредственно от убыли концентрации радикалов, так как (см. работу [2])

$$1 + \frac{4k_0[\text{PO}_2]_1}{d_s} \left[(t_1 + t)^{\frac{d_s}{2}} - t_1^{\frac{d_s}{2}} \right] = \frac{[\text{PO}_2]_1}{[\text{PO}_2]} \quad (3)$$

Множитель $\left(1 + \frac{t}{t_1}\right)^{\frac{d_s}{2}-1}$ является прямой ха-

рактеристикой зависимости эффективной “константы скорости” k_t от времени. Поскольку все параметры уравнения (2) известны, в двойных логарифмических координатах при переменных

$$I_{\text{XL}} \left\{ 1 + \frac{\beta \cdot 4k_0[\text{PO}_2]_1}{d_s} \left[(t_1 + t)^{\frac{d_s}{2}} - t_1^{\frac{d_s}{2}} \right] \right\}^2 ; \quad t_1 + t$$

вклад этого множителя должен выражаться линейной зависимостью, что и показывает прямая 2 на рис. 2, где для краткости множитель в фигурных скобках заменен символом $([\text{PO}_2]_1 / [\text{PO}_2])_{\text{XL}}^2$.

Находя аналогичным образом параметры других кинетических кривых спада интенсивности ХЛ полиамида, облученного коротковолновым или длинноволновым светом, и подставляя их в уравнение

$$I_{\text{XL}}([\text{PO}_2]_1 / [\text{PO}_2])_{\text{XL}}^2 = I_1 \left(\frac{t_1 + t}{t_1} \right)^{\frac{d_s}{2}-1}, \quad (4)$$

получаем (рис. 3) набор прямых с практически одинаковым наклоном, характеризующим постоянство параметра d_s ($d_s = 1.34 \pm 0.03$).

Определяемые в разных экспериментах величины параметра $\beta \cdot 4k_0[\text{PO}_2]_1$ отличаются значительным разбросом из-за суммирования ошибок каждого сомножителя и из-за зависимости k_0 от длины волны света. Поэтому сами по себе они не представляют большого интереса. Интересна оценка величины β , которая в постэффекте γ -облученного ПП [2] практически равна единице. Поскольку из уравнения (3) следует, что

$$[\text{PO}_2]_1 = [\text{PO}_2]_0 \left\{ 1 - \frac{4k_0[\text{PO}_2]_1}{d_s} t_1^{\frac{d_s}{2}} \right\}, \quad (5)$$

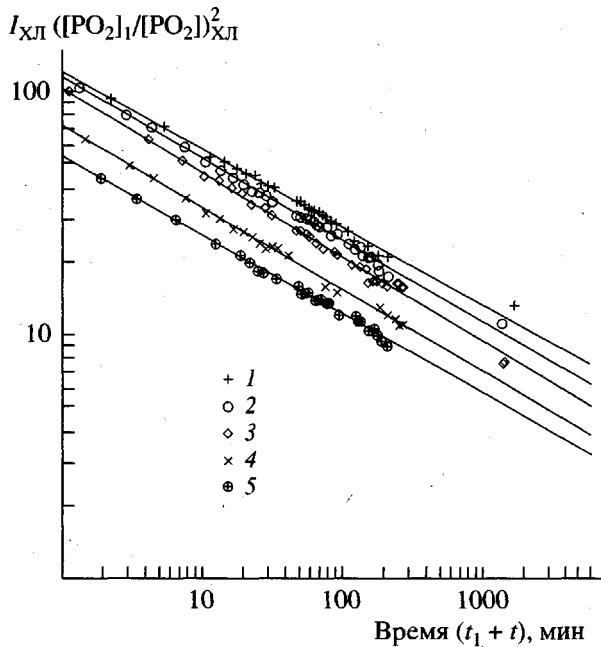


Рис. 3. Кинетика спада интенсивности хемилюминесценции в постэффекте облучения различных образцов полиамида коротковолновым (1, 4, 5) и длинноволновым (2, 3) светом в координатах уравнения (4). Время облучения 1 (1), 6 (2, 3), 2 ч (4) и 7 ч 40 мин (5).

а $[PO_2]_0$ и k_0 для каждой интенсивности света используемых длин волн могут быть вычислены из данных работ [8, 9], имеется возможность сопоставлять вычисленные (со своей ошибкой) значения $4k_0[PO_2]_1$ и измеренные значения $\beta \cdot 4k_0[PO_2]_1$. Разброс полученных величин $0.011 \leq \beta \leq 0.021$, конечно, велик, но с порядком величины необходимо считаться.

Его малая величина, по-видимому, означает, что ХЛ вызывается не главным процессом рекомбинации макро- и микrorадикалов [8, 9], а только второстепенным для кинетики окисления ПА процессом рекомбинации двух макrorадикалов PO_2 (который даже не учитывается в схеме реакции, чем и вызывается увеличение расчетной ошибки).

Получение результатов, представленных на рис. 3, в случае рассмотрения постэффекта облучения светом с длиной волны 254 нм возможно только на достаточно тонких пленках и при достаточно малой интенсивности облучения. В противном случае результаты усложняются из-за неравномерности поглощения света и концентрации кислорода по толщине образцов. Подбирающиеся из этих соображений в настоящей работе условия эксперимента могут быть существенно расширены при работе с более длинноволновым светом, ког-

да воспроизводимость аналогичных результатов обеспечивается, практически на любых образцах ПА (как в работе [1]).

Теория фрактальных моделей для элементарных биомолекулярных реакций развита уже достаточно подробно [11]. Для описания кинетики приведенных реакций после предварительного достижения стационарного режима центральную роль в теории играет универсальная (не зависящая от евклидовой) спектральная размерность d_s , определяемая типом сформировавшегося негомогенного распределения реагирующих частиц. До сих пор эта теория многократно подтверждалась на объектах разной природы, среди которых химически можно считать рекомбинацию триплетных состояний нафталина [3]. Описанные здесь результаты ощутимо дополняют крайне ограниченный экспериментальный материал. Они позволяют надеяться на возможность использования фрактальных моделей и для описания достаточно сложных химических процессов, в частности – при изучении элементарных реакций цепного окисления твердых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 950.
- Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 643.
- Kopelman R. // Science. 1988. V. 241. P. 1620.
- Kopelman R., Argyrakis P. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 5. P. 3053.
- Постников Л.М., Лукомская И.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1326.
- Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Наука, 1986.
- Марголин А.Л. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 10. С. 58.
- Постников Л.М., Виноградов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 31.
- Постников Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 584.
- Evesque P. // J. Phys. 1983. Т. 44. № 11. Р. 1217.
- Wen-Shyan Sheu, Lindenberg K., Kopelman R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 42. № 4. P. 2279.

Recombination Chemiluminescence in the Post-effect of Long-Wavelength and Short-Wavelength Light Exposure of Aliphatic Polyamides

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—The kinetics of chemiluminescence decay was studied in the post-effect of the short-wavelength ($\lambda = 254$ nm) irradiation of aliphatic polyamides. It can be described quantitatively in the framework of the fractal model with the spectral dimensionality $d_s \approx 4/3$. The same value was previously obtained for the post-effect in the irradiation of polyamides by a longer wavelength light ($\lambda = 313$ nm and $\lambda > 360$ nm), and it was inferred that this effect is independent of the irradiation wavelength. The results obtained in this work demonstrate that the fractal models can be used to describe the kinetics of one of the most important steps of the oxidation process.