

Соотношение пространственного и временного беспорядка при тепловом старении полиэтилена

Долбин И.В., Афаунова З.И., Козлов Г.В.

Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН
Кабардино-Балкарский государственный университет

Сравнение термоокислительной деструкции ряда полиэтиленов в процессе теплового старения при температурах T_{cm} ниже и выше температуры плавления T_{nl} (353 и 463 К, соответственно) обнаружило большое различие скоростей окисления (на 2-3 порядка) [1]. Было показано, что это различие обусловлено увеличением порядка реакции в ~ 5 раз при $T_{cm}=463$ К по сравнению с $T_{cm}=353$ К и наличием временного (энергетического) беспорядка структуры наряду с пространственным. Цель настоящего сообщения – количественная оценка степени влияния указанных типов беспорядка на скорость термоокислительной деструкции полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

Как известно [2], фрактальные реакции описываются следующим простым соотношением:

$$k \sim t^{-h}, \quad (1)$$

где k – скорость реакции, t – ее продолжительность, h – показатель неоднородности ($0 < h \leq 1$), обращающийся в ноль в случае классического поведения (реакции в гомогенных или евклидовых средах) и тогда $k = \text{const}$.

Показатель h связан с эффективной (учитывающей наличие временного и/или энергетического беспорядка) спектральной размерностью d'_s следующим уравнением [2]:

$$d'_s = 2(1 - h). \quad (2)$$

Для экспериментального определения h была определена скорость изменения k относительно тангенса

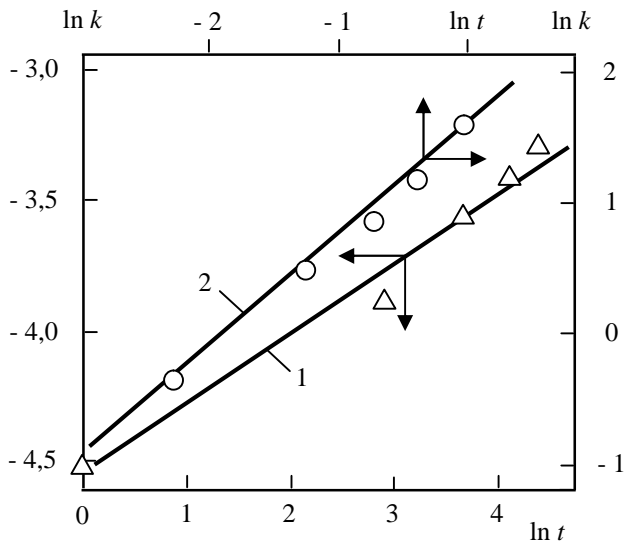


Рис. 1. Зависимость $k(t)$ в двойных логарифмических координатах при $T_{cm}=353$ К (1) и 463 К (2) для ПЭВП

диэлектрических потерь $\text{tg } \delta / \text{tg } \delta_0$ (где $\text{tg } \delta$ и $\text{tg } \delta_0$ – соответственно значения для состаренного и исходного образцов) как функция t . На рис. 1 приведены зависимости $k(t)$ в двойных логарифмических координатах, которые позволяют определить величину h из наклона линейных графиков согласно (1). Эти значения приведены в табл. 1, откуда следует их существенное различие для $T_{cm}=353$ и 463 К. Если для $T_{cm}=353$ К величина h относительно невелика и близка к соответствующей величине для евклидовых (гомогенных) сред, то при $T_{cm}=463$ К этот показатель близок к величине для полностью неупорядоченных сред. Далее можно рассчитать величины d'_s согласно (2) для обеих T_{cm} , которые также приведены в табл. 1. Переход от аморфно-кристаллического состояния ($T_{cm}=353$ К) к расплаву ($T_{cm}=463$ К) приводит к резкому снижению d'_s , обусловленному ростом степени гетерогенности последнего. Тогда $d'_s=1,46$, т.е., практически точно совпадает с величиной d'_s . Это

указывает, что при $T_{cm}=353$ К, т.е., при $T_{cm} < T_{nl}$, процесс термоокислительной деструкции контролируется только пространственным (структурным) беспорядком. Для расплава d'_s можно принять равной соответствующей размерности для линейной макромолекулы, т.е., $d'_s=1,0$, а структурную величину d'_s ($d'_{s_{cmp}}$) можно оценить из уравнения [1]:

$$5d'_{s_{cmp}} = 2(2\Delta_f - 3), \quad (3)$$

где Δ_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка в расплаве, равная d_f . Тогда $d'_{s_{cmp}}=0,96$ и близка к принятой выше d'_s (табл. 1). Определить величину h , соответствующую пространственному беспорядку в расплаве, можно из уравнения (2) при условии $d'_s = d'_{s_{cmp}}$ ($h=0,520$).

Как показано в [3], порядок реакции χ связан с показателем h следующим уравнением:

$$\chi = \frac{2 - h}{1 - h}. \quad (4)$$

Расчет порядка реакции χ_{np} , обусловленного пространственным беспорядком, согласно (4) при $h=0,293$

для $T_{cm}=353$ К и $h=0,520$ согласно (2) и условию $d'_s = d'_{s_{cmp}}$ для $T_{cm}=463$ К показал, что эти величины χ_{np} равны 2,36 и 3,08, соответственно. Иначе говоря, повышение степени пространственного беспорядка, характеризуемое увеличением h от 0,263 до 0,520 приводит к росту χ_{np} от 2,36 при $T_{cm}=353$ К до 3,08 при $T_{cm}=463$ К. Поскольку при $T_{cm}=353$ К $d'_s = d_s$, т.е., временной беспорядок отсутствует, то общий порядок реакции χ равен пространственному: $\chi = \chi_{np}$. Для второй из указанных температур теплового старения $d_s=1$ и $d'_s=0,19$, т.е., $d_s \neq d'_s$ и величина χ , рассчитанная из уравнения (4), равна 11,49. Отметим, что отношение величин χ для $T_{cm}=353$ и 463 К равно 4,88, т.е., примерно 5, что соответствует данным [1]. Очевидно, что при $T_{cm} > T_{nl}$ порядок реакции χ контролируется как пространственным (χ_{np}), так и временным (χ_{ep}) беспорядком, что соответствует известным данным [2] и определяется теоремой о субординации [4]:

$$\chi = \chi_{np} \chi_{ep} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует $\chi_{ep}=3,73$, т.е., временной беспорядок оказывает даже большее влияние на χ при $T_{cm}=463$ К, чем пространственный.

Укажем, что появление временного беспорядка изменяет тип блуждания, которым моделируется траектория движения молекулы оксиданта. Для $T_{cm} < T_{nl}$ эта траектория моделируется случайным блужданием, а для $T_{cm} > T_{nl}$ – случайным блужданием с непрерывным временем. Иначе говоря, в последнем случае по существу вводится фрактальное множество времен событий [4].

Таблица 1.

Сравнение характеристик термоокислительной деструкции ПЭВП ниже (353 К) и выше (463 К) температур плавления.

$T_{cm}, \text{К}$	h	d'_s	D_s	$d'_{s_{cmp}}$	χ_{np}	χ_{ep}	χ
353	0,263	1,47	1,46	1,46	2,36	1,0	2,36
463	0,905	0,19	1,0	0,96	3,08	3,73	11,49

Список литературы

1. Козлов Г.В., Долбин И.В., Машуков Н.И. Фрактальная модель термоокислительной деструкции в неупорядоченных средах. Вестник КБГУ. Химические науки, 2003, № 5, с. 74-79.
2. Копельман Р. Динамика экситонов, напоминающая фрактальную: геометрический и энергетический беспорядок. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 524-527.
3. Kopelman R., Klymko P.W., Newhouse J.S., Anacker L.W. Reaction kinetics on fractals: Random-walker simulations and exciton experiments. Phys. Rev. B, 1984, v. 29, № 6, p. 3747-3748.
4. Блюмен А., Клафтер Дж., Цумофен Г. Реакции в фрактальных моделях неупорядоченных систем. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 561-574.