

Application of Fractional Derivatives for the Description of Kinetic Curvature of Thermooxidation Destruction of the Polymers (Part I)

A.Kh. Janahmadov¹, O.A. Dyshin², I.A. Habibov³, S.A. Agammedova³, I.S. Gasanzade³

¹ *Azerbaijan National Aviation Academy (Mardakan ave, 30, Baku, AZ1045, Azerbaijan)*

² *SRI "Geotechnological problems of oil, gas and chemistry" (Dilara Aliyeva, 227, Baku, Nasimi area, AZ1010, Azerbaijan)*

³ *Azerbaijan State University of Oil and Industry (Azadlig ave 16/21, Baku, AZ 1010, Azerbaijan)*

For correspondence:

Janahmadov Ahad / e-mail: dzhanakhmedov@yahoo.com

Abstract

The work provides an analysis of the physical basis for the application of the concept of fractal structure of polymers and fraction differentiation for the study of their condensed state. It is shown that in the process of thermooxidation destruction for oxidation only the part of the polymer ball, which determines its structure, and a fractional part of the fractal (Hausdorf) of the macromolecular ball of the polymer is considered with keeping part in destruction process dimension.

Keywords: thermooxidation destruction, physical structure of polymers, fractal size, macromolecular cluster of the polymer, spectral size, fractional production, reaction, bimolecular reaction.

DOI: 10.52171/2076-0515_2021_13_02_48_57

For citation:

Janahmadov A.Kh. et al.

[Application of Fractional Derivatives for the Description of Kinetic Curvature of Thermooxidation Destruction of the Polymers (Part I)]

Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2021, Vol. 13. № 2. Pp. 48 – 57 (in Russia).

Kəsir törəmələrindən istifadə etməklə polimerlərdə termooksidləşdirici destruksiyanın kritik ayrılmasının izahı (I hissə) Ə.X. Cənəhmədov¹, O.A. Dışın², İ.Ə. Həbibov³, S.Ə. Ağaməmmədova³, İ.S. Həsənzadə³

¹ Azərbaycan Milli Aviasiya Akademiyası (Mərdəkan pr., 30, Bakı, AZ1045, Azərbaycan)

² "Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ (Dilarə Əliyeva küç, 227, Bakı, Nəsimi r-nu, AZ1010, Azərbaycan)

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (Azadlıq pr. 16/21, Bakı ş., AZ1010, Azərbaycan)

Yazışma üçün:

Cənəhmədov Əhəd / e-mail: dzhanakhmedov@yahoo.com

Annotasiya

Təqdim olunan işdə polimerlərin fraktal strukturu və kəsir differensiallamanın tətbiqi ilə onların kondensasiya olunmuş vəziyyətinin analizi verilmişdir. Göstərilmişdir ki, termooksidləşdirici destruksiya prosesi zamanı yalnız polimer dolaşığının strukturunu təyin edən hissəsi oksidləşməyə məruz qalır və polimerin makromolekulyar dolaşığının fraktal (Hausdorfov) ölçüsünün qalan kəsir hissəsi destruksiya prosesində saxlanılan hissə ilə üst-üstə düşür.

Açar sözlər: termooksidləşdirici destruksiya, polimerlərin quruluşu, fraktal ölçü, makromolekula topası, spektral ölçü, kəsir törəmə, bimolekula

DOI: 10.52171/2076-0515_2021_13_02_48_57

УДК: 947.91.222

Применение дробных производных для описания кинетических кривых термоокислительной деструкции полимеров (часть I) А.Х. Джанахмедов¹, О.А. Дышин², И.А. Габибов³, С.А. Агаммедова³, И.С. Гасанзаде³

¹ Национальная академия авиации Азербайджана (Мардакянский пр., 30, Баку, AZ1010, Азербайджан)

² НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия» (ул. Дияры Алиевой, 227, Баку, Насиминский р-он, AZ1010, Азербайджан)

³ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (пр. Азадлыг 16/21, г. Баку, AZ1010, Азербайджан)

Для переписки:

Джанахмедов Ахад / e-mail: dzhanakhmedov@yahoo.com

Аннотация

В работе дается анализ физических основ применения концепции фрактальной структуры полимеров и дробного дифференцирования для исследования их конденсированного состояния. Показано, что в процессе термоокислительной деструкции окислению подвергается только часть полимерного клубка, определяемая его структурой, и дробная часть фрактальной (Хаусдорфовой) размерности макромолекулярного клубка полимера совпадает с долей, сохраняющейся в процессе деструкции.

Ключевые слова: термоокислительная деструкция, физическое строение полимеров, фрактальная размерность, макромолекулярного клубка полимера, спектральная размерность, дробная производная, псевдомолекулярная реакция, бимолекулярная реакция.

Введение

В результате широкого спектра теоретических и экспериментальных исследований [1–4] установлено, что влияние старения на структуру и свойства аморфных полимеров обусловлено термодинамической неравновесностью стеклообразного состояния и сам процесс старения можно рассматривать как медленное приближение к равновесию системы с широким распределением времен релаксации. При достаточно низких (порядка комнатной) температурах этот процесс идет довольно медленно и существенные изменения свойств реализуются за времена порядка нескольких лет. Так что, прогнозирование таких явлений для систем, подвергающихся старению, должно производиться с учетом как пространственного, так и временного беспорядка [5].

Как показали эксперименты по физическому старению [6], контролирующим свойством показателем является состояние надсегментальной (кластерной) структуры полимера, которое в свою очередь, можно целенаправленно регулировать применением молекулярной ориентации и термообработки. Ранее предполагалось, что термин «структурная стабилизация» применим лишь к твердофазному состоянию полимеров, характеризующему четко выраженной структурой (особенно в случае аморфно-кристаллических структур), в то время как полимерный расплав рассматривался как бесструктурное состояние. Отсутствие до недавнего времени количественных структурных модулей полимеров в любом из указанных состояний вынуждало исследователей прибегать к тем или иным косвенным методам оценки структуры. Попытка учесть влияние топологического беспоряд-

ка (уровня переплетения полимерных цепей) на процессы термоокислительной деструкции предпринята в работе [6], где были использованы косвенные характеристики структуры.

В случае полимеров структурным элементом наименьшего порядка является статистический сегмент, выражающий по существу индивидуальность полимера. В физике полимеров структура определяется как микро- и макроструктура полимера, а также как связь структура-состав-свойство.

Главным недостатком большинства эластомеров является быстрое старение в условиях эксплуатации. По сравнению с металлами, которые с учетом антикоррозионных мероприятий служат 15 и более лет, эластомеры и изготовленные на их основе изделия имеют в большинстве случаев гораздо более короткий срок службы. Знание механизма старения дает возможность решать задачи увеличения сроков службы изделий и прогнозировать их работоспособность в различных условиях.

В последние годы широко развивались исследования кинетики и механизма старения и стабилизации полимерных материалов. На базе этих исследований родилось новое направление в химии высокомолекулярных соединений – химическая физика старения и стабилизации полимеров [2], включающее изучение не только элементарных реакций и макроскопических стадий старения и стабилизации, но и роль в этих процессах физической организации полимера, динамики молекулярных движений и других физических факторов, определяющих эксплуатационные свойства полимерных материалов.

При изучении процесса старения полимеров как в естественных, так и в искус-

ственных условиях получают различные кинетические зависимости изменения показателей эксплуатационных свойств материалов или показателей, косвенно связанных с этими свойствами (например, поглощение кислорода при термоокислительном старении, уменьшение массы образца при термической деструкции и т.д.).

Физическое старение полимеров отражает их термодинамически неравновесную (фрактальную) структуру. Экспериментально показано [7], что твердофазные полимеры являются фрактальными объектами в интервале линейных масштабов $\sim 3\div 50\text{\AA}$.

Кроме того, как показано в [8], макромолекулярный клубок полимера в расплаве представляет собой фрактал с размерностью $\Delta_f \approx 2,5$. Корректное описание фрактальных объектов возможно только в рамках фрактального анализа с использованием фрактальной геометрии [9], а любое применение евклидовой геометрии является более или менее точной аппроксимацией. Исходя из этого, в основе предлагаемой в [3] структурной трактовки процессов термоокислительной деструкции положен постулат фрактальной природы структуры полимеров. Такой подход позволяет получить количественную оценку изменения структуры (и, стало быть, свойств) полимеров как функцию продолжительности старения.

Использование фрактальной размерности макромолекулярного клубка для характеристики структуры полимерного расплава дало возможность выполнить количественную оценку и предсказание кинетических кривых поглощения кислорода и предельной степени термоокислительной деструкции, а также получить аналитический структурный критерий перехода типа кинетических

кривых от автозамедленного к автоускоренному [3].

Физические основы применения фрактального анализа и дробного дифференцирования для исследования структуры конденсированного состояния полимеров

Как показано в работе [10], уравнения в дробных производных описывают эволюцию некоторой физической системы с потерями, как например, процесс распада и превращения частиц во многих реальных явлениях в физике, химии, технике, биологии и т.п. [11,12, 13]. При этом дробный показатель ν_d производной указывает на долю состояний системы, сохраняющихся за все время эволюции t . Такие системы могут быть классифицированы как системы с «остаточной» памятью, занимающие промежуточное положение между системами, обладающими полной памятью, с одной стороны, и марковскими системами, с другой. Фрактальная структура полимеров является именно такой промежуточной системой, часть которой теряется в процессе термоокислительной деструкции. Дробный показатель ν_d совпадает с фрактальной размерностью множества Кантора.

Напомним, что множество Кантора рассматривается в одномерном евклидовом пространстве ($d=1$), поэтому его фрактальная размерность равна $d_f < 1$ в силу определения фрактала. Для фрактальных объектов в евклидовых пространствах с более высокими размерностями ($d > 1$) в качестве ν_d следует принимать дробную часть размерности Δ_f (в нашем случае—это фрактальная (Хаусдорфова) размерность макромолекулярного клубка в расплаве) [13].

$$\nu_d = \Delta_f - (d - 1) \quad (1)$$

Тогда величина v_d характеризует долю фрактала (макромолекулярного клубка), сохраняющуюся в процессе деструкции. Доля макромолекулярного клубка β_d , распадающаяся в процессе деструкции, определяется как

$$\beta_d = 1 - v_d = d - \Delta_f \quad (2)$$

или, поскольку в рассматриваемом случае $d=3$, $\beta_d = 3 - \Delta_f$ (3)

Между фрактальными размерностями структуры макромолекулярного клубка в растворе D и структуры конденсированного состояния (расплава) было получено простое соотношение [13], которое для линейных полимеров имеет вид:

$$\Delta_f = 1,5D, \quad (4)$$

а для разветвленных:

$$\Delta_f = 1,67D. \quad (5)$$

Существует достаточно большое число методов определения величины Δ_f для полученных из разных растворителей полимеров [3], поскольку структура клубка определяет свойства растворов и, следовательно, величины их основных характеристик. Зависимость D от молекулярных характеристик полимера C_∞ и S предложена в [14]:

$$D = 2 - 4 \times 10^{-10} \left(\frac{2}{C_\infty^2 S} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости макромолекулы; S – площадь поперечного сечения макромолекулы.

В гетерогенных средах, к которым относится структура конденсированного состояния полимеров, протекание реакций не подчиняется классическим закономерностям описания химических реакций [15]. Это различие обусловлено структурными особенностями указанного состояния полимеров. В наиболее простой трактовке, тер-

моокислительную деструкцию полимера можно представить бимолекулярной реакцией [5]:



где A – макромолекула полимера, B – молекула кислорода.

Скорость такой реакции k_p в гетерогенной (фрактальной) среде описывается следующим соотношением:

$$k_p \sim t^{-h}, \quad (8)$$

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

Показатель h связан с эффективной спектральной размерностью d'_s структуры полимеров следующим уравнением:

$$d'_s = 2(1 - h), \quad (9)$$

которая согласно теореме о субординации связана со спектральной (фотонной) размерностью d_s так [16]:

$$d'_s = \beta' d_s, \quad (10)$$

где β' – параметр, характеризующий распределение времен перескоков (например, молекул оксиданта). Спектральная размерность d_s оценивается согласно уравнению

$$d_s = \frac{2d_f}{1 + d_f}, \quad (11)$$

в нашем случае $d_f = \Delta_f$.

При исследовании химических реакций на фрактальных объектах необходимы коррекции на наличие в системе небольших кластеров. Именно такие коррекции требуют использования в теоретических оценках не спектральной размерности d_s , а ее эффективной величины d'_s .

В работе [17] показано, что структура аморфного полимера в стеклообразном состоянии представляет собой перколяцион-

ный (точнее, термический) кластер, порог перколяции которого на температурной шкале совпадает с температурой стеклования T_c . Формирование такого перколяционного кластера определяется наличием в полимерах при температурах $T \leq T_c$ областей локального порядка. Напомним, что при анализе структуры аморфных полимеров в качестве модели локального порядка используется кластерная модель [17]. Эта модель постулирует, что области локального порядка (кластеры), погруженные в рыхлоупакованную матрицу, состоят из нескольких плотноупакованных коллинеарных сегментов разных макромолекул, т.е. являются аморфным аналогом кристаллита с вытянутыми цепями (КВЦ).

При $T > T_c$ совокупность областей локального порядка распадается и структура полимера более не является перколяционной системой. Структуру полимерных расплавов можно трактовать как набор большого числа отдельных кластеров (макромолекулярных клубков), а траектория молекулы (атома) кислорода на такой структуре моделируется случайным блужданием [18]. В этом случае для оценки величины d'_s применимо уравнение, полученное *Аргиракисом*:

$$d'_s = d_s \left(2 - \frac{d}{d - \beta/\nu} \right), \quad (12)$$

где β и ν – критические индексы перколяции $\beta = \frac{1}{d_f}$, $\nu = \frac{2}{d_f}$.

Сочетание уравнения (12) с уравнением

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu} \quad (13)$$

и уравнением

$$\Delta_f = \frac{d_s(d+2)}{2} \quad (14)$$

позволяет получить формулу

$$d'_s = \frac{2(2\Delta_f - d)}{d + 2}, \quad (15)$$

из которой по известным значениям Δ_f можно рассчитывать величину d'_s .

Из уравнений (9) и (15) получим

$$h = \frac{2(d+1-\Delta_f)}{d+2} \quad (16)$$

Размерность d'_s является основным структурным фактором, контролирующим процесс термоокислительной деструкции расплавов гетероцепных полиэфиров [19, 20]. Взаимосвязь размерностей d'_s и Δ_c дается уравнением (15).

Значения величины d'_s , рассчитанные по формулам (9) и (15), в общем случае приближенно равны, поэтому второе из этих значений принято называть структурной величиной и обозначается d'_{scmp} [3].

Уравнение фрактальной кинетики для описания кривой количества поглощенного кислорода N_{O_2} от времени t для термоокислительной деструкции полимера имеет вид [3]

$$\frac{dN_{O_2}(t)}{dt} = k_d (N_{O_2}^\infty - N_{O_2}(t))^n, \quad (17)$$

где $N_{O_2}^\infty$ – количество поглощенного кислорода; n – порядок реакции n связан с эффективной спектральной размерностью d'_s следующим уравнением:

$$n = 1 + \frac{2}{d'_s} \quad (18)$$

Сочетание уравнений (15) и (18) дает аналитическое соотношение между физическим (структурным) параметром Δ_f и химической характеристикой термоокислительной деструкции n

$$n = 1 + \frac{d+2}{2\Delta_f - d} \quad (19)$$

В рамках фрактальной кинетики величина k_d определяется эффективной связностью структуры, т.е. величиной d'_s . Уменьшение d'_s по мере роста температуры старения T_{cm} приводит к снижению k_d . Более низкие зна-

чения k_d во фрактальном пространстве показывают обязательное снижение скорости реакции по сравнению с евклидовым пространством.

Взаимосвязь между k_d и d'_s достаточно просто выясняется в рамках фрактального анализа [3] в рамках фрактальных реакций в неупорядоченных средах диффузию реагента (молекулы оксиданта, радикала и т.д.) на фрактальной структуре полимера можно представить как блуждание этого реагента. Существует два основных типа блужданий: случайное блуждание (СБ) и случайное блуждание с непрерывным временем (СБНВ). Если в случае СБ нет зависимости по времени между двумя последовательными блужданиями, то в случае СБНВ следующее блуждание может быть реализовано только через определенный промежуток времени после предыдущего. Таким образом, в случае СБНВ по существу вводится фрактальное множество времен событий (фрактальное время в терминологии *Б.Мандельброта*) [9]. Траекторию молекулы (атома) кислорода на структуре полимера можно описать СБНВ. Число мест на структуре полимера $\langle S \rangle$ (число реакционноспособных центров макромолекул), посещенных СБНВ, как функция времени дается так [3]:

$$\langle S \rangle \sim t^{d'_s/2} \quad (20)$$

Можно предположить, что величина k_d будет тем выше, чем больше реакционноспособных центров смогут посетить молекулы (атомы) кислорода: $k_d \sim \langle S \rangle$. Тогда:

$$\ln k_d \sim \ln \langle S \rangle \sim d'_s/2 \sim d'_s \quad (21)$$

Расчет порядка реакции, обусловленного пространственным беспорядком (n_{np}) связан с показателем h следующим уравнением:

$$n_{np} = \frac{2-h}{1-h} \quad (22)$$

При $d'_{scmp} = d_s$ временной беспорядок отсутствует и порядок реакции $n = n_{np}$, а при $d'_s \neq d_s$ порядок реакции n рассчитывается по формуле (19), а порядок реакции, обусловленный временным беспорядком (n_{ep}), определяется теоремой о субординации [20]:

$$n = n_{np} \cdot n_{ep} \quad (23)$$

Очевидно, что при $T_{cm} > T_{nl}$ (T_{cm} и T_{nl} – температура старения и плавления) порядок реакции n в уравнении (17) контролируется как пространственным, так и временным беспорядком, что соответствует известным данным.

$N_{O_2}^\infty$ в уравнении (17) можно определить следующим образом [9]:

$$N_{O_2}^\infty = \beta_d \cdot N_{O_2}^T, \quad (24)$$

где $N_{O_2}^T$ – теоретическое количество кислорода, необходимого для окисления всех метильных (ароматических) и алифатических групп в рассматриваемом полимере, измеряется в моль O_2 /осн·моль полимера; β_d определяется формулой (2). Величина $N_{O_2}^\infty$ определяется химическим строением полимера; для полиарилатарилесульфоксидов (ПААСО) она равна 24,1 моль O_2 /осн·моль ПААСО.

В рамках фрактальной модели структуры полимерных расплавов число прореагированных молекул вещества A (в случае термоокислительной деструкции – это молекулы O_2) ρ_A должны подчиняться скейлинговому соотношению [3]:

$$\rho_A \sim \xi^{-\Delta_f}, \quad (25)$$

где ξ – характеристический размер макромолекулярного клубка объемом $v_{кл}$:

$$v_{кл} \sim \xi^{-4f}, \quad (26)$$

Частицы низкомолекулярного вещества (молекулы оксиданта, радикалы и т.д.) дви-

гаются по фракталу случайным блужданием с размерностью d_w , что позволяет записать $\xi = t^{1/d_w}$. (27)

Для реакции типа



т.е. псевдомолекулярной реакции, получим

$$\rho_A = N_{O_2} \sim t^{\Delta_f/d_w} \quad (29)$$

Для евклидовых пространств $\Delta_f=d$ и $d_w=2$ получили [3]:

$$\rho_A = N_{O_2} \sim t^{d/2} \quad (30)$$

Для бимолекулярной реакции



соотношение (30) определяется следующим образом:

$$\rho_A = N_{O_2} \sim t^{d/4} \quad (32)$$

Показатель d_w в соотношении (29) определяется из равенства

$$d_s = \frac{2\Delta_f}{d_w} \quad (33)$$

Из сочетания (29) и (33) можно получить аналог соотношений (30) и (32) для реакции окисления во фрактальном пространстве. Для реакции типа (28)

$$\rho_A = N_{O_2} \sim t^{d_s/2} \quad (34)$$

а для реакции типа (31)

$$\rho_A = N_{O_2} \sim t^{d_s/4} \quad (35)$$

Однако размерность d_s описывает только геометрическую связность фрактала [20], тогда как для реальных конденсированных сред не менее важен учет временного (энергетического) беспорядка. Для описания последнего эффекта в реальных условиях в выражениях (34) и (35) следует принимать не значение d_s , а величину эффективной спектральной размерности d'_s , определяемую уравнением (15).

В последнее время большое внимание уделяется физическим аспектам протекания

реакции типа (28) и (31) [20] и было показано, что эти реакции могут быть описаны степенной функцией вида

$$\rho_A \sim t^x, \quad (36)$$

где ρ_A – количество вещества A , прореагировавшего за время t , x – показатель.

Величина показателя x зависит от ряда факторов: пространства, в котором протекает химическая реакция (евклидового или фрактального), размерностей, характеризующих эти пространства, и типа реакции (моно- или бимолекулярная реакция). Поэтому, исследуя реакции окисления в рамках концепции [20], можно получить более полное представление об условиях их протекания.

Используя уравнения (34), (35), можно построить зависимость $N_{O_2}(t)$ в двойных логарифмических координатах и определить показатель x в соотношении (36). Как показано в [3], граничным условием реализации кинетических кривых автозамедленного и автоускоренного типа является критерий $x=1$ в соотношении (36): при $x<1$ реализуется автозамедленный тип окисления, а при $x>1$ – автоускоренный. При $x=1$ получается линейная зависимость $N_{O_2}(t)$, также встречающаяся на практике. Для реакции типа (34) в евклидовом пространстве характер кривой $N_{O_2}(t)$ определяется размерностью этого пространства: для $d=1$, $x<1$ (автозамедленный режим), для $d=2$, $x=1$ (линейная зависимость) и для $d=3$, $x>1$ (автоускоренный режим). Для реакции типа (35) в евклидовом пространстве с любой размерностью $d \leq 3$ кинетические кривые будут представлять автозамедленный режим. Поскольку максимальные значения $d_s=4/3$ [20] и $d'_s=1,20$ (уравнение (15) при $\Delta_f=3$), то реакции во фрактальных пространствах все-

гда будут характеризоваться автозамедленным типом кинетических кривых.

Существует два основных типа скейлинговых соотношений: степенные или экспоненциальные [3]. Результаты скейлингового анализа термоокислительной деструкции ПК (поликарбоната на основе бисфенола А) с разной структурой показали [3], что начальные участки кинетических кривых $N_{O_2}(t)$ автоускоренного и автозамедленного (S-образного) типов описывают протекание окисления в идентичных условиях – во фрактальном пространстве с размерностью, равной размерности поверхности макромолекулярного клубка $\Delta_n = \Delta_f - 1$. Дальнейший ход кинетической кривой определяется типом пространства, в котором протекает окисление: переход в евклидово пространство дает резкое (практически линейное) ускорение окисления, а переход во фрактальное пространство с размерностью, равной фрактальной размерности макромолекулярного клубка Δ_f – резкое замедление окисления, при этом Δ_f достигает критического значения, при котором количество реакционноспособных мест в объеме и на поверхности клубка становится одинаковым. Переход от периода индукции (периода медленной реакции) к резкому ускорению термо-окислительной деструкции обусловлен изменением типа пространства, в котором протекает реакция, от фрактального к евклидову [3].

Заключение

Основой применения теории дробного интегро-дифференцирования для описания термоокислительной деструкции полимерных расплавов является неоднородность их структуры, допускающая реализацию де-

струкции только в части макромолекулярного клубка. Эффективный объем клубка $V_{кл}^{эф}$, поглощающий кислород, прямолинейно зависит от разности $3 - \Delta_f$, где Δ_f – фрактальная (Хаусдорфова) размерность макромолекулярного клубка в расплаве. Такая зависимость возможна только для фрактальных объектов, а для евклидовых объектов объем реакционноспособной части системы равен нулю. Следовательно, термоокислительная деструкция полимеров возможна только в случае фрактальности их структуры.

Рост Δ_f означает увеличение компактности макромолекулярного клубка полимера и, следовательно, ослабление диффузии кислорода в его внутренние области. При определенном значении $\Delta_f = \Delta_f^{kp}$ происходит изменение типа кинетической кривой и осуществляется переход кинетических кривых окисления от автозамедленного режима – периода индукции процесса окисления – к автоускоренному режиму. Критические значения Δ_f^{kp} зависят от размерности d евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал, и радиуса инерции R_g макромолекулярного клубка.

Появление в процессе термоокислительной деструкции полимеров кинетических кривых «количество поглощенного кислорода – время» $N_{O_2}(t)$ автозамедленного типа в рамках классической химической трактовки объясняется «выгоранием» реакционноспособных групп. Причины замедления поглощения кислорода со временем для кинетических кривых $N_{O_2}(t)$ носят гораздо более общий характер, чем предполагалось ранее. Такой причиной может быть фрактальность среды, в которой протекает термоокислительная деструкция.

REFERENCES

1. **Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Mar'in A.P.** Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov. –M.: Himiya. 1986. – 256 s. (in Russia)
2. **Emanuel N.M., Buchachenko A.L.** Himicheskaya fizika molekulyarnogo razrusheniya i stabilizatsiya polimerov –M.: Nauka. 1988. –368 s. (in Russia)
3. **Dolbin I.V., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Strukturnaya stabilizatsiya polimerov: fraktal'nye modeli –M.: Izd-vo «Akademiya Estestvoznaniya». 2007. –328 s. (in Russia)
4. **Janahmadov Ahad, Javadov Maksim.** Fractal Approach to Tribology of Elastomers. USA, SPRINGER, 2018. – 400 p.
5. **Blyumen A., Klafter Dzh., Cumofen G.** V Kn.: Fraktaly v fizike. Red. P'etronero L., Tozatti E. M.: Mir. 1988. S. 561-574.
6. **Shlyapnikov Yu.S., Kolesnikova N.N.** In book: Aging of Polymer Blends and Polymer composites. Ed. Zaikov G., Buchachenko A., Ivanov V., V.2. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2002. P. 123-131.
7. **Zemlyanov M.G., Malinovskij V.K., Novikov V.N., Parshin P.P., Sokolov A.P.** //Zhurnal eksperimentalnoj i teoreticheskoy fiziki. 1992. T.101. №1. S. 284-293.
8. **Vilgis T.A.** // Physics A. 1988. V. 153. №2. P. 341-354.
9. **Mandelbrot B.B.** The Fractal Geometry of Nature. San-Francisco: W.H. Freeman and Comp., 1982. 459 p.
10. **Nigmatullin R.R.** Drobnyj integral i ego fizicheskaya interpretatsiya. //Teoreticheskaya i matematicheskaya fizika, 1992. T. 90. №3. s. 354-367.
11. **Janahmadov A.Kh., Dyshin O.A., Askerova N.Z.** Fraktalnyj podhod prognozirovaniyu sostoyaniya samoorganizatsionnoj krtichnosti prirodnih sistem // Vestnik Azerbajdzhanskoj Inzhenernoj Akademii, 2012, t.4 №3, S.97-106
12. **Janahmadov A.Kh., Dyshin O.A., Javadov M.Y.** Sinergetika i fraktaly v tribologii. Baku: APOSTROFF, 2014. – 504 p.
13. **Kozlov G.V., Temiraev K.B., Malamatov A.H.** / Himicheskaya promyshlennost'. 1998. №4. S. 230-232.
14. **Budtov V.P.** Fizicheskaya himiya rastvorov polimerov. SPb.: Himiya. 1992.384 s.
15. **Kopelman R.** V kn.: Fraktaly v fizike. Red. P'etronero L. Tozatti E. M.: Mir. 1988. S. 524-527.
16. **Meakin P., Stanley H.E.** Spectral dimension for the diffusion limited aggregation model of colloid growth. //Phys. Rev. Lett. 1983. V.51. №16. R. 1457-1460.
17. **Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S.** The model of fluctuation free volume and cluster model of amorphous polymer // Ukrain Polymer J., 1992, v.1. №3-4, pp. 241-258.
18. **Argirakis P.** V kn.: Fraktaly v fizike. Red. P'etronero L., Tozatti M., M.: Mir.1988. s. 513-518.
19. **Meakin P., Stanley H.E.** //J. Phys. A. 1984. V.17. №1. R. L173-L177.
20. **Kang K., Redner S.** // Phys. Rev. Lett. 1984, v.52. №12. R.955-958.

Поступило в редакцию: 18.09.2020
После доработки: 13.06.2021
Принято к публикации: 19.06.2021