

05

© 1992

АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ НАКОПЛЕНИЯ
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТАА.М. Атагулов, Л.А. Василевская,
С.П. Пивоваров, А.Б. Рухин

Одним из достоинств полимеров, в том числе полиметилметакрилата (ПММА), является принципиальная возможность адаптации их состава и свойств к условиям использования. Из многочисленных применений ПММА для иллюстрации сказанного упомянем, например, зубное протезирование, где ценится высокая стойкость материала к разрушающим внешним воздействиям, и литографию, где, напротив, желательна высокая чувствительность фоторезиста к излучениям. Для улучшения начальных свойств полимеров и прогнозирования деградации их при старении, например, в условиях облучения, необходимо знать механизмы деструкции, которые пока во многом остаются неясными, и уметь их точно учитывать. Основные затруднения, скорее всего, связаны с отсутствием адекватной математической модели, на основании которой можно было бы систематизировать исследования и параметризовать их результаты. Разработке такой модели посвящена эта работа.

О кинетике деструкции можно судить по данным разных методов, демонстрирующих изменения микро- и макросвойств полимеров. Мы используем дозовые зависимости концентрации свободных радикалов, регистрируемые методом ЭПР, которые для краткости будем называть кривыми накопления. Этот выбор ориентирован на известные положительные свойства радиоспектроскопии и на проверку предположения о том, что кривые накопления отражают достаточно общие и характерные особенности радиолиза.

Типичные кривые накопления приведены на рис. 1. Видно, что в области малых доз обычно есть участок, где концентрация радикалов пропорциональна дозе облучения. Далее кривые монотонно стремятся к предельным значениям или на них появляется максимум, что характерно [1] для этих данных. Тогда наблюдается либо спад концентрации до минимума и снова рост или стабилизация, либо затухающее убывание от максимума до дозы, при которой происходит разрушение полимера.

Аппроксимация перечисленных типов опытных кривых необходима для проверки модели, но заключение о ее пригодности может дать лишь опыт. Для учета известных данных потребуем, чтобы новая модель обобщала прежнюю, сводилась к ней при соответствующих условиях, и включенная в нее дополнительная информация

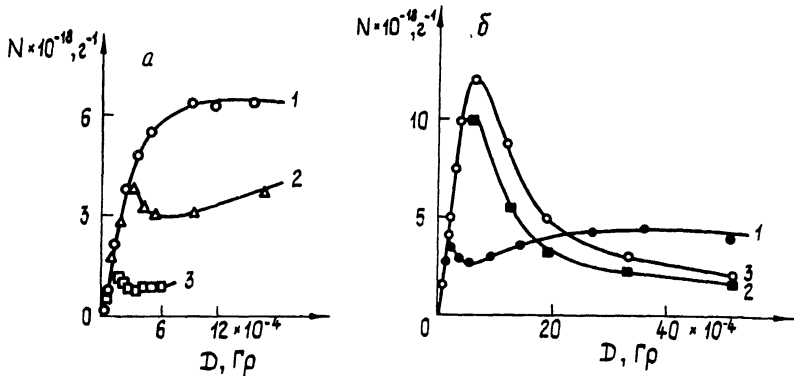


Рис. 1. Зависимости кривых накопления в ПММА от температуры (а) и количества шшивок (б) диметакрилоксисульфоланом (ДСМА). а: 1 - 273 К, 2 - 305 К, 3 - 335 К; б: 1 - 0 %, 2 - 4 %, 3 - 12 % ДСМА.

отражала основные опытные факты, выявленные при анализе кривых накопления.

Перечислим некоторые опубликованные результаты, способствующие решению поставленной задачи. В работе [1] выявлена корреляция между величиной и положением максимума кривой накопления и радиационной стойкостью ПММА. Значит, кривая реально отражает кинетику деструкции, так как координаты максимума - естественные масштабы кривой. Имеются сведения [1-3] о влиянии на эти величины химических добавок, температуры облучения, всестороннего сжатия и одноосного растяжения образцов при облучении. Обнаружено [4] существенное превышение локальной концентрации радикалов над средней, что может указывать на кластерный характер их образования и/или накопления. Установлено [2, 4, 5] образование в ПММА и его сополимерах при высокотемпературном облучении двух типов парамагнитных центров - алкильных и аллильных радикалов. Проведено разделение [6] кривых накопления на соответствующие части (рис. 2).

Из рисунка видно, что первичными являются алкильные радикалы. Аллильные появляются при отклонении исходных кривых от линейности, что может быть связано с гибелью первых и уменьшением из-за этого общей концентрации. Из хода кривых а и б на рис. 2 видно, что знаки изменений концентрации у двух типов радикалов противоположны, а скорости изменений явно коррелируют между собой. Такая ситуация могла бы указывать, по-видимому, на какую-то генетическую связь между ними, но мы лишь предположим, что обе эти особенности универсальны (при радиолитическом разложении ПММА) и учтем их при выборе аппроксимации.

В работе [1] для описания накопления свободных радикалов предложено уравнение вида

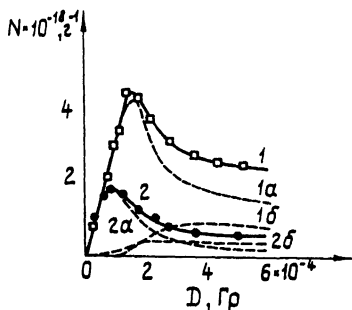


Рис. 2. Кривые накопления в сополимере (ПММА + 8 % ДСМА), облученном при 335 К (1) и 351 К (2). 1а, 2а – алкильные; 1б, 2б – аллильные радикалы.

$$\frac{dN}{dt} = G - k_1 N,$$

(1)

где N – концентрация свободных радикалов, G – постоянная радиационного выхода, k_1 – константа уничтожения радикалов под действием облучения, t – время облучения при постоянной мощности дозы. В правую часть (1) вводили член $k_2 N^2$, учитывающий парную рекомбинацию радикалов [1], но специально поставленными экспериментами нами было установлено, что практически во всех случаях $k_2 \ll k_1$ и рекомбинационным членом можно пренебречь, если мощность дозы не слишком мала. Уравнению (1) соответствуют монотонные кривые накопления, не исчерпывающие всех форм рис. 1. Для описания и кривых с максимумами в работе [7] предложено использовать систему из двух уравнений. Однако, поскольку в системе из этой работы у второго уравнения переменные разделяются, то эта система сводится к уравнению (1) с экспоненциально убывающей постоянной радиационного выхода. Для такой модели при реальных концентрациях свободных радикалов нет убедительных физических оснований, да она и не аппроксимирует всех экспериментально наблюдаемых кривых (с двумя экстремумами и др.).

Для того, чтобы учесть возможность регистрации концентраций N_1 и N_2 двух видов парамагнитных центров, используем 2 уравнения типа (1). Требование, чтобы модель, т.е. система уравнений, при $N_2 \rightarrow 0$ превращалась в (1), позволяет ввести в каждое из них член, пропорциональный $N_1 N_2$. Этого достаточно для корреляции скоростей изменения концентраций N_1 и N_2 . Противофазность компонент учтем отличием знаков у этих членов. В первом уравнении для отражения кривых а на рис. 2 используем

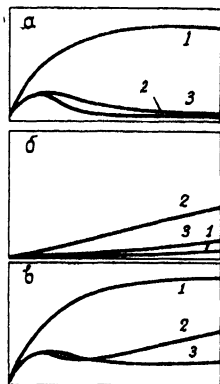


Рис. 3. Графики N_1 (а), N_2 (б) и A (в) при $N_1(0) = N_2(0) = 0$ и коэффициентах (2): 1 - $C_1=1, C_2=0.75, C_3=0.1, C_4=0.1, C_5=0.005, C_6=0.005$; 2 - $C_1=1, C_2=0.75, C_3=0.1, C_4=0.1, C_5=0.005, C_6=0.05$; 3 - $C_1=1, C_2=0.75, C_3=0.01, C_4=0.1, C_5=0.005, C_6=0.005$.

знак минус. Считая все коэффициенты эмпирическими параметрами, напишем систему уравнений

$$\frac{dN_1}{dt} = C_1 - C_2 N_1 N_2 - C_3 N_1, \quad (2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = C_4 + C_5 N_2 N_1 - C_6 N_2.$$

Полученная система не является оригинальной. Она использовалась [8] в биологии для описания динамики численности двух популяций и известна как система „хищник – жертва“, что позволяет лучше представить взаимосвязь между первичными и вторичными радикалами в ПММА.

Заметим, что одну из констант (C_1 или C_2) можно принять за единицу величины радиационного выхода, поделив на нее все коэффициенты и сделав замену переменной t . Лучше положить $C_1=1$, так как $C_4 \ll C_1$, что видно по производным от кривых накопления на рис. 2. Будем считать начальные концентрации радикалов нулевыми. Тогда C_4 не может быть нулем, поскольку 2-е уравнение удовлетворило бы $N_2(t) \equiv 0$ и система (2) выродилась в (1). Возможно, правильнее считать, что $N_2(0) \neq 0$. В этом случае допустимо $C_4=0$ и четырех коэффициентов достаточно для определения решений. В условиях тех доз и температур, где в (1) целесообразно использовать также член $k_2 N_2^2$, и в 1-е из уравнений (2) надо добавить N_1^2 с опытным коэффициентом.

Решения (2) можно сопоставить с соответствующими компонентами кривых накопления рис. 2. Для аппроксимации самих кривых накопления нужна линейная комбинация решений

$$A(t) = \mu_1 N_1(t) + \mu_2 N_2(t). \quad (3)$$

Весовые множители μ_1 и μ_2 могут отличаться из-за разных ЭПР - характеристик свободных радикалов. При варьировании коэффициентов уравнений (2) будет меняться не только вид решений: $N_1(t)$ и $N_2(t)$, но и их относительные вклады в $A(t)$, что облегчит описание кривых накопления. Систему уравнений (2) мы решали численно на ПЭВМ IBM PC/AT по формуле Рунге-Кутты 4-го порядка. Использовали библиотечную программу фирмы Борланд для решения систем n дифференциальных уравнений 1-го порядка, которая была приспособлена к данной задаче и дополнена выводом графиков решений и их суммы (3).

Комплексы параметров системы (2) для графиков, приведенных на рис. 3, выбраны так, чтобы отразить характерные особенности опытных кривых рис. 1. Видно достаточно хорошее сходство этих зависимостей. Сопоставление данных позволяет заключить, что предложенная модель расширяет возможности описания кривых накопления свободных радикалов в ПММА. Это может дать полезную информацию для анализа и выявить вопросы, требующие скорейшего решения, что, несомненно, способствовало бы более эффективному изучению механизмов деструкции полимеров.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ибрагимов Ш.Ш., Пивоваров С.П., Рафиков С.Р. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1977. В. 4. С. 40-48.
- [2] Пивоваров С.П., Поляков А.И., Филиппов Н.Л. и др. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1981. С. 36-41.
- [3] P i v o v a r o v S.P., V a s i l e v - s k a y a L.A., A t a g u l o v A.M. et al. // Magn. Reson. in Polymers. Czeс. Acad. Sci., Prague, 1989. P. 35-36.
- [4] B u l l o c k A.T., S u t c l i f f e L.H. // Trans. Farad. Soc. 1964. V. 60. N 496. P. 625-633.
- [5] Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милнчук В.К. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
- [6] P i v o v a r o v S.P., P o l y a k o v A.I., R y a b i k i n Y u.A. et al. // Radiation Effects, 1982. V. 59. P. 179-182.

- [7] Б и г е н б а е в М.И., П о л я к о в А.И. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1983. В. 6. С. 16-20.
- [8] Р а б и н о в и ч М.И., Т р у б е ц к о в Д.И. Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, 1984. 432 с.

Институт ядерной физики
АН Республики Казахстан,
Алма-Ата

Поступило в Редакцию
21 августа 1992 г.