

УДК 541(15+64):539.2

МОДЕЛИ ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. И. Ю. Бабкин, С. Б. Бурухин, А. Ф. Максимов

Филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 09.08.93 г.

Развиты математические модели формирования привитого слоя полимера в зависимости от изменения сорбционных, диффузионных и кинетических характеристик процесса, обусловленных изменением состава модифицированного полимера. Получены аналитические выражения, позволяющие вычислить концентрационные профили прививаемого мономера и привитого полимера для переменных граничных условий. Оценено влияние теплового эффекта реакции полимеризации на концентрационные профили. С учетом нелинейности диффузионной кинетики выявлены условия формирования диффузных и "ступенчатых" профилей концентраций привитого полимера в полимере-матрице. Показано, что образование ступенчатых профилей возможно при нелинейной зависимости диффузионных и кинетических параметров процесса от состава среды.

ВВЕДЕНИЕ

Особенности структуры радиационно-привитых материалов на макроуровне проявляются в характере распределения привитого полимера по толщине образца. В зависимости от физико-химических свойств системы и условий проведения прививочной полимеризации можно получить три основных типа концентрационных профилей. Первый отражает равномерное распределение привитого полимера по образцу. Второй имеет вид вогнутой кривой и отражает монотонное убывание концентрации привитого полимера от поверхности в глубь образца. Третий представляет собой прямоугольный профиль – "ступеньку", описывающую то обстоятельство, что концентрация привитого полимера практически постоянна в некотором макроскопическом слое образца, примыкающем к его поверхности, и резко убывает до нуля в более глубоких слоях.

На закономерности радиационной прививочной полимеризации (РПП) существенное влияние оказывают сорбционные, диффузионные и кинетические факторы, изменение в ходе полимеризации состава системы; возможная неизотермичность процесса, обусловленная собственными тепловыми эффектами полимеризации. Эти факторы способствуют появлению макроскопической неравномерности распределения синтезированной фазы по сечению образца. Существующая на сегодня модель РПП для расчета концентрационных профилей привитого полимера в полимере-матрице [1, 2] построена на линейных уравнениях. Она способна описать лишь первые два из названных выше профиля привитого полимера. Ступенчатые профили привитого полимера, характерные для систем, полученных методом газофазной прививки при высоких мощностях до-

зы излучения либо прививкой из растворов мономеров при постполимеризации, этой моделью не описываются.

Появившиеся сравнительно недавно попытки улучшения методики расчета [3] не вносят принципиальных корректировок. Построение новой модели РПП связано с выявлением, последовательным изучением и учетом физико-химических факторов и процессов, обуславливающих появление нелинейных зависимостей. Цель настоящей работы – развитие математической модели процесса РПП, свободной от допущений, принятых в работах [1, 2], и анализ условий возникновения ступенчатых профилей привитого полимера.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ДОПУЩЕНИЯ МОДЕЛИ

Прививочная полимеризация инициируется ионизирующим излучением равномерно по всему объему модифицируемого образца.

Базовыми уравнениями модели являются диффузионно-кинетическое уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(C, M) \frac{\partial C}{\partial x} \right] - k F(M) C^n \quad (1)$$

и уравнение для расчета концентрации привитого полимера

$$M(x, t) = \int_0^t k F(M) C^n dt. \quad (2)$$

Здесь $D(C, M)$ – коэффициент диффузии прививаемого мономера; $k = (k_p / \sqrt{k_o})(GJ)^{1/2}$ – объединенная кинетическая константа [1, 2]; k_p, k_o – константы роста и обрыва; G – радиационно-химический

выход инициирования; J – мощность дозы облучения; $C(x, t)$ – действующая концентрация мономера; n – порядок реакции по мономеру; $F(M)$ – функция, описывающая зависимость скорости прививки от состава среды.

Считаем процесс РПП изотермическим и изобарическим.

Изменение граничных условий связываем с изменением состава поверхности при прививке. Материал подложки и привитой полимер вносят в сорбционную способность поверхностного слоя аддитивный вклад, пропорциональный их весовым долям.

Зависимость $D(C, M)$ аппроксимируем экспоненциальной функцией.

Изменение кинетического члена в уравнении (1) происходит в соответствии с видом функции $F(M)$.

Матрица представляет собой пленку толщиной l .

В начальный момент времени матрица свободна от привитого полимера.

УЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОТ ЕГО СОСТАВА

В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РПП

Вначале рассмотрим традиционную модель с постоянными D, k и $n = 1, F(M) = 1$. При этом, однако, условия на границе делаем самосогласованными.

Согласно предположению об аддитивности вклада привитого полимера и материала матрицы граничная концентрация мономера в процессе прививки изменяется от C_0 – величины растворимости мономера в исходной матрице, до C_{00} – величины растворимости в привитом полимере. В координатах C - M граничная концентрация приближается к C_{00} асимптотически по гиперболе. Для получения решения в явном виде аппроксимируем эту кривую ломаной линией, составленной из хорд, соединяющих точки i разбиения кривой. Тогда для каждого интервала $(i-1, i)$ граничные условия могут быть записаны в виде линейного интегрального уравнения

$$C(0, t) = C(l, t) = C_{i-1} + \kappa_i \Delta M_i(x, t). \quad (3)$$

Здесь $x = 0$ и $x = l$, $\Delta M_i(x, t) = M(x, t) - M(x, t_{i-1})$ – прирост привитого полимера, определяемый из уравнения (2), за интервал времени $t - t_{i-1}$, а κ_i – коэффициент наклона хорды на рассматриваемом интервале в координатах C - M :

$$\kappa_i = \frac{\kappa_0}{(1 + \xi_i)(1 + \xi_{i-1})},$$

где $\kappa_0 = (C_{00} - C_0)/M_s$, $\xi_i = M_i/M_s$ – соотношения весовых количеств привитого полимера и вещества подложки.

Нетрудно убедиться, что уравнение (3) приводит к соотношению

$$C(0, t) = C(l, t) = C_{i-1} \exp[\kappa_i k(t - t_{i-1})], \quad (4)$$

где $t_{i-1} \leq t \leq t_i$. Таким образом, условия на границе оказываются нестационарными.

Начальные условия на каждом интервале $(i-1, i)$ выражаются уравнением

$$C(x, t_{i-1}) = \Phi_i(x). \quad (5)$$

Решение краевой задачи (1), (4), (5) на интервале $(i-1, i)$ методом разделения переменных приводит к следующим выражениям:

$$C(x, t) = U_i(x, \beta_i) \exp[\kappa_i k(t - t_{i-1})] + \\ + \sum_{n=1, 3, 5} (B_n)_i \sin \frac{\pi n x}{l} \exp[-(d_0 \pi^2 n^2 + 1) k(t - t_{i-1})], \quad (6)$$

где

$$U_i(x, \beta_i) = C_{i-1} \frac{\operatorname{sh} \beta_i (l-x) + \operatorname{sh} \beta_i x}{\operatorname{sh} \beta_i l}, \quad (7)$$

$$\beta_i = \sqrt{\frac{k}{D_0}} (1 + \kappa_i), \\ d_0 = D_0/k^2. \quad (8)$$

Коэффициенты B_n выражаются через начальное условие (5) по формуле

$$(B_n)_i = \int_0^l [\Phi_i(x) - U_i(x, \beta_i)] \sin \frac{\pi n x}{l} dx. \quad (9)$$

Закон накопления привитого полимера на каждом интервале времени (t_{i-1}, t_i) выражается с помощью уравнения (2), которое с учетом выражения (6) принимает вид

$$\Delta M_i(x, t) = \frac{U_i(x, \beta_i)}{\kappa_i} \{ \exp[\kappa_i k(t - t_{i-1})] - 1 \} + \\ + \sum_{n=1, 3, 5} \frac{(B_n)_i \sin \frac{\pi n x}{l}}{d_0 \pi^2 n^2 + 1} \times \\ \times \{ 1 - \exp[-(d_0 \pi^2 n^2 + 1) k(t - t_{i-1})] \}. \quad (10)$$

Полная концентрация привитого полимера к моменту t равна

$$M_i(x, t) = \sum_{j=1}^{i-1} \Delta M_j(x, t_j) + \Delta M_i(x, t).$$

На рис. 1 приведена кривая, описывающая ход изменения граничных условий в зависимости от количества привитого полимера согласно аддитивной модели для системы ПЭ-ПАК. Кривая аппроксимирована ломаной линией.

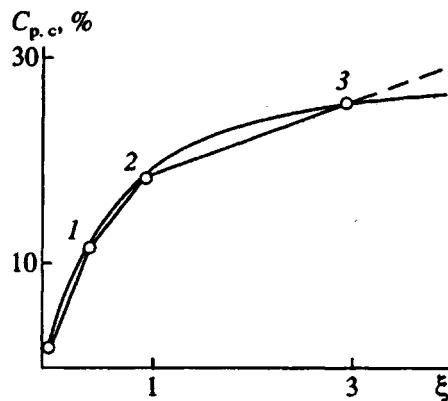


Рис. 1. Изменение величины равновесной сорбции акриловой кислоты $C_{p,c}$ в системе ПЭ-ПАК [4] в зависимости от соотношения весовых количеств привитого полимера и вещества-подложки ($\xi = M/M_s$).

Исходя из данных рис. 1 и значений коэффициента диффузии мономера и объединенной константы скорости прививки, приведенных в работе [4] и соответственно равных $1.78 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $5.9 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, рассчитаны параметры уравнения (6), которые приведены в табл. 1.

Как следует из этих данных, наибольшее значение характеристического времени $(\tau_n)_i$ (при $n = 1$), отражающего скорость затухания отклонений функции $C(x, t)$ от цепной линии $U_i(x, \beta_i)$, значительно меньше величины $(t - t_{i-1})$. В связи с этим влияние начальных условий должно быстро утрачиваться (в зависимости от нужной точности в течение нескольких единиц $(\tau_n)_i$). К моменту перехода к следующему расчетному интервалу влияние начальных условий предшествующего интервала утрачивается полностью и начальные условия определяются формулой (7) при значении параметра β , отвечающему данному интервалу. Под знак интеграла в выражении (9) войдет разность цепных линий в момент времени t_{i-1} с параметрами рассматриваемого и предшествующего интервалов. Коэффициенты $(B_n)_i$ в этом случае выражаются формулой

$$(B_n)_i = \frac{4C_{i-1}\pi d_0 n (\kappa_{i-1} - \kappa_i)}{(1 + \kappa_{i-1} + \pi^2 n^2 d_0) (1 + \kappa_i + \pi^2 n^2 d_0)}.$$

Таблица 1. Параметры уравнений (6), (7), полученные на основании данных рис. 1 и работы [4]

i	ξ_i	$C_{i-1}, \%$	$C_i, \%$	$t_{i-1}, \text{мин}$	$t_i, \text{мин}$	$(\tau_1)_i, \text{с}$	κ_i	$\beta_i, \text{см}^{-1}$
0	0	—	2	—	0	—	—	—
1	1/3	2	9.5	0	194.9	129	0.225	201.8
2	1	9.5	17	194.9	340.6	130	0.113	192.3
3	3	17	24.5	340.6	614.9	131	0.038	185.7
4	—	17	32	340.6	815.4	131	0.038	185.7

Оценка $(B_1)_2$ дает величину $\sim 0.01C_1$. Очевидно, что это наибольшая величина. Коэффициенты с более высокими индексами n и i резко убывают. Таким образом, действующая концентрация практически полностью определяется первым слагаемым суммы (6). Профиль концентрации прививаемого мономера поднимается вслед за граничными условиями, и определяющая его форму функция $U_i(x, \beta_i)$ постепенно деформируется от цепной ли-

нии с параметрами $\beta_1 = \sqrt{\frac{k}{D}} (1 + \kappa_1)$ до цепной ли-

ни с параметрами $\beta = \sqrt{\frac{k}{D}}$. Понятно, что движение к предельному профилю асимптотически замедляется из-за уменьшения параметра κ_i . Расчет остается достаточно точным, если хорду на предпоследнем участке линейно продлить до достижения граничными условиями на данном интервале предельного значения C_{00} и с этого момента считать режим стационарным.

На рис. 2 приведены соответствующие различным начальным условиям профили концентрации акриловой кислоты (АК) в ПЭ-пленке толщиной 50 мкм в зависимости от времени облучения. Видно, что влияние начальных условий оказывается лишь в течение небольших промежутков времени. Учет изменения граничных условий приводит к движению профиля $C(x, t)$ по оси ординат, а не к достижению стационарного состояния, как в случае, описываемом моделью [1, 2]. Очевидно также, что при рассматриваемых здесь условиях профиль привитого полимера по виду имеет полное соответствие с профилем $C(x, t)$.

Приведенный пример расчета показывает, что стационарное распределение $C(x, t)$ устанавливается за длительный промежуток времени. Если растворимость мономера значительно возрастает или убывает с изменением состава системы, то необходимо учитывать эволюцию профиля $C(x, t)$, обусловленную изменением граничных условий. Это позволяет также объяснить более высокие по сравнению с рассмотренными в работах [1, 2] экспериментальные значения концентрации привитого полимера $M(x, t)$.

ДИФФУЗИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изменение состава, обусловленное накоплением привитого полимера, может существенно отражаться на диффузионных свойствах модифицируемого материала. Это учитывается введением зависимости коэффициента диффузии от C и M .

Введем безразмерные переменные

$$\left. \begin{array}{l} y = C/C_0 \\ m = M/C_0 \\ \xi = kt \\ \eta = x/l \end{array} \right\}. \quad (11)$$

Тогда с учетом выражения (8) уравнение (1) приобретает вид

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(d \frac{\partial y}{\partial \eta} \right) - y. \quad (12)$$

Зависимость коэффициента диффузии от состава запишем в виде

$$d = d_0 \exp(ay + bm + gym), \quad (13)$$

где $a = \alpha C_0$; $b = \beta' C_0$; $g = f C_0^2$; $f = \frac{\partial \alpha}{\partial M} + \frac{\partial \beta'}{\partial C}$ – коэффициент, учитывающий изменение экспоненциальных множителей α и β' в ходе РПП.

Зависимость (13) делает уравнение (12) нелинейным, что приводит к появлению качественно новых (по сравнению с работами [1, 2]) эффектов, рассмотренных ниже. Характер этой зависимости определяется величинами и знаками коэффициентов a , b , g .

В силу симметрии решения задачи относительно средней плоскости пленки ($\eta = 0$) достаточно провести расчет в интервале изменения η от 0 до 0.5.

Границные условия на внешней границе в общем виде записываются самосогласованным нелинейным уравнением

$$y(0, \xi) = (1 + \bar{\kappa}_2 m) / (1 + \bar{\kappa}_1 m), \quad (14)$$

где

$$m(0, \xi) = \int_0^\xi y(0, \xi) d\xi, \quad \bar{\kappa}_1 = C_0/M,$$

и

$$\bar{\kappa}_2 = C_{00}/M_s.$$

На полутолщине пленки полагаем выполненным условие

$$\left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \right)_{\eta=0.5} = 0.$$

Начальные условия задачи рассматриваем следующих двух типов:

$$y(\eta, 0) = 0 \quad (15)$$

и

$$y(\eta, 0) = 1, \quad (16)$$

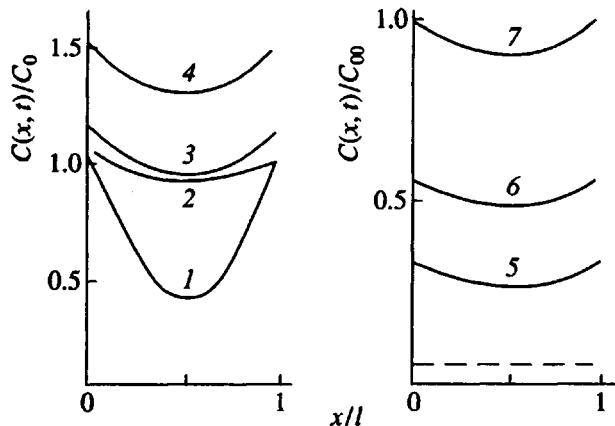


Рис. 2. Изменение профиля концентрации АК в ПЭ-пленке на начальном этапе процесса РПП при $C(x, 0) = 0$ (1); $C(x, 0) = C_0$ (2) и на последующих стадиях в зависимости от времени облучения. Время облучения 2 (1, 2), 12 (3), 50 (4), 195 (5), 341 (6) и 815 мин (7).

где $0 \leq \eta \leq 0.5$. Условие (15) отвечает одновременным включению излучения и подаче паров мономера в реактор, (16) соответствует предварительному насыщению модифицируемого материала мономером.

Наиболее распространенным и практически важным в РПП является случай, когда прививаемый мономер и матрица существенно отличаются по свойствам. При этом величина C_0 невелика и не превышает нескольких процентов. Учитывая, что в реально наблюдаемых случаях α и β' отражают изменение D , не превышающее трех-пяти десятичных порядков, область изменения a и b находится в пределах от 0 до 10. Очевидно также, что g по порядку величины меньше a и b . В расчетах полагали $g = 0$. Значение k в уравнении (2) считали равным наиболее часто наблюдавшейся в процессах РПП величине $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $F(M) = 1$.

Численные расчеты y и m проводили на ЭВМ. При этом использовали отвечающую уравнению (12) устойчивую чисто неявную двухслойную разностную схему [5]. Такая схема обеспечивала надежные результаты, что подтверждено тестовым расчетом.

Для удобства сравнения формы профилей величины $y(\eta, \xi)$ и $m(\eta, \xi)$ делили на граничные значения $y(0, \xi)$ и $m(0, \xi)$, получая в результате рассматриваемые ниже нормированные величины Y и \bar{m} .

Известно, что при нулевых значениях a и b график величины Y представляет собой цепную линию [1, 2], степень провисания которой и смещение к физическим границам образца увеличивается с уменьшением d . Введение отличных от нуля значений a и b делает величину d в формуле (12) зависящей от координаты и времени.

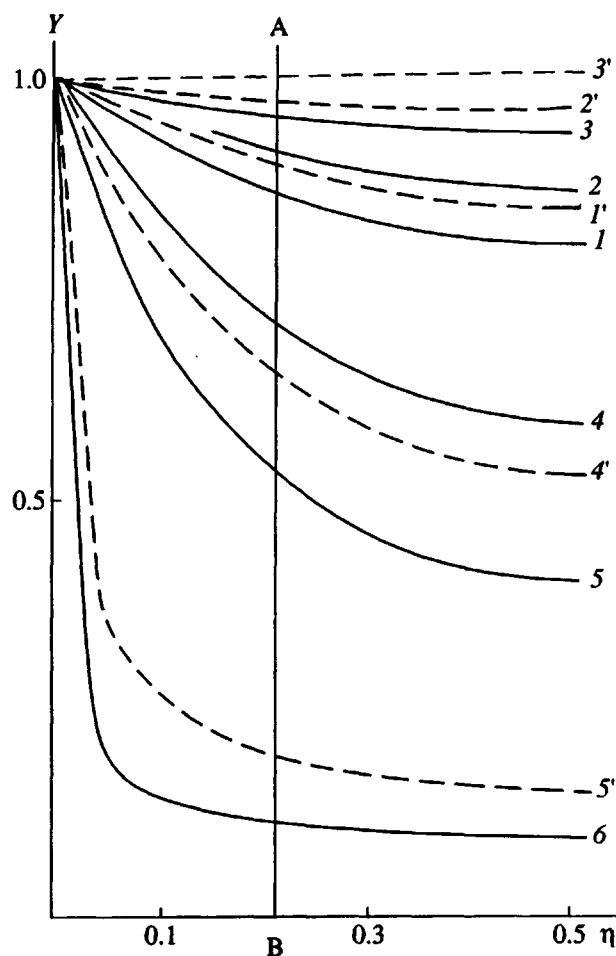


Рис. 3. Зависимость концентрационного профиля Y от параметров a и b уравнения (13) при $d_0 = 0.66$, $t = 55$ мин; сплошные линии соответствуют $b = 0$ и $a = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), -0.5 (4), -1.0 (5), -5.0 (6); штриховые линии рассчитаны при $a = 0$ и $b = 0.2$ (1'), 1.0 (2'), 5.0 (3'), -1.0 (4'), -5.0 (5').

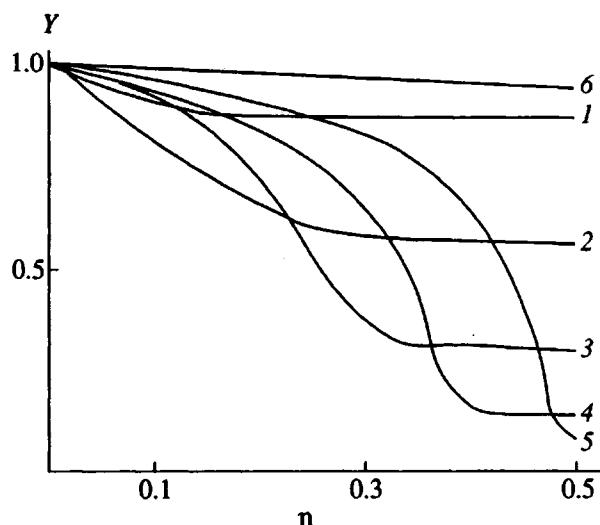


Рис. 4. Эволюция профиля Y в процессе РПП при $d_0 = 0.0002$, $a = 6$, $b = 0$ и начальном условии (16). Время прививки 3 (1), 11 (2), 22 (3), 33 (4), 41 (5) и 49 мин (6).

На рис. 3 представлены зависимости профилей Y при фиксированном d_0 и различных значениях a и b , отвечающие начальным условиям (16). Из приведенных данных следует, что рост показателей экспоненты a и b приводит к выравниванию профиля Y , а их уменьшение – к увеличению его крутизны и локализации вблизи физических границ. Сравнение кривых с одинаковыми показателями a и b позволяет установить, что влияние последнего на изменение Y несколько запаздывает. Это связано с тем, что действие b начинает проявляться в тот момент времени, когда в системе сформируется достаточное для этого количество привитого полимера. Рассмотрим произвольное сечение пленки АВ, параллельное внешней поверхности. Очевидно, что для формирования обрывного фронта необходимо, чтобы в области, примыкающей к границе образца – слева от сечения АВ, параметр d удовлетворял условию объемной прививки, а справа выполнялись условия для резкого обрыва фронта. В случае сильной зависимости d от состава среды это условие может быть выполнено.

На рис. 4 приведены результаты расчетов функции Y в различные моменты времени t при начальных условиях (16). Можно выделить несколько фаз формирования профиля прививаемого мономера. Сначала кривая Y опускается вниз, приобретая вид цепной линии. Затем в некотором сечении вблизи границы возникают условия обрывности, приводящие к ее заметной деформации, в результате чего образуется обрывной фронт. В дальнейшем наступает фаза движения обрывного фронта к центру до его слияния при достижении точки $\eta = 0.5$ с таким же встречным фронтом, движущимся в области $0.5 \leq \eta \leq 1.0$.

На рис. 5 приведены концентрационные профили Y (сплошные линии) и \bar{t} (штриховые линии), рассчитанные для начального условия (15). Из сравнения с результатами рис. 4 видна четкая зависимость характера эволюции профиля Y от начальных условий. При условии (15) кривые распределения Y уже в начальные моменты времени резко опускаются вниз, образуя обрывной фронт. При этом фаза образования и деформации цепной линии отсутствует.

На рис. 6 приведены профили Y и \bar{t} для разных величин предэкспоненты d_0 и экспоненциального множителя b (влияние множителя a имеет аналогичный характер). Видно, что рост d_0 и экспоненциальных множителей приводит к ускорению скорости движения фронтов Y и \bar{t} относительно координаты η .

Сопоставление сплошных и штриховых линий на рис. 5 показывает, что при крутом обрывном профиле прививаемого мономера профиль привитого полимера \bar{t} представляет собой относительно плавно снижающуюся линию. Это связано с

размытием во времени результирующего профиля \bar{m} , обусловленным движением по пространственным координатам формирующего профиля Y . Условие движения последнего, по существу, представляет собой условие возрастания коэффициента d , а именно $a, b > 0$.

Необходимо особо остановиться на наиболее часто встречающейся в РПП убывающей зависимости d , которая имеет место при $a, b < 0$. В работе [6] установлено, что удовлетворительное соответствие между экспериментальными данными и расчетными зависимостями, получаемыми в рамках системы уравнений, подобной (12), (13), можно достичь лишь при очень резком падении коэффициента диффузии мономера в ходе РПП. Это соответствует резкому, более чем десятикратному, возрастанию характеристического времени сорбции мономера. Вместе с тем в реальных экспериментах оно возрастает не более чем вдвое. Для устранения этого противоречия авторы работы [6] недостаточно обоснованно усложняют диффузионный механизм при РПП и предлагаю ввести зависимости, конкретный вид которых вряд ли может быть получен экспериментально. В терминах нашей модели падение коэффициента диффузии соответствует убывающей зависимости d , которая вообще не может обеспечить формирования ступенчатого профиля привитого полимера. Как следует из анализа уравнений (12) и (13), вторая производная $\partial^2 Y / \partial \eta^2$ при $a, b < 0$ принимает только положительные значения, что соответствует вогнутому профилю $Y(x, t)$. Очевидно, что при $F(M) = 1$ профиль концентрации привитого полимера полностью соответствует профилю Y и представляет собой монотонно убывающую функцию, имеющую максимум на границе образца. Характерной особенностью рассматриваемого случая является не формирование ступенчатого профиля привитого полимера, а лишь объяснение остановки развития процесса РПП в глубь матрицы.

Проведенные нами в широком интервале изменения параметров модели расчеты показали, что одни лишь диффузионные эффекты не могут объяснить образования выраженных ступенчатых профилей привитого полимера.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОБСТВЕННЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ

В силу конечных коэффициентов теплопроводности и диффузии выделяющееся при полимеризации тепло распространяется по объему образца неравномерно. Это может приводить к возникновению в матрице градиентов температур. В свою очередь рост температуры ускоряет протекание химических реакций и интенсифицирует связанное с ними тепловыделение. Таким образом, возникающие при полимеризации температурные поля

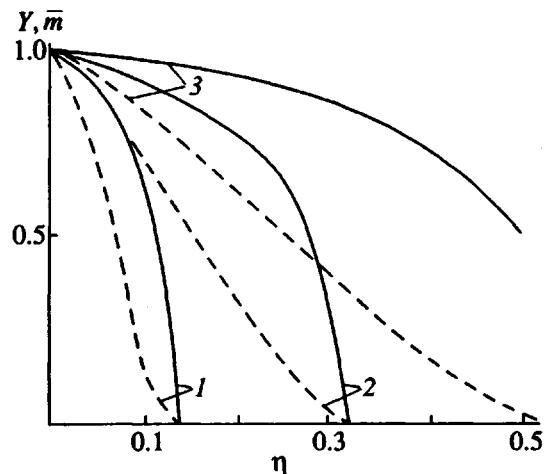


Рис. 5. Профили Y (сплошные линии) и \bar{m} (штриховые), отвечающие начальному условию (15), в различные моменты времени: 3 (1), 14 (2) и 27 мин (3). Значения параметров в уравнении (13): $d_0 = 0.001$; $a = 6.0$; $b = 0$.

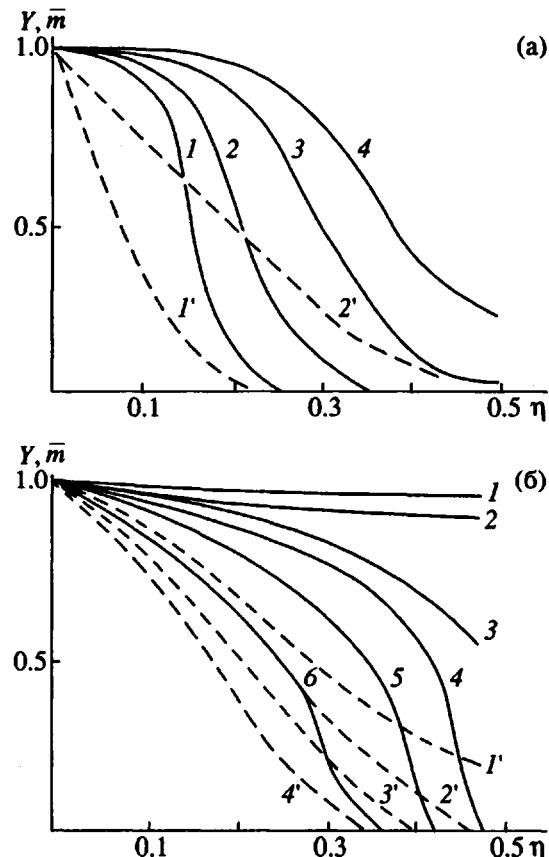


Рис. 6. Концентрационные профили Y (сплошные линии) и \bar{m} (штриховые) при разных значениях предэкспоненциального множителя $d_0 \times 10^2 = 0.5$ (1, 1'), 1 (2), 2 (3), 3 (4, 2') $, a = 0, b = 6$ (а) и разных значениях экспоненциального множителя $b = 1$ (1, 1'), 0.5 (2), 0 (3), -0.5 (4, 2'), -1 (5, 3'), -2 (6, 4'), $d_0 = 0.001$, $a = 5.8$ (б), рассчитанные для начальных условий (15) и $t = 27.3$ мин.

могут влиять на распределение привитого полимера по сечению образца.

Для исследования влияния возникающих в матрице температурных градиентов на концентрационные профили привитого полимера рассмотрим случай квазистационарных тепловых полей. Этот случай наиболее полно соответствует условиям проведения РПП. Модифицируемый в процессе РПП образец представляет собой пленку толщиной l . Для оценки степени отклонения концентрационных профилей привитого полимера, определенных с учетом теплового эффекта полимеризации, от профилей, полученных в рамках изотермической модели, необходимо решить систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D(T) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k(T)C \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\lambda}{\rho c'} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{\rho c'} k(T)C \end{aligned} \right\}, \quad (17)$$

где Q – тепловой эффект реакции полимеризации; λ – коэффициент теплопроводности; c' – удельная теплоемкость; ρ – плотность реакционной среды.

Первое выражение системы (17) представляет собой уравнение материального баланса прививаемого мономера. Второе – уравнение теплопроводности, определяющее распределение температур в матрице при полимеризации. Зависимости $D(T)$ и $k(T)$ описываются законом Аррениуса

$$k(T) = k(0) \exp(-E_k/RT), \quad (18)$$

$$D(T) = D(0) \exp(-E_D/RT). \quad (19)$$

Для получения решений в аналитическом виде рассмотрим случай установившегося процесса. Тогда систему уравнений (17) можно записать как

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{k(T)}{D} C \\ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= -\frac{k(T)}{D} Q C \end{aligned} \right\}. \quad (20)$$

Система уравнений (20) имеет сильную нелинейную связь через соотношения (18) и (19). При одинаковых знаках E_k и E_D происходит ослабление зависимости профиля $C(x)$ от температуры. Поэтому для оценки влияния тепловых эффектов ограничимся уравнением (18), считая коэффициент диффузии D_0 постоянным.

Начало координат поместим в центр пленки толщиной l и запишем граничные условия в виде

$$\left. \begin{aligned} C(l/2) &= C_0 + \Delta C/2 = C_1 \\ T(l/2) &= T_0 + \Delta T/2 = T_1 \\ C(-l/2) &= C_0 - \Delta C/2 = C_2 \\ T(-l/2) &= T_0 - \Delta T/2 = T_2 \end{aligned} \right\}, \quad (21)$$

где ΔC и ΔT – вариации граничных концентраций и температур. Они задаются условиями проведения эксперимента и могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Система уравнений (20) имеем общий интеграл, согласованный с граничными условиями (21) и устанавливающий связь между величинами $C(x)$ и $T(x)$ в любой точке x внутри интервала $-l/2 \leq x \leq l/2$:

$$T(x) = T_0 + \alpha x/l + QD_0 C_0 / \lambda - QD_0 C(x) / \lambda, \quad (22)$$

где $D_0 = D(T_0)$, $\alpha = \Delta T + QD_0 \Delta C / \lambda$. Установленная уравнением (22) связь между $C(x)$ и $T(x)$ позволяет в дальнейшем оставить для решения одно из уравнений (20).

Если провести разложение в ряд правой части выражения (18) при условии $|T_0 - T(x)| \ll T_0$ и $|C_0 - C(x)| \ll C_0$ и подставить полученное выражение в первое уравнение (20), то путем несложных преобразований можно получить уравнение

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{k_0}{D_0} \left[\left(1 + \frac{EQD_0 C_0}{RT_0^2 \lambda} + \frac{\alpha Ex}{RT_0^2 l} \right) C - \frac{EQD_0}{RT_0^2 \lambda} C^2 \right] \quad (23)$$

с граничными условиями

$$\left. \begin{aligned} C(l/2) &= C_0 + \Delta C/2 && \text{при } x = l/2 \\ C(-l/2) &= C_0 - \Delta C/2 && \text{при } x = -(l/2) \end{aligned} \right\}.$$

Уравнение (23) приводится к виду

$$\frac{d^2 C}{dx^2} - AC = -BC^2 + Fx, \quad (24)$$

где $A = k_0(1 + \bar{b})/D_0$, $B = k_0 \bar{b}/(D_0 C_0)$, $F = k_0 \alpha / (D_0 RT_0^2 l)$, $\bar{b} = EQD_0 C_0 / (RT_0^2 \zeta \rho c')$, $\zeta = \lambda / (\rho c')$ – температуропроводность материала матрицы.

Уравнение (24) можно решить методом последовательных приближений. Далее, вводя безразмерные переменные (8) и (11), получим выражение для расчета профиля концентрации прививаемого мономера

$$y(\eta) = \bar{y}(\eta) + \gamma z(\eta), \quad (25)$$

где

$$\bar{y}(\eta) = \psi_1 \operatorname{ch} \bar{a} \eta + 0.5(\Delta C/C_0) \psi_2 \operatorname{sh} \bar{a} \eta, \quad (26)$$

$$z(\eta) = 0.25[(\Delta C/C_0) + \delta] z_1(\eta) + z_2(\eta)/3, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} z_1(\eta) = & 0.25 \{ (\Delta C/C_0) \psi_1 \operatorname{ch} \bar{a}\eta + 0.5 \psi_2 \operatorname{sh} \bar{a}\eta + \\ & + [0.25 \bar{a} - \eta (1 + \bar{a}\eta)] \times \end{aligned} \quad (28)$$

$$\times (\psi_1 \operatorname{ch} \bar{a}\eta + 0.5 (\Delta C/C_0) \psi_2 \operatorname{sh} \bar{a}\eta) \},$$

$$\begin{aligned} z_2(\eta) = & (1 - \psi_1 \operatorname{ch} \bar{a}\eta) \{ 2\psi_1^2 - 0.25 (\Delta C/C_0)^2 \psi_2^2 + \\ & + \psi_1 \operatorname{ch} \bar{a}\eta [1 + 0.25 (\Delta C/C_0)^2 (\psi_2/\psi_1)^2] + \end{aligned} \quad (29)$$

$$+ (\Delta C/C_0) \psi_2 \operatorname{sh} \bar{a}\eta \}.$$

Нормировочные множители ψ_1 и ψ_2 и константы, входящие в формулы (25) - (29), имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 1/\operatorname{ch}(0.5 \bar{a}), \quad \psi_2 = 1/\operatorname{sh}(0.5 \bar{a}), \\ \bar{a} &= 1/\sqrt{d_0(1-\gamma)}, \quad \delta = \zeta \rho c' \Delta T / (C_0 Q D), \\ \gamma &= \bar{b}/(1+\bar{b}). \end{aligned}$$

Первое слагаемое выражения (25) при $\gamma = 0$ определяет профиль концентрации прививаемого мономера в отсутствие влияния тепловых полей. Как следует из выражения (26), график функции $\bar{y}(\eta)$ имеет форму цепной линии. Второе слагаемое уравнения (25) учитывает поправки, связанные с влиянием собственных тепловых полей и с вариацией условий на границах пленки.

Для наиболее распространенного случая проведения РПП граничные условия имеют вид: $C_1 = C_2 = C_0$ ($\Delta C = 0$) и $T_1 = T_2 = T_0$ ($\Delta T = 0$). При этом выражение (25) упрощается и выглядит так:

$$\begin{aligned} y(\eta) = & [1 + \gamma (1 - 2\psi_1^2)/3] \psi_1 \operatorname{ch} \bar{a}\eta - \quad (30) \\ & - \gamma (\psi_1 \operatorname{ch} \bar{a}\eta)^2/3 + 2\gamma \psi_1^2/3. \end{aligned}$$

В табл. 2 представлены наиболее типичные пределы изменения физических и теплофизических констант полимеров и параметров радикальной полимеризации. Оценка параметра γ из приведенных в таблице данных показывает, что $\gamma \approx \bar{b} \approx 0.01 C_0/\rho$. На рис. 7 приведены профили концентрации прививаемого мономера, построенные для значений $\gamma = 0$ и 0.4 для случая $\Delta C = \Delta T = 0$ (рис. 7а, 7б) и $\Delta C \neq 0, \Delta T = 0$ (рис. 7в, 7г). При $\gamma = 0$ профили $y(\eta)$ соответствуют таковым, получаемым для изотермической модели. Характер иска- жений, связанных с учетом тепловых полей и с вариацией граничных условий, виден из графиков отдельных слагаемых $\bar{y}(\eta)$, $z_1(\eta)$, $z_2(\eta)$. В случае симметричных граничных условий (рис. 7а, 7б) слагаемое-поправка $z_1(\eta)$ имеет нулевой вклад, а график функции $z_2(\eta)$ симметричен относительно начала координат. При $\Delta C \neq 0$ (рис. 7в, 7г) на форму $\bar{y}(\eta)$ оказывают влияние оба слагаемых $z_1(\eta)$, $z_2(\eta)$. Результирующая кривая $y(\eta)$ несимметричная.

Как видно из сравнения кривых 1 и 2, даже при значениях параметра γ , превышающих его характерные величины, заметного изменения итогово-

Таблица 2. Типичные пределы изменения физических и теплофизических констант полимеров и параметров радикальной полимеризации [7 - 13]

Параметр	Порядок величин
Теплота полимеризации, кДж/моль	85
Плотность, кг/м ³	900 - 1400
Теплоемкость, кДж/(кг К)	0.8 - 2.5
Теплопроводность, Дж/(с м К)	0.1 - 0.5
Температуропроводность, м ² /с	(9 - 20) × 10 ⁻⁸
Константа роста k_p (25°C), м ³ /(моль с)	0.1 - 10
Константа обрыва k_o (25°C), м ³ /(моль с)	10 ³ - 10 ⁵
k_p/k_o	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶
$k_p/\sqrt{k_o}$, (м ³ /моль с) ^{1/2}	(0.3 - 3) × 10 ⁻²
Энергия активации роста*, кДж/моль	21 - 42
Энергия активации обрыва**, кДж/моль	8 - 21
Суммарная энергия активации радиационной полимеризации виниловых полимеров, кДж/моль	21 - 30; 42 - 50***

* На 1 моль мономера.

** На 1 моль растущих радикалов.

*** С учетом ориентации при прививке на ориентированные матрицы.

го профиля $y(\eta)$ не происходит. Влияние теплового поля сводится лишь к усилению "провисания" профиля $C(x)$.

Таким образом, в рамках типичных для РПП величин физико-химических параметров эффекты, связанные с формированием в матрице собственных тепловых полей, несущественны и не определяют появления ступенчатых профилей привитого полимера. Слабое влияние собственных тепловых полей позволяет ограничиться рассмотрением лишь изотермической модели РПП.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РПП

До сих пор при расчетах значение функции $F(M)$, описывающей зависимость скорости прививки от состава среды, принималось равным единице. Вместе с тем типичные закономерности радикальной полимеризации могут нарушаться вследствие специфики формирующейся структуры и меняющегося фазового состояния системы, повышения в ходе РПП вязкости реакционной среды, особенностей роста макрорадикала в условиях ограниченного объема [14].

В общем случае радиационной радикальной полимеризации, осложненной этими факторами, кривая $F(M)$ может состоять из трех участков [15]. Первый характеризуется независимостью

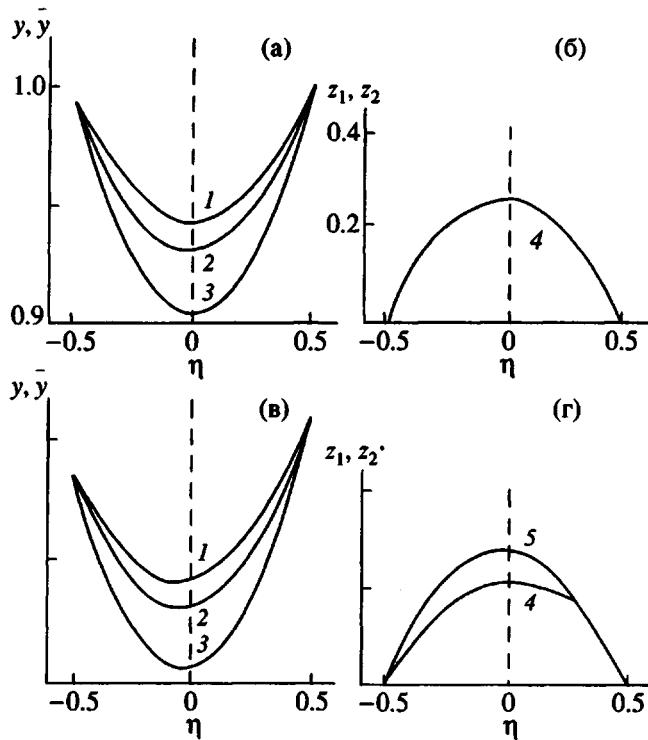


Рис. 7. Профили концентрации прививаемого мономера $u(\eta)$ (1, 2); функции $\bar{u}(\eta)$ (3), слагаемые, учитывающие влияние собственных тепловых полей $z_1(\eta)$ (4) и $z_2(\eta)$ (5) для симметричных ($\Delta C = 0$, $\Delta T = 0$) (а, б) и несимметричных ($\Delta C \neq 0$, $\Delta T = 0$) (в, г) граничных условий. Кривые рассчитаны для значений $\gamma = 0$ (1) и $\gamma = 0.4$ (2-5).

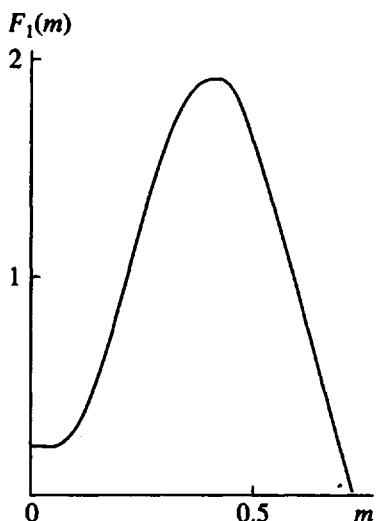


Рис. 8. Функция $F_1(m)$, рассчитанная по уравнению (31) при $G_1 = 8.0$, $G_2 = -0.3$, $A_2 = 0.2$.

скорости от количества образовавшегося полимера и наблюдается в области невысоких поглощенных доз и количеств привитого полимера. Второй описывается положительными отклонениями ($F(M) > 1$), возникающими в результате гель-эффекта [16] и снижения константы обрыва

вследствие ограничения подвижности растущих привитых цепей, роста вклада гомопривитой полимеризации [17]. Третий (при больших значениях поглощенной дозы и количествах привитого полимера) соответствует уменьшению практически до нуля скорости РПП ($F(M) < 1$). Последнее может быть связано со снижением вероятности выхода активных центров из структурных ловушек, падением реакционной способности растущего макрорадикала [14], уменьшением трансляционной подвижности молекул мономера, ростом плотности упаковки макромолекул, сопровождающимся снижением сорбционной емкости, изменением порядка реакции n , возникновением не связанных с химической гибелью линейных механизмов обрыва цепи [14]. Анализ большого экспериментального материала по исследованию радиационно-инициированной прививки, осложненной структурно-релаксационными факторами [18-20], показывает, что кривая изменения скорости прививки проходит через максимум.

Учитывая сказанное выше, в качестве модельной функции $F(M)$ выбрана кривая, представленная на рис. 8.

Начальный участок кривой соответствует постоянным значениям скорости и относится к стадии, когда количество привитого полимера мало и вызванные им изменения незначительны. Очевидно, что его протяженность должна зависеть и от других факторов, таких, как радиационное структурирование, приводящее к росту вязкости реакционной среды. В пределе, при высоких мощностях дозы излучения, начальный участок может отсутствовать. Совместно с последующим, возрастающим, участком зависимости $F(M)$ он отвечает за формирование переднего фронта кривой распределения привитого полимера и определяет его крутизну. Формула, аппроксимирующая функцию $F(M)$, приведенную на рис. 8, имеет вид

$$F_1(m) = 1 - \cos(G_1 m + G_2) + A_2 \cos(0.5G_1 m). \quad (31)$$

Величина сдвига G_2 контролирует протяженность начального участка и интервал возрастания $F_1(m)$. Оценить величину параметра G_1 можно из следующего соотношения:

$$G_1 m' + G_2 = 2\pi,$$

где m' – значение m , при котором $F(M)$ обращается в нуль.

На рис. 9 приведены профили Y , \bar{m} и $\Delta m(\eta, \xi)$, рассчитанные с учетом уравнений (13) и (31) для возрастающей зависимости $d(a > 0)$ и начальных условий типа (15). Видно, что первоначально фронт привитого полимера имеет вид линии, вогнутой относительно оси η . В дальнейшем происходит его движение вдоль координатных осей с одновременным изменением формы. В результате профиль привитого полимера приобретает форму "ступеньки". Характерной особенностью раз-

вития процесса является движение встречных фронтов, движущихся от противоположных границ пленки вплоть до слияния при $\eta = 0.5$ и нарастание концентрации привитого полимера в пленке. Последнее контролируется величинами G_1 и G_2 . Такой характер эволюции профилей распределения привитого полимера наблюдается при пострадиационной привитой полимеризации [6, 21]. Спадающий участок $F(M)$ в данных системах связан со снижением концентрации радикалов, расходуемых в процессе постпривитой полимеризации [6].

На рис. 10 приведены те же кривые для убывающей зависимости $d(b < 0)$. Как видно, отличительными особенностями этого случая являются вогнутый профиль кривой распределения прививаемого мономера, торможение развития процесса прививки в глубь образца и ее локализация в определенном слое, толщина которого определяется значениями параметров уравнений (13) и (31). Что касается профиля привитого полимера, то качественно он претерпевает те же изменения, что и в рассмотренном выше случае, — трансформацию от вогнутой к выпуклой относительно оси η кривой.

Кривые прироста привитого полимера $\Delta m_i(\eta, \xi)$ за интервал времени Δt в случае, когда $F(M)$ представлена в виде зависимости (31), качественно отличаются от аналогичных кривых, полученных при $F(M) = 1$. Если в последнем случае (при возрастании d) кривая имеет форму "ступеньки" с пологим передним фронтом, то в первом случае она выражена кривой с максимумом (как для возрастающей, так и для убывающей зависимости d) на

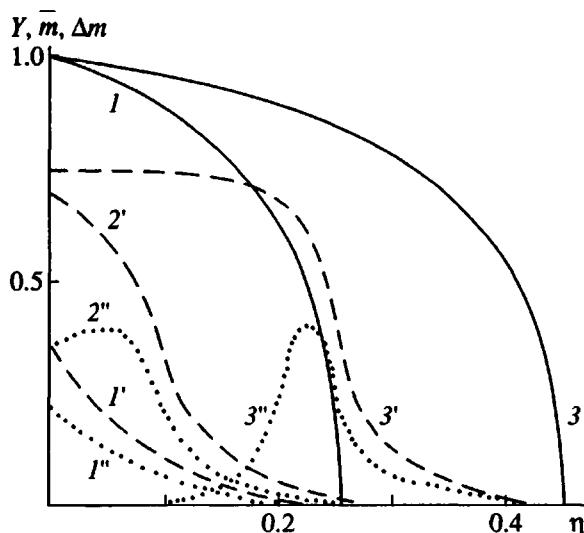


Рис. 9. Профили Y (сплошная линия), \bar{m} (штриховая) и Δm за 6 мин (точечная линия), рассчитанные при начальном условии (15) с учетом уравнения (13) при $d_0 = 0.0005$, $a = 5.8$, $b = 0$, функции $F_1(m)$, приведенной на рис. 8, в разные моменты времени: 19 ($1, 1', 1''$), 26 ($2', 2''$) и 46 мин ($3, 3', 3''$).

участке вблизи обрывного фронта. При этом спадающая часть $F(M)$ обеспечивает формирование и выравнивание плато на кривой $M(x, t)$ от границы образца до обрыва ступени. Несложный анализ позволяет установить, что наличие спадающей части $F(M)$ является необходимым условием формирования ступенчатого профиля привитого полимера. Особенно это относится к случаю убы-

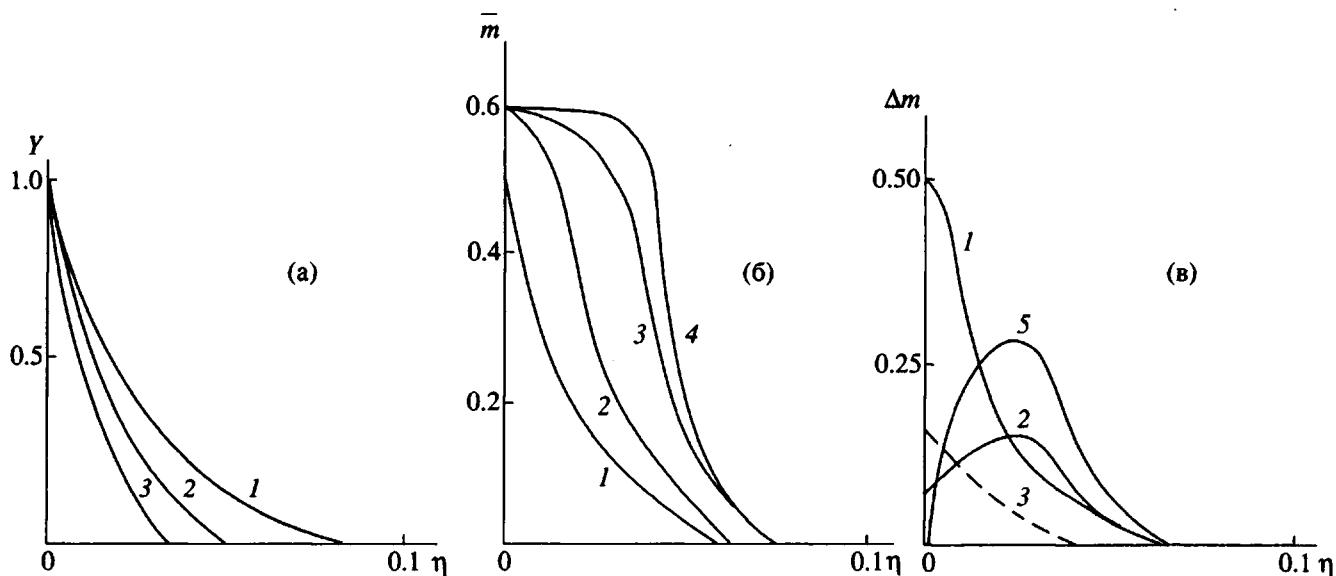


Рис. 10. Профили Y (а), \bar{m} (б) и Δm за 6 мин (в), рассчитанные с учетом уравнения (13) при $d_0 = 0.001$, $a = 0$, $b = -6$ и функции $F_1(m)$, приведенной на рис. 8, при начальном условии (15) в различные моменты времени: 11 (1), 22 (2), 76 (3), 109 (4) и 55 мин (5).

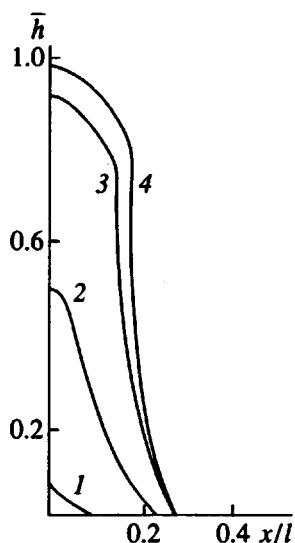


Рис. 11. Концентрационные профили ПАК в ПЭ при разных количествах привитого при 55 Гр/с полимера: 0.3 (1); 2.5 (2); 6 (3) и 8 мас. % (4).

вающих зависимостей d , когда график $Y(\eta, \xi)$ должен иметь вид вогнутой кривой.

На рис. 11 приведены концентрационные профили полиакриловой кислоты в ПЭ-пленке, сформированные прямой парофазной прививкой мономера при мощности дозы излучения $J = 55$ Гр/с. Оценка распределения сделана методом микропротерометрии. На рисунке представлены величины оптического сдвига, отнесенные к его максимальному значению, полученному для образца ПЭ с 8 мас. % ПАК. Сравнение этих кривых с теоретическими кривыми рис. 10 показывает их хорошее качественное соответствие. Для обоих случаев наблюдается типичная деформация профиля распределения от вогнутых кривых к кривым типа "ступеньки". Одновременно происходит запределяющееся нарастание концентрации привитого полимера в модифицированном слое и замедление его движения в глубь матрицы.

Таким образом, формирование ступенчатого профиля привитого сополимера является следствием нелинейных зависимостей как диффузионного, так и кинетических коэффициентов от изменяющегося в ходе РПП состава материала. С физико-химической точки зрения наличие таких зависимостей может рассматриваться как признак появления особенностей структурной организации привитых систем не только на макроуровне, но и на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Такое предположение подтверждается результатами сравнительного исследования структурно-чувствительных свойств радиационно-привитых мате-

риалов на основе ПЭ и мономеров акрилового ряда, полученных методом парофазной РПП [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Odian G., Kruse R. // J. Polym. Sci. C. 1969. № 22. P. 429.
- Цетлин Б.Л., Власов А.В., Бабкин И.Ю. Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 108.
- Круль Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 607.
- Бабкин И.Ю., Гордеев Ю.М., Китаев К.Н., Ковалев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1742.
- Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983.
- Пилюгин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 34.
- Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971.
- Милинчук В.К., Тупиков В.И., Брисман Б.А. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник / Под ред. Милинчука В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986.
- Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. М.: Химия, 1979.
- Гудимов М.М., Петров В.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981. С. 35.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 219.
- Власов А.В., Малахова Л.И., Михайлов Н.В., Цетлин Б.Л. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 5. С. 1143.
- Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 1 - 3.
- Павлов С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992.
- Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1987. Т. 3. С. 220.
- Hamielic A.E., Comes-Vaillard R., Marten F.L. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 17. № 6. P. 1005.
- Китаев К.Н., Глушков Ю.М., Ковалев Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 816.
- Shamberg E., Hoigne J. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 1. P. 693.
- Кудрявцев В.Н., Кабанов В.Я., Чалых А.Е., Спицын В.И. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 418.
- Machi S., Kamel I., Silverman J. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 3329.
- Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Университетское, 1986.
- Бурухин С.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1990.

Models for Formation of Macroheterogeneous Structure in Radiation-Grafted Polymers

I. Yu. Babkin, S. B. Burukhin, and A. F. Maksimov

*Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch),
Obninsk, Kaluzhskaya oblast', 249020 Russia*

Abstract – Mathematical models, which describe the formation of grafted polymer layer with respect to variations in sorption and kinetic characteristics due to the changes in composition of the modified polymer upon grafting, were advanced. Analytical expressions for concentration profiles of grafting monomer and grafted polymer under variable boundary conditions were obtained. The influence of heat effect of polymerization reaction on concentration profiles was estimated. Taking into account the nonlinear diffusion kinetics, the conditions providing diffuse and step profiles of concentration of grafted polymer in polymer matrix were revealed. Step concentration profiles were shown to be associated with a nonlinear dependence of diffusion and kinetic parameters of polymerization on the composition of modified polymer.