

УДК 667.6

В. А. Т о в с т о н о г

КОМПЛЕКСНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

Рассмотрен метод оценки изменения комплекса физических свойств полимерных материалов (старения) под действием одного из факторов космического пространства — солнечного излучения. В основу метода положено моделирование кинетических процессов изменения химической структуры полимера, определяющей весь комплекс свойств материала, под действием излучения Солнца или моделирующей установки на основе газоразрядных источников излучения. Дано обоснование выбора наблюдаемого параметра, характеризующего изменения химической структуры, и проведен анализ применимости источников излучения различных типов, позволяющих технически реализовать предлагаемый метод.

Создание космических аппаратов (КА) и конструкций с длительным сроком функционирования предопределяет важность проблемы оценки изменения физических свойств материалов под действием факторов космического пространства, что особенно актуально для полимерных материалов, широко используемых в конструкциях КА. Наиболее объективные для оценки — это прямые экспериментальные исследования при длительном экспонировании образцов материалов на борту КА в условиях космического пространства [1, 2]. Однако сложности, связанные с проведением таких исследований, не являются главным ограничением. Важно то, что они не позволяют получать оперативные данные применительно к вновь создаваемым или предполагаемым к использованию в разрабатываемых космических конструкциях материалам. Другими словами, время разработки нового материала (равно как и некоторых технических решений, требующих экспериментальной проверки) может быть существенно меньше времени, требуемого для исследований изменений свойств материала под действием факторов окружающей среды — старения, не обязательно выражаемого ухудшением свойств. В связи с этим актуальны методы ускоренных наземных испытаний.

*Статья написана по материалам доклада на XXXI Академических научных чтениях по космонавтике, посвященных 100-летию со дня рождения С.П. Королева (секция “Наземная отработка реактивных двигательных установок и тепловакуумные испытания космических летательных аппаратов”).

Старение материалов — это кинетический процесс. В общем случае он описывается некоторой брутто-реакцией или набором реакций относительно исследуемого свойства (кинетическая схема) [3], и разработку методов ускоренных испытаний обычно связывают с параметром, интенсифицирующим протекание процессов. Чаще всего в роли таких параметров выступают температура и/или давление. Однако на этой основе могут быть реализованы лишь некоторые типы испытаний [4], связанные с поверхностными процессами массопереноса в условиях вакуума. Для большинства других процессов их ускорение простым увеличением интенсивности воздействия без изменения характера процесса невозможно. В этом случае характеристики материала, связанные со старением при длительном воздействии факторов окружающей среды, могут быть определены на основе методов моделирования, цель которых — получение прогностических моделей, а основное назначение — адекватное описание процессов на доступном интервале времени наблюдения и возможность получения объективного прогноза на требуемый, гораздо более длительный период времени. Прогностические модели могут быть синтезированы только на основе глубоких исследований физических процессов, протекающих в рассматриваемой системе с учетом изменений ее микроструктуры под воздействием факторов окружающей среды. Существует ряд подходов к созданию прогностических моделей [3], но в общем виде проблема прогнозирования изменения свойств полимерных материалов сформулирована сравнительно недавно, и в настоящее время отсутствуют обобщающие теории ускоренных испытаний. Предлагаемый в настоящей работе подход в некоторой мере позволяет заполнить этот пробел.

Полномасштабное моделирование всех воздействующих факторов космического пространства практически невозможно, поэтому в лабораторных условиях могут быть исследованы процессы, инициируемые каждым из возможных факторов или некоторой их совокупностью, с последующим описанием протекающих процессов соответствующими физическими и математическими моделями. Однако при анализе комбинированных воздействий (т.е. совокупности факторов окружающей среды) на материал (объект), представляемый как сложная физико-химическая система, целесообразно выделение подсистем, описываемых парциальными моделями. Каждой такой парциальной модели приписывается канал входа, определяемый тем или иным воздействием, и каналы выхода, соответствующие реакции системы (т.е. инициируемым процессам) на это воздействие. В свою очередь взаимовлияние процессов в системе учитывается через связи между подсистемами. Эта концепция может быть сформулирована как системно-структурный анализ процессов при комбинированных воздействиях.

Парциальные модели должны быть адекватны типу воздействия и отражать только явления, с ним связанные. В настоящей работе будут рассматриваться вопросы, связанные с моделированием воздействия только одного из факторов космического пространства — УФ-излучения Солнца.

При разработке прогностических моделей могут быть выделены две основные проблемы. Первая из них связана с анализом взаимосвязи между изменениями, происходящими в системе (материале), и наблюдаемыми (оцениваемыми) характеристиками материала, вторая — с анализом самих изменений (т.е. кинетических процессов) под действием внешних факторов.

Модель для оценки взаимосвязи изменений характеристик материала с наблюдаемыми параметрами. Весь комплекс фундаментальных свойств полимерных материалов, включая термодинамические, электрические, прочностные, оптические, определяется молекулярной структурой полимера, все изменения которой приводят ко взаимосвязанному изменению свойств. Основываясь на этом факте можно: а) установить связь между наблюдаемыми параметрами и исследуемыми свойствами материала и б) контролировать динамику изменений, происходящих в системе под воздействием внешних факторов, при известном механизме их воздействия на молекулярную структуру. Использование квантовомеханических моделей повторяющегося звена полимера и учет макромолекулярной структуры в принципе позволяют решить указанные задачи. Однако для практических приложений наиболее эффективным представляется метод инкрементов, позволяющий установить количественные связи между химическим строением и физическими свойствами полимера. Одно из направлений этого метода ориентировано на чисто эмпирический подход, основанный на аддитивных схемах [5], что, однако, не раскрывая физического смысла вводимых параметров (инкрементов), требует слишком большого их числа для описания комплекса свойств полимера. Другое направление базируется на физически обоснованных уравнениях, выражающих связи искомого параметра с характеристиками атомов, из которых построено повторяющееся звено полимера (энергии связей, потенциалы взаимодействия) [6]. Этот метод требует минимального числа параметров, а погрешность оценок физических свойств материалов, находимых с его помощью, не более 5 %.

Сущность метода инкрементов заключается в следующем [6]. Выбирается повторяющееся звено полимера и каждый атом звена макромолекулы окружается сферой, равной его ван-дер-ваальсову радиусу, определяемому из рентгеноструктурных данных. Ван-дер-ваальсов объем атома в звене — это часть усеченной сферы, плоскость сечения которой проходит через линию пересечения ван-дер-ваальсовых сфер

соседних атомов. Физический смысл ван-дер-ваальсова объема атома — его деформация (изменение объема) за счет химических связей, а физический смысл ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена — собственный объем звена $V_{\Sigma} = \sum_i \Delta V_i$, который складывается из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов, входящих в это звено ΔV_i , которые относятся к разряду фундаментальных характеристик структуры химического соединения и по сути являются табличными величинами.

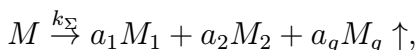
Согласно методу инкрементов любое физическое свойство вещества M (полимера) определяется соотношением

$$S = \sum_{i=1}^{n_M} S_i \Delta V_i / \sum_{i=1}^{n_M} \Delta V_i, \quad (1)$$

где S_i — парциальный вклад i -го атома в величину S ; n_M — число атомов в молекуле вещества M ; S_i в зависимости от искомого параметра вещества соответствующим образом зависит от энергии взаимодействия D_i атомов. Это может быть энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия, энергия химической связи, энергия дипольного взаимодействия и т.д.

В связи с тем, что в методе инкрементов используются параметры, имеющие фундаментальный характер, его можно применять для анализа изменений характеристик веществ при физико-химических превращениях под действием внешних факторов.

Пусть протекающие в системе (материале) процессы описываются бурто-реакцией



скорость которой

$$-\frac{dM}{dt} = k_{\Sigma} M^n, \quad (2)$$

где n — порядок реакции; a_1 , a_2 , a_g — стехиометрические коэффициенты; M , M_1 , M_2 , M_g — массы реагентов и продуктов реакции.

При $n = 1$

$$M(t) = M_0 e^{-k_{\Sigma} t}$$

и при $n > 1$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{M^{n-1}(t)} - \frac{1}{M_0^{n-1}} \right) = t,$$

или в общем виде

$$M(t) = M_0 L(t), \quad (3)$$

где $L(k_{\Sigma}, t)$ — степень превращения ($0 \leq L \leq 1$).

Предполагая, что летучие продукты (G) инертны по отношению к конденсированному (M, M_1, M_2), мольный состав системы в произвольный момент времени следующий: A_M, A_{M_1}, A_{M_2} , где

$$A_M = \frac{1 - L}{((1 - L) + L(a_1 + a_2))};$$

$$A_{M_1} = \frac{a_1 L}{((1 - L) + L(a_1 + a_2))};$$

$$A_{M_2} = \frac{a_2 L}{((1 - L) + L(a_1 + a_2))}.$$

Тогда, используя основное соотношение метода инкрементов (1), можно записать:

$$S_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_M} S_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^{n_M} \Delta V_i}, \quad (4)$$

$$S(t) = A_M(t) \frac{\sum_{i=1}^{n_M} S_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^{n_M} \Delta V_i} + A_1(t) \frac{\sum_{i=1}^{n_{M_1}} S_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^{n_{M_1}} \Delta V_i} + A_2(t) \frac{\sum_{i=1}^{n_{M_2}} S_i \Delta V_i}{\sum_{i=1}^{n_{M_2}} \Delta V_i}, \quad (5)$$

а изменение наблюдаемого свойства

$$\Delta S(t) = S(t) - S_0. \quad (6)$$

Таким образом, построение кинетической схемы и использование метода инкрементов позволяет описать изменения, происходящие в системе, и их влияние на все физические свойства материала, т.е. объективно охарактеризовать процессы старения.

Применение метода инкрементов для построения кинетических схем процессов в системе при внешних воздействиях. Кинетическая схема процессов, протекающих в системе под действием внешних факторов окружающего пространства или в условиях моделирования, может быть построена лишь по результатам наблюдений над системой. общепринятым является наблюдение за искомым параметром (физическим свойством) — прямые наблюдения — или некоторым косвенным параметром, связанным с искомым известным соотношением (обычно корреляционным уравнением) — непрямые наблюдения. Однако при построении прогностических моделей интервал наблюдения по сравнению с общей длительностью процесса может быть настолько малым, что видимых изменений в системе по отношению к искомому параметру не произойдет. Метод инкрементов позволяет обойти эту трудность, благодаря тому, что наблюдаемым параметром может быть

любой, в том числе наиболее чувствительный по отношению к изменениям молекулярной структуры, с которой связано искомое свойство (а по сути, весь комплекс физических свойств материала). Выбор такого наблюдаемого параметра определяется следующими требованиями: высокой чувствительностью по отношению к изменениям молекулярной структуры; простотой аппаратного оснащения и возможностью количественного выражения его изменений; исключением дополнительных воздействий на исследуемый объект (например, наблюдаемым параметром может быть какая-либо из прочностных характеристик материала, экспериментальная оценка которой требует силового воздействия на объект). Последнее требование приводит к выводу о необходимости использования бесконтактных методов измерений.

Наиболее перспективными являются радиоспектрометрические, спектральные и оптические измерения [7]. Первые из них, например метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), требуют достаточно сложного аппаратного оснащения и проведения измерений при пониженных температурах. Использование вторых связано с трудностями проведения измерений в широком спектральном интервале и получением количественных оценок. Наиболее удобными применительно к рассматриваемым задачам являются оптические методы и, в частности, один из них — рефрактометрический; он основан на измерениях показателя преломления среды посредством рефрактометра, интерферометра или эллипсометра [8].

Основой рефрактометрического метода является уравнение Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = R, \quad (7)$$

где M — молекулярная масса; ρ — плотность; R — молекулярная рефракция. В случае частично кристаллических полимеров

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{K(T)} = \sum_i m_i A_i r_i, \quad (8)$$

где N_A — число Авогадро; m_i — число атомов i -го типа в повторяющемся звене; r_i — удельная рефракция атомов i -го типа; A_i — атомная масса; ΔV_i — инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов в повторяющемся звене; $K(T)$ — коэффициент молекулярной упаковки. При температурах ниже температуры стеклования для всех полимеров можно принять $K = 0,681$ [6].

Среду, в которой происходят физико-химические превращения, можно представить гомогенной смесью, компоненты которой имеют различную молекулярную структуру, а состав характеризуется мольными долями компонент. Для такой смеси показатель преломления

описывается соотношением

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \xi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \gamma_1 + (1 - \xi_1) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \gamma_2, \quad (9)$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления компонент смеси, рассчитываемые методом инкрементов согласно их молекулярной структуре; ξ_1 и ξ_2 — их мольные доли, а γ_1 и γ_2 определяются соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{\xi_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{\xi_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \xi_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}; \\ \gamma_2 &= \frac{(1 - \xi_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\xi_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - \xi_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

В процессе превращений, происходящих в системе, изменяются мольные доли компонент, поэтому в соответствии с соотношениями (9)–(10) может быть рассчитана временная зависимость показателя преломления среды для принятой кинетической схемы.

Современные методы измерения показателя преломления позволяют измерять его величину с абсолютной точностью до $\Delta n \simeq 0,00005$, т.е. с этой же точностью могут быть измерены изменения в величине показателя преломления среды, в которой происходят физико-химические превращения под действием факторов окружающей среды.

Физический механизм и кинетика молекулярно-структурных превращений при действии УФ-излучения. Под действием видимого, а особенно УФ-излучения, в полимерных материалах развиваются реакции деструкции и структурирования (сшивки) макромолекул [9]. Фотохимические изменения в веществе вызывает только та часть падающего потока излучения, которая им поглощается, т.е. для протекания реакции необходимо, чтобы молекула поглотила квант света достаточной энергии, определяемый законом Планка: $\varepsilon = h\nu$, где h — постоянная Планка, ν — частота излучения. Причем каждый поглощенный фотон активизирует только одну молекулу, переводя ее в электронно-возбужденное состояние, которое характеризуется определенной энергией, структурой и временем жизни. Молекула в электронно-возбужденном состоянии может находиться в течение некоторого времени (времени жизни), после чего происходит переход в другое состояние с рассеянием энергии в различного рода излучательных и безызлучательных процессах. Изменение молекулярной структуры полимера, обуславливающее его старение, происходит

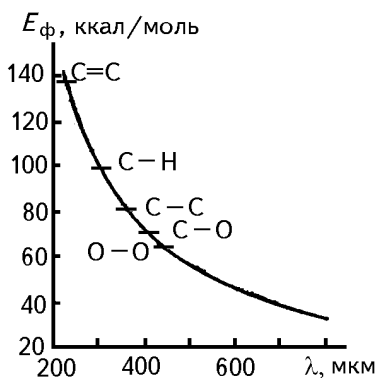
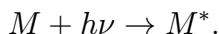


Рис. 1. Зависимость энергии излучения кванта от длины волны излучения и энергии разрыва характерных связей [9]

при диссоциации связей атомов, каждая из которых характеризуется энергией разрыва. Таким образом, процессы деструкции протекают только под действием излучения с соответствующей энергией кванта $E = 1,197 \cdot 10^8 / \lambda$ (где $\lambda = c_0 / \nu$ — длина волны излучения в нм, c_0 — скорость света), равной энергии разрыва связи. На рис. 1 приведена зависимость энергии излучения кванта от длины волны и показаны энергии разрыва некоторых характерных связей. Как видно, фотоактивная часть излучения расположена в УФ-диапазоне спектра при $\lambda < 400$ мкм. Частицы, образовавшиеся в результате деструкции макромолекул, могут уходить из системы или вступать во вторичные реакции. Таким образом, фотохимические реакции имеют две стадии: первичную, которая происходит в электронно-возбужденном состоянии, образующемся вследствие поглощения излучения, и вторичную, составляющую совокупность реакций частиц, образующихся в результате первичной.

Определим число молекул, задействованных в реакции. Первичная реакция имеет вид



Для образования возбужденной молекулы M^* необходимо поглощение молекулой M кванта света, и для числа молекул, принимающих участие в реакции, можно записать

$$-dn_M^* = \varphi dp, \quad (11)$$

где $p = U_a / h\nu$ — число квантов, поглощенных за время t ; φ — квантовый выход реакции. Перейдем от молекулярного исчисления к мольному согласно соотношению

$$n_M^* = N n_M,$$

где N — число Авогадро; n_M — число молей, участвующих в реакции. Тогда, разделив обе части уравнения (11) на dt , получим

$$-N \frac{dn_M}{dt} = \varphi \frac{1}{h\nu} \frac{dU_a}{dt}. \quad (12)$$

Здесь $\frac{dU_a}{dt}$ — энергия, поглощенная в слое вещества толщиной δ , определяемая соотношением, которое следует из закона Бугера–Ламберта–Бера

$$\frac{dU_a}{dt} = v \frac{I_0}{\delta} \left(1 - e^{-\alpha_M \delta c_M} \right), \quad (13)$$

где I_0 — плотность потока падающего излучения, Вт/м²; α_M — мольный коэффициент поглощения; $c_M = n_M/v$ — мольная концентрация вещества; v — объем. С учетом соотношения (13) уравнение (12) приводится к виду

$$-\frac{dc_M}{dt} = k_M \frac{I_0}{\delta} \left(1 - e^{-\alpha_M \delta c_M}\right), \quad (14)$$

где $k_M = \varphi/Nh\nu$ — константа скорости первичной фотохимической реакции, моль/Дж. Решение уравнения (14) при начальных условиях $t = 0$, $c_M = c_{M0}$ имеет вид

$$\alpha_M \delta (c_{M0} - c_M) + \ln \frac{1 - e^{-\alpha_M \delta c_{M0}}}{1 - e^{-\alpha_M \delta c_M}} = \alpha_M k_M I_0 t. \quad (15)$$

В ряде частных случаев уравнение (15) упрощается. Так, при слабом поглощении $\alpha_M \delta c_M \ll 1$ и $1 - e^{-\alpha_M \delta c_M} \approx \alpha_M \delta c_M$, уравнение (15) принимает вид

$$\ln \frac{c_{M0}}{c_M} = \alpha_M k_M I_0 t. \quad (16)$$

При сильном поглощении $\alpha_M \delta c_M \gg 1$ и $1 - e^{-\alpha_M \delta c_M} \approx 1$, уравнение (15) принимает вид

$$c_M = c_{M0} - \alpha_M k_M \frac{I_0}{\delta} t. \quad (17)$$

Если энергия поглощенного кванта (энергия возбуждения) достигает величины энергии активации, т.е. достаточна для разрыва связи, то происходит диссоциация молекулы по этой связи — деструкция, которая является определяющей в процессах старения полимера и изменения его свойств; будем рассматривать только такие процессы. Тогда, вводя степень завершенности реакции для процесса деструкции

$$L = \frac{c_{M0} - c_M}{c_{M0}}, \quad (18)$$

уравнение кинетики может быть записано в виде

$$\alpha c_{M0} \delta L + \ln \frac{1 - e^{-\alpha c_{M0} \delta}}{1 - e^{-\alpha c_{M0} \delta (1-L)}} = \alpha c_{M0} k_M I_0 t. \quad (19)$$

Для характеристики поглощательных свойств конденсированных веществ (материалов) обычно используют линейный коэффициент поглощения $\varkappa_M = \alpha_M c_{M0}$, тогда уравнение (19) примет вид

$$\varkappa_M \delta L + \ln \frac{1 - e^{\varkappa_M \delta}}{1 - e^{-\varkappa_M \delta (1-L)}} = \varkappa_M k'_M I_0 t \frac{M}{\rho}, \quad (20)$$

где $k'_M = k_M \frac{M}{\rho}$, M — молекулярный вес, ρ — плотность.

В частных случаях слабого ($\varkappa_M \delta \ll 1$) и сильного ($\varkappa_M \delta \gg 1$) поглощения соответственно имеем

$$L = 1 - e^{-\varkappa_M k'_M I_0 t}, \quad (21)$$

$$\varkappa_M \delta L + \ln \frac{1}{\varkappa_M \delta L} = \varkappa_M k'_M I_0 t. \quad (22)$$

Кинетическое уравнение (20) (или же в частных случаях уравнения (21) или (22)) позволяет определить важнейший структурный параметр полимера, претерпевающего превращения (старение) под действием излучения, — степень завершенности процесса фотодеструкции L , а уравнение связи структуры и физических свойств (5) — характер изменения свойств материала с течением времени, т.е. дать прогноз характеристик материала. Причем, так как в уравнение связи (5) входит только один структурный параметр L , а конкретное физическое свойство определяется соответствующими инкрементами, прогноз может быть дан на *всю* совокупность физических свойств материала.

Процесс фотодеструкции обычно происходит по одной из наиболее слабых связей, на которой локализуется поглощенная энергия, а излучение, приводящее к первичной фотохимической реакции, имеет диапазон спектра $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$, ограниченный минимальной длиной волны источника λ_{\min} и максимальной длиной волны λ_{\max} , поглощаемой веществом и приводящей к его электронному возбуждению. При действии полихроматического излучения (наиболее реальный случай) кинетическое уравнение (20) можно записать в виде

$$\bar{\varkappa}_M \delta L + \ln \frac{1 - e^{-\bar{\varkappa}_M \delta}}{1 - e^{-\bar{\varkappa}_M \delta (1-L)}} = \bar{\varkappa}_M t \int_{\Delta\lambda} k'_{M\lambda} \frac{\partial I_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda, \quad (23)$$

где

$$\bar{\varkappa}_M = \int_{\Delta\lambda} \varkappa_\lambda \frac{\partial I_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda \bigg/ \int_{\Delta\lambda} \frac{\partial I_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda;$$

$$k'_{M\lambda} = \frac{\lambda \varphi_\lambda}{N h c_0} \frac{M}{\rho};$$

c_0 — скорость света.

Диссоциация молекулы происходит, когда энергия возбуждения достигает энергии активации. Пусть $M=AB$, тогда реакция диссоциации может быть записана в виде



где k_{pd} — константа скорости фотодиссоциации; \dot{A} и \dot{B} — свободные радикалы, участвующие в дальнейших превращениях. По известной величине k_{pd} может быть найден квантовый выход процесса диссоциации (деструкции), также определяющий его кинетику. Согласно опре-

делению [9] квантовый выход — это отношение константы скорости диссоциации связи к сумме констант скоростей процессов дезактивации возбужденного состояния:

$$\varphi = \frac{k_{pd}}{k_f + k_s + k_{sT} + k_q[Q] + k_{pd}},$$

где k_f , k_s , k_{sT} — константы скорости флуоресценции ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$), внутренней ($S_1 \rightarrow S_0 + \Delta Q_s$) и интеркомбинационной ($S_1 \rightarrow T_1 + \Delta Q_T$) конверсии; (S_1 , S_0) — возбужденное и стационарное состояния; k_q — константа скорости дезактивации возбужденной молекулы путем донорно-акцепторного переноса; $[Q]$ — концентрация тушителя ($k_q \sim 10^7 \dots 10^{15}$ л·моль⁻¹с⁻¹).

Константа скорости k_{pd} определяется уравнением Аррениуса:

$$k_{pd} \simeq 10^{13} e^{-E_a/RT}, \text{ с}^{-1}, \quad (24)$$

где $E_a \approx 0,055 E_{A-B}$; E_{A-B} — энергия связи А–В. Обычно для твердых полимеров $k_s + k_{pd} \gg k_f + k_s + k_q[Q]$, тогда

$$\varphi = \frac{k_{pd}}{k_s + k_{pd}}. \quad (25)$$

Величина $k_s \approx 10^{11}$ с⁻¹, а k_{pd} рассчитывают по уравнению (24).

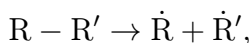
Для оценки квантового выхода могут быть использованы и экспериментальные методы, так как между квантовым выходом реакции диссоциации и энергией диссоциации существует очевидная взаимосвязь. Обработка экспериментальных данных позволила получить аппроксимационную формулу для оценок величины квантового выхода [9]:

$$\lg \varphi = 1,02 - 7,98 \cdot 10^{-3} E_{A-B} + 4,46 \cdot 10^{-7} E_{A-B}^2, \quad (26)$$

где E_{A-B} задана в кДж/моль.

Величина квантового выхода зависит от физического состояния полимера и при температурах, превышающих температуру стеклования $T > T_g$, т.е. при переходе полимера в высокоэластичное состояние, существенно (в 3–5 раз) увеличивается.

Практическая оценка возможности идентификации характеристик старения на основе метода структурно-физического моделирования. Процессы превращений полимеров связаны с реакциями макрорадикалов, образующихся при воздействии внешних факторов (температуры, излучения, механических воздействий и т.д.),



которые подвергаются дальнейшему распаду или реакциям рекомбинации. При этом происходит изменение структуры полимера, а следовательно, и изменение его свойств. Наряду с реакциями макрорадикалов образуются и низкомолекулярные продукты, выводимые из

старения. Таким образом, процесс старения в общем виде может быть записан как

$$[M]_I \rightarrow (1 - L) [M]_I + L[M]_{II}. \quad (27)$$

Среду, в которой происходит такой процесс, можно представить гомогенной смесью, компоненты которой имеют структуры I и II ; ее показатель преломления

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \gamma_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \gamma_2, \quad (28)$$

где

$$\gamma_1 = \frac{(1 - L) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{(1 - L) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + L \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}; \quad (29)$$

$$\gamma_2 = \frac{L \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{(1 - L) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + L \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}.$$

Подсчитаем инкременты ван-дер-ваальсовых объемов для структур I и II [6]:

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = 4\Delta V_{C,1} + 4\Delta V_{C,2} + 2\Delta V_{C,3} + 4\Delta V_{C,4} + 2\Delta V_{C,5} +$$

$$+ 16\Delta V_{C,6} + 28\Delta V_{H,7} + 4\Delta V_{O,8} + 2\Delta V_{O,9},$$

где инкременты объемов атомов в макромолекуле структуры I (в \AA):
 $\Delta V_{C,1} = 11, 65$; $\Delta V_{C,2} = 8, 4$; $\Delta V_{C,3} = 4, 5$; $\Delta V_{C,4} = 17, 2$; $\Delta V_{C,5} = 19, 0$;
 $\Delta V_{C,6} = 12, 7$; $\Delta V_{H,7} = 2, 0$; $\Delta V_{O,8} = 2, 7$; $\Delta V_{O,9} = 5, 85$; $\Delta V_{O,10} = 5, 6$;
 $\Delta V_{C,11} = 12, 8$,

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = 287 \text{\AA},$$

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 4\Delta V_{C,1} + 3\Delta V_{C,2} + 2\Delta V_{C,3} + 4\Delta V_{C,4} + \Delta V_{C,5}$$

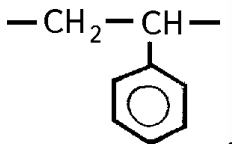
$$+ 16\Delta V_{C,6} + 28\Delta V_{H,7} + 4\Delta V_{O,8} + 2\Delta V_{O,9} + \Delta V_{O,10} + \Delta V_{C,11},$$

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 278 \text{\AA}.$$

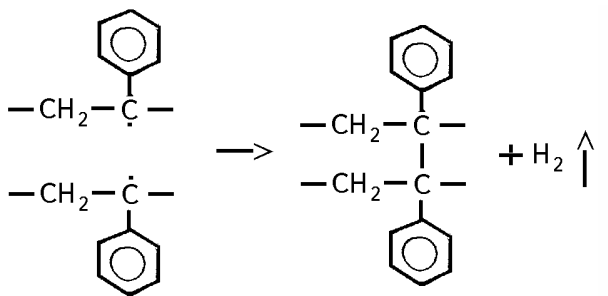
Как видно, суммы инкрементов изменяются весьма незначительно, следовательно, слабо будут меняться и свойства ПК, что обусловлено слабыми изменениями макроструктуры.

Значительные изменения структуры происходят при глубокой де-струкции полимера или реакциях сшивки линейных макромолекул в

сетчатые. Рассмотрим, например, фотодеструкцию полистирола (ПС), имеющего формулу элементарного звена



Предполагается, что при фотолизе ПС наиболее важным процессом является разрыв С–Н-связи [9] с последующей сшивкой макрорадикалов:



Квантовый выход этого процесса $-\varphi = 4 \cdot (10^{-4} \dots 10^{-2})$.

Инкремент ван-дер-ваальсова объема звена макромолекулы ПС

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = \Delta V_{C,1} + \Delta V_{C,2} + \Delta V_{C,3} + 5\Delta V_{C,4} + 8\Delta V_{H,5},$$

а макромолекулы сшитого ПС –

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 2\Delta V_{C,1} + 2\Delta V_{C,3} + 10\Delta V_{C,4} + 16\Delta V_{H,5} + 2\Delta V_{C,6},$$

где инкременты объемов атомов (в Å): $\Delta V_{C,1} = 13,1$; $\Delta V_{C,2} = 8,7$; $\Delta V_{C,3} = 8,4$; $\Delta V_{C,4} = 12,7$; $\Delta V_{H,5} = 2,0$; $\Delta V_{C,6} = 5,0$. Тогда

$$N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = 66,1 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 124,8 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

В этом случае имеет место существенное изменение параметров, определяющих свойства материала.

Определим параметры рефракции для исходного и структурированного ПС. Согласно формуле Лоренц–Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{K} = \sum_i R_i, \quad (30)$$

где $\bar{K} = 0,681$ – средний коэффициент молекулярной упаковки; R_i – рефракции атомных групп и связей.

Для исходного ПС $\sum_i R_i = 8R_C + 8R_H + 3R_{C=} = 33,343 \text{ см}^3/\text{моль}$,

для структурированного ПС $\sum_i R_i = 16R_C + 14R_H + 6R_{C=} = 64,486 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Здесь $R_C = 2,418$; $R_H = 1,1$; $R_{C=} = 1,733$ – табулированные величины рефракций

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = \frac{33,343 \cdot 0,681}{66,1} = 0,34352;$$

$$\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} = \frac{64,486 \cdot 0,681}{124,8} = 0,35188.$$

Видно, что структурирование ПС приводит к значительному *изменению показателя преломления*, по изменениям которого можно контролировать *изменение структуры*.

Согласно соотношению (27) рефракция (показатель преломления) “старееющего” материала

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0,34352 \gamma_1 + 0,35188 \gamma_2,$$

где

$$\gamma_1 = \frac{66,1(1 - L)}{66,1(1 - L) + 124,8L};$$

$$\gamma_2 = \frac{124,8L}{66,1(1 - L) + 124,8L}.$$

На рис. 2 приведены зависимости рефракции и показателя преломления ПС от степени превращения.

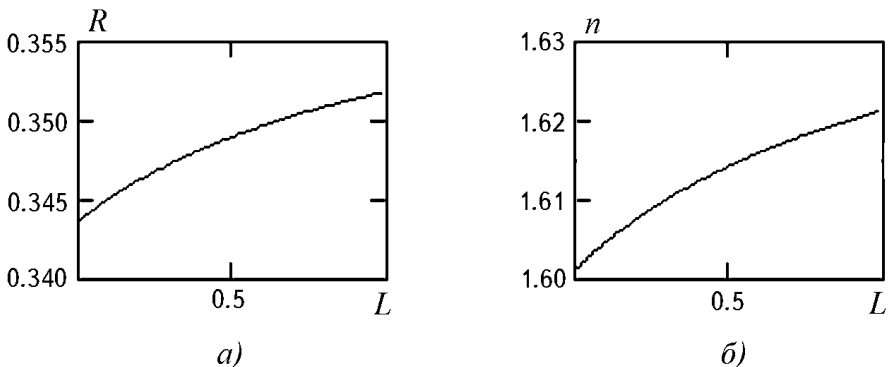


Рис. 2. Зависимости рефракции (а) и показателя преломления (б) от степени превращения

Рассчитаем кинетику процесса фотодеструкции. Энергия разрыва С–Н-связи в молекуле ПС $E_{\text{С-Н}} = 344 \text{ кДж/моль}$, что соответствует энергии излучения с длиной волны $\lambda = \lambda_r = 0,347 \text{ мкм}$; квантовый выход реакции разрыва С–Н-связи с выделением водорода $\varphi = 0,034$. Будем считать, что фотодиссоциация происходит при поглощении излучения в диапазоне длин волн $\Delta\lambda$ с максимумом при $\lambda = \lambda_r$ с гауссовым профилем линии поглощения $\varkappa = \varkappa_r \exp\left[-\frac{(\lambda - \lambda_r)^2}{\Delta\lambda^2}\right]$. Примем $\Delta\lambda = 0,01 \text{ мкм}$, $\varphi = \text{const}$, тогда для спектра излучения Солнца

$$\int_{\Delta\lambda} k_{M\lambda} \frac{\partial I_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda \simeq \bar{k}'_M E_{\Delta\lambda} = 0,46 \cdot 10^{-9} \text{ м/с},$$

для спектра газоразрядного излучения источника ДКСТВ-6000, используемого в аппаратах искусственной погоды, — $0,184 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$, а для наиболее мощного из исследованных [10] источников излучения ИНП 16/120 — $0,133 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$. Здесь $E_{\Delta\lambda}$ — плотность потока излучения в спектральном интервале $\Delta\lambda$. Положим $\bar{\varkappa}_M \delta = 1$, тогда кинетическое уравнение примет вид

$$L + \ln \frac{0,63}{1 - 0,37e^L} = k_{\text{ef}} t, \quad (31)$$

где $k_{\text{ef}} = \bar{\varkappa}_M \int_{\Delta\lambda} k'_{M\lambda} \frac{\partial I_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda$ — эффективная константа скорости фотодеструкции (для солнечного излучения $k_{\text{ef}} = 0,46 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, для источника ДКСТВ-6000 — $k_{\text{ef}} = 0,184 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а для ИНП 16/120 — $k_{\text{ef}} = 0,133 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Решение уравнения (31) имеет вид

$$e^L = \frac{1}{0,37 + 0,63e^{-k_{\text{ef}} t}}$$

и удовлетворяет физическим условиям:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad L &= 0; \\ t \rightarrow \infty, \quad L &= 1. \end{aligned}$$

На рис. 3 приведены зависимости степени превращения ПС от времени, а на рис. 4 — соответствующие зависимости изменения показателя преломления (рефракции $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$) от времени. Так как $\Delta R \simeq 2\Delta n$, а современные методы измерения показателя преломления (например, эллисометрический) обеспечивают абсолютную точность $\Delta n \simeq 10^{-5}$, то, как это следует из полученных результатов, по измерениям показателя преломления можно регистрировать изменения, связанные с процессом старения при $L > 0,05$, и таким образом кон-

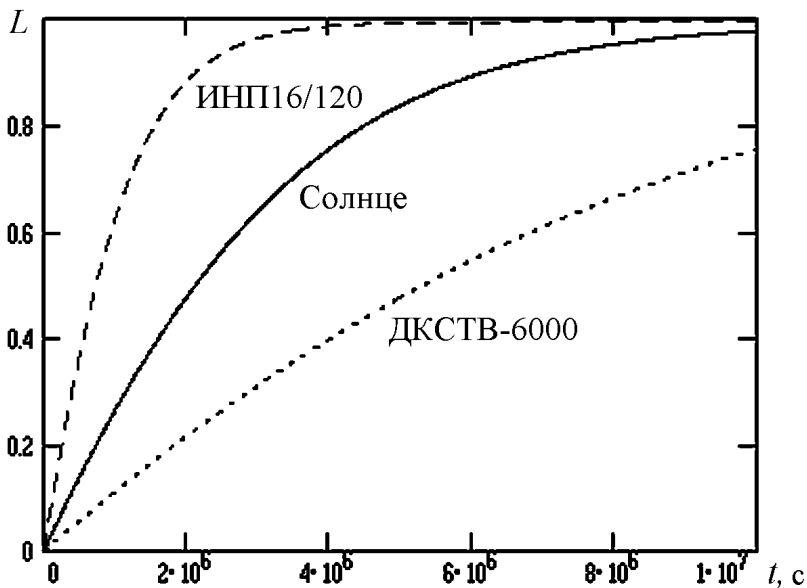


Рис. 3. Зависимости степени превращения ПС от времени воздействия излучения различных источников

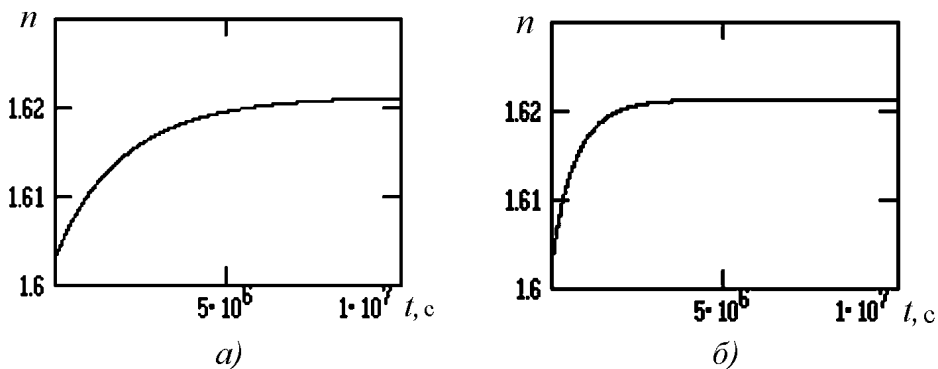


Рис. 4. Зависимости показателя преломления от времени воздействия излучения Солнца (а) и источника ИПП16/120 (б)

тролировать изменения структуры и комплекса физических свойств. Видно также, что использование источников излучения с параметрами, подобными источнику ИПП 16/120, *позволяет существенно сократить срок испытаний* для реализации того же состояния материала, что и в натуральных условиях.

Методика ускоренных испытаний полимерных материалов и прогнозирования характеристик старения. В основу методики ускоренных испытаний полимерных материалов при действии излучения может быть положено кинетическое уравнение (23) и обоснованное ранее допущение о том, что *единственным* параметром, характеризующим изменение молекулярной структуры и связанное с

этим изменение *всех* свойств материала, является степень превращения L .

Пусть спектральное распределение натурального источника излучения, например Солнца, описывается функцией $I_{0\lambda}(\lambda)$, а модельного (лабораторного) — функцией $I'_{0\lambda}(\lambda)$. Тогда, записывая уравнение (23) для условий воздействия натурального и модельного источников, имеем

$$\mathcal{K}_t = \frac{t}{t'} = \frac{\left[\bar{\varkappa}_M \delta L + \ln \frac{1 - e^{-\bar{\varkappa}_M \delta}}{1 - e^{-\bar{\varkappa}_M \delta (1-L)}} \right] / \int_{\Delta\lambda} \bar{\varkappa}_M k'_{M\lambda} \frac{\partial I_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda}{\left[\bar{\varkappa}'_M \delta L + \ln \frac{1 - e^{-\bar{\varkappa}'_M \delta}}{1 - e^{-\bar{\varkappa}'_M \delta (1-L)}} \right] / \int_{\Delta\lambda} \bar{\varkappa}'_M k'_{M\lambda} \frac{\partial I'_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda}, \quad (32)$$

где

$$\bar{\varkappa}_M = \int_{\Delta\lambda} \varkappa_\lambda \frac{\partial I_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda / \int_{\Delta\lambda} \frac{\partial I_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda;$$

$$\bar{\varkappa}'_M = \int_{\Delta\lambda} \varkappa_\lambda \frac{\partial I'_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda / \int_{\Delta\lambda} \frac{\partial I'_{0\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Для фиксированной (заданной) степени превращения L и показателя сокращения срока испытаний \mathcal{K}_t из уравнения (32) могут быть определены параметры функции $I'_{0\lambda}$ (при заданном спектральном распределении — интегральная плотность потока излучения), при которых обеспечивается переход испытываемого материала из исходного (номинального) состояния в состояние, определяемое действием факторов, обуславливающих старение, за более короткий срок (в \mathcal{K}_t раз), чем в реальных условиях. Естественно, что при этом не должно нарушаться условие адекватности физико-химических процессов, протекающих в материале. Так, превышение некоторой критической величины плотности потока излучения, воздействующего на материал, может вызвать интенсивную термическую деструкцию, т.е. физика процесса старения будет искажена. Такого рода ограничения приводят к тому, что коэффициент ускорения \mathcal{K}_t также будет ограниченным. Поэтому для оценки характеристик старения полимерных материалов при больших длительностях воздействия факторов окружающей среды следует использовать метод *прогностического моделирования*, суть которого состоит в следующем. Для заданных условий моделирования (технических средств) определяются предельная величина коэффициента ускорения \mathcal{K}_t испытаний и время испытаний t' . Если t' превышает допустимую по условиям технической реализуемости величину (велико), то в пределах допустимого времени по резуль-

татам испытаний находят зависимость *определяющего* (контролируемого) параметра, наиболее чувствительного к изменению структуры материала (например, показателя преломления) от времени. По априорной информации о механизме структурных превращений и с привлечением метода инкрементов устанавливается связь степени превращения с контролируемым параметром, т.е. синтезируется *структурно-кинетическая модель*. Естественно, что таких моделей может быть столько же, сколько и рассматриваемых механизмов превращений. Эти структурно-кинетические модели тестируются по результатам испытаний в пределах практически реализуемого времени и выбирается наилучшая, например с использованием метода наименьших квадратов. Таким образом, устанавливается *ведущий механизм* структурных превращений, обуславливающих старение материала. На основе структурно-кинетической модели дается прогноз на требуемое время по величине степени превращения. Степень превращения *однозначно* определяет изменение свойств, по ней и оценивается изменение свойств материала, т.е. старение. Так, например, оценка для термического коэффициента объемного расширения материала в процессе старения может быть получена по формуле

$$\alpha_v = \alpha_{v,1}\gamma_1(L) + \alpha_{v,2}\gamma_2(L),$$

где $\alpha_{v,(1,2)}$ — коэффициенты объемного расширения исходного и полностью структурированного материала, а коэффициенты $\gamma_{(1,2)}(L)$ определяются формулами (10) для принятых (установленных) структур, т.е. известного набора инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов атомов, исходного и видоизмененного под влиянием внешних факторов материала.

Выводы. 1. Для получения данных о характеристиках старения полимерных материалов под воздействием факторов космического пространства обосновано приложение метода инкрементов, продемонстрированное на примере модельных материалов при воздействии УФ-излучения Солнца.

2. В предложенном методе единственным параметром, определяющим изменение всего комплекса свойств материала, является степень превращения молекулярной структуры, поэтому этот метод может быть использован для оценок характеристик старения при воздействии и других факторов космического пространства, например высокоэнергетических частиц, и может служить основой для разработки методики комплексных испытаний полимерных материалов и прогнозирования характеристик старения при длительном воздействии факторов космического пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некоторые результаты испытаний полимерных материалов после экспонирования в условиях открытого космоса / Е.А. Барбашов, М.И. Душин, Ю.Н. Ивонин и др. // Космическая технология и материаловедение. – М.: Машиностроение, 1982. – С. 78–84.
2. Старцев О. В., Никишин Е. Ф. Старение полимерных композитных материалов в условиях открытого космоса // Механика композитных материалов. – 1993. – № 4. – С. 457–467.
3. Эмануэль Н. М. Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
4. Нусинов М. Д. Воздействие и моделирование космического вакуума. – М.: Машиностроение, 1982. – 176 с.
5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 414 с.
6. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. – М.: Химия, 1981. – 320 с.
7. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. – М.: Высшая школа, 1987. – 367 с.
8. Шишловский А. А. Прикладная физическая оптика. – М.: Физматгиз, 1961. – 822 с.
9. Рэнби Б. Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Мир, 1978. – 675 с.
10. Елисеев В. Н. Товстоног В. А. Характеристики источников излучения и излучательных систем высокоинтенсивного нагрева // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия “Машиностроение”. – 2001. – № 4. – С. 3–32.

Статья поступила в редакцию 31.01.2007



Валерий Алексеевич Товстоног родился в 1947 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1971 г. Канд. техн. наук, старший научный сотрудник, автор более 120 научных работ в области исследования процессов теплопереноса в материалах специального назначения, тепловых и теплопрочностных испытаний материалов и конструкций при комплексных воздействиях.

V.A. Tovstonog (b. 1947) graduated from the Bauman Moscow Higher Technical School in 1971. Ph. D. (Eng.), senior researcher, author of more than 120 publications in the field of study of heat transfer processes in special-purpose materials, thermal and thermal structural tests of materials and constructions under complex actions.