

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДИФФУЗИИ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

**Ровенский государственный гуманитарный университет,
лаборатория радиационной физикохимии макромолекул,
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина*

*** Национальный университет им. Тараса Шевченко,
пр. Академика Глушкова, 6, г. Киев, 03127, Украина*

****Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 03660, Украина*

Введение

Установлено, что энергия, обуславливающая протекание многих радиационно-химических реакций, обычно меньше или примерно равна количеству β^- -излучения, поглощенному непосредственно реагирующими веществами [1]. Однако бывают случаи, когда поглощенная энергия β^- -излучения мигрирует к атомам, их группировкам или молекулам, участвующим в процессе [2, 3]. Правда, часто экспериментально довольно сложно провести дифференциацию возможных видов передачи энергии. Особенно это касается полимерных систем, где термин «передача энергии» применим к процессу передачи заряда или возбуждения [4]. При этом электронную проводимость объясняют диффузией электронов, которые не локализованы на отдельных молекулах и обладают свойством резонансной передачи заряда. Экспериментально установлено [5], что при исследовании электропроводности ряда полимеров, подвергнутых воздействию β^- -лучей, первоначально появляется «быстрая» компонента, отражающая весьма быстрый перенос значительного количества зарядов на сравнительно короткое расстояние ($\approx 10^{-8}$ м), который заканчивается захватом зарядов в ловушках. Природа ловушек в полимерах до конца не ясна [6], хотя механизм выхода свободных зарядов, образующихся под действием β^- -излучения, изучен [7]. При этом во многих случаях носители субстанции имеют возможность диффундировать от одного места локализации к другому. При таких условиях скорость движения реагирующих частиц друг к другу определяется их малой диффузией с учетом неоднородного характера энергетических потерь пучка β^- -частиц.

Необходимо также учитывать еще один аспект поведения β^- -частиц: связанные с ними дальнедействующие силы могут обусловить эффективную константу скорости рекомбинации [8]. В конечном итоге это приводит к неравномерному распределению промежуточных продуктов, образующихся в результате действия β^- -излучения. При этом считают, что прямые электронные процессы ионизации, возбуждения и захвата электрона, а также его локализации определяются морфологической структурой полимера [9]. К сожалению, достаточно определенные эксперименты в этой области отсутствуют [10]. Поэтому совершенно необходимо продолжить исследования передачи заряда и энергии в радиационной физикохимии макромолекул, хотя сам факт радиационно-стимулированной диффузии не вызывает дискуссий [11].

Установлено, что облучение полимерных систем β^- -частицами высоких энергий приводит к образованию носителей заряда в объеме [12], хотя сведений о переносе заряда еще немного [13]. Однако показано, что поглощенная энергия не только мигрирует от центров поглощения к центрам ионизации, но и приводит к ионизации самых центров поглощения [10].

Кроме этого, имеет место не только возникновение, но и поглощение носителей заряда [13]. В данной работе рассмотрен процесс диссипативного взаимодействия β^- -излучения с полимерной системой, находящейся во внешнем постоянном электрическом поле и осуществляющей электрическую релаксацию за счет диффузионной и дрейфовой компоненты тока.

Физико-математическое моделирование

Принимая во внимание наличие рассмотренных выше явлений взаимодействия β^- -излучения с полимерной системой, закон движения свободных зарядов и уравнение состояния тела, находящегося под действием внешнего электрического поля, с учетом диффузионных, дрейфовых компонентов тока и диссипации носителей энергии, можно представить в виде следующей сингулярно возмущенной задачи:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} - v(\varphi) \frac{\partial C}{\partial \varphi} - \gamma(C - C_*) = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad -\varphi_0 < \varphi < -\Phi_0, \quad 0 < t < \infty; \quad (1)$$

$$C|_{\varphi=-\varphi_0} = \tilde{C}_1(t), \quad C|_{\varphi=-\Phi_0} = \tilde{C}_2(t), \quad 0 \leq t < \infty; \quad (2)$$

$$C|_{t=0} = \tilde{C}_0(\varphi), \quad -\varphi_0 < \varphi < -\Phi_0, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии носителей заряда (малый параметр); $C(\varphi, t)$ – концентрация заряда в точке φ в момент времени t ; C_* – концентрация предельного насыщения; γ – константа, характеризующая реакцию захвата свободного заряда ловушками; $\tilde{C}_1(t)$, $\tilde{C}_2(t)$, $\tilde{C}_0(\varphi)$ – ограниченные достаточно гладкие функции, удовлетворяющие в точках $(-\varphi_0, 0)$ и $(-\Phi_0, 0)$ условиям согласования [14]; $C(\varphi, t)$ – концентрация носителей заряда в точке φ в момент времени t ; $v(\varphi)$ – скорость изменения эффективного процесса взаимодействия носителей заряда с веществом,

$$0 < -\varphi_0 \leq \varphi \leq -\Phi_0, \quad v_* \leq v(\varphi) \leq v^* \leq \infty.$$

Решение задачи (1)–(3) находим в виде асимптотического ряда [15]:

$$C(\varphi, t) = \sum_{i=0}^N C_i(\varphi, t) D^i + \sum_{i=0}^{N+1} \Pi_i D^i + R_N(\varphi, \xi, t, D). \quad (4)$$

В результате подстановки (4) в уравнение (1), условия (2), (3) и уравнивания коэффициентов при одинаковых степенях D получаем задачи для определения членов главной части асимптотики C_i и поправки Π_i :

$$\begin{cases} v(\varphi) \frac{\partial C_0}{\partial \varphi} + \frac{\partial C_0}{\partial t} + \gamma(C_0 - C_*) = 0, \\ C|_{\varphi=-\varphi_0} = \tilde{C}_1(t); \quad C_0|_{t=0} = \tilde{C}_0(\varphi); \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} v(\varphi) \frac{\partial C_i}{\partial \varphi} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \gamma C_i = g_i(\varphi, t), \\ C_i(\varphi, t)|_{\varphi=-\varphi_0} = 0; \quad C_i(\varphi, t)|_{t=0} = 0; \quad i = \overline{1, N}; \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Pi_0}{\partial \xi^2} + v(-\Phi_0) \frac{\partial \Pi_0}{\partial \xi} = 0, \quad \Pi_0 \rightarrow 0 \text{ при } \xi \rightarrow \infty, \\ \Pi_0(0, t) = C_2(t) - C_0(-\Phi_0, t); \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Pi_i}{\partial \xi^2} + v(-\Phi_0) \frac{\partial \Pi_i}{\partial \xi} = K_i^*(\xi, t), \quad i = \overline{1, N+1}, \\ \Pi_i(0, t) = -C_i(-\Phi_0, t), \quad i = \overline{1, N}, \quad \Pi_{N+1}(0, t) = 0, \\ \Pi_i \rightarrow 0 \text{ при } \xi \rightarrow \infty, \quad i = \overline{1, N+1}, \end{cases} \quad (8)$$

где $g_i(\varphi, t) = \frac{\partial^2 C_{i-1}}{\partial \varphi^2}$, $i = \overline{1, N}$, $K_1^*(\xi, t) = K_1(\xi, t) + \gamma \Pi_0(\xi, t)$, $K_2^*(\xi, t) = K_2(\xi, t) + \gamma \Pi_1$,

$$K_1(\xi, t) = \frac{v'(-\Phi_0)}{1!} \cdot \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial \xi} + \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial t},$$

$$K_2(\xi, t) = \frac{v''(-\Phi_0)}{2!} \cdot \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial \xi} \xi - \frac{v'(-\Phi_0)}{2!} \frac{\partial \Pi_0(\xi, t)}{\partial \xi} \xi^2 + \frac{\partial \Pi_1(\xi, t)}{\partial \xi},$$

$\xi = \frac{-\Phi_0 - \varphi}{D}$ – растянутая переменная в окрестности $\varphi = -\Phi_0$.

Решая задачи (5) и (6) [16], получаем соответственно:

$$C_0(\varphi, t) = \begin{cases} c_* + \left(\tilde{C}_0(f^{-1}(f(\varphi) - t)) - c_* \right) e^{-\gamma t}, & t \leq f(\varphi), \\ c_* + \left(\tilde{C}_1(t - f(\varphi)) - c_* \right) e^{-\gamma f(\varphi)}, & t > f(\varphi), \end{cases} \quad (9)$$

где $f(\varphi) = \int_{-\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{v(\tilde{\varphi})}$, f^{-1} – функция, обратная к функции f ,

$$C_i(\varphi, t) = \begin{cases} C_* + e^{-\int_0^t \alpha(f^{-1}(f(\varphi) - t + \tilde{t})) d\tilde{t}} \left(\int_0^t \int_0^{\tilde{t}} \alpha(f^{-1}(f(\varphi) - t + s)) ds \cdot g_i(f^{-1}(\tilde{t} + f(\varphi) - t), \tilde{t}) d\tilde{t} - C_* \right), & t \leq f(\varphi), \\ C_* + e^{-\gamma f(\varphi)} \left(\int_{\varphi_*}^{\varphi} e^{\gamma f(\tilde{\varphi})} \cdot \frac{g_i(\tilde{\varphi}, t - f(\varphi) + f(\tilde{\varphi}))}{v(\tilde{\varphi})} d\tilde{\varphi} - C_* \right), & t > f(\varphi). \end{cases} \quad (10)$$

Решение задач (7), (8) получено в виде

$$P_0(\xi, t) = \left(\tilde{C}_2(t) - C_0(-\Phi_0, t) \exp(-\alpha(-\Phi_0)\xi) \right). \quad (11)$$

$$P_1(\xi, t) = \left(v'(-\Phi_0) \left(\tilde{C}_2(t) - C_0(-\Phi_0, t) \right) \xi^2 + (2v'(-\Phi_0) \left(\tilde{C}_2(t) - C_0(-\Phi_0, t) - \tilde{C}'_2(t) \right) \xi - C_1(\Phi_0, t)) \cdot \exp(-v(-\Phi_0)\xi) \right). \quad (12)$$

Легко видеть, что

$$P_k(\xi, t) = \sum_{j=0}^{k+1} \alpha_{kj}(t) \xi^j \exp(-\alpha(-\Phi_0)\xi), \quad k = \overline{1, N+1}, \quad (13)$$

где все α_{kj} определяются через α_{ij} ($i < k$) и граничные условия. На основании принципа максимума [16] для параболических уравнений [17] при соответствующих условиях гладкости коэффициентов уравнения (1) и функций (2), (3) убеждаемся в том, что в области $\{(\varphi, t): -\varphi_0 \leq \varphi < -\Phi_0; 0 \leq t \leq T < \infty\}$ имеет место оценка остаточного члена в (4): $|R_N| = O(D^{N+1})$.

Эксперимент, результаты и их обсуждение

Объектом исследования выбрали поливинилхлорид (ПВХ) суспензионной полимеризации марки С-65, очищенный переосаждением из раствора [17]. Масса макромолекулы ПВХ – $1,4 \cdot 10^5$. Наполнителем служили порошки высокодисперсного вольфрама ($\varnothing 12$ мкм), которые предварительно обезжировали CCl_4 , высушивали при $T = 393$ К и вводили в полимер прямым смешиванием. Образцы для исследования готовили методом горячего прессования в T - p режиме при $T = 403$ К и $p = 10,0$ МПа. В качестве источника β^- -излучения использовали $^{91}\text{Pa}^{234}$, верхняя граница непрерывного энергетического спектра которого имела значение $3,71 \cdot 10^{-12}$ Н·м (80%), а также $E = 2,40 \cdot 10^{-12}$ (13%) и $0,96 \cdot 10^{-12}$ Н·м (7%) [18]. Электрическую релаксацию композиций проводили в соответствии с ГОСТ 25209-82 и ГОСТ 6433.2-71.

Проиллюстрируем результаты расчета процесса образования и переноса носителей заряда, выполненные согласно соотношениям (1), (2) и (3) при $\tilde{C}_0(\varphi) = 0,2 + \text{arcctg}((\varphi + 1) \cdot 10) / 2\pi$, $\tilde{C}_1(t) = 0,2 + \text{arcctg}(-10t) / 2\pi$, $C_* = 0,3$, $\gamma = 0,1$, $\varphi_0 = 1$, $\Phi_0 = -1$, $v(\varphi) = 0,7$ в точках $\varphi_i = -\varphi_0 + ((\Phi_0 - \varphi_0) \cdot i) / 40$, $i = \overline{0, 40}$. На рис. 1 изображено изменение концентрации в точках $\varphi_1 = -0,85$, $\varphi_2 = -0,5$, $\varphi_3 = 0$ (кривые 1–3 соответственно) со временем. Зависимость искомой кон-

центрации от концентрации предельного насыщения в момент времени $t = 2,1428$ (условных единиц) при граничном условии $C'_x(1,t) = 0$ изображена на рис.2.

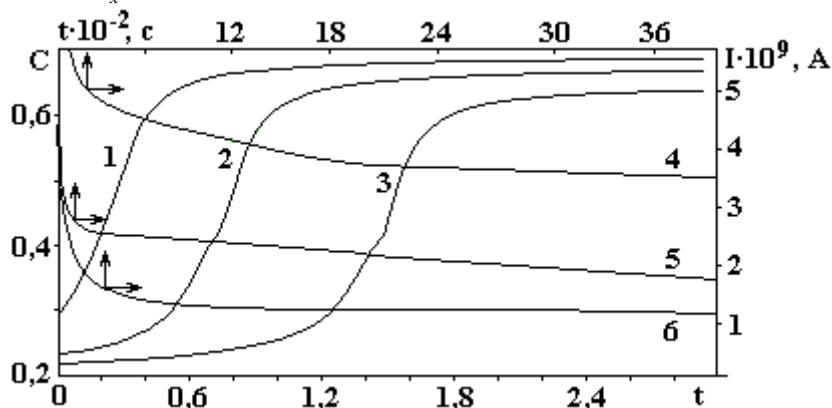


Рис. 1. Изменение временной зависимости концентрации носителя заряда в точках $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и силы тока в системе ПВХ+3%W при энергии облучения, Н·м: 4 – $3,71 \cdot 10^{-12}$; 5 – $0,96 \cdot 10^{-12}$; 6 – 0

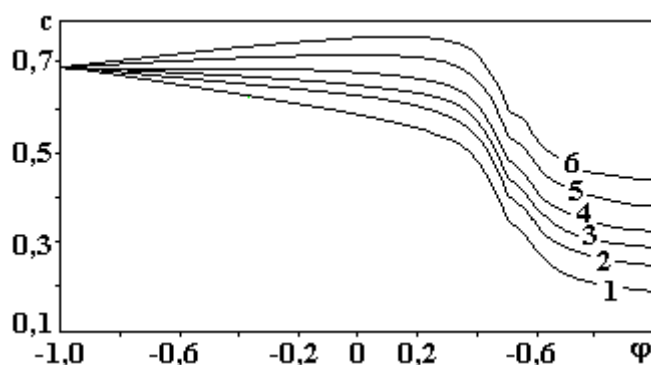


Рис. 2. Распределение концентрации заряда при $C^* = 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$ (кривые 1–6 соответственно) вдоль образца

При этом предполагаем, что число носителей заряда c в ПВХ-композиции мало по сравнению с количеством электронов N в теле, то есть $c \ll N$. Массой электрона пренебрегаем по сравнению с массой атома полимерной матрицы и наполнителя. Будем считать, что $N = \text{const}$ вдоль перемещения φ носителей заряда, число которых изменяется в направлении движения ($\partial C / \partial \varphi$). При условии, что $C \ll N$ взаимодействие между носителями заряда не рассматриваем. В то же время учитываем взаимодействие носителей заряда с атомами системы при условии, что скорость их движения v больше по сравнению со скоростью колебательного движения атомов, которые можно считать неподвижными. В результате взаимодействия β^- -частиц с атомами композиции происходит изменение направления их движения, траекторию которого считаем ломаной линией. При этом рассмотрение процесса диффузии [4] позволяет интерпретировать его как результат большого числа миграционных скачков носителей заряда: тогда, исходя из соотношений (1), (9) и (10), среднеквадратическое расстояние $\bar{\varphi}$, пройденное зарядом в процессе миграции под действием внешнего силового поля \vec{E} , будет [9]:

$$\bar{\varphi} = \sqrt{\langle \varphi \rangle^2} = (2Dt)^{1/2}, \quad (14)$$

где $D = \frac{1}{3} \left(\frac{v}{N\sigma} \right)$; $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ – поперечное сечение процесса в предположении, что носитель заряда и атом вещества представляют собой сферы соответственно радиусов r_1 и r_2 .

С учетом величины ММ ПВХ находим [6], что для системы ПВХ+5%W $D = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В соответствии с (14) величина $\bar{\varphi}$ равна (при $t = 1 \text{ с}$) $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, что эквивалентно $n_1 = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ перескоков носителей заряда. При этом вероятность нахождения носителя заряда на расстоянии $\bar{\varphi}$ после n_1 скачков равна $3,0 \cdot 10^3$. На рис. 1 представлены результаты эксперимента временной зависимости

величины электронной составляющей тока I в системе, которая находится во внешнем электрическом поле напряженностью $2,5 \cdot 10^6$ В/м и различной энергии облучения ПВХ-композиции в течение 1 часа.

Характерно, что общие потери энергии β^- -излучения на длине свободного пробега по Н – Н, С – С, Н – С1 связям ПВХ для быстрых β^- -частиц составляют соответственно ($4 \cdot 10^{-13}$; 10^{-11} ; $6 \cdot 10^{-11}$) Н·м, а для медленных – ($5 \cdot 10^{-12}$; $2 \cdot 10^{-11}$; $6 \cdot 10^{-11}$) Н·м. С учетом, что на ионизацию атома Н, С, С1 требуется порядка $2 \cdot 10^{-18}$ Н·м энергии, это может вызвать ионизацию $4 \cdot 10^7$ атомов ПВХ с радиусом кластера $5 \cdot 10^{-8}$ м при полном числе смещений в нем $4 \cdot 10^4$ [3].

Выводы

Установлено, что в результате взаимодействия β^- -излучения с металлонаполненной системой на основе гибкоцепного полимера происходит перераспределение носителей заряда. Это позволяет с использованием метода возмущений указать пути направленного регулирования величины тока в композите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klein S. Suppression of bremsstrahlung and pair production due to environmental factors. Preprint. № 41350 (Berkeley, Calif.: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1998).
2. Тер-Микоелян М.Л. Влияние среды на электромагнитные процессы при высоких энергиях. М., 2003.
3. Гольданский В.И., Ениколопан Н.С. Радиационная химия полимеров. М., 2002.
4. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула. М., 1978.
5. Позднеев С.А. Резонансы в рассеянии электронов молекулами // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. Вып. 5 (11). С. 1051–1072.
6. Бор Н. Прохождение атомных частиц через вещество. М., 1950.
7. Ахиезер И.А., Гинзбург А.Э. К теории каскадов столкновений, инициируемых быстрыми заряженными частицами // УФН. 1977. Т. 22. С. 47–51.
8. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972.
9. Кинчин Г.М., Пиз Р.С. Смещение атомов в твердых телах под действием излучения // УФН. 1986. Т. 89. № 4. С. 590–615.
10. Коптелов А.А., Зеленев Ю.В., Зеленев М.Ю. Изменения теплофизических свойств полимерных материалов под действием излучения // Пластические массы. 2004. № 11. С. 24–27.
11. Коптелов А.А. Калометрический метод исследования радиационно-химических процессов в конденсированных средах // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157–160.
12. Бломберген Н. Электрический пробой в твердых телах под действием радиационного излучения // Квантовая электроника. 1984. Т. 3. № 7. С. 786–805.
13. Колупаев В.С., Бордюк Н.А., Волошин О.М., Липатов Ю. С. J. The Frequency Spectrum of the Structure Elements of Filled Poly(vinylchloride) // Polymer Materials. 1995. № 12. P. 143–149.
14. Бомба А.Я. Про аксиоматичный метод розв'язання однієї задачі масопереносу при фільтрації в пористому сфердовій // Укр. матем. журнал. 1982. Т. 4. № 4. С. 493–496.
15. Васильева А.Б., Бутузов В.Ф. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений. М., 1980.
16. Курант Р. Уравнения с частными производными. М., 1964.
17. Колупаев В.С., Липатов Ю.С., Никитчук В.И., Бордюк Н.А., Волошин О.М. Исследование композиционных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона // ИФЖ. 1996. Т. 69. № 5. С. 726–733.
18. Роголя А.М., Колупаев В.Б., Шилов В.В. Дослідження поглинання бета-випромінювання гетерогенними системами на основі гнучколанцюгових полімерів // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. № 10. 2004. С. 98–101.

Поступила 11.07.05

Summary

With the help of the perturbation method the model which describes interplay β^- - radiation with filled polyvinylchloride is built and analyzed. As filling materials of PVC the metal dusts of disperse tungsten are selected. It is shown that the cathode rays as β^- -fragments with energy $E = (0.96\text{--}3.71) \cdot 10^{-12}$ N·m stimulate the diffusion of charged carriers of system located in an external electrostatic field.