

УДК 533.15:678.742:541.15

**В. П. Селькин¹⁾, С. В. Копылов²⁾,
Ю. М. Плескачевский³⁾, В. А. Лурье²⁾, А. В. Макаренко⁴⁾**

К ФЕНОМЕНОЛОГИИ ФИНИТНОЙ ГЛУБИНЫ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрена математическая модель, которая описывает конечную по глубине диффузию кислорода воздуха в полимерный материал при воздействии ионизирующего излучения.

Введение. Уравнения с частными производными второго порядка параболического типа часто используются для описания процессов теплопроводности и диффузии. В реагирующих средах требуется учитывать также реакции в материале. Эти реакции описываются как источники и/или стоки. В стационарном случае отсутствует зависимость переменных от времени.

Ниже как модель соответствующих процессов рассмотрена диффузия кислорода воздуха в полиэтилен в присутствии γ -облучения. Экспериментально подтверждены стационарный режим поглощения кислорода в реакциях радиационного окисления и отсутствие процессов насыщения в окислительных реакциях в широком интервале поглощенных доз.

Последующее теоретическое рассмотрение соответствующих процессов базируется на изложенных выше положениях.

1. Экспериментальный статус. Рассматривалась диффузия кислорода воздуха в полиэтилен высокого давления (ПЭВД) по ГОСТ 16337-77 при воздействии γ -излучения. Источником излучения служил изотоп ^{60}Co , мощность поглощенной дозы составляла около 1 Гр/с, среда, в которой осуществляли облучение, — воздух. Относительную степень радиационного окисления оценивали с помощью инфракрасной спектроскопии по величине поглощения на частоте 1720 см^{-1} , соответствующей кислородсодержащим группам полиэтилена. Использовали инфракрасный спектрофотометр SPECORD M-80. Градиент радиационных превращений по объему материала исследовали с помощью методики, основанной на применении плотно сложенного пакета пленок, который формировали прессованием под давлением 4–5 МПа при температуре на 5–10 К ниже температуры плавления полимера [1, 2].

Образец (пленка ПЭВД толщиной 100 мкм) изолировали с обеих сторон от доступа кислорода посредством припрессованной алюминиевой фольги и облучали до величины поглощенной дозы 1 МГр. После отсоединения фольги оценивали степень окисления полиэтилена. Заметного изменения оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} не обнаружено.

Показано отсутствие существенного радиационно-инициируемого окисления полиэтилена, которое было бы вызвано изначально растворенным в нем кислородом.

Образец (пакет из 10 пленок толщиной по 100 мкм) облучали до величины поглощенной дозы 2 МГр в непрерывном режиме. Аналогичный образец облучали до той же интегральной дозы, прерывая облучение каждые 12 ч на время 20 мин. Последующий анализ показал идентичность распределения окисления по толщине образцов и что зависимость степени окисления полимера от величины поглощенной дозы в исследованном интервале доз является линейной.

Показано отсутствие насыщения радиационно-инициируемых окислительных процессов в интервале интегральных поглощенных доз γ -излучения от 0 до 2 МГр и что время t переходного процесса установления стационарного состояния много меньше 12 ч.

Поскольку в дальнейшем рассматривали интегральные дозы, время набора которых превышало 5 сут, исследуемые процессы считали стационарными.

Приведенная ниже математическая модель диффузии в полупространство и в слой сравнивалась с экспериментальными результатами.

Статья публикуется в порядке дискуссии.

¹⁾Институт механики металлокомпозитных систем им. В. А. Белого НАН Беларусь. 246050, г. Гомель, ул. Кирова, 32А; э-почта: mprg@mail.ru; ²⁾Московский государственный открытый университет; ³⁾Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларусь; ⁴⁾Мозырский государственный педагогический университет. Поступила 05.04.2006.

Изменение оптической плотности полосы 1720 см^{-1} по слоям пакета (нумерация слоев от поверхности) в зависимости от поглощенной дозы излучения (1–5 слои)

Доза, кГр	1	2	3	4	5
125	0.169	0.103	0.018	0.009	0.009
250	0.357	0.226	0.035	0.019	0.019
500	0.643	0.387	0.058	0.034	0.033
1000	0.921	0.459	0.073	0.043	0.041
2000	1.297	0.686	0.124	0.066	0.065

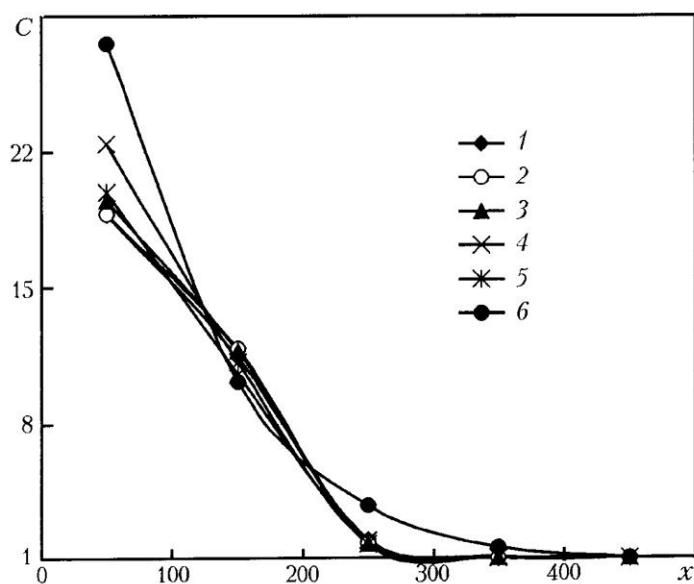
Ниже приведены экспериментальные данные, полученные при облучении пакета из пленок ПЭВД толщиной $100 \pm 5 \text{ мкм}$. Общая толщина пакета составляла 1 мм (таблица).

На рисунке представлены кривые распределения окисления по объему ПЭВД, облученного разными дозами. Эти зависимости получены из экспериментальных значений нормированием каждого ряда данных для соответствующей дозы на величину степени окисления пятого от поверхности слоя, т. е. на окисление в центре пакета для данной дозы.

Как видно из рисунка, зависимости практически совпадают. Это подтверждает отсутствие процессов насыщения по всей глубине (расстоянию от поверхности) образца во всем диапазоне исследованных доз.

Коэффициент корреляции при аппроксимации полученных экспериментальных результатов теоретической кривой равен 0.92. Гиперболический косинус (см. ниже формулу (9)), описывает двустороннюю диффузию в пакет пленок при наличии окислительных реакций, вызванных ионизирующим излучением. Как видно из рисунка, имеет место меньшее по сравнению с расчетным значением окисление поверхностного слоя. Различие можно объяснить тем, что в поверхностном слое ПЭВД (толщиной до 100 мкм) отсутствует электронное равновесие, т. е. определенное число вторичных электронов, образующихся при взаимодействии полимера с γ -квантами, покидает рассматриваемый объем. Этот эффект приводит к тому, что величина поглощенной дозы излучения в поверхностном слое ПЭВД составляет 60–70% от дозы, поглощенной во внутреннем объеме материала [3]. Соответственно и степень радиационного окисления полимера вблизи поверхности должна быть меньше расчетной.

Кроме того, для всех доз наблюдается несколько менее интенсивное окисление на уровне третьего и четвертого от поверхности слоев, чем это следует из теоретической кривой. Эффект может быть объяснен наличием градиента температуры по глубине полимера в процессе облучения, что является причиной более высокой скорости рекомбинации свободных радикалов в его объеме, приводящей к образованию поперечных связей или ненасыщенности.



Распределение относительного окисления по объему ПЭВД: 1 – поглощенная доза 125 кГр; 2 – 250 кГр; 3 – 500 кГр; 4 – 1000 кГр; 5 – 2000 кГр; 6 – расчетная зависимость

Сравнение экспериментальных данных и теоретических оценок проводилось по методу наименьших квадратов. Относительно высокая степень корреляции с результатами экспериментальных исследований позволяет считать предложенную модель в достаточной степени корректной для диапазона поглощенных доз в интервале 0.1–2 МГр.

2. Диффузия в полупространство. 2.1. *Влияние облучения на процесс диффузии.* Трехмерное уравнение диффузии, как известно [3], имеет вид

$$\partial_x (D(x, t) \partial_x C(x, t)) = \partial_t C(x, t). \quad (1)$$

При поглощении кислорода в реакциях радиационного окисления в образце в уравнении диффузии появляется дополнительный член, учитывающий этот эффект:

$$\partial_x (D(x, t) \partial_x C(x, t)) = \partial_t C(x, t) + k(x, t) I(x, t) C(x, t). \quad (2)$$

Для γ -излучения из-за его высокой проникающей способности можно считать $I(x, t) = \text{const}$. В отсутствие насыщения $k(x, t) = \text{const}$. Примем, что $D(x, t) = \text{const}$. Тогда для стационарной задачи ($\partial/\partial_t C(x, t)$) приходим к уравнению диффузии вида

$$D(x, t) \partial_x \partial_x C(x, t) = k(x, t) I(x, t) C(x, t). \quad (3)$$

Рассмотрим одномерное уравнение диффузии

$$D \frac{d^2}{dx^2} C(x) = k I C(x), \quad (4)$$

где $x = x_3$, или

$$\frac{d^2}{dx^2} C(x) = q^2 C(x), \quad q^2 = \frac{kI}{D}. \quad (5)$$

Решением его является выражение

$$C(x) = C_1 \exp(-qx) + C_2 \exp(+qx). \quad (6)$$

Для диффузии в полупространство имеем

$$C(0) = C_0, \quad C(+\infty) = 0 \Rightarrow C(x) = C_0 \exp(-qx). \quad (7)$$

Для двусторонней диффузии в слой толщиной L

$$C(0) = C_0, \quad C(L) = C_0 \Rightarrow C(x) = \left[C_0 / (1 + \exp(-qL)) \right] [\exp(-qx) + \exp(-q(L-x))] \quad (8)$$

или, что то же:

$$C(x) = \left[C_0 / \operatorname{ch}(qL/2) \right] [\operatorname{ch}(q/(L/2 - x))]. \quad (9)$$

Однако следует отметить, что ни при каких значениях интенсивности облучения I ни одно из этих решений не принимает нулевого значения на конечной длине проникновения кислорода в образец. Это противоречит интуитивному представлению о конечности длины проникновения при любой интенсивности облучения всегда конечного количества продиффундировавших в образец молекул газа.

2.2. *Диффузия на конечную глубину образца.* Рассмотрим задачу о конечном по глубине (расстоянию от поверхности) проникновении кислорода в образец. Решение уравнения (5) в виде соотношения (6) остается прежним, а граничные условия принимают вид

$$C(0) = C_0, \quad C(L) = 0.$$

Тогда получаем

$$C(0) = C_1 + C_2 = C_0, \quad C(L) = C_1 \exp(-qL) + C_2 \exp(+qL) = 0. \quad (10)$$

Отсюда

$$C_1 = C_0 \exp(+qL) / (\exp(+qL) - \exp(-qL)), \quad C_2 = -C_0 \exp(-qL) / (\exp(+qL) - \exp(-qL)). \quad (11)$$

В результате

$$C(x) = \left[C_0 / (\exp(+qL) - \exp(-qL)) \right] [\exp(+q(L-x)) - \exp(-q(L-x))] \quad (12)$$

$$C(x) = \left| C_0 / \operatorname{sh}(qL) \right| \operatorname{sh}(q(L-x)). \quad (13)$$

Решение при $x > L$ является нефизическим, поскольку соответствует отрицательным концентрациям газа.

2.3. Особенности диффузии на конечную глубину. Постановка задачи, описанная выше, вызывает затруднения при попытке построения решения уравнения (5) для случая конечного по глубине проникновения кислорода в образец и естественного физического требования нулевого значения потока кислорода в глубь образца в точке достижения нулевой концентрации. Пусть на конечной глубине L концентрация кислорода принимает значение, равное нулю ($C(L) = 0$). При этом, естественно, на поверхности образца по прежнему $C(0) = C_0$. Тогда на этой же глубине L нулевое значение должен принять и поток кислорода в глубь образца.

Последнее условие не является, конечно, граничным условием, поскольку уравнение второго порядка полностью определяется двумя задаваемыми выше граничными условиями. Требование нулевого потока в глубь образца — это критерий для модификации дифференциального уравнения, таким образом, чтобы при задании граничных условий, описанных выше, решение обеспечивало бы нулевой поток на заданной глубине образца.

Поэтому принимаем описанное в пункте 2.1 решение с нулевым потоком в середине слоя, но не равной нулю концентрацией. Решение с нулевым значением концентрации и при этом не равным нулю потоком в точке нулевой концентрации существует лишь с математической точки зрения. С физической точки зрения такого решения нет, поскольку не равный нулю поток в точке нулевой концентрации возникает из-за продолжения решения в область отрицательных значений C при $x > L$. С физической точки зрения C не может принимать отрицательные значения.

Решение последней системы тем не менее может быть получено, если решение уравнения (5) имеет вид:

$$C(x) = C_1 \exp(-qx) + C_2 \exp(+qx) - f. \quad (14)$$

Тогда получаем

$$\begin{aligned} C(L) = 0 &\Rightarrow C_1 \exp(-qL) + C_2 \exp(+qL) - f = 0, \\ \frac{d}{dx} C(x) \Big|_{x=L} &= 0 \Rightarrow C_1(-q) \exp(-qL) + C_2(q) \exp(+qL) = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом граничного условия на поверхности образца

$$C_1 + C_2 - f = C_0, \quad (16)$$

имеем

$$C_1 = C_0 \exp(+qL)/2 [\operatorname{ch}(qL) - 1], \quad C_2 = C_0 \exp(-qL)/2 [\operatorname{ch}(qL) - 1], \quad f = C_0/[\operatorname{ch}(qL) - 1]. \quad (17)$$

Однако решение (14) не может быть решением уравнения (5), что проверяется простой подстановкой. Но она же показывает, каким образом следует модифицировать это уравнение. Уравнение (5) необходимо представить в виде

$$\frac{d^2}{dx^2} C(x) = q^2 C(x) + q^2 f. \quad (18)$$

Решением такого уравнения будет

$$C(x) = \frac{C_0}{2 [\operatorname{ch}(qL) - 1]} \{\exp(-q(x-L)) + \exp(+q(x-L)) - 2\}, \quad (19)$$

или

$$C(x) = \frac{C_0}{\operatorname{ch}(qL) - 1} [\operatorname{ch}(q(L-x)) - 1]. \quad (20)$$

Выражение (20) представляет собой решение задачи о конечной глубине диффузии в полупространство.

2.4. *Интерпретация f*. С формально математической точки зрения $f = C_0 / [\operatorname{ch}(qL) - 1]$ есть не что иное, как та часть концентрации в решении поставленной задачи $C(x) = (C_0 / [\operatorname{ch}(qL) - 1]) \{\operatorname{ch}(q(L-x)) - 1\}$, которая получается, если из этого решения выделить член, соответствующий (-1) в числителе. В отсутствие этого члена решение приобретает "пьедестал" концентрации, одинаковый по величине в любой точке по глубине образца. Член $q^2 f$ в уравнении диффузии и предназначен для устранения этого "пьедестала" в решении. Поэтому этот член имеет вид постоянной интенсивности поглощения в любой точке по глубине при концентрации $f = C_0 / [\operatorname{ch}(qL) - 1]$, равной концентрации "пьедестала".

С физической точки зрения при переходе от уравнения (5) к уравнению (14) мы модифицируем модель описания диффузии при наличии поглощения диффундирующего в образец газа за счет процессов радиационного окисления.

В новой модели вводим дополнительный член в стационарное уравнение диффузии. Полагаем, что f в этом новом члене — константа. Тогда для задачи с конечной глубиной диффузии с ростом C_0 должна вырасти длина L , а с ростом q длина L должна уменьшиться, поскольку для этой задачи $f = C_0 / [\operatorname{ch}(qL) - 1]$, по определению же f — константа. При таких совместных изменениях постоянство f будет соблюдено, а полученная связь величин C_0 , q , L представляется оправданной с физической точки зрения.

Таким образом, уравнение (14) при $f = \text{const}$ как модель для описания конечной по глубине диффузии в материал в присутствии γ -облучения представляется удовлетворительным с теоретической точки зрения.

Однако возникают трудности с интерпретацией физических процессов, описываемых вновь введенным членом. Величина f , имея размерность концентрации, описывает постоянную по глубине концентрацию газа, в то время как ясно, что концентрация газа по глубине убывает. Для объяснения причины возникновения дополнительного члена в уравнении (14) следует подчеркнуть, что постановка задачи о конечной глубине диффузии в образец возникла из представления о том, что конечное количество молекул газа должно быть поглощено на конечной длине. Это не обязательно для непрерывной среды, но обязательно для дискретной. Таким образом, дополнительный член в уравнении есть не что иное, как феноменологический учет дискретности диффундирующего газа. Именно молекулярные (дискретные) представления о диффундирующем газе в отличие от модели диффузии в образец однородной среды, порождают интуитивное представление о конечной величине проникновения газа в образец. В то же время уравнение диффузии — это модель диффузии в образец однородной среды. Поэтому предложить физически корректный "механизм" для объяснения необходимости введения дополнительного члена не представляется возможным. Его введение следует рассматривать как феноменологию.

Заключение. В основу механизма, обеспечивающего конечную длину диффузии кислорода воздуха в полимерный материал при воздействии ионизирующего излучения, можно положить описанную феноменологию. Что не отменяет необходимости построения более детального механизма.

Обозначения

$C(\mathbf{x}, t)$ — концентрация кислорода; C_0 — концентрация кислорода на границе (поверхности) образца, $C_0 = C(0, t)$; C_1, C_2, f — константы; $D(\mathbf{x}, t)$ — коэффициент диффузии; $I(\mathbf{x}, t)$ — интенсивность излучения (мощность поглощенной дозы); $k(\mathbf{x}, t)$ — константа реакции; L — расстояние от поверхности на котором полностью поглощается диффундирующий в полимер газ (конечная глубина диффузии); q — коэффициент; t — время; \mathbf{x} — вектор из начала координат в точку наблюдения; x — расстояние от поверхности; x_3 — глубина проникновения в полупространство (третья координата вектора \mathbf{x}).

Литература

1. Плескачевский Ю. М., Копылов С. В. Качалова Н. М., Селькин В. П. // Вестн. АН БССР. Сер. физ.-тех. наук. 1982. № 1. С. 116.
2. Плескачевский Ю. М., Качалова Н. М., Селькин В. П., Макаренко В. М. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27, № 3. С. 235–237.
3. Гочалиев Г. З. Технологическая дозиметрия. М., 1984.