

ГЛАВА 4. ДИФФУЗИЯ ПРИ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ

Настоящая глава посвящена использованию комплексного эманационно-термического анализа для изучения структурных переходов в полимерах. Выходным параметром в этом методе является относительная эманацирующая способность (ОЭС), которая пропорциональна поверхности образца и коэффициенту диффузии радона. Использование коротко живущей эманации (торона) обеспечивает динамичность метода и позволяет изучать быстропротекающие процессы в твердой фазе. Одновременно с регистрацией скорости газовыделения проводился дифференциально-термический, дилатометрический, дилатометрический и термогравиметрический анализы. В качестве объектов исследования выбраны представители различных классов высокомолекулярных соединений: ПЭВД – частично кристаллический полимер, ПММА – стеклообразный полимер и полиакриламид, образующийся в твердой фазе мономера.

4.1 Спекание порошков полимеров

При использовании эманационного метода необходимо разграничить процессы изменения поверхности образца и собственно изменение структуры. Изменение поверхности имеет место в процессе спекания, сравнительно быстро завершающегося во времени. Для изучения процессов спекания в течение часа при постоянной температуре регистрировали газовыделение из порошков полимеров в температурном интервале 20-150°. В случае ПЭВД прогрессирующее с температурой падение ЭС начинается выше 80° и заканчивается при 120°. Особенно хорошо это заметно по падению эманирования за счет отдачи (Рис.78). В том же температурном интервале наблюдается и некоторое спекание в таблетке, приготовленной из порошка холодным прессованием. В таблетке горячего прессования спекания не наблюдается.

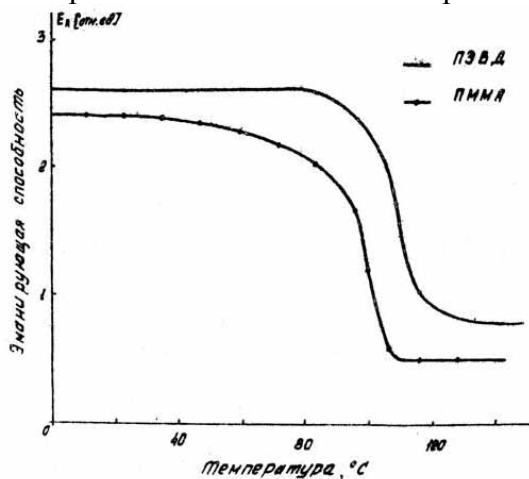


Рис.78. Изменение эманирования за счёт отдачи при спекании порошка полиэтилена и ПММА.

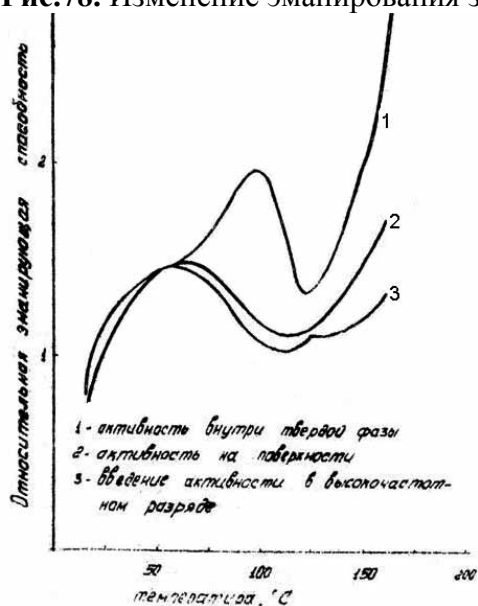


Рис.79. Политермы эманирования порошков ПЭВД, активированных различными способами.

Спекание порошков ПММА происходит во всем изученном температурном интервале, но максимальная скорость спекания приходится на температуру стеклования (Рис.78). Спекание наблюдается как в случае порошков, так и таблеток холодного и горячего прессования. Для предотвращения процессов спекания следует приготовить таблетки в строго определенном интервале температур и давлений [115].

Изменяя условия прессования (интервал температур 120-200°), интервал давлений 0-600 кг/см²), добились получения совершенно прозрачных таблеток, не теряющих своей прозрачности при нагреве выше температуры стеклования. Область «истинной пропрессованности» достигается при давлении 350 кг/см² и температуре 190°. Поскольку такие образцы не содержат макродефектов, то в них не происходит спекания и их удобно использовать для анализа.

Давление 350 кг/см² не вызывает существенного изменения структуры ПММА. Это показано в опытах по прессованию порошка полимера на холоду в интервале давлений 0-1500 кг/см². ЭС возрастает при давлении выше 500 кг/см² в связи с растрескиванием образцов. Температура стеклования увеличивается при давлениях выше 1000 кг/см².

4.2 Комплексный эманационно-термический анализ полиэтилена высокого давления

Рассмотрим особенности анализа каждого из исследованных веществ. Скорость нагрева обычно составляла 4 - 5 град/мин. На **Рис.79** приведены кривые эанирования порошков активированных различными способами: путем нанесения радиотория на поверхность (поверхностное распределение), введение радиотория в объем, обеспечивающее его равномерное распределение, и внедрение радона в приповерхностный слой за счет высокочастотного газового разряда. Для порошков все политермы эанирования проходят через максимум ввиду конкуренции двух процессов: увеличения коэффициента диффузии с температурой и уменьшения поверхности при спекании. Максимальная скорость спекания достигается при температуре плавления. Чем ближе распределение активности приближается к равномерному, тем круче начальный участок политермы и тем при большей температуре находится максимум. В дальнейшем будут обсуждаться кривые, полученные при равномерном распределении радиотория по зерну.

Эманограмма порошка ПЭ в интервале температур 20 – 700° имеет четыре максимума [119], **Рис.80**. При нагревании от 20° эанирование сначала возрастает, затем, пройдя минимум при 70°, убывает, падая до минимального значения вблизи температуры плавления (**Рис.81**). Это связано с оплавлением и сплавлением зерен порошка и уменьшением общей поверхности. При дальнейшем нагревании активность возрастает по экспоненте, затем при 160° отклоняется от экспоненциальной зависимости и около 250° наблюдается небольшой максимум, связанный, вероятно, с деструкцией менее прочных кислородных связей –О-О- между макромолекулами и началом деструкции макроцепей. Максимум при 400° отвечает пиролизу полимера. Наконец, при 40° наблюдается небольшой пик, отражающий возгонку и окисление всех продуктов пиролиза.

Дифференциально-термический анализ обнаруживает эндо-эффект при 118°, отвечающий температуре плавления ПЭ, небольшой экзо-эффект при 530° и большой при 600°, что свидетельствует о наличии при этих температурах окислительных процессов.

Линейные размеры монотонно увеличиваются до 100°. При 115° наступает плавление и шток дилатометра проваливается.

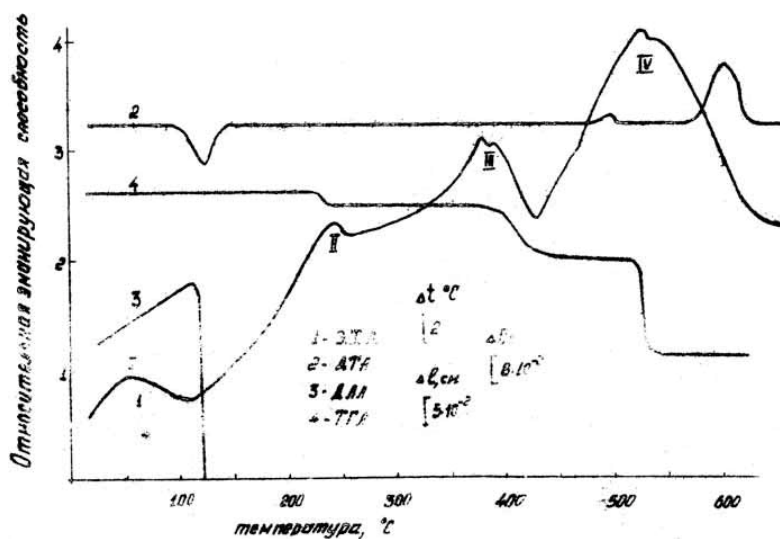


Рис.80. Комплексный эманационно-термический анализ порошка полиэтилена.

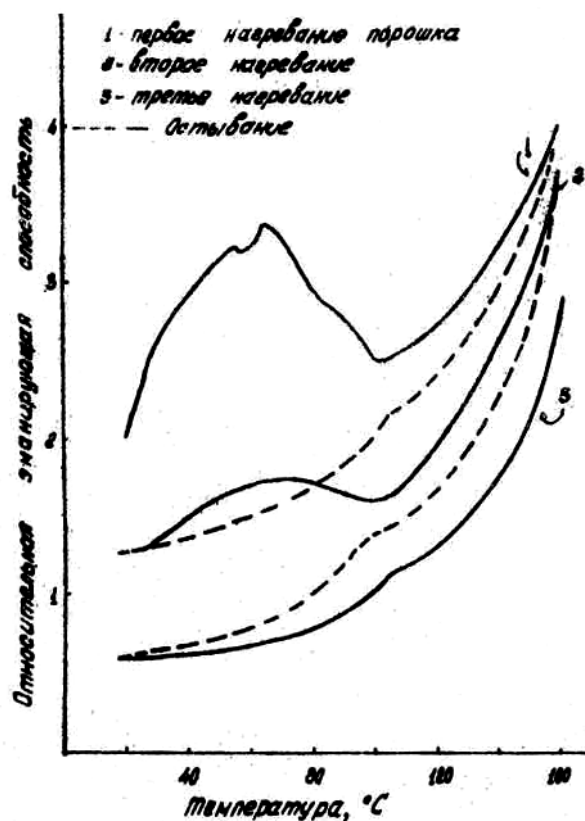


Рис.81. Политермы эманирования порошка полиэтилена.

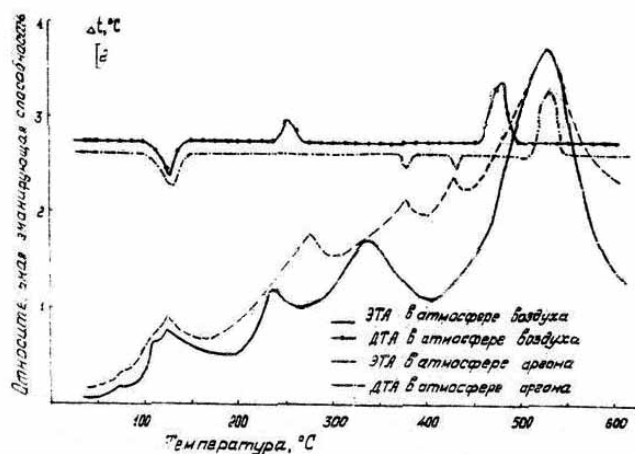


Рис.82. Сравнение политерм эманирования плёнки полиэтилена в атмосфере воздуха и в атмосфере радона.

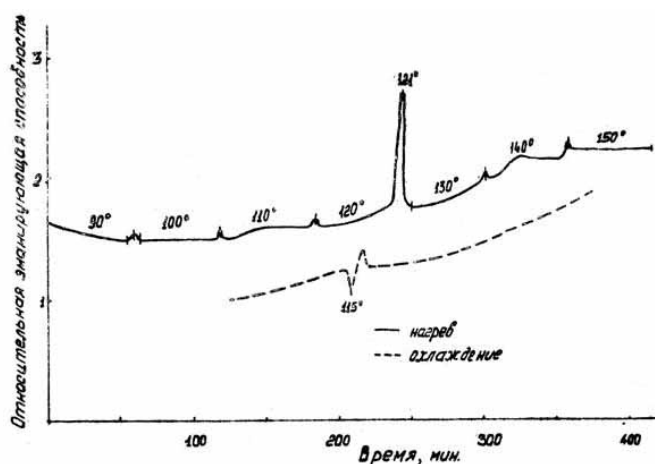


Рис.83. Эманирование плёнки полиэтилена при последовательном снятии изотерм.

Термический анализ обнаруживает лишь незначительную потерю веса в интервале 0-370°. В этой области температур протекают два противоположных процесса: улетучивание некоторых продуктов

окисления (уменьшение веса) и окисление макроцепей (увеличение веса). Между 370° и 450° вес резко падает, т.к. улетучиваются продукты окисления. Между 450° и 520° потери веса не происходит, при 520° вес снова резко увеличивается вследствие возгонки всех продуктов пиролиза.

При нагревании пленки ПЭ (приготовленной охлаждением из расплава с умеренной скоростью) от –196° до 600° обнаружено несколько переходов (**Рис.82**): небольшой пик при –60°, совпадающий с температурой стеклования ПЭ, пик (в некоторых случаях – площадку) при 46°, отражающий релаксационный процесс, затем газовыделение быстро увеличивается и дает пик при 120°-плавление полимера. В высокотемпературной области имеются пики при 230° – деструкция макроцепей и 330° – окисление и возгонка продуктов пиролиза.

ДТА дает эндо-эффект при 120° (плавление) и два экзо-эффекта: при 230° и 480°. Дилатометр показывает увеличение линейных размеров до 120°. При 120° наступает плавление и шток дилатометра проваливается.

Эманограммы закаленной пленки практически совпадают с вышеприведенными. Кривая эманирования образца, приготовленного медленным охлаждением (2 град/мин) имеет две площадки: в интервале 55-60° и 95-100° и пик плавления при 115°. ДТА дает эндо-эффект при 115°, шток дилатометра проваливается при 113°.

При нагревании в инертной атмосфере (аргон) наблюдается пять пиков эманирования (**Рис.82**): при 120°, 280°, 370°, 425° и 520°. Исчезает пик окисления при 230°, но появляется пик 280°, соответствующий какому-то структурному изменению, не сопровождающемуся тепловым эффектом. Пики пиролиза сдвинулись в более высокотемпературную область. ДТА дает три эндо-эффекта при 120°, 370° и 425°.

Сравнение политерм эманирования порошка, таблетки и пленки ПЭ показывает, что структурные переходы наиболее четко прописываются на пленках, полученных из расплава при давлениях 20 кг/см².

Политермы эманирования лежат, как правило, выше изотерм, снятых при тех же температурах, что отражает влияние так называемого «пик-эффекта». На изотермах газовыделения хорошо заметен релаксационный характер структурных изменений в полимерах (**Рис.83**). Так, при 90° активность падает 50 мин, при 100° активность постоянна, а при 110° активность возростала 12 мин, после чего осталась постоянной. При 120° в течение первых 10 мин наблюдается небольшой пик, а затем – монотонное возрастание активности. На изотерме при 130° активность увеличивается в течение часа, при 140° газовыделение резко возрастает 5 мин, после чего остается постоянным. Активность при 150° в течение часа не изменяется. При переходе от одной изотермы к другой, появляются пики, обусловленные нарушением стационарного состояния диффузии при скачкообразном изменении температуры. Особенно большой и резкий пик соответствует температуре плавления.

При охлаждении полимера из расплава, пик эманирования возникает при температуре, лежащей ниже пика температуры плавления при первом нагревании. Это согласуется с требованием необходимости существенного переохлаждения расплава прежде чем начнется кристаллизация.

4.3 Комплексный эманацонно-термический анализ полиметилметакрилата

На политерме эманирования ПММА (**Рис.84**) имеются две площадки: при 55-70° (проявление подвижности боковых цепей) и 86-110° (стеклование) и два пика при температурах 290 и 430°. ДТА дает небольшой эффект при 96°, связанный со стеклованием и два пика: большой эндо-пик при температуре 330° (деструкция полимера) и небольшой экзо-пик при температуре 460° (окисление продуктов деструкции). Температура стеклования из дилатометрических данных 96°. Термогравиметрический анализ дает три стадии потери веса: первая от 20 до 110° отнесена к улетучиванию низкомолекулярной фракции, вторая (230-300°) и третья выше 300° представляют собой два разных типа реакции деструкции.

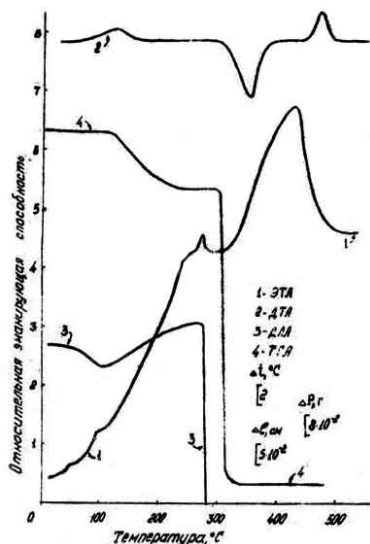


Рис.84. Комплексный эманационно-термический анализ ПММА.

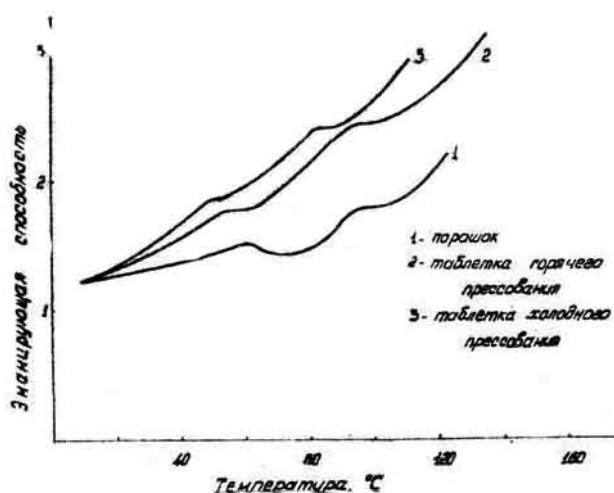


Рис.85. Политермы эманирования различных образцов ПММА.

Обратим внимание на то, что в области экспоненциальности (20-70°) эманограммы имеют разный наклон для порошка, таблетки горячего и таблетки холодного прессования при давлении 40 кг/см², причем наклон возрастает в указанном порядке (Рис.85). Это можно объяснить разными условиями диффузии в порошках и таблетках. Выше температуры стеклования кривые эманирования практически совпадают.

4.4 Структурные переходы в облученном полиэтилене

Сравнение политерм эманирования порошков ПЭ, подвергнутых действию ионизирующей радиации до различных доз (Рис.86) показывает, что малые дозы облучения (ниже 10 Мрад) практически не влияют на общий вид политерм эманирования. Действие излучения становится заметным, начиная с дозы 16 Мрад [120]. По сравнению с порошком необлученного полимера (Рис.80) первый максимум оказывается разделенным на два: при 50° – отжиг радикалов и при 90° – спекание. Второй максимум смещается к 160° и становится более резко выраженным. Пик, бывший раньше третьим, регистрируется при 380°. Последний максимум становится меньше по высоте и более узким. Дилатометр отмечает больший коэффициент линейного расширения по сравнению с необлученным полимером. Плавление происходит при 110°. При повторном нагреве эманограмма практически полностью совпадает с необлученным полимером. Следовательно, при нагреве облученного до 16 Мрад ПЭ происходит отжиг радиационных дефектов и структура вещества становится идентичной структуре необлученного ПЭ. ДТА обнаруживает более широкий эндо-пик и два экзо-эффекта: при 490 и 570°.

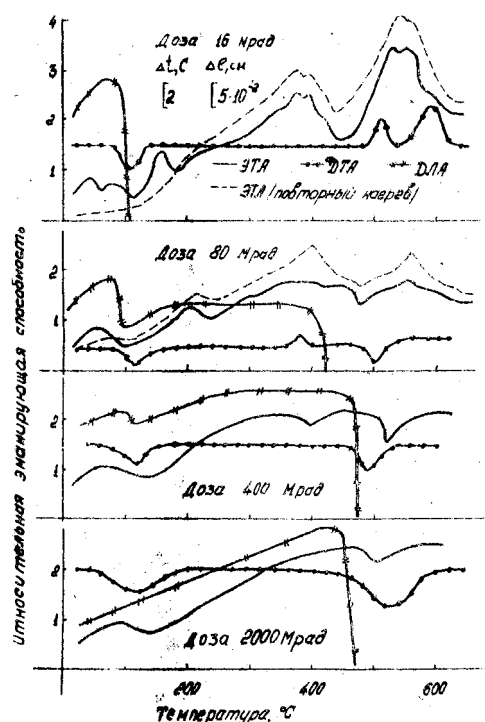


Рис.86. Комплексный эманационно-термический анализ облученного полиэтилена.

При дозе 80 Мрад эманограмма имеет плавный максимум при 110°. Второго максимума нет, а третий и четвертый полностью вырождаются. Хорошо заметен минимум при 470°. ДТА дает эндо-эффект при 115°, экзо- при 180°, маленький экзо- при 360° и широкий эндо-эффект при 490°. Коэффициент линейного расширения продолжает возрастать. При 100° начинается плавление, но при 110° оно прекращается и линейные размеры снова увеличиваются. Около 400° шток дилатометра начинает проваливаться (разложение материала). Если облученный до 80 Мрад ПЭВД нагреть до 130°, охладить, а затем снова нагреть, то эманирование возрастает по экспоненте, вновь появляется второй пик, третий и четвертый становятся более хорошо выраженными. Линейные размеры при повторном нагреве в интервале 20-80 незначительно увеличиваются, а после 80° возрастают довольно быстро. Минимум при температуре плавления на кривой изменения линейных размеров не наблюдается. Таким образом, при нагреве до 130° отжиг радикалов приводит к дополнительной сшивке, что делает ПЭ неплавким.

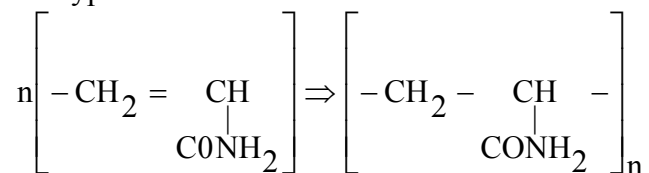
Эманограмма облученного до 400 Мрад ПЭВД имеет максимум при 60°, слабо выраженный минимум при 115°, второй и четвертый пики полностью исчезают, третий еще можно обнаружить, хотя он представляет собой два небольших максимума. ДТА – кривая более плавная, имеет два широких эндо-эффекта при 120° и 500°. Линейные размеры возрастают от 0 до 110°, затем следует небольшой минимум при температуре плавления и только после этого – монотонное увеличение. Шток дилатометра проваливается после 420°. Термическая обработка облученного образца при 160° не оказывает существенного влияния на ход кривых.

При дозе облучения 2000 Мрад эманограмма имеет один небольшой широкий максимум при 100° и острый при 480°, ДТА-кривая плавно изменяется без резких максимумов. При 500° наблюдается широкий эндо-эффект (деструкция). ПЭ ведет себя как неплавкий материал с определенным коэффициентом линейного расширения и температурой разложения (475°). Термическая обработка при 170° не влияет на ход кривых.

Таким образом, изучение продуктов радиационно-термической модификации ПЭ эманационным методом показало, что в интервале доз от 0 до 2000 Мрад вид эманограмм существенно зависит от величины дозы и отражает процессы изменения структуры полимера, обусловленные облучением изменения поверхности, разрыхляющее действие выделяющихся газов, образующихся при радиолизе, и отжиг радикалов. Отжиг радикалов при дозах 15-25 Мрад регистрируется на эманограммах пиком, находящимся при 50°, т.е. в районе площадки на политерме необлученного ПЭВД; при дозах выше 40 Мрад отжиг радикалов может быть замечен только при сравнении кривых первого нагрева и образцов, подвергнутых термической обработке при 160°. Изучение газовой выделения из образцов может явиться новым методом контроля за структурными изменениями в полимерах непосредственно под лучом ускорителя. Политермы эманирования настолько отличаются друг от друга, что это представляет интерес для дозиметрии больших доз излучений.

4.5 Твердофазная полимеризация акриламида

Динамическим вариантом эманационного метода можно воспользоваться для изучения термически инициированной твердофазной полимеризации акриламида. При достижении определенной температуры в кристаллах акриламида начинается интенсивная полимеризация [121]. Степень превращения мономера в полимер обычно определяют по весовой доле полимера, не растворившейся в спирте. Нерастворимый трехмерный полимер образуется по уравнению:



Для определения степени превращения можно воспользоваться тем фактом, что акриламид очень хорошо растворяется в спирте, а полиакриламид, полученный в твердой фазе или расплаве, не растворим в спирте. Однако такая методика приводит к получению ненадежных данных, т.к. не учитывает возможность дополнительной полимеризации при растворении образца в спирте. Целью данной работы явилось сравнение данных по твердофазной полимеризации, полученных эманационным методом и данных по растворению полимера в спирте.

Мы вели полимеризацию в твердой фазе в отсутствие инициаторов. Радиоторий вводился в акриламид при его кристаллизации из спирта. Порошок высушивали в вакууме и прессовали в таблетку при давлении 110 кг/см². Снимали изотермы газовой выделения при различных температурах. Собственное излучение метки не вызывает полимеризации при комнатной температуре, что показано опытами с активированными образцами, подвергавшимися длительному хранению.

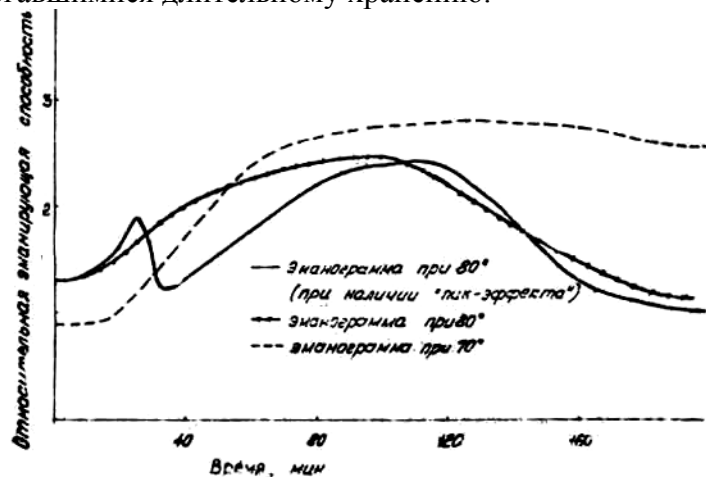


Рис.87. Эманационное исследование твёрдофазной полимеризации акриламида (переход от равномерного нагрева к изотерме).

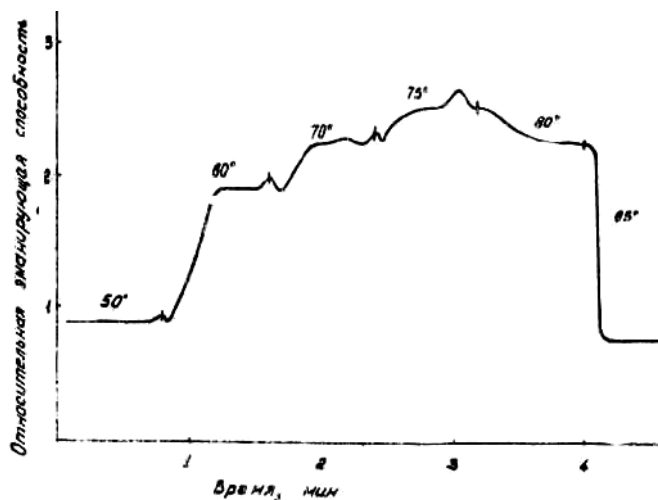


Рис.88. Эманационное исследование твёрдофазной полимеризации акриламида (последовательное снятие изотерм).

Полимеризация имеет некоторый индукционный период и начинается при 40°. При этой температуре реакция протекает очень медленно и не отражается на эманограммах. За ее ходом можно проследить только методом растворимости. В опытах при 50° эманирование отражает начало медленной полимеризации. Эманирующая способность уменьшается, т.к. коэффициент диффузии радона в полимере меньше, чем в мономере. Аналогичная картина наблюдается при 60°. После достижения 70° активность увеличивается, т.к. твердофазная реакция становится достаточно интенсивной, чтобы вызвать дополнительное газовыделение. Наиболее четко все стадии полимеризации можно наблюдать вблизи температуры плавления акриламида (84,5°). Отметим, что при переходе от одной изотермы к другой в температурном интервале 80-83° наличие заметного «пик-эффекта» серьезно препятствует регистрации твердофазного процесса. На **Рис.87** первый пик есть «пик-эффект», связанный с нарушением стационарного состояния диффузии торона при переходе от линейного нагрева к изотерме. После «пик-эффекта» температура выходит на изотерму 80° и ЭС увеличивается, отражая идущую реакцию полимеризации. С течением времени скорость реакции замедляется и ЭС падает, т.к. образовавшиеся продукты обладают меньшим коэффициентом диффузии по сравнению с исходными. После охлаждения до комнатной температуры обнаруживается, что ЭС стала существенно меньше исходной. Образец, закристаллизованный в течение 2 час на 70%, имеет ЭС на 33% меньше исходного. При полимеризации линейные размеры уменьшаются. Если, меняя условия нагрева, добиться уничтожения «пик-эффекта», то в течение интенсивной реакции полимеризации активность возрастает, а затем убывает пропорционально образовавшемуся полимеру.

Для более детального изучения, была снята серия последовательных изотерм, **Рис.88**, (в течение одного часа каждая) с последовательно увеличивающейся температурой в интервале 50-80°. После 75° ЭС начинает увеличиваться, а после достижения температуры плавления акриламида, резко падает. Поскольку мы использовали таблетки, спрессованные при давлении 200 кг/см², то такое падение эманирования нельзя объяснить уменьшением поверхности при плавлении. Оно вызвано дополнительной полимеризацией в области температуры фазового перехода. Газовыделение из заподимеризованного образца в несколько раз меньше, чем исходного. Таблетка после твердофазной полимеризации выглядит оплавленной, в ней имеются трещины и каверны, вызванные усадкой образца в процессе полимеризации. Последнее обстоятельство будет, по-видимому, серьезно препятствовать широкому распространению диффузионных методов изучения кинетики твердофазных реакций.

На основании метода растворимости можно заключить, что после выдержки при 80° в течение 4 час, акриламид полностью заподимеризовался. Однако эманограмма повторного нагрева показывает, что в образце остался мономер, который способен полимеризоваться. Это особенно хорошо заметно на кривых выше температуры плавления. При этой температуре эманограмма имеет пик, dilatометр начинает проваливаться, ДТА дает эндо-эффект. Таким образом, метод определения степени полимеризации по растворению в спирте дает сильно завышенные результаты и указывает на то, что процесс растворения сам по себе вызывает полимеризацию. Поэтому в настоящей работе не удалось связать изменение коэффициента диффузии с количеством образовавшегося полимера. Однако экспериментальные результаты показывают важность разработки методов контроля за твердой фазой без растворения и перспективность эманационного метода в этом отношении.

4.6 Комплексный эманационно-термический анализ полиакриламида

Методом полимеризации в твердой фазе удалось получить полиакриламид с равномерно распределенной по образцу меткой. Полученные образцы использовали для снятия политерм эманирования полиакриламида.

Политерма эманирования таблетки этого продукта (**Рис.89**) имеет пик при нагревании выше температуры плавления, причем dilatометр отмечает сильную усадку, а ДТА — эндо-эффект. При дальнейшем нагреве полиакриламида эманограмма регистрирует небольшой пик при 180°. Одновременно происходит рост линейных размеров. ДТА дает экзо-эффект. Выше 110° начинается выделение аммиака, образование имидных звеньев и трехмерных структур; выше 200° эманограмма дает сильный пик, наблюдается вспучивание образца, линейные размеры увеличиваются в десятки раз (часто полимер выпихивает термопару и перекрывает отверстие для входа газа-носителя). Все это требует навесок менее 100 мг и, следовательно, высокой удельной активности. В этом температурном интервале идет разрыв поперечных связей, сопровождающийся выделением аммиака и положительными термоэффектами. При 300° начинается разложение материала. Максимальная скорость процесса достигается при 400°. ДТА дает экзо-эффект, dilatометр проваливается.

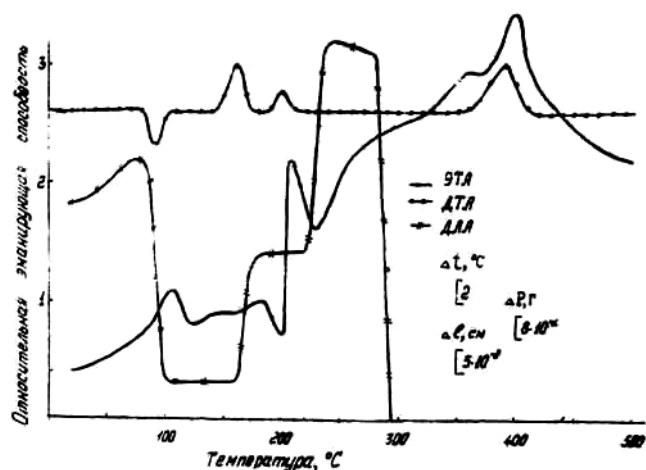


Рис.89. Комплексный эманационно-термический анализ полиакриамида.

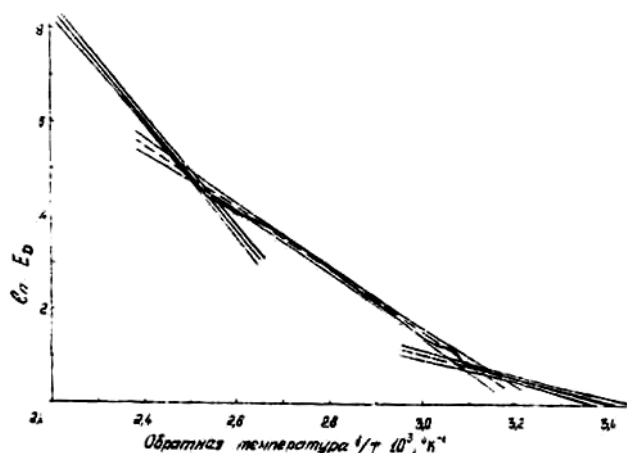


Рис.90. Температурная зависимость эманацирующей способности полиэтилена.

Таким образом, методом твердофазной полимеризации удалось ввести радиоторий в блок полимера, абсолютно не растворяющегося в спирте и воде, что позволило снять политерму эманирования полиакриламида, выявить области дополнительной полимеризации, две стадии образования аммиака и процессы деструкции макроцепей.

4.7 Диффузия радона в полимерах в процессах изменения их физического состояния

Наличие структурных переходов на эманограммах регистрируется двояким способом: резкими пиками (или площадками – вырожденными пиками) и плавными переходами, которые становятся заметными только при построении температурной зависимости эманирования в аррениусовских координатах. Если пики достаточно ясно свидетельствуют о наличии структурного превращения, то для последнего случая требуется разработка специальных методов.

Наиболее общим методом является метод наименьших квадратов. По этому методу, температурную зависимость коэффициента диффузии (или эманацирующей способности) линеаризовали выбором подходящего функционального масштаба. Наиболее часто выбирается полулогарифмический масштаб – аррениусовские координаты. Перейдя к функциональному масштабу, мы получаем прямые, к которым применим весь аппарат регрессионного анализа. Далее берем линейные участки вдали от фазовых переходов, находим для каждого участка уравнение регрессии методом наименьших квадратов (в случае наличия параллельных измерений проверяем гипотезу линейности) и строим доверительные интервалы для прямых и коэффициентах в уравнении регрессии. Для нахождения энергии активации эманирования угловой коэффициент умножали на удвоенную газовую постоянную. Решая совместно уравнения регрессии, находили точку пересечения, которую и принимали за температуру фазового перехода. Подставляя эту температуру в уравнение для доверительного интервала находили Δu , а затем по уравнению $y=kx+b$ ошибку Δx , т.е. ошибку определения температуры фазового перехода. Такая методика применима, если доказано, что уравнения регрессии до и после фазового перехода действительно различны. Последнее обстоятельство проверяли статистическими критериями (Приложение 4).

Данные обработки типичных кривых эманирования в температурном интервале 20 – 160° приведены в **Приложение 8**. В случае ПЭВД можно выделить четыре температурных участка (**Рис.90**). Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые за исключением самой области перехода. Первый линейный участок заканчивается при 50° и новый участок имеет большой наклон. Этот участок заканчивается при 105° и сменяется участком с меньшим угловым коэффициентом («отрицательная» энергия активации). Последний излом приходится на 115-120°, после которого прямая соответствует наибольшей энергии активации. Статистическая обработка всей кривой (пленка №19, эксп. №1), однако показывает, что угловой коэффициент прямой с отрицательной энергией активации не отличается от таковых для соседних прямых, тогда как все остальные прямые действительно различны. В конечном варианте вся кривая (**Рис.90**) была разбита на три участка: 20-50°, $Q_{ED}=11$ ккал/моль; 50-115°, $Q_{ED}=26$ ккал/моль и 120-170°, $Q_{ED}=47$ ккал/моль. Прямые все статистически различны. Точки пересечения прямых 48° и 125° хорошо соответствуют данным других методов физико-химического анализа.

Рассмотрение доверительных интервалов для прямых показывает, что загиб в области плавления все же выходит за 95% доверительный интервал. Кроме того, участки типа площадок встречаются практически на всех ЭТА-кривых ПЭВД. Участки с отрицательными энергиями активации отмечались и другими исследователями в экспериментах по диффузии различных веществ в ПЭ. Их объясняли или частичным растворением полимера в диффундирующем флюиде или сольватацией. Для случая диффузии радона такие объяснения не проходят. Нам представляется, что появление областей с отрицательной энергией активации является следствием фазового перехода при плавлении.

Плавление частично кристаллических полимеров можно рассматривать как диффузный фазовый переход первого рода [122]. При этом принимается, что в небольшой температурной области вблизи температуры перехода сосуществует низкотемпературная фаза А и высокотемпературная фаза В. Наиболее яркое проявление сосуществования двух фаз – это постепенный, а не скачкообразный характер изменения плотности. Количественное описание таких переходов проводится в рамках статистической модели Изинга [123]. Основное допущение теории состоит в предположении о возникновении некоторой геометрически простой граничной фазы, которая сосуществует в системе с фазами А и В. В теории вводится только одна константа, с помощью которой описываются экспериментально наблюдаемые зависимости – это свободная энергия образования граничной фазы:

$$\Delta G_k = 2RT_t \ln(4R\Delta C_{pm}T_t^2/\Delta H_t^2) \quad (4.1)$$

где T_t - температура перехода; ΔC_{pm} - максимальное значение на кривой зависимости ΔC от T ; ΔC_p - характеризует влияние температуры на теплоемкость C_p , обусловленное изменением относительного содержания каждой фазы, $\Delta H_t = \int_0^\infty \Delta C_p(T) dT$.

Воспользуемся гауссовской формой кривой, ибо этого простейшего приближения обычно достаточно для хорошего согласия теории с экспериментом. В этом случае приближенные выражения для температурной зависимости содержания фаз Φ_A и Φ_B .

$$\Phi_A = 0.5 - 0.5 \operatorname{Erf}[(\Delta C_{pm}/\Delta H_t) \pi^{1/2} (T - T_t)] \quad (4.2)$$

$$\Phi_B = 0.5 - 0.5 \operatorname{Erf}[(\Delta C_{pm}/\Delta H_t) \pi^{1/2} (T - T_t)] \quad (4.3)$$

Где $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ - табулированная функция ошибок.

В Ур.4.2 и 4.3 величину $\Delta C_{pm}/\Delta H_t$ можно заменить на $\Delta \alpha_m/\Delta v_t$ (т.к. $\Delta C_{pm}/\Delta H_t = \Delta \alpha_m/\Delta v_t$), где $\Delta \alpha$ - коэффициент объемного расширения, поскольку последнюю легче определить экспериментально. Исходя из приведенных формул, получим температурную зависимость ЭС в области температуры плавления:

$$E = E_{0,1} e^{-\frac{Q_{D1}}{2RT}} [0,5 - 0,5 \operatorname{Erf}(z)] + E_{0,2} e^{-\frac{Q_{D2}}{2RT}} [0,5 - 0,5 \operatorname{Erf}(z)] \quad (4.4)$$

где $z = \frac{\Delta \alpha}{\Delta v_t} \pi^{1/2} (T - T_t)$, Q_D , $E_{0,1}$ и Q_{D2} , $E_{0,2}$ - параметры диффузии до и после фазового перехода (**Приложение**

8).

На **Рис.91** приведены две теоретические кривые: 1) построенная на основе обычного представления об одновременном существовании двух типов диффузии так что при более низких температурах доминирует процесс с меньшей энергией активации, а при более высоких – с большей.

$$E = E_{0,1} e^{-\frac{Q_{D1}}{2RT}} + E_{0,2} e^{-\frac{Q_{D2}}{2RT}} \quad (4.5)$$

2) построенная на основании Ур.4.4 при подстановке экспериментальных значений и $\alpha=5 \cdot 10^{-2}$ град⁻¹ и экспериментальная кривая.

Как видно из **Рис.91** Ур.4.4 очень хорошо описывает экспериментальные данные по изменению эманулирующей способности с температурой в области фазового перехода. Этот факт имеет важное значение для общей теории эманационного метода, т.к. впервые получено теоретическое обоснование площадок, наблюдавшихся на политермах эманирования различных веществ.

Воспользовавшись хорошим соответствием теории и эксперимента, мы можем вычислить некоторые весьма важные параметры самого фазового перехода. Прежде всего это длина кооперативности [124], v :

$$v = \frac{2RT_t^2}{\Delta H_m \Delta T} \quad (4.6)$$

где T_t - температура перехода; ΔT – интервал перехода (от 10% до 90% степени превращения фазы А в фазу В); ΔH_m - изменение энтальпии (теплота плавления, приходящаяся на моль мономерных звеньев). В нашем случае $T_t=388K$, $\Delta H_m=930$ кал/моль, $\Delta T=20^\circ$. Тогда длина кооперативности $v=32$. Потенциал границы фаз из Ур.4.1 $\Delta G=6,1$ ккал/моль.

Таким образом, исходя из диффузионных данных и теории диффузных фазовых переходов первого рода, можно не только находить параметры диффузии в разных фазах, но и такие важные структурные параметры как температура фазового перехода, его интервал и кооперативность, и потенциал границы фаз.

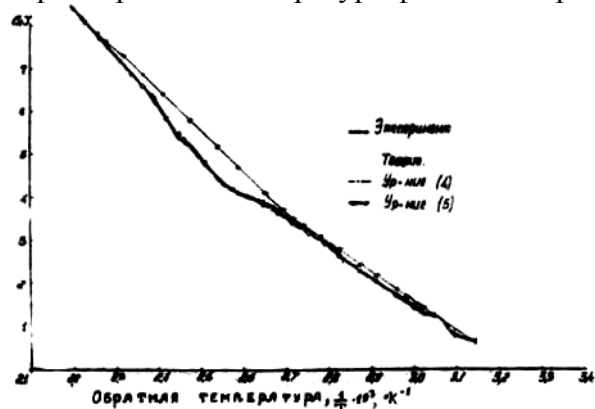


Рис.91. Температурная зависимость эманулирующей способности полиэтилена в области температуры плавления.

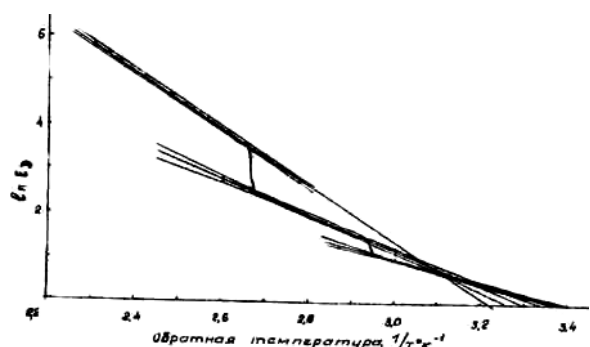


Рис.92. Температурная зависимость эманулирующей способности ППМА.

Аррениусовская кривая температурной зависимости ЭС ППМА (**Рис.92**) состоит из трех прямолинейных участков. Первая точка пересечения прямых хорошо совпадает с площадкой на экспериментальной кривой. После перехода, энергия активации и предэкспоненциальный множитель возрастают, но таким образом, что точка перехода принадлежит как низкотемпературной так и высокотемпературной области. После температуры стеклования энергия активации и предэкспоненциальный множитель снова возрастают, причем теперь экспоненциальная кривая в точке перехода терпит разрыв. В результате этого обстоятельства становится неприменимым статистический метод нахождения температуры перехода (**Приложение 8**, пленка №22, эксп.№1). Точка пересечения двух уравнений регрессии находится при 60° , что значительно ниже температуры стеклования, определенной дифференциально-термическим и dilatометрическим методами. Поэтому за температуру стеклования при диффузионном методе исследования следует принимать скачкообразное изменение ЭС, а не формально рассчитанную точку пересечения двух уравнений регрессии.

Помимо указанного низкотемпературного перехода при 50°, регистрируемого как площадка, в ПММА, особенно в пленках, находящихся вне области «истинной пропрессованности», наблюдается и ряд других переходов, появляющихся только в некоторых параллельных опытах. Эти переходы никогда не регистрируются в форме площадок и их можно обнаружить только по излому в аррениусовских координатах. Существование таких переходов вызвано тем, что при нагревании в пределах стеклообразного состояния осуществляется ряд состояний, которые неравновесны в термодинамическом смысле, но устойчивы в некотором температурном интервале за данное время наблюдения. Эти состояния отличаются друг от друга степенью фиксации межмолекулярных связей, вследствие чего значения температур переходов начинают сильно зависеть от предыстории образцов и режима испытания.

В этом случае обработка экспериментальных данных с использованием статистических критериев не дает желаемых результатов ввиду незначительного количества точек, попадающих на прямые между переходами. Для случая изофазовых переходов воспользуемся релаксационным характером структурных переходов в полимерах. Мы будем рассматривать диффузионные процессы как одно релаксационное явление [77] с временем релаксации и температурой релаксации (перехода) для каждого из различных механизмов релаксации, вносящего вклад в экспериментальный коэффициент диффузии. Связь между временем релаксации τ и коэффициентом диффузии D задается:

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 D} = \frac{L^2}{\pi^2 D_0 \exp\left[-\frac{Q_D}{RT}\right]} \quad (4.7)$$

а температура перехода T_D , соответствующая экспериментальному коэффициенту диффузии D :

$$T_D = \frac{Q_D}{R} \frac{1}{\ln\left(\frac{\pi^2 \tau}{L^2} D_0\right)} \quad (4.8)$$

Переходя от D к эманулирующей способности, получим:

$$T_D = \frac{Q_D}{R} \frac{1}{\ln \pi^2 \lambda t E_{D,0}} \quad (4.9)$$

где λ - постоянная распада торона, t - время, необходимое для выполнения условия $4tD/L^2 > 1$. Подставляя $t=5$ мин, $\ln E_{D,0}=8,37$, $Q_D=4,92$ ккал/моль, получим $T=112^\circ$, что достаточно хорошо совпадает с температурой стеклования ПММА.

В случае ПЭВД площадка при 45-50° на политерме эмануирования, или излом в аррениусовских координатах для серии изотерм свидетельствуют о наличии в указанном интервале температур некоторого структурного перехода.

В работе [125] показано, что при температуре 48° наблюдается резкое падение скорости радиационной прививки к ПЭ. При изучении динамических и механических свойств ПЭВД на кривых зависимости упругого динамического модуля и потерь от температуры были обнаружены области экстремального изменения динамических характеристик [127]. В работе [126] наличие таких областей объяснялось существованием трех переходов в ПЭ. Первый высокотемпературный (82-192°) объясняли близостью фазового перехода первого рода и связанным с этим увеличением подвижности макромолекул в результате предплавления кристаллической части полимера. Другие два (-108 - -103°) и (-8 - +27°) связывали с возникновением подвижности в аморфных областях, а именно: первый – с движением коротких цепей сегментов, обусловленным реориентацией CH_2 – групп, второй – с микроброуновским движением отрезков цепей, содержащих ответвления. В работе [116] динамическим и трибометрическим методами показали, что динамические характеристики имеют экстремум при 40°. Кривые напоминают аналогичные кривые для фазового перехода у кристаллических полимеров, но эффекты выражены гораздо слабее. ДТА в области 36 – 50° не дает никаких эффектов. Это переход высшего порядка, по-видимому, он связан с увеличением подвижности каких-то участков цепей полимеров. Методом дифракции рентгеновских лучей под большими углами [128] исследовали влияние температуры на кристаллические и аморфные участки блочных образцов ПЭ. Температуру изменяли в пределах от -10° до $T_{пл}$. На зависимости параметров элементарной ячейки a и b от температуры обнаружен излом при 50°. Оба параметра растут с увеличением температуры, но da/dT заметно увеличивается выше 50°, а db/dT незначительно уменьшается. Одновременно наблюдается резкое изменение положения максимума интенсивности в диффузном гало. Моответствующее брэгговское расстояние резко увеличивается от 4,4А (-10°) до 5А (170°). Ниже 50° наблюдаемое термическое расширение обусловлено главным образом поперечными колебаниями макроцепей, а выше 50° – торсионные колебания

приводят к увеличению параметров a и b (в пределе – гексагональная упаковка). Такое частичное разупорядочение (плавление) кристаллической решетки обеспечивает повышение подвижности сегментов цепей, находящихся в аморфных участках.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что оценка диффузионных параметров может дать сведения о микроброуновском движении в области изофазового перехода, а именно о внутримолекулярном вращении относительно связи вдоль главной цепи. Такое молекулярное движение без кооперации связей в коротких боковых цепях может включаться в образование дырок, особенно в случае диффузии маленьких по размеру молекул. Изменение в параметрах кристаллической решетки захватывает аморфные области, вследствие чего оно так же отражается на диффузионных свойствах.

Эманационным методом в стеклообразном состоянии ПММА обнаружен переход при 50°. Аналогичный переход установлен динамическими методами [130], диффузией растворителей в полимеры [77] и из температурной зависимости дипольного момента [129]. Это конформационный переход, связанный с проявлением подвижности боковых цепей полимера. Таким образом, структурные переходы в пределах стеклообразного состояния также отражаются на транспортных свойствах полимера.

Рассмотрим теперь изменение условий диффузии при переходе через ряд различных физических состояний. Представляется весьма важным, что с помощью эманационного метода мы можем это сделать одним методом и для одного образца.

До сих пор мы рассматривали результаты статистической обработки типичных эманационных кривых для каждого полимера. Однако, в нашем распоряжении имелся обширный материал для десятков образцов многих параллельных определений. В **Приложении 9** проведена статистическая обработка результатов эманационных экспериментов для образцов №19-21 (ПЭВД) и №22-24 (ПММА). Для каждого образца брали данные пяти параллельных определений. Конечные результаты собраны в **Табл.26**. Температуру перехода определяли или как точку пересечения двух уравнений регрессии, или визуально – из рассмотрения графической зависимости $\ln E$ от $1/T$. Для сравнения, приведены данные других методов физико-химического анализа. В этих методах за температуру перехода принимали максимум на соответствующих дифференциальных кривых. При таком подходе мы имеем дело с точкой перехода (соответствующей максимальной скорости процесса), хотя на самом деле переходы, как правило, происходят в сравнительно широком температурном интервале. В **Табл.26** приведены средние значения энергии активации для различных температурных участков.

Таблица 26. Энергии активации диффузии радона и температуры перехода ПЭВД и ПММА из данных по комплексному эманационно-термическому анализу

Интервал температур, °С	E _D , ккал/моль	Температура перехода из диф. данных		Из данных по ДТА T _t	Из данных по ДЛА T _t	Природа перехода
		Точка пресечения уравнения регрессии	Визуальное определение			
Полиэтилен высокого давления						
20 – 50	8,8±0,4	47,5±0,7	47±1	-	-	Проявление подвижности боковых цепей
50 – 115	24,2±0,4					
120 – 170	45±1	120±1	119±1	118,1±1	117±2	Плавление
Полиметилметакрилат						
20 – 65	8,47±0,4	48,0±0,8	47,6±0,8	-	-	Проявление подвижности боковых цепей
70 – 100	15,0±0,5					
105 – 160	24,2±0,3	66±1	108±1	107±3	107±2	Плавление

В расплаве значение энергии активации и предэкспоненциального множителя (и, следовательно, длина единичного диффузионного скачка) существенно возрастает. При диффузии в расплаве атом зонда тратит значительную энергию на раздвижение соседних полимерных цепей и на создание дополнительных «дырок», что требует повышенной энергии активации.

Аналогичное возрастание энергии активации и предэкспоненциального множителя наблюдается и при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние ПММА. В квази-кристаллическом состоянии, которое существует ниже температуры стеклования, большинство полимерных сегментов предохранено от поворота силами связи и они могут принять участие в образовании «дырок» (способных задерживать газ) только в том случае, если есть достаточная энергия в системе. Выше температуры перехода существует

состояние подобное жидкому. Поскольку длина пути единичного акта диффузии в этом состоянии в несколько раз больше, чем в стеклообразном [72, 10], то большое число сегментов включается в образование «дырок» при более высоких температурах, т.е. увеличивается расстояние между соседними положениями равновесия и это, возможно, ответственно за увеличение энергии активации диффузии при переходе к высокоэластическому состоянию. В случае стеклообразного состояния диффузия вызывает меньший беспорядок, чем в случае высокоэластичного состояния (в соответствии с тем, что в стеклообразном состоянии полимеры содержат замороженных «дырок» больше, чем их равновесное число для жидкости с той же плотностью энергии связи между цепями).

Таким образом, применение динамического варианта эманационного метода совместно с другими методами физико-химического анализа, позволяет изучать такие процессы в полимерах как спекание, твердофазная полимеризация, радиационно-термическая модификация и пиролиз. Эффекты появляются сначала на эманограмме, затем на dilatометре, и, наконец, на ДТА. Эманационный метод дает четкие пики, свидетельствующие о наличии превращений в тех случаях, когда другие методы лишь несколько изменяют монотонность хода. Однако, количественная теория пиков в настоящее время затруднена, тогда как, например, термогравиметрический анализ дает возможность выяснить энергию активации и тип реакции пиролиза. Эманационный метод в некоторых случаях более чувствителен, чем остальные методы. Так, с его помощью удалось обнаружить изофазовые переходы в ПЭВД и ППМА, проследить за сшивкой под действием радиации и др. диффузионные измерения подтверждают, что структурные переходы в полимерах носят релаксационный характер, причем при термической обработке коэффициент диффузии в течение времени может как уменьшаться, так и увеличиваться. Последнее обстоятельство ставит под сомнение ряд работ по определению коэффициентов диффузии стандартным методом, т.к. в процессе эксперимента структура полимера могла измениться.

В настоящей работе разработаны и проверены различные варианты определения температур переходов, исходя из диффузионных данных. С помощью некоторых структурных теорий для полимеров удалось получить теоретические кривые для температурной зависимости эманационной способности и добиться хорошего согласия с экспериментом. В рамках одного метода и для одной пленки измерены параметры диффузии радона в широком температурном интервале в ПЭВД и ППМА при переходе через различные физические состояния. Полученные данные находятся в хорошем согласии как с данными других физико-химических методов, так и с литературными данными.