

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для изучения диффузии газов в полимерах были применены радиоактивные изотопы. Это потребовало существенной модификации старых и создания принципиально новых экспериментальных методов. Разработанные методы носят универсальный характер и позволяют сравнительно легко перейти на другие радиоактивные изотопы. Подробный анализ математического аппарата диффузии проводился с учетом процессов распада и накопления, произвольной функции распределения метки по образцу и позволил рассчитать все необходимые параметры из экспериментальных данных для конкретных геометрий, начальных и граничных условий.

Большое внимание уделяли получению образцов с воспроизводимыми свойствами. Для характеристики каждого образца проводили измерения его плотности, фотографирование под микроскопом в обычном и поляризованном свете, дифференциально-термический, дилатометрический и термогравиметрический анализы. Были решены некоторые вопросы получения изотопов в радиохимически чистом состоянии. Широко использовались методы математической статистики как для выбора оптимальных условий эксперимента, так и проверки надежности полученных данных.

В результате работы различными методами определены коэффициенты диффузии (8 методов), растворимости (2 метода) и проницаемости радона в ПЭВД. Показано, что ввиду сложности диффузионного процесса, различные методы дают несколько отличающиеся значения параметров транспорта. Это обстоятельство следует учитывать при анализе имеющихся данных по диффузии газов в полимерах.

Изучение процессов миграции газов проводили в полимерах различного типа: полиэтилене, полипропилене, полиметилметакрилате и полиакриламиде. Использовали различные сорта полимера, например, ПЭВД и ПЭНД, и исследовали влияние плотности образцов, сферолитной структуры, термической предыстории, радиационных воздействий, роль материала подложки и некоторые другие факторы. Мы ограничились сравнением степени влияния этих факторов, и нам не удалось связать в рамках какой-либо правдоподобной теории все эти факторы с параметрами транспорта газа.

Экспериментальные данные (с учетом конкретных особенностей образцов и физико-химических свойств радона) не находятся в противоречии с результатами, которые можно было ожидать исходя из анализа литературных данных и существующих теорий по механизму диффузии газов в полимерах.

Хотя в первом приближении теория, основанная на аналогии с электропроводностью сложных сред, дает вполне удовлетворительные результаты, для детального описания следует учесть сферолитную структуру и особенности строения аморфной фазы.

Полученные значения коэффициентов диффузии, растворимости и проницаемости и их температурная зависимость представляют интерес для создания конструкционных материалов и изготовления эталонов.

При оценке возможностей использования диффузионных данных для изучения структуры полимеров оказалось, что эти данные позволяют получать сведения о содержании проводящей (аморфной) фазы, анизотропии кристаллитов, их дефектности, подвижности цепных сегментов и т.п. Особенно продуктивными оказались разработанные нами методики совмещения микроавтордиограмм с фотографиями в поляризованном свете и метод сканирующей фотометрии. Удалось получить прямые доказательства существенного влияния микропористости и показать, что наиболее проницаемым (а, следовательно, и самым дефектным) является межсферолитное вещество, менее проницаемым оказалось внутрисферолитное, а кристаллиты – практически непроницаемы. Сорбция происходит по поверхности кристаллитов. При диффузии могут образовываться пузырьки газа, что дополнительно указывает на существование в полимере крупных дефектов.

Диффузионные эксперименты заставляют рассматривать структуру полимера как единую сильно дефектную фазу, причем имеется широкое распределение дефектов по размерам. Была сделана попытка получить спектр дефектов, исходя из спектров коэффициентов диффузии, однако полученных данных еще недостаточно для окончательных выводов.

Изучение температурной зависимости диффузии показало наличие спектра энергий активации. Оценены границы этого спектра и наиболее вероятное значение. Теория, основанная на аналогии с оптическими спектрами, достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

Динамическим комплексным эманационно-термическим методом изучались быстропотекающие структурные изменения в полимерах. Были сняты политермы эманирования ПЭВД, ПММА и ПАА в широком температурном интервале – от температуры жидкого азота до полного разложения. Исследованы процессы кристаллизации, растрескивания, спекания, твердофазной полимеризации и пиролиза. Изучено влияние больших доз облучения на структурные переходы в ПЭВД. Диффузионными методами определены температуры фазовых (плавление, кристаллизация, стеклование) и изофазовых переходов. При этом температуры переходов находили разными способами: визуально (непосредственно из графика $\ln E - 1/T$),

методом наименьших квадратов, путем рассмотрения процесса плавления, как диффузного фазового перехода первого рода и исходя из релаксационного характера переходов в полимерах. Получено хорошее соответствие с данными других методов физико-химического анализа. Удалось определить некоторые параметры переходов – энергии активации перехода, потенциал границы фаз, кооперативность, времена релаксации и др. Показано, что для ряда структурных превращений эманионный анализ значительно чувствительнее других методов.

Измеряя скорость газовой выделенной, удалось одним методом и на одном образце изучить диффузионные условия при последовательной смене физических состояний полимеров. Обнаружено резкое возрастание коэффициента диффузии в районе фазового перехода, что объяснено существованием переходной фазы, практически не отличающейся от полностью разупорядоченной.

Таким образом, по сравнению с традиционными методами определения коэффициентов диффузии газов, радиохимические методы обладают повышенной чувствительностью, динамичностью, позволяют контролировать как газовую, так и твердую фазу и разложить сложный процесс переноса на ряд элементарных стадий. Процесс измерения течения газа можно легко автоматизировать и совместить с другими методами анализа.

Отметим, что диффузионный метод изучения структуры полимеров находится в начальной стадии развития. Предстоит большая работа по усовершенствованию методик и расширению набора изотопов. Необходимо изучить диффузию газов с последовательно увеличивающимся диаметром молекулы и совместить микроавтордиографии с фотографиями в электронном микроскопе. В области теории требуется провести учет постоянного и временного захвата и наличия спектра коэффициентов диффузии и энергии активации.