

Таким образом, получены новые экспериментальные данные, подтверждающие существование стабильных енольных форм в 1,5-дикарбонильных соединениях. Выделены альдоенольные формы окисленных декстринов, которые находят практическое применение в области медицинской диагностики и аффинной хроматографии.

В заключение авторы выражают признательность В. А. Кабанову, который взял на себя труд предварительного знакомства с рукописью работы и высказал замечания, учтенные в конечном ее варианте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Васильев А. Е./Физиологически активные полимеры. М., 1986. 295 с.
2. Дробченко С. Н., Исаева-Иванова Л. С., Грачев С. А., Бондарев Г. Н./Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 254.
3. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон / Под ред. Пакшина А. Б. М., 1957. С. 42.
4. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон / Под ред. Пакшина А. Б. М., 1957. С. 47.
5. Meyer K. H. // Ann. 1911. V. 380. P. 212.
6. Клейнер А. Р., Клопов Н. В., Осокин В. М., Тылец Н. Н. Информационно-измерительная система для определения ЭФП микрообъектов методом ЭФС. Препринт ЛИЯФ. Л., 1990. 18 с.
7. Лебедев А. Д., Левчук Ю. Н., Ломакин А. В., Носкин В. А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев, 1987. 256 с.

Ленинградский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова АН СССР

Поступила в редакцию
01.08.90

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. А. И. Шульгин, И. О. Кучкина, В. А. Аулов

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ОТОЖЖЕННОГО ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Рассмотрено изменение структуры и свойств линейного ПЭ, термообработанного под высоким давлением в различных средах. На свойства полученных таким образом образцов ПЭ в большой степени влияет проникновение в него среды, передающей давление.

Известно, что отжиг и кристаллизация ПЭ в определенном интервале температур под высоким давлением приводит к образованию больших кристаллов. После такой обработки резко меняются физико-механические и теплофизические свойства полимера: он становится хрупким, повышается его температура плавления и значение модуля упругости, снижается ударная вязкость. Менее известно, что среда, в которой проводится обработка и которая служит для передачи давления на образец, играет существенную роль в получении свойств обработанного полимера. Неучет этого обстоятельства приводит к ошибочной трактовке полученных результатов со всеми вытекающими последствиями. Так, в работе [1] после отжига ПЭ под высоким давлением в силиконовой жидкости в ИК-спектрах отожженного ПЭ наблюдали дополнительные по сравнению с неотожженным ПЭ полосы поглощения, которые авторы приписали новым структурам, образованным в полимере в результате термообработки под высоким давлением. Однако, как показано в работе [2], этот набор полос никакого

Теплофизические и механические свойства ПЭ, отожженного при 686 МПа при 537 К в течение 1 ч в различных средах, используемых для передачи давления

Образец, №	Среда	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\chi_\rho, \%$	$\chi_v, \%$	$\chi_{\Delta H}, \%$	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$E/E_0, \%$
1	Изоляция	0,989	92,5	93	90,3	418,2	—
2	Сплав Вуда	0,990	93,2	91	91,6	419,2	100
3	Силикатный клей	0,989	92,5	89	89,6	419,7	98,9
4	ПФЭ-130	0,990	93,2	85	90,2	418,7	83,2
5	Вода	0,989	92,5	85	91,4	419,2	86,8
6	Силиконовое масло ПЭС-5	0,983	88,4	83	83,4	416,2	68,6
7	Глицерин	0,981	87	75	—	409,2 419,7	60,4
8	Вазелиновое масло	0,980	86,3	79	—	403,2 418,2	—

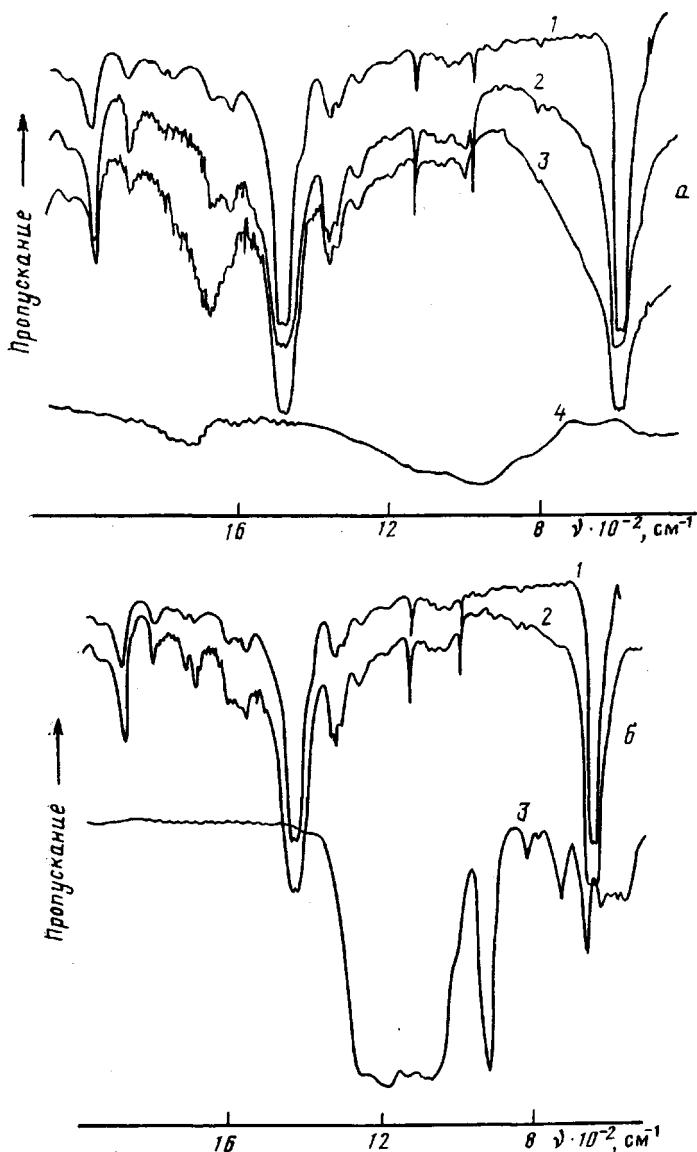
* Отношение модуля упругости полимера в различных средах к величине, полученной при отжиге в сплаве Вуда.

отношения к структуре ПЭ не имеет и принадлежит силиконовой жидкости, которая вошла в ПЭ при термообработке под давлением. В работе [3] эталонной средой для передачи давления при отжиге ПЭ считают воду, ничем не подкрепляя свое предположение. Поскольку отжиг и кристаллизация полимеров под высоким давлением являются мощным средством воздействия на структуру и свойства полимера, целесообразно исследовать влияние среды на процессы, происходящие при термообработке полимеров под давлением. С этой целью в работе исследованы структура и физико-механические свойства, и в том числе теплофизические свойства линейного ПЭ, отожженного под высоким давлением в различных средах.

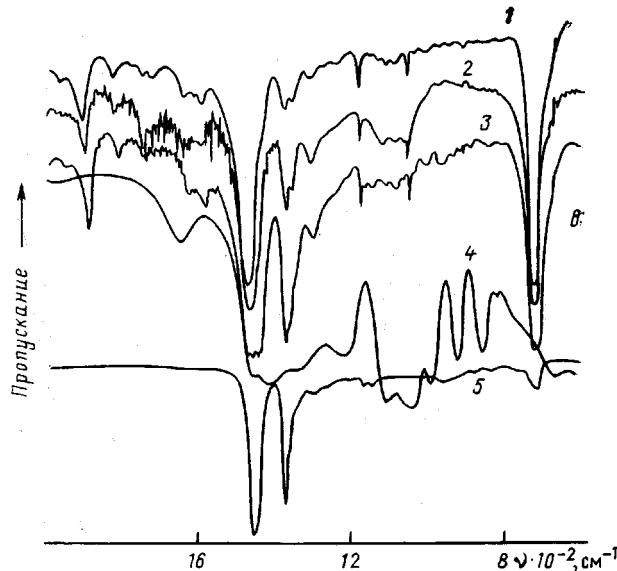
Исследовали изотропные образцы линейного ПЭ с малой степенью разветвленности (0,5 групп СН, на 1000 атомов С) с $M_w=3 \cdot 10^5$, степенью полидисперсности <3 , толщиной 0,3–0,5 мм. Отжиг проводили при давлении 686 МПа при 537 К в течение 1 ч. Для отжигов ПЭ в различных средах использовали герметично уплотняемые тонкостенные ампулы из фторопластика. Плотность образцов определяли с помощью градиентных труб (толуол – хлорбензол) при 298 К с точностью $\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$. ИК-спектры записывали при 298 К на спектрофотометре РЕ-1430. ДСК-термограммы образцов получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 по стандартной методике. Навески образцов составляли 5–6 мг, скорость нагревания 12,5 К/мин.

Степень кристалличности образцов $\chi_{\Delta H}$ рассчитывали по теплоте плавления, принимая для полностью кристаллического ПЭ $\Delta H=293 \text{ Дж}/\text{г}$. Температуру плавления определяли в точке максимума пика плавления. Степень кристалличности χ_v определяли по полосе поглощения с максимумом при 1894 см^{-1} по формуле $\chi_v=9,54+12,89K_{1894}$, где K – коэффициент поглощения (оптическая плотность полосы в спектре, нормированная к толщине образца, в см) полосы 1894 см^{-1} . Объемную степень кристалличности χ_ρ оценивали по формуле $\chi_\rho=(\rho-\rho_a)/(\rho_k-\rho_a)$, где ρ – плотность образца, измеренная экспериментально с помощью градиентных труб; ρ_k и ρ_a – плотности кристаллической и аморфной фазы соответственно. При расчете принимали $\rho_k=1,000 \text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_a=0,854 \text{ г}/\text{см}^3$. Модуль упругости определяли с помощью катетометра, ошибка в определении модуля $\pm 10\%$.

Одной из наиболее часто используемых сред является силиконовая жидкость. Проникновение силиконовой жидкости в полимер оказывается на структуре и свойствах отожженного полимера. Как видно из таблицы, отожженные образцы имеют низкие значения плотности, степени кристалличности, измеренные различными методами. Значения температуры, теплоты плавления и модуля упругости также одни из самых низких.



Полученные нами результаты показывают, что высокие значения плотности, степени кристалличности, температуры и теплоты плавления получены при отжиге в сплаве Вуда, используемом в качестве передающей среды. При давлении 686 МПа он переходит в жидкое состояние при ~ 400 – 410 К (что намного ниже температуры отжига), обеспечивая тем самым гидростатичность условий термообработки. Сплав Вуда не входит в полимер, о чем свидетельствует ИК-спектр отожженного в нем ПЭ (рисунок, спектр 1), совпадающий со спектром ПЭ, отожженного при тех же условиях, но с изоляцией от передающей среды при помощи тонких мембранны. Как видно из таблицы, значения плотности, степени кристалличности, температуры и теплоты плавления для образца, отожженного в сплаве Вуда, практически совпадают с соответствующими значениями для образца ПЭ с изоляцией от среды. К сожалению, размер образцов при отжиге с изоляцией от среды мембранными слишком мал, чтобы измерить модуль упругости, поэтому для дальнейшего сравнения используем модуль образца, отожженного в сплаве Вуда в качестве эталона, и модули упругости остальных образцов будем нормировать к этой величине.



ИК-спектры при 298 К изотропных образцов ПЭ, отожженных при 686 МПа и 537 К в течение 1 ч. а: 1 – в сплаве Вуда, 2 – в силикатном клее, 3 – в воде, 4 – ИК-спектр силикатного кляя в окошках из CsI; б: 1 – в сплаве Вуда, 2 – в ПФЭ, 3 – спектр ПФЭ в окошках из CsI; в: 1 – в сплаве Вуда, 2 – в глицерине, 3 – в вазелиновом масле, 4 и 5 – ИК-спектры глицерина и вазелинового масла в окошках из CsI

ИК-спектр практически не изменяется также при отжиге в таких средах, как жидкий силикатный клей и олигомер тетрафторэтилена (ПФЭ-130). Как видно из рисунка, а (спектр 4), спектр самого кляя не имеет узких и сильных полос поглощения в интересующем нас интервале частот. Соответственно и спектр отожженного в нем под давлением ПЭ (спектр 2) совпадает со спектром образца 1 (нумерация образцов согласно таблице). Исключение составляет полоса 1068 см^{-1} , происхождение которой может быть объяснено попаданием в образец во время отжига воды, присутствующей в силикатном клее. ПФЭ также, по-видимому, не входит в ПЭ в заметных количествах, поскольку спектр отожженного ПЭ (рисунок, б, спектр 2) не отличается от спектра образца 1, в то время как в спектре самого ПФЭ (спектр 3) имеются очень сильные полосы, не перекрывающиеся с сильными полосами ПЭ. Физические и теплофизические свойства образца 4 довольно высокие, что подтверждает сделанный вывод. Однако значение модуля упругости для этого образца заметно ниже. Одной из причин снижения модуля образца 4 может быть взаимодействие ПФЭ с поверхностью полимера при отжиге. В связи с этим следует отметить, что для ответа на вопрос о влиянии на структуру и свойства отожженного под высоким давлением полимера передающей давление среды может быть недостаточно применение только методов калориметрии, ИК-спектроскопии и измерения плотности.

Как видно из полученных в настоящей работе результатов (таблица), вода не может служить эталонной средой. Образец 5 имеет довольно высокие физические и теплофизические свойства, но как показывает спектр ПЭ, отожженного в воде (рисунок, а, спектр 3), вода входит в образец, вследствие чего появляется полоса 1068 см^{-1} . В образец может входить до 2% воды по весу, и ее присутствие в образце (скорее всего, в аморфных областях) существенно снижает модуль упругости.

Использование в качестве передающей давление среды вазелинового масла и глицерина еще в большей степени негативно сказывается на структуре и свойствах ПЭ. Как видно из сравнения спектров образцов 7 и 8

(рисунок 6, спектры 2 и 3 соответственно со спектрами соответствующих жидкостей (спектры 4 и 5 соответственно), обе среды входят в полимер под давлением. Физические, теплофизические и механические свойства этих образцов также самые низкие среди всех остальных образцов. Низкая степень кристалличности, низкие температура и теплота плавления образца 8 свидетельствуют о том, что образец имеет преимущественно кристаллы со сложенными цепями. Таким образом, вазелиновое масло препятствует образованию кристаллов с выпрямленными цепями (**КВЦ**) в ПЭ, так же как и другие растворители [4]. Глицерин тоже препятствует, правда, в меньшей степени, образованию КВЦ, поскольку на термограмме плавления образца 7 кроме основного пика плавления КВЦ при 419,7 К имеется дополнительный пик плавления кристаллов со сложенными цепями при 409 К.

Таким образом, структура, теплофизические и механические свойства полимеров при отжиге под высоким давлением в наименьшей степени подвержены влиянию передающих давление сред, не входящих в полимер и не взаимодействующих с ним. Лучшей из них является сплав Вуда, который не взаимодействует, по-видимому, с поверхностью образца при отжиге, чего нельзя исключить для силикатного клея, воды и ПФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Чеголя А. С.// Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2327.
2. Словохотова Н. А., Зубов Ю. А., Сухов Ф. Ф., Ильчева З. Ф., Данченко С. В., Борзов С. М.// Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 153.
3. Bassett D. C., Carder D. R.// Phil. Mag. 1973. V. 28. № 3. P. 513.
4. Treiber G., Mellilo L., Wunderlich B.// J. Polymer. Sci. Polymer Letters Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 435.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
01.08.90

УДК 541.64 : 536.7 : 539.3

© 1991 г. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Г. К. Шамболова

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Приведены результаты изучения влияния условий деформирования на положение температуры фазового разделения растворов поливинил-ацетата в этиловом спирте.

Реологические свойства полимерных растворов чувствительны к изменению их фазового состояния [1]. Однако при исследовании реологических характеристик растворов полимеров возникает самостоятельная проблема, касающаяся влияния способа измерения на положение линий фазовых переходов. Это обусловлено тем, что практически любое измерение реологических свойств, и прежде всего вязкости, связано с наложением внешнего механического воздействия на систему полимер – растворитель. Подобная проблема не возникает для смесей низкомолекулярных жидкостей, поскольку сдвиговое течение (по крайней мере в разумном диапазоне скоростей) не влияет на их термодинамическое состояние. Для растворов полимеров, напротив, течение приводит к изменению термодинамических функций состояния, которые, таким образом, оказываются