

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Braun, Ber., 41, 2148, 2169, 1908.
2. B. B. Коршак, Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 412.
3. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, Докл. АН СССР, 149, 602, 1963.
4. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомолек. соед., 6, 1078, 1964.
5. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Т. Я. Смирнова, Высокомолек. соед., 6, 1196, 1964.
6. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, J. Polymer Sci., A3, 2425, 1965.
7. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1282.
8. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, С. Н. Циомо, А. Г. Кучер, Ж. органич. химии, 19, 1728, 1974.
9. Н. А. Домнин, С. И. Якимович, Ж. общ. химии, 34, 2467, 1964.

УДК 541.64 : 532.78 : 539.3

## ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И АДГЕЗИЮ ПЕНТАПЛАСТОВЫХ ПЛЕНОК

Н. И. Егоренков, А. И. Егоренков

3,3-Бис-(хлорметил)оксациклобутан (пентапласт) является полимером, обладающим малой скоростью кристаллизации. Температура стеклования  $T_g$  пентапласта составляет  $285,5^\circ\text{K}$  [1]. Вследствие этих особенностей выбор режимов термообработки во многом определяет механические свойства изделий из пентапласта.

Цель данной работы — изучение кристаллизации пентапласта и влияние кристаллизационных процессов на его адгезионные и когезионные свойства.

В экспериментах использовали пленки толщиной 50  $\mu\text{м}$ , полученные из порошкообразного промышленно-стабилизированного диафеном НН пентапласта марки А прессованием при  $483^\circ\text{K}$  (время прессования 300 сек.). Прессование осуществляли между пленками политетрафторэтилена (ПТФЭ) и алюминиевыми фольгами марки А99 толщиной 50  $\mu\text{м}$ , обезжиренными этиловым спиртом. Алюминиевую фольгу предварительно подвергали механической очистке по методике [2]. Для получения аморфных пентапластовых пленок образцы охлаждали погружением в воду с температурой  $290^\circ\text{K}$ . Дополнительную термообработку осуществляли в термощкафу ТС-80 с точностью регулирования температуры  $\pm 0,1^\circ$ . Кристаллизацию пленок контролировали методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20 и поляризационным методом на микроскопе МИН-8. Спектр записывали в узкой области волновых чисел  $1320-1420 \text{ см}^{-1}$ , в которой расположены полосы поглощения, соответствующие аморфной ( $1367 \text{ см}^{-1}$ ) и кристаллической ( $1382 \text{ см}^{-1}$ ) структурам пентапласта. Время записи ИК-спектра составляло 10—15 сек. Степень кристалличности  $K$  оценивали по методике [3]. Вследствие близкого расположения циклов с поглощением на  $1367$  и  $1382 \text{ см}^{-1}$  для определения интенсивности полосы  $1367 \text{ см}^{-1}$  использовали метод деления спектра [4]. В качестве характеристики когезионных (объемных) свойств пленок использовали микротвердость  $H$ , определяемую на приборе ПМТ-3 (нагрузка — 0,1 и 0,01  $\mu$ , время погружения 30 сек., измерение диагонали отпечатка проводили через 10—15 сек. после снятия нагрузки). Для измерения микротвердости использовали образцы толщиной 200  $\mu\text{м}$ , представляющие собой четыре пленки пентапласта толщиной по 50  $\mu\text{м}$ . Адгезию оценивали отслаиванием подложки (пленка, фольга) от слоя полимера под углом  $180^\circ$  со скоростью  $\sim 2,5 \text{ мм/сек}$  и характеризовали напряжением отслаивания ( $\text{кн}/\text{м}$ ).

Из рис. 1 видно, что адгезия аморфного и закристаллизованного пентапласта к ПТФЭ незначительна, что может быть связано с несмачиваемостью ПТФЭ расплавом пентапласта. Адгезия аморфного пентапласта к алюминию является высокой (более 4  $\text{кн}/\text{м}$ ), но в процессе кристаллизации уменьшается до 0,9—1,0  $\text{кн}/\text{м}$ . Кинетические кривые кристаллизации и адгезии к алюминию практически одновременно выходят на участок насыщения. Микротвердость пентапластовых пленок на стадии, когда происходит ин-

тенсивное увеличение кристалличности, изменяется незначительно. Ниже приведены данные о влиянии времени кристаллизации  $\tau$  при 293° К на микротвердость, измеренную при нагрузке 0,01 н, пентапластовой пленки, аморфной в исходном состоянии.

$\tau, \text{кsec}$	0,6	1,2	1,5	3,6	4,5	5,4	9,0	10,8	12,6
$H, Mh/m^2$	0,092	0,105	0,110	0,111	0,118	0,129	0,181	0,208	0,230

Основные изменения микротвердости происходят после достижения степени кристалличности и адгезии участка насыщения на кинетических кривых. Из сопоставления кинетических кривых  $K$  и  $H$  следует, что за

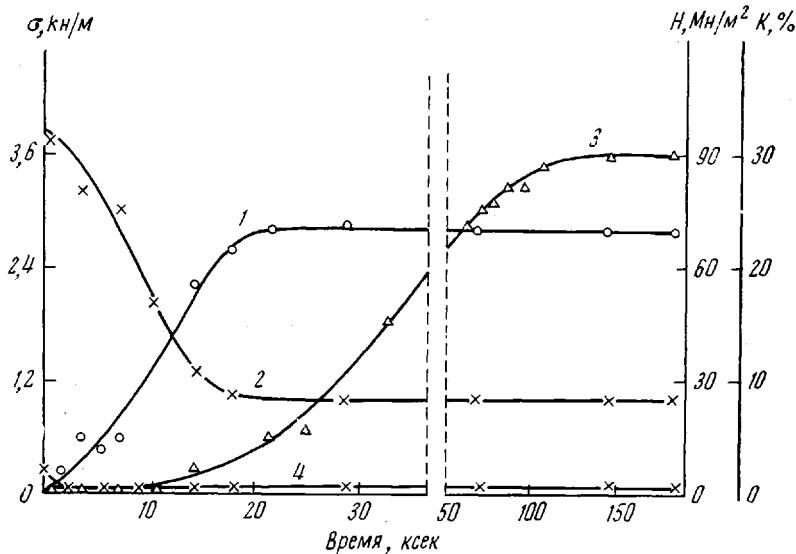


Рис. 1.

Рис. 1. Изменения степени кристалличности (1), микротвердости (3), адгезии к алюминию (2) и адгезии к ПТФЭ (4) аморфного пентапласта в процессе кристаллизации при 293° К. Микротвердость измерена при нагрузке 0,1 н

Рис. 3. Зависимость времени выхода на участок насыщения кинетических кривых микротвердости (1), кристалличности (2) и адгезии (3). Микротвердость измерена при нагрузке 0,1 н

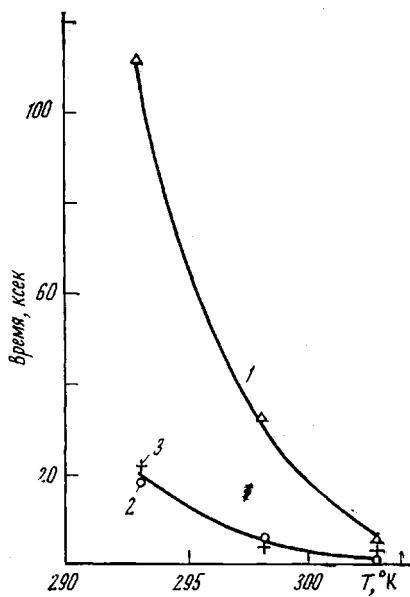
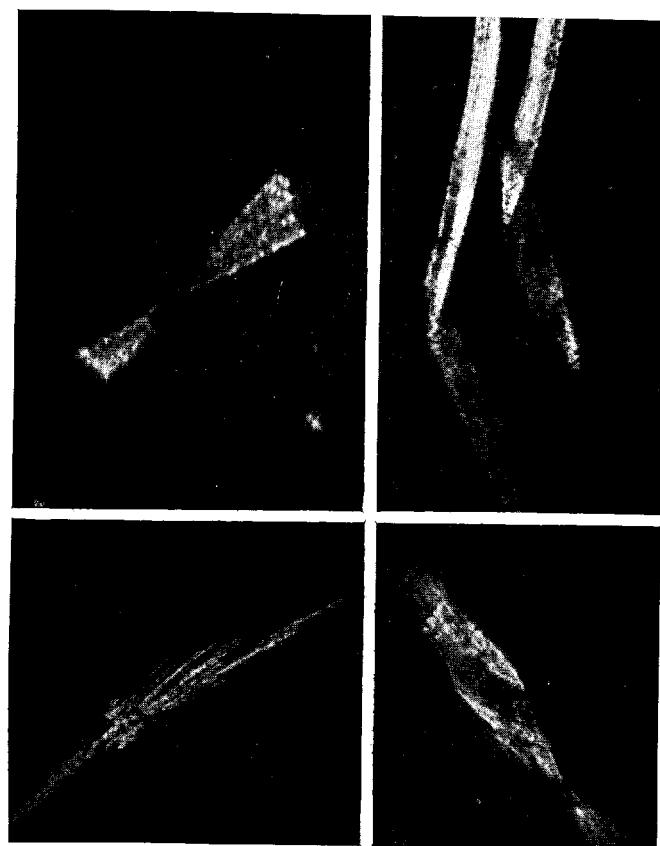


Рис. 3

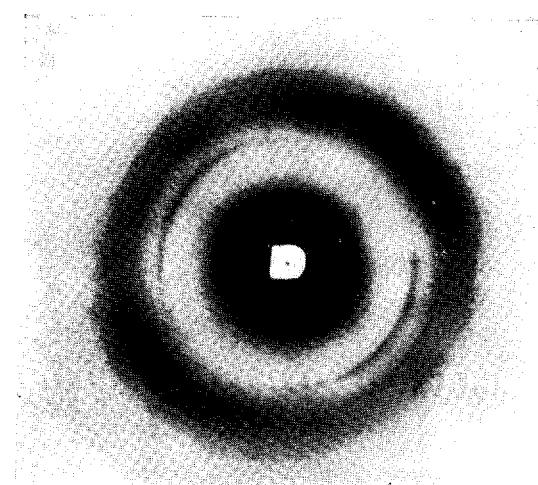
исключением начальных участков (0—4 кесек), связь между ними является, по-видимому, формальной, хотя для отдельных периодов кристаллизации на кинетических кривых можно найти зоны, где между микротвердостью и кристалличностью существует почти линейная зависимость.

*К статье Н. И. Егоренкова и А. И. Егоренкова, к стр. 465]*



**Рис. 2. Некоторые формы вторичной надмолекулярной структуры пентапласта ( $\times 200$ )**

*К статье Е. К. Чуйко и др., к стр. 485*



**Рентгенограмма ПТФЭ-М**

В отличие от микротвердости изменение адгезии пентапласта в процессе кристаллизации связано с изменением кристалличности, так как их кинетические кривые зеркально симметричны. Уменьшение адгезии при кристаллизации может быть обусловлено двумя причинами: вытеснением на границу полимер — металл низкомолекулярных соединений, имеющихся в пентапласте, вследствие саморафинирования полимера при кристаллизации и изменением напряженного состояния пентапласта в зоне разрушения адгезионного соединения вследствие изменения объема и деформационных свойств полимера.

Кристаллическая структура полимеров является многоступенчатой. Периоды зарождения и совершенствования надмолекулярных образований различного уровня могут не совпадать [5]. Исследование пентапластовых пленок в поляризованном свете показало, что в течение периода интенсивного изменения микротвердости происходит вторичная кристаллизация полимера. На темном поле микроскопа появляются светлые иглоподобные образования и точки, которые постепенно приобретают форму лент, пластин и сферолитов (рис. 2).

Следовательно, при кристаллизации аморфного пентапласта основное влияние на адгезию оказывают процессы упорядочения, связанные с образованием кристаллитов, а на микротвердость — процессы, связанные с дальнейшим совершенствованием надмолекулярной структуры полимера в кристаллическом состоянии.

С увеличением температуры кристаллизационные процессы ускоряются, время выхода кинетических кривых степени кристалличности и микротвердости на участок насыщения уменьшается, а сами кинетические кривые сближаются. На рис. 3 представлены данные по влиянию температуры кристаллизации на время выхода кинетических кривых кристалличности, микротвердости и адгезии на участок насыщения, которые показывают, что закономерности влияния кристаллизационных процессов на адгезию и микротвердость, характерные для температуры 293°К, соблюдаются и при других температурах (в исследованном интервале).

Институт механики металло-  
полимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию  
15 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Купфер, В кн. Справочник по пластическим массам, т. 2, «Химия», 1969.
2. Н. И. Егоренков, И. Насыров, В. А. Белый, Докл. АН БССР, 17, 43, 1971.
3. В. Н. Никитин, Е. Н. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 109, 1954.
4. А. Эллиот, Инфракрасные спектры и структура полимеров, «Мир», 1972.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967.

УДК 541.64 : 547.39

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ N-ВИНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Б. И. Михантьев, Г. В. Шаталов, В. Д. Галкин,  
В. С. Воищев, О. В. Воищева**

Карбоцепные полимеры с азольными циклами в отличие от полиазолов представлены малым числом работ [1]. Полимеризация и сополимеризация 1-метил(фенил)-5-винил-1,2,3-триазола и N-винил-1,2,3-триазола приводят к продуктам с повышенной термостойкостью [2—4]. На основе N-винилбензотриазола получены ионообменные смолы [5] и полимерные комплексы [6]. Полимеры винильных триазолсодержащих мономеров растворимы в небольшом числе полярных соединений, что ограничивает их использова-