

Укрупнение структур при охлаждении связано, по-видимому, с тем, что в этом случае имеются только гомогенные «зародыши», часть которых расплавилась при нагревании, и при последующем охлаждении продолжающийся процесс структурообразования осуществляется уже на меньшем количестве зародышей.

Далее, был исследован процесс структурообразования в сополимере БМК-5, модифицированном меламино-формальдегидным продуктом. В исходной пленке (рис. 2, а) наблюдаются надмолекулярные структуры в виде лент, уложенных в «сетки».

Нагревание пленки уже при 100° приводит к менее четкому возникновению надмолекулярных структур (рис. 2, б). Это особенно наглядно проявляется при 230° (рис. 2, в). При дальнейшем нагревании (250°) наблюдается частично бесструктурная область расплава и область недостаточно ясно выраженных надмолекулярных структур (рис. 2, г).

Охлаждение до 220° приводит вновь к образованию структур в виде лент, при этом ширина лент несколько увеличилась (рис. 2, д). При последующем охлаждении пленки до комнатной температуры вновь обнаруживается четко выраженная первоначальная надмолекулярная структура (рис. 2, е).

Выводы

Показано, что в аморфных полимерах при плавлении происходит разрушение структур, которые при последующем охлаждении восстанавливаются в несколько укрупненном размере, что связано с частичным разрушением первичных структурных элементов («зародышей»). Последующие процессы структурообразования протекают уже на меньшем количестве центров, что и способствует увеличению размеров надмолекулярных образований.

Государственный научно-исследовательский
институт лакокрасочной промышленности
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
2. Г. П. А ндрианова, Диссертация, 1963.
3. В. А. К аргин, Т. А. С оголова, Т. К. Ш апопникова, Докл. АН ССР, 156, 1156, 1964.
4. Ю. К. О вчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А9, 449, 1967.
5. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. К аргин, Высокомолек. соед., 6, 1190, 1964.

УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ ТРЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

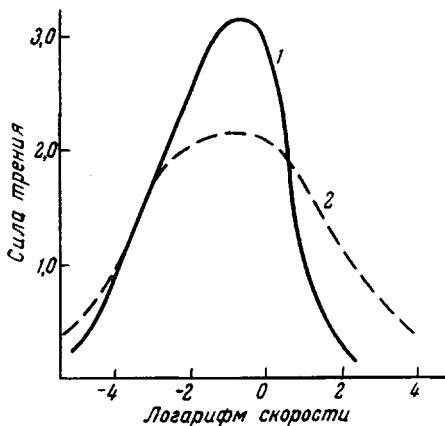
К. К. Острейко, В. В. Лаврентьев

Выдвинутая Бартеневым молекулярно-кинетическая теория трения эластомеров [1] получила широкое экспериментальное подтверждение и объяснила зависимость силы трения от скорости скольжения и температуры. Однако расширение диапазона исследованных скоростей и температур выявило отклонение экспериментальных результатов от теоретических предположений.

Согласно теории, сила трения при увеличении скорости скольжения должна монотонно возрастать, а эксперименты [2—4] свидетельствуют о том, что эта зависимость носит экстремальный характер. В [4—6] дается физическое объяснение этих отклонений и указывается область применимости молекулярно-кинетической теории.

Проведенный нами анализ показал, что одной из возможных причин указанного расхождения является изменение числа участвующих в процессе трения кинетических единиц, что не учитывается молекулярно-кинетической теорией. Проведем такой учет.

Пусть n_1 — число молекулярных цепей полимера, которые имеют в данный момент связь с подложкой, а n_2 — число цепей, не имеющих такой связи. Термодинамические флуктуации приводят к разрыву одних связей и образованию других. Этот процесс в рассматриваемом случае двух возможных состояний описывается уравнением:



Зависимость силы трения от скорости скольжения:

1 — по формулам (4), (5); 2 — по данным [2]

где v_1 — частота разрыва связей, v_2 — частота образования связей, n_0 — общее число молекулярных цепей на поверхности полимера.

Учитывая, что при действии внешней силы вероятность разрыва связи зависит от угла между направлением действия силы и направлением разрыва связи $p = \exp\left(-\frac{U}{kT} + z \cos \varphi\right)$, после интегрирования по углу получим

$$v_1 = v_1(0) I_0(z), \quad (2)$$

где $v_1(0) = v_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$; v_0 — константа; U — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $I_0(z)$ — функция Бесселя, $z = \lambda f / 2kT$; λ — средняя длина перескока цепи, f — сила, действующая на одну связь.

Частота образования связей v_2 от приложенной силы не зависит. В случае установившегося скольжения считаем стационарным процесс, описываемый уравнением (1).

Тогда

$$n_1 = \frac{n_0}{\frac{v_1(0)}{v_2} I_0(z) + 1} = \frac{n_0}{A I_0(z) + 1}, \quad (3)$$

а общая сила трения

$$F = n_1 \cdot f = \frac{2kT n_0}{\lambda} \cdot \frac{z}{A I_0(z) + 1}. \quad (4)$$

Для скорости скольжения остается в силе выражение, полученное ранее [1]

$$v = \lambda v_1(0) I_1(z), \quad (5)$$

где $I_1(z)$ — функция Бесселя.

Выражения (4) и (5) определяют силу трения в широком интервале скоростей скольжения (рисунок) и позволяют получить зависимость силы трения от температуры при фиксированной скорости.

Следует отметить, что при скоростях ниже скорости, соответствующей максимуму силы трения, результаты расчетов по формулам (4), (5) практически совпадают с данными теории [1].

Таким образом, учет числа участвующих в процессе трения кинетических единиц приводит к зависимости, близкой к экспериментально наблюдаемой. Аналогичный подход может быть применен при рассмотрении внутреннего трения, прочности и других явлений, при которых возможно изменение числа взаимодействующих единиц.

Выводы

1. На основании молекулярно-кинетических представлений о трении эластомеров учтена зависимость числа молекулярных контактов между поверхностью эластомера и подложкой от сдвигающей силы.

2. Рассчитана зависимость силы трения от скорости скольжения и температуры, описывающая экспериментально наблюдаемый максимум силы трения.

2-й Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию
6 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
2. К. А. Grosch, Proc. Roy. Soc., A274, 21, 1356, 1963.
3. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Докл. АН СССР, 151, 2320, 1963.
4. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Сб. Теория трения и износа, изд-во «Наука», 1965, стр. 95.
5. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Механика полимеров, 1967, 123.
6. G. M. Bartenev, A. I. Elkin, Wear., 8, 8, 1965.

УДК 678.742:678.01:54.661.729

ОБРАЗОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ РАСПАДЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. А. Татаренко, В. С. Пудов

В ряде работ [1—3] был подробно изучен процесс распада гидроперекиси изотактического полипропилена (ПП) при 120—140°. Было установлено, что скорость распада гидроперекиси пропорциональна концентрации гидроперекиси в первой степени, и были приведены данные [1, 2], доказывающие, что распад осуществляется по схеме



в соответствии с которой образуются алкохильный и алкильный макрорадикалы. Далее была изучена кинетика образования кислородсодержащих соединений, продуктов распада алкохильных макрорадикалов RO^\cdot [1, 2]. Реакции алкильных радикалов в полипропилене изучены при высоких температурах ($>300^\circ$ [4, 5]). Было показано, что большую роль в образовании летучих продуктов термической деструкции полимера играют изомеризация и распад этих радикалов.

Целью настоящей работы было исследование при более низкой температуре реакций макрорадикалов, образующихся при распаде гидроперекиси ПП, и изучение механизма образования низкомолекулярных углеводородов.