

прекращается. Вторая стадия реакции непосредственного взаимодействия активных центров полимера с перекисными радикалами определяется акцепторной способностью радикалов, образующихся при распаде перекиси. Подтверждением сказанного выше может служить то, что ПСС являются более эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции, чем термодеструкции, т. е. реакционная способность радикалов $R\cdot$ и $RO_2\cdot$ по отношению к ПСС резко различна [8].

Было обнаружено, что подобная реакция наблюдается не только с ПБ, но и с циклогексилпероксидикарбонатом.

Выводы

Обнаружено, что перекись бензоила распадается в присутствии полимеров с системой сопряжения (ПСС); взаимодействие ПСС с перекисными радикалами приводит к гибели парамагнитных центров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
2. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, № 7, 1313.
3. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, В. П. Яркина, В. М. Кобринский, Кинетика и катализ, 11, 241, 1970.
4. А. Н. Иванов, Диссертация, 1969.
5. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
6. С. П. Тамбараин, Л. Г. Казарян, Ж. общ. химии, 3, 222, 1933.
7. Р. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2299, 1947.
8. А. А. Берлин, С. И. Басс, Ж. физ. химии, 39, 2281, 1965.

УДК 541.64 : 535.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОЩАДИ ФАКТИЧЕСКОГО КОНТАКТА МЕЖДУ ПОЛИЭТИЛЕНОМ И СТЕКЛОМ

*Н. А. Константинова, В. В. Лаврентьев, В. Л. Вакула**

Площадь фактического контакта S — одна из важнейших характеристик адгезии, трения и других явлений, протекающих при контактировании двух тел [1—3]. Поэтому ее изучению в настоящее время уделяется большое внимание.

Цель настоящей работы — исследование кинетики формирования S полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в широком диапазоне температур и удельных нагрузок при контактировании его с гладкой твердой поверхностью.

Площадь фактического контакта определяли методом Мехау [1] в области температур от комнатной до 100° и относительных нагрузок до 12 кГ/см². Образцы из ПЭНП имели либо цилиндрическую форму размерами 8×10, либо вырезались из ПЭНП пленки толщиной 1 мм. Степень шероховатости образца задавалась примерно одинаковой и соответствовала V 9 чистоты поверхности по ГОСТУ. Второй поверхностью контакта являлась стеклянная пластиника с чистотой поверхности V 12. Для регистрации степени шероховатости поверхности на профилометре завода «Калибр» снимали продольные и поперечные профилограммы [1].

* В работе принимала участие Л. М. Бурдюкова.

На рис. 1, а представлены временные зависимости относительной площади фактического контакта $\varphi = S/S_n$, где S — фактическая, а S_n — номинальная геометрическая площадь контакта, снятые при постоянной относительной нагрузке 1 кГ/см^2 и температурах $20—90^\circ$. Как следует из данных рисунка, в первые 7—10 мин. с момента контактирования наблюдается резкая зависимость φ от t , а затем φ возрастает слабо, стремясь к предельному для данной температуры значению φ_∞ . При 90° в первые 5 мин. контактирования также наблюдается резкое увеличение S , а затем она растет линейно со временем.

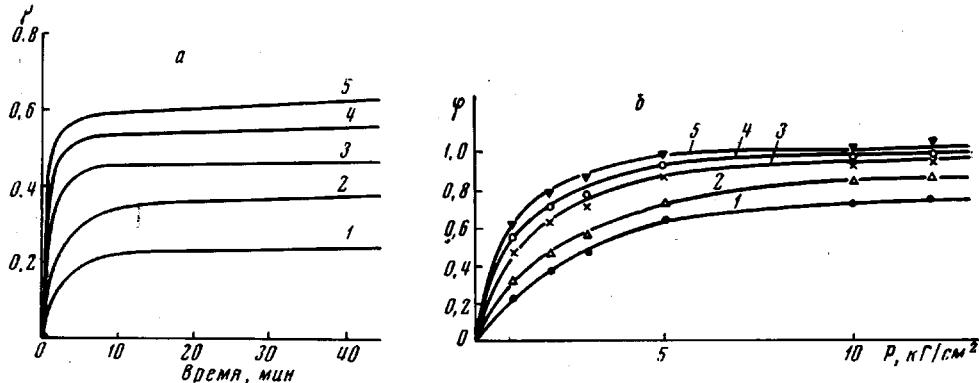


Рис. 1. Зависимость φ от времени при относительной нагрузке 1 кГ/см^2 (а) и от относительной нагрузки ПЭНП (б) при 20 (1); 40 (2); 60 (3); 75 (4) и 90° (5)

С увеличением относительной нагрузки характер зависимости $\varphi(t)$ не меняется, а увеличивается предельное значение φ_∞ и скорость изменения φ от времени контакта.

Важным вопросом в теории трения и адгезии является исследование зависимости S от нагрузки P , в частности знание зависимости φ от P определяет закон трения [1, 3—5]. Поэтому в работе исследовали зависимости площади фактического контакта ПЭНП от нагрузки при различных температурах.

Из рис. 1, б видно, что φ растет с нагрузкой быстрее при увеличении температуры опыта. С ростом относительной нагрузки фактическая площадь контакта стремится к предельному для данной температуры значению, которое тем ниже, чем меньше температура опыта. При 75° и относительной нагрузке 10 кГ/см^2 S достигает номинального значения, а при больших нагрузках превышает его.

Обсуждение результатов

Формирование во времени площади фактического контакта указывает на то, что процессы, протекающие на границе контакта полимер — твердое тело, носят релаксационный характер [6]. Известно, что формирование площади фактического контакта идет как за счет смятия контактирующих шероховатостей, так и за счет увеличения их числа. Скорость этого процесса тем больше, чем меньше сопротивление деформированию, которое в свою очередь определяется энергией внутри- и межмолекулярного взаимодействия в ПЭНП и в стекле. С ростом температуры увеличивается кинетическая энергия теплового движения макромолекул, что обуславливает увеличение скорости формирования относительной площади фактического контакта и предельных значений φ_∞ .

Представим процесс формирования площади фактического контакта как процесс образования и разрушения единичных связей полимер — стекло. При этом в начальный период контактирования число образую-

ящихся связей будет превышать число разрушающихся связей. Скорость образования связей dn/dt зависит от общего числа возможных связей n_0 , плотности активных центров на единице контактирующей поверхности и будет тем больше, чем меньше число образующихся связей n , т. е. чем больше величина $n_0 - n$. Площадь фактического контакта пропорциональна числу существующих связей полимер — стекло n . Поэтому скорость формирования контакта можно выразить кинетическим уравнением

$$\frac{d\varphi}{dt} = k(\varphi_\infty - \varphi)^b, \quad (1)$$

где k, b — некоторые константы [7].

Уравнение (1) аналогично уравнению для скорости химической реакции взаимодействующих компонент. Константа k представляет собой константу скорости реакции, зависящую, согласно Аррениусу, от энергии взаимодействия частиц U_1 и абсолютной температуры T

$$k = k_0 \exp(-U_1/k_1 T), \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости реакции при энергии взаимодействия $U_1 \approx 0$; k_1 — константа Больцмана.

Из данных рис. 1, а с учетом уравнения (2) и (3) определяли значение констант b и k . Эти значения в исследуемом диапазоне температур приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	20	40	60	75	90
b	2,8	3,2	3,3	3,4	3,7
$\ln k$	3,6	4	6,6	6,8	7,6

Как видно, константа b меняется слабо в рассматриваемом диапазоне температур, что соответствует ее физическому смыслу, а зависимость $\ln k$ от $1/T$ носит линейный характер, согласно уравнению (2). Отсюда рассчитанное значение энергии активации равно 14,4 ккал/моль и согласуется с результатами [4], полученными из исследований сил трения, и отвечает энергии активации сегментального движения в полимерах. Таким образом, формирование площади фактического контакта между ПЭНП и стеклом определяется подвижностью сегментов макромолекул в граничном слое полимера.

Влияние нагрузки на кинетику формирования площади фактического контакта (рис. 1, б) может быть объяснено уменьшением энергетического барьера теплового движения сегментов макромолекул полимера в направлении действия нормальной силы.

Зависимости площади фактического контакта от относительной нагрузки (рис. 1, б) могут быть описаны аналитически. Для полимеров в случае упругого контактирования было предложено уравнение [5]

$$\varphi = 1 - (1 - \varphi_0) \exp(-\beta P/E), \quad (3)$$

где β — безразмерная константа, характеризующая геометрию поверхности образца, φ_0 — относительная площадь контакта при $P = 0$. При чисто упругом контакте $\varphi_0 = 0$.

Представив данные рис. 1, б в полулогарифмических координатах $\lg(1 - \varphi)$ от P (рис. 2), получим, согласно уравнению (3), линейные зависимости. Таким образом, в случае контактирования ПЭНП с твердой гладкой поверхностью в исследуемом диапазоне относительных нагрузок и температур, площадь фактического контакта меняется экспоненциально с ростом нагрузки. Это согласуется с другими результатами [4].

Из уравнения (3) следует, что тангенс угла наклона зависимости $\ln(1 - \varphi)$ от P равен $-\beta/E$. Коэффициент β может меняться по величине в широком пределе от 0 до ∞ . Коэффициент $\beta \rightarrow \infty$ для идеально гладких поверхностей, когда $S = S_h$. Из данных рис. 2 следует, что коэффициент $\beta = 300$. (При этом модуль упругости $E = 1430 \text{ кГ/см}^2$ при 20° .)

Данные рис. 2 позволили также определить зависимость E поверхностного слоя полимера от температуры

$T, ^\circ C$	20	40	60	75	90
$\beta/E, \text{см}^2/\text{kГ}$	0,218	0,295	0,416	0,555	0,75
$E, \text{kГ/см}^2$	1430	1010	718	546	400

Как видно, с ростом температуры наблюдается уменьшение модуля упругости. Это связано с уменьшением доли кристаллической фазы в образце при увеличении температуры. Особенно значительное изменение наблюдается при 70° ; при 90° ПЭНП становится полностью аморфным. Определяемый таким образом E характеризует деформационные свойства поверхностного слоя полимера, проявляющиеся в кинетике формирования площади контакта.

Таким образом, по данным зависимости площади фактического контакта от нормальной нагрузки, полученным при разных температурах, можно судить об изменении упругих поверхностных свойств полимера при изменении температуры. Необходимо, однако, заметить, что значения E зависят от времени наблюдения.

Приведенные на рис. 1, б значения φ при различных удельных нагрузках соответствуют практически сформированной площади фактического контакта. Если же построить зависимости φ от P для времени предварительного контакта менее 5 мин., соответствующего неустановившимся значениям площади фактического контакта, то значения E соответственно уменьшаются, хотя экспоненциальный характер зависимости φ от P не изменится.

Выводы

1. Формирование площади фактического контакта пластиков носит релаксационный характер. Время достижения установившегося значения площади фактического контакта падает при увеличении температуры и нормальной нагрузки.

2. Получено значение энергии активации процесса формирования площади фактического контакта, равное 14,4 ккал/моль для полиэтилена низкой плотности.

3. Предложен метод расчета модуля упругости, характеризующего деформационные свойства поверхностного слоя полимера.

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

Поступила в редакцию
12 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Б. Демкин, Фактическая площадь контакта твердых поверхностей, Изд-во АН СССР, 1962.
- Д. П. Боден, Д. Тейбор, Трение и смазка, Изд-во иностр. лит., 1960.
- В. В. Лаврентьев, Высокомолек. соед., 4, 1151, 1962.
- Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Н. А. Константинова, Механика полимеров, 1967, 725, 1071.
- Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Докл. АН СССР, 141, 334, 1964.
- В. В. Лаврентьев, Докл. АН СССР, 175, 125, 1967.
- М. М. Калинин, Е. О. Метнице, В. П. Караван, Высокомолек. соед., А13, 38, 1971.

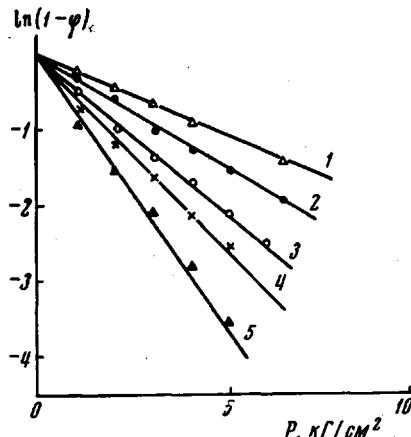


Рис. 2. Зависимость $\ln(1 - \varphi)$ от P для ПЭНП. Обозначения кривых см. рис. 1