

О СВЯЗИ АКУСТИЧЕСКИХ И ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Л. А. Евачева, И. И. Перепечко, М. Е. Савина,
А. Б. Пружинер, А. П. Мажушкин, М. П. Шебеко*

Существует известная связь между температурными зависимостями силы трения (или коэффициентом трения μ) и тангенсом угла механических потерь [1, 2]. Эта связь особенно четко проявляется в области перехода из стеклообразного в высокозластическое состояние в аморфных полимерах [2–4] и в области плавления кристаллических полимеров [5–7]. В ряде работ [2, 4, 10] было показано, что в области перехода из стеклообразного в высокозластическое состояние наблюдается максимум на температурной зависимости силы трения. Этот результат интерпретируется в рамках молекулярно-кинетической теории трения, предложенной Бартеневым [8]. Согласно этой теории, между силой трения F и абсолютной температурой T существует линейная зависимость

$$F = \frac{U}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{v_0}{v}, \quad (1)$$

где U – энергия активации процесса трения, k – постоянная Больцмана, v – скорость скольжения, v_0 – константа с размерностью скорости; $\gamma = \lambda/2N_k$ (λ – средняя длина перескока цепи, N_k – число контактирующих цепей).

Формуле (1) соответствует одночленный закон трения

$$F = cS, \quad (2)$$

где c – коэффициент, зависящий от скорости скольжения, температуры и природы фрикционной связи; S – площадь фактического контакта, зависящая от упругих свойств полимера.

Согласно формуле (1), при понижении температуры сила трения должна возрастать. Однако при переходе из высокозластического в стеклообразное состояние резко уменьшается площадь фактического контакта, что должно приводить к уменьшению силы трения в стеклообразном состоянии. Максимум F в области перехода из высокозластического в стеклообразное состояние обычно объясняют как результат конкуренции двух указанных выше процессов. В этой концепции есть два важных момента. Во-первых, это указание на термоактивационный характер внешнего трения, во-вторых, – в области перехода из высокозластического в стеклообразное состояние должен наблюдаться максимум силы трения. Все это подчеркивает тесную связь между внутренним и внешним трением. Существует ряд работ [5–8], в которых наблюдали корреляцию между максимумами на температурных зависимостях силы трения и тангенса угла механических потерь в области плавления кристаллических полимеров.

Менее изученными в рамках существующих теорий представляются для аморфных полимеров максимумы на температурной зависимости силы трения, расположенные ниже температуры стеклования. Такого рода максимум наблюдали, например, в MMA [2]. Ряд исследователей [1–4] настойчиво подчеркивают, что корреляция между максимумами на температурных зависимостях силы трения и тангенса угла механических потерь не является случайной.

В связи с вышеизложенным мы предприняли попытку сопоставить результаты наших исследований, проведенных акустическим методом и измерением коэффициента трения в поликарбонате, ПТФЭ и композициях на их основе. Результаты измерений μ были получены на модернизированных приборах МАСТ-1 и МПТ-1 при удельных давлениях 10 кГ/см² и скорости скольжения 1 мм/сек. Тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ измеряли методом вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца на низкочастотном акустическом спектрометре «Аист» [9] на частоте ~ 200 Гц в интервале температур 150 – 160 °. Точность терmostатирования образца составляла $\pm 0,5$ °. Относительная экспериментальная ошибка в определении $\operatorname{tg} \delta$ $\sim 5\%$.

Сравнение результатов измерений $\operatorname{tg} \delta$ и коэффициента трения μ (рис. 1, а, б) показывает, что для аморфного поликарбоната типичной является некоторая корреляция между пиками $\operatorname{tg} \delta$ и μ температурных зависимостей. На рис. 1, а, б видно, что в поликарбонате $<0^\circ$ наблюдаются

интенсивные максимумы на кривых механических потерь и на зависимости $\mu=f(T)$.

Специфический характер имеет такого рода корреляция в аморфно-кристаллических полимерах, например в ПТФЭ. Сравнение результатов измерений $\operatorname{tg} \delta$ и μ в широком интервале температур (рис. 1, в, г) показывает, что в низкотемпературной области, где у ПТФЭ наблюдаются два максимума механических потерь, обусловленные возникновением сегментальной подвижности и γ_a -релаксации (т. е. процессами, протекающими в аморфных областях), для μ наблюдается широкий размытый максимум.

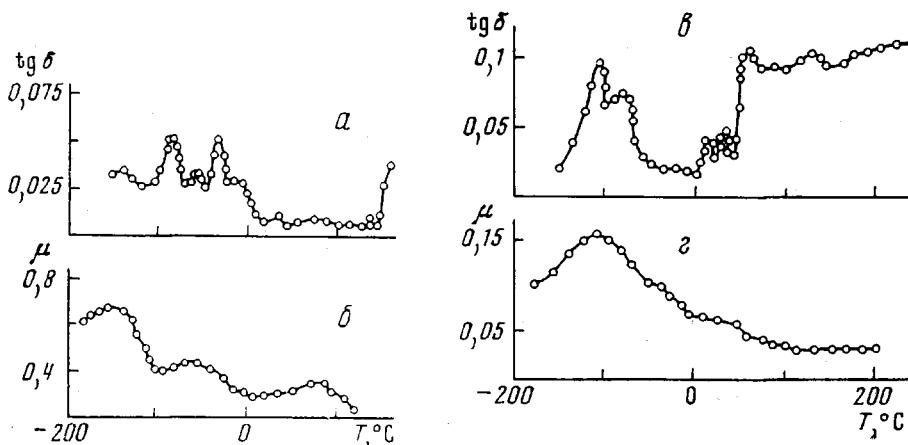


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (а, в) и μ (б, г) в аморфном поликарбонате (а, б) и аморфно-кристаллическом ПТФЭ (в, г)

Это указывает на то, что возникновение интенсивной молекулярной подвижности в аморфных областях частично кристаллических полимеров существенным образом влияет на коэффициент трения. Некоторое несовпадение максимумов $\operatorname{tg} \delta$ и μ по температуре связано с тем, что релаксационные максимумы $\operatorname{tg} \delta$ — функция частоты, а максимумы коэффициента трения — функция скорости скольжения. В нашем случае частота исследования v в механических потерях была равна ~ 200 Гц, а скорость скольжения $v=1$ мм/сек. Естественно, что изменение v и v может привести к смещению максимумов в ту или иную сторону.

Выше 0° на зависимостях $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ (рис. 1, в) в ПТФЭ наблюдаются интенсивные максимумы потерь, обусловленные размораживанием различных типов молекулярного движения в кристаллических областях [9]. На зависимости $\mu=f(T)$ (рис. 1, г) в той же области температур наблюдается уменьшение коэффициента трения, который при $>100^\circ$ практически не изменяется. Это может служить подтверждением, что молекулярная подвижность в кристаллических областях ПТФЭ не оказывает существенного влияния на значение μ .

Результаты измерения тангенса угла механических потерь в поликарбонате, модифицированном политетрафторэтиленом, показали (рис. 2), что увеличение в поликарбонате концентрации ПТФЭ приводит к уменьшению $\operatorname{tg} \delta$ в низкотемпературной области. Непосредственные измерения коэффициента трения в поликарбонате, содержащем ПТФЭ, показывают, что максимумы на температурной зависимости μ (рис. 3) при увеличении содержания последнего изменяются аналогично $\operatorname{tg} \delta$. Из рис. 3 видно, что лучшими антифрикционными свойствами (наиболее низким коэффициентом трения) обладает поликарбонат, содержащий максимум ПТФЭ. Сопоставление температурных зависимостей коэффициента трения и тангенса угла механических потерь позволяет сделать определенные выводы

о связи между фрикционными и акустическими параметрами полимерных материалов.

Очевидно, что существует тесная связь между максимумами температурных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ в аморфных полимерах, обусловленными различными видами молекулярного движения (не только сегментального) и μ . Можно предположить, что в случае аморфных полимеров размеживание молекулярной подвижности (самого различного типа) — одна из важнейших причин появления максимумов на температурной зависимости коэффициента трения.

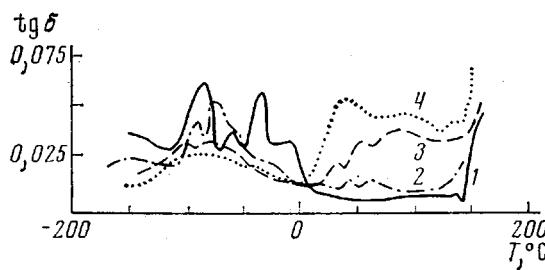


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в исходном (1) и в поликарбонате, содержащем 8 (2), 20 (3) и 40% ПТФЭ (4)

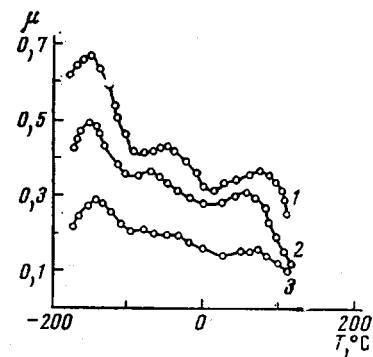


Рис. 3. Температурная зависимость μ в исходном (1) и в поликарбонате, содержащем 8 (2) и 30% ПТФЭ (3)

В аморфно-кристаллических полимерах существует корреляция между пиками на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, обусловленными размеживанием молекулярного движения в аморфных областях, и μ . Это указывает на то, что молекулярная подвижность в аморфных областях наиболее существенным образом определяет температурную зависимость коэффициента трения в кристаллических полимерах.

Интересно, что отсутствует корреляция между пиками на температурной зависимости $\operatorname{tg} \delta$, обусловленными молекулярной подвижностью в кристаллических областях аморфно-кристаллических полимеров, и μ .

Можно ожидать, что выводы, сделанные выше, справедливы не только для исследованных нами полимерных материалов, но имеют и более общий характер. Это открывает новые возможности для создания полимерных материалов с заранее заданными фрикционными или антифрикционными свойствами. Действительно, из сказанного выше следует, что для получения хороших антифрикционных полимерных материалов необходимо задемптировать молекулярную подвижность в аморфных полимерах или молекулярную подвижность, возникающую в аморфных областях кристаллических полимеров. Способы изменения молекулярной подвижности в полимерах более или менее ясны.

Можно высказать некоторые предположения о влиянии молекулярного движения на температурную зависимость коэффициента трения в полимерах. Известно, что сила трения $F = F_a + F_d$ [1] (где F_a — адгезионная и F_d — деформационная составляющие силы трения, последняя связана с внедрением шероховатостей более твердой пары трения в контратело). Общепринятым считается, что основной вклад в силу трения выше T_c вносит деформационная составляющая силы трения; однако с понижением температуры $< T_c$ все большую роль приобретает адгезионная составляющая [3]. Если учесть, что адгезия полимеров может носить диффузионный характер, то становится понятным влияние молекулярного движения ($< T_c$) на температурную зависимость коэффициента трения полимеров.

В этой работе мы не сопоставляли фрикционные и акустические свойства при температурах размягчения, когда трение становится нестабильным (появляется так называемая «зона заедания») [10].

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
14 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Трение и износ полимеров, «Химия», 1972.
2. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, В. Н. Николаев, Высокомолек. соед., А10, 808, 1968.
3. С. Б. Ратнер, И. И. Фарберова, О. В. Радюкевич, Е. Г. Лурье, Пласт. массы, 1963, № 7, 38.
4. А. И. Елькин, Сб. Износ и трение металлов и пластмасс, 1964, вып. XIX, стр. 101.
5. В. А. Мустафаев, Ю. Я. Подольский, В. Г. Виноградов, Механика полимеров, 1965, № 5, 95.
6. Г. В. Виноградов, В. А. Мустафаев, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 163, 1419, 1965.
7. Э. И. Френкин, Ю. Г. Яновский, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1966, № 6, 895.
8. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
9. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
10. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаческая, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, С. В. Виноградова, Механика полимеров, 1970, 481.

УДК 541.64 : 542.61

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ХАРАКТЕР ЕГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Г. А. Андреева, А. В. Меркурева

Исследование реакции макромолекул возможно только при использовании модельных полимеров, компоненты которых могут быть изучены отдельно, а их взаимодействие друг с другом не сопровождается побочными процессами. Для этой цели в работе использована реакция полистириллития (ПС-Li) с полиметилметакрилатом (ПММА) в толуоле и тетрагидрофuranе (ТГФ). Этим методом ранее были синтезированы привитые сополимеры различного состава и строения [1]. Изучение продуктов реакции в различных условиях, при разном соотношении компонентов позволило выявить ряд факторов, оказывающих влияние на характер взаимодействия макромолекул.

Нами было обнаружено, что при проведении реакции в толуоле и ТГФ при эквимольном или близком к нему соотношении взаимодействующих компонентов, при -78° в полученном продукте может быть выделена фракция, представляющая собой чистый гомополимер стирола. Состав привитых сополимеров в этих опытах не отвечал заданному соотношению в исходной смеси (табл. 1). Можно было сделать вывод, что полученные в этих условиях привитые сополимеры представляют собой продукт максимальной глубины реакции по сложноэфирным группам ПММА. Теоретически возможная прививка ПС-Li на каждую сложноэфирную группу ПММА ограничена, видимо, стерическими препятствиями, вызванными присоединившимися боковыми цепями ПС.

При экстракции было выделено от 10 до 20% непрореагировавшего гомополистирола. Наличие такого количества гомополимера можно объяснить, кроме стерических препятствий, влиянием ничтожных примесей,