

ВЛИЯНИЕ НА ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАУЧУКОПОДОБНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ ТИПА КАУЧУКА, СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОГО  
СШИВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Г. М. Бартенев, З. Е. Стыран

В результате исследования фрикционных свойств резины в зависимости от различных факторов [1—10] установлено, что сухое трение резины имеет свою специфическую природу и закономерности, отличные от трения твердых тел.

Шалламахом [3] экспериментально, а одним из авторов [6] теоретически, показано, что скорость скольжения резины по твердой поверхности в зависимости от температуры и тангенциальной силы описывается выражением, сходным с аналогичными для других молекулярно-кинетических процессов (вязкого течения, диффузии, высокоэластической деформации полимеров, пластического течения монокристаллов и др.). В связи с новым взглядом на природу трения высокоэластических материалов интересно выяснить влияние на фрикционные свойства резины ее структуры, типа каучука, температуры и других факторов.

Нами было проведено широкое исследование закономерностей трения резины по гладким твердым поверхностям в зависимости от температуры, скорости скольжения, нагрузки, типа каучука и густоты пространственной сетки.

Полученные данные подтверждают специфичность трения каучуко-подобных полимеров.

Метод исследования

Для исследования трения резин применяются два основных метода: метод постоянной тангенциальной силы ( $F = \text{const}$ ) и метод постоянной скорости скольжения ( $v = \text{const}$ ); оба они, как показали Рот, Дрисколл и Холт [1], при установившемся процессе трения дают совпадающие результаты.

Трение резин исследовалось методом постоянной скорости скольжения на приборе, описанном ниже. Измерения производились при малых скоростях скольжения, меньших 10 м.м./мин, когда отсутствует заметный износ и разогрев трущихся поверхностей и не наблюдаются вибрации и скачки при трении.

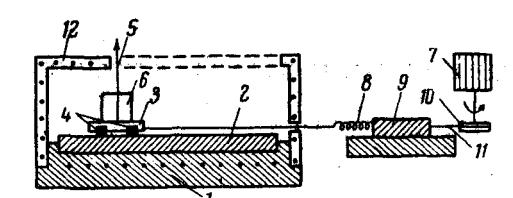


Рис. 1. Принципиальная схема трибометра для измерения сил трения резины при малых скоростях скольжения (пояснения в тексте)

На рис. 1 приведена схема трибометра. Прибор состоит из массивного основания 1, на которое помещена пластина 2 из стали или другого твердого материала с хорошо полированной поверхностью (исследования проводились с гладкими твердыми поверхностями). На пластину ставится алюминиевая площадка 3 с укрепленными в ней тремя образцами резины

4, имеющими цилиндрическую форму<sup>1</sup>. Образцы помещены в отверстия площадки таким образом, чтобы они выступали на 1 мм (в наших опытах изменение выступающей части образцов резины от 0,5 до 1,2 мм не влияло на результаты измерений при установившемся трении). На площадку помещаются грузы 6 различной величины, позволяющие изменять нормальную нагрузку от 0,05 до 3 кГ/см<sup>2</sup>. Номинальная площадь контакта для малых образцов резины была 0,36, а для больших 2,34 см<sup>2</sup>.

Постоянная скорость скольжения, задающаяся мотором через редукторы 7, составляет 0,001—10 мм/мин. Скорость скольжения контролируется по перемещению остряя 5, отсчитываемому с точностью 0,01 мм.

Сила трения определяется сменными пружинными динамометрами 8 различной чувствительности, помещаемыми между образцом и массивной пластинкой 9, амортизирующей мелкие вибрации редуктора.

Для перевода окружной скорости, задаваемой мотором и изменяемой редуктором 7, в линейную, на оси с ними жестко крепится сменный диск 10, который через нить 11 тянет с постоянной скоростью площадку с образцами 3. Скорость скольжения может варьироваться как изменением передаточного числа редуктора, так и диаметрами сменных дисков.

При определении величины силы трения нет необходимости вводить поправочные коэффициенты на трение в трущихся частях прибора, так как таких частей между образцами и динамометром нет.

Основание установки с пластиной 2 и площадкой с образцами 3 заключаются в терmostатирующую камеру 12 с электрическим обогревом.

Исследовались ненаполненные резины на основе различных каучуков, но наиболее подробные данные были получены для резин из натурального каучука (НК). Образцы вулканизовались в одной и той же прессформе; следовательно, имели вполне определенную шероховатость поверхности.

Известно, что предварительная притирка образцов резины влияет на результаты испытаний. Наши опыты показывают, что предварительная притирка резины не влияет на установившееся трение. Это свидетельствует о том, что процесс установления трения связан, главным образом, с притиркой — изменением фактической площадки контакта в процессе скольжения до тех пор, пока устанавливается постоянное значение  $S_f$ .

Известно, что время предварительного контакта также влияет на процесс трения резины. Наши измерения (рис. 2) показывают, что время предварительного контакта влияет только на неустановившееся трение. Установившееся трение не зависит от времени предварительного контакта.

<sup>1</sup> Углубления для образцов резины расположены в углах равностороннего треугольника с центром тяжести, совпадающим с центром площадки, что обеспечивает равномерное распределение нормального давления по всей поверхности номинального контакта.

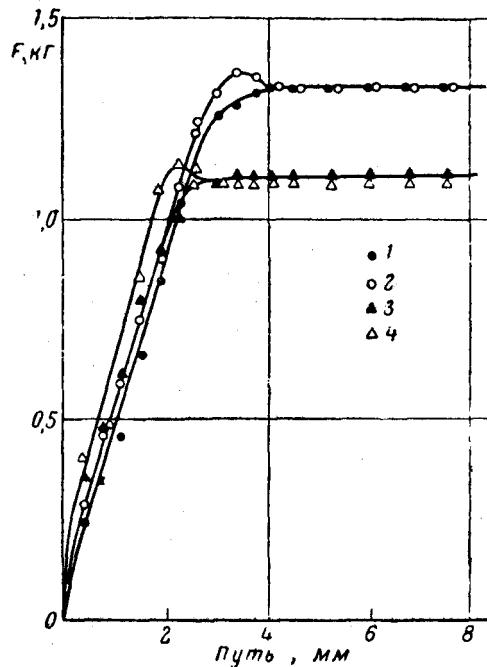


Рис. 2. Зависимость силы трения мягкой резины из НК от пути скольжения для двух времен предварительного контакта 1,2—5 мин.; 2,4—20 час. по 1,2 — гладкой и 3,4 — шероховатой стали

## Теория трения каучукоподобных сеточных полимеров

При рассмотрении молекулярной модели трения мы исходим из модели сеточного каучукоподобного полимера, состоящего из гибких линейных молекул, связанных в пространственную сетку и находящихся в быстром тепловом движении. Под действием теплового движения цепи непрерывно изменяют свою конфигурацию.

Вследствие низких внутримолекулярных барьеров и малых межмолекулярных сил сегменты цепей каучука переходят из одного равновесного положения в другое с большой частотой. Время  $\tau$  нахождения сегментов цепи во временном равновесном положении для каучуков [11, 12] примерно равно  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  сек. при  $300^{\circ}\text{K}$ , что соответствует в формуле  $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$  при  $\tau \approx 10^{-12}$  сек. величине энергетического барьера  $U = -8\text{--}10$  ккал/моль. Эта величина близка к энергии активации вязкого течения низкомолекулярных жидкостей.

При контакте полимера с поверхностью твердого тела отдельные цепи соединяются с последней. Число их пропорционально фактической площади контакта. Для чисто внешнего трения необходимо, чтобы силы сцепления цепей каучука и твердого тела имели меньшую прочность, чем химические поперечные связи и связи главной валентности. Если это условие не соблюдено, то внешнее трение будет либо замаскировано вязким течением в объеме материала (невулканизированный каучук—линейный полимер, резиновая смесь и т. д.), либо отсутствовать совсем, например, при наличии прочных химических сил сцепления в результате горячего крепления резины к металлу или других процессов, приводящих к сварке поверхностей.

Этому условию удовлетворят трение сеточных полимеров по твердым поверхностям. Например, вулканизованные каучуки имеют прочные поперечные связи, соответствующие энергии активации по различным данным от 30 до 60 ккал/моль. По Шалламаху [3], энергия активации процесса трения резины по стеклу близка к 20 ккал/моль. Это указывает на то, что прочность сил сцепления каучука с твердыми телами меньше прочности поперечных связей в резине. Этот вывод подтверждается и нашими опытами.

Каждая цепь находится в контакте с поверхностью ограниченное время, а затем совершают перескок в новое место контакта, преодолевая молекулярные силы сцепления с твердой поверхностью. В перескоке участвует вся цепь, причем вследствие ее гибкости новый контакт с твердой поверхностью может образовать другой участок цепи.

Такой характер теплового движения цепей по поверхности возможен при условии, если их подвижность в объеме во много раз больше, чем подвижность контактов цепей с твердой поверхностью. Сравнение величин энергии активации процессов трения резины ( $\approx 20$  ккал/моль) и теплового движения звеньев цепей ( $\approx 10$  ккал/моль) показывает, что это условие имеет место.

Если тангенциальная сила равна нулю, то цепи находятся в ненапряженном состоянии и перескоки цепей равновероятны по всем направлениям; если она не равна нулю, то вероятность перескоков максимальна в направлении тангенциальной силы и минимальна в противоположном направлении. При установившемся скольжении тангенциальная сила в точности равна направленной в противоположную сторону силе трения.

Согласно [6] скорость скольжения резины по гладкой твердой поверхности при установившемся процессе трения выражается формулой:

$$v = \frac{\lambda}{\tau_0} e^{-U/kT} I_1\left(\frac{\gamma F}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $F$  — тангенциальная сила;  $T$  — абсолютная температура;  $U$  — энергия активации, зависящая от молекулярных сил сцепления с твердой

поверхностью;  $\lambda$  — средняя длина пересека цепи, вероятные значения которой лежат между радиусом действия межмолекулярных сил ( $10^{-7}$  см) и средней квадратичной длиной цепи ( $5 \cdot 10^{-7}$  см). Постоянная  $\gamma$  равна:  $\gamma = \lambda / 2N_k$ , где  $N_k$  — зависящее от нормальной нагрузки число цепей, находящихся в контакте с твердой поверхностью;  $I_1$  — так называемая видоизмененная функция Бесселя первого рода первого порядка [7].

При условии  $z = \gamma F/kT \gg 1$ , которое как будет видно из дальнейшего, имеет место во всех наблюдаемых случаях, формула (1) хорошо аппроксимируется выражением

$$v = Be^{-(U-\gamma F)/kT}, \quad (2)$$

где коэффициенты  $\gamma$  и  $B = \frac{\lambda}{\tau_0} \sqrt{\frac{kT}{2\pi\gamma F}}$  имеют определенный физический смысл, причем слабая зависимость второго коэффициента от  $F$  и  $T$  позволяет практически считать его константой<sup>1</sup>. В этом случае формула (2) совпадает с эмпирической формулой Шалламаха [3].

Теория не применима: 1) при наличии химических процессов между резиной и подложкой; 2) при низких температурах в результате перехода резины в стеклообразное состояние; 3) при трении по шероховатым твердым поверхностям, когда необходимо учитывать внедрение резины и механические зацепления о микровыступы твердого тела.

Влияние нормальной нагрузки на трение заключается в изменении  $N_k$  от нормального давления. Число цепей  $N_k$  пропорционально фактической площади контакта  $S_\phi$ . Известно [13], что для расчетов трения резины можно ограничиться простой одночленной зависимостью

$$F = cS_\phi, \quad (3)$$

вытекающей из формулы (1), где  $S_\phi$  — фактическая площадь контакта;  $c$  — константа, равная сопротивлению резины на сдвиг относительно твердой поверхности, рассчитанному на единицу площади фактического контакта, в  $\text{kG}/\text{cm}^2$ .

### Результаты измерений

В применяемом нами методе задавалась скорость скольжения, поэтому на всех графиках сила трения рассматривается как функция скорости скольжения. Все данные относятся к установившемуся трению по гладким твердым поверхностям.

**Влияние скорости скольжения.** Приводятся данные по трению резины из НК по стальной поверхности класса чистоты [13—14].

На рис. 3 приведена одна из характеристик трения (резина из НК с модулем  $E_\infty = 9,8 \text{ kG}/\text{cm}^2$ ), выражающая зависимость между силой трения и логарифмом скорости скольжения, из которой следует, что в широком интервале скоростей (четыре порядка) опытная зависимость практически выражается прямой, что соответствует условию  $z \gg 1$ , при котором применима приближенная формула (2). Например, при скорости 1 мм/мин и силе трения 1,1  $\text{kG}$   $z=13$ , а при скорости 0,001 мм/мин и силе трения 0,5  $\text{kG}$   $z=6$ . Невыполнение этого условия можно ожидать лишь при скоростях, меньших 0,001 мм/мин, не достигнутых по техническим причинам.

Данные на рис. 3 относятся к трению резины с площадью номинального контакта  $S_h = 2,34 \text{ cm}^2$  по стали. Сплошная кривая вычерчена по формуле (1) при значениях: константы  $\lambda=5 \cdot 10^{-7}$  см, энергии активации  $U=$

<sup>1</sup> Величина коэффициента  $B$  близка к скорости звука в застеклованной резине (1000 м/сек).

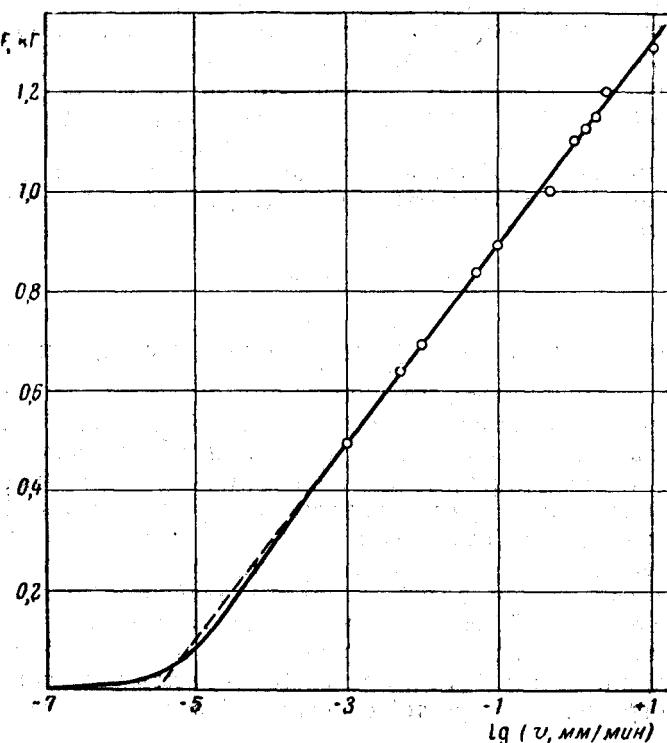


Рис. 3. Характеристика трения резины из натурального каучука с модулем  $9,8 \text{ кГ/см}^2$  по полированной стали при  $30^\circ$ , нагрузке  $0,3 \text{ кГ/см}^2$  и  $S_d = 2,34 \text{ см}^2$   
Сплошная кривая — теоретическая; точки — экспериментальные  
данные

$=18,5 \text{ ккал/моль}$ , число цепей  $N_k = 4,9 \cdot 10^{11}$  (на всю площадь номинального контакта). Определение энергии активации и числа цепей из экспериментальной прямой в координатах  $F - \lg v$  по формулам (1) или (2) дают совпадающие результаты. Прямые в этих координатах наблюдаются для всех исследованных нами резин.

Аналогичные данные получены при трении по стеклу и другим твердым подкладкам. Тип твердой подкладки влияет на величину энергии активации, которая при трении той же резины ( $E_\infty = 9,8 \text{ кГ/см}^2$ ) по стали равна 18,5; по стеклу — 21; по эбониту — 24,5 ккал/моль.

Так как в дальнейшем мы убедились, что константы  $U$  и  $N_k$  зависят от температуры, нагрузки и структуры резины, то в последующем определение этих констант всегда производилось из зависимостей  $F - \lg v$ .

**Влияние температуры.** На рис. 4 приведена температурная зависимость силы трения резины из НК с модулем

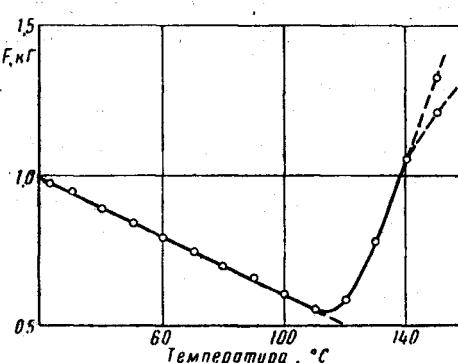


Рис. 4. Температурная зависимость силы трения резины с модулем  $31 \text{ кГ/см}^2$  по полированной стали при скорости скольжения  $2,8 \text{ мм/мин}$  и нагрузке  $0,3 \text{ кГ/см}^2$

$E_{\infty}=31 \text{ кГ/см}^2$  по стали. Аналогичная зависимость получена и для других резин. Условия опыта соответствуют  $z>1$ , поэтому эта зависимость выражается формулой:

$$F = \frac{U}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln \frac{B}{v}. \quad (4)$$

Температурная зависимость силы трения состоит из двух резко различных участков кривой. Примерно до  $110^\circ$  зависимость приближенно выражается прямой, при более высоких температурах — возрастающей кривой.

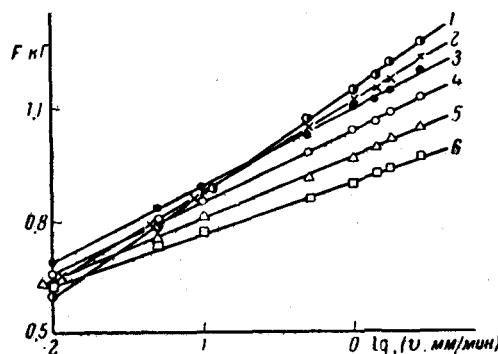


Рис. 5. Зависимость между силой трения и логарифмом скорости скольжения по стали при нагрузке  $0,3 \text{ кГ/см}^2$  и температуре  $30^\circ$  для резин из НК с равновесными модулями:

1 — 3,4; 2 — 6,4; 3 — 9,8; 4 — 18,1; 5 — 23,2;  
6 —  $31,0 \text{ кГ/см}^2$

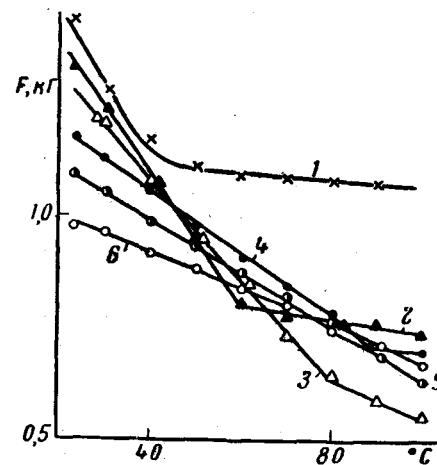


Рис. 6. Температурная зависимость силы трения по стали, при нагрузке  $0,3 \text{ кГ/см}^2$ , скорости скольжения  $2,8 \text{ мм/мин}$ , резин из НК с равновесными модулями:

1 — 3,4; 2 — 6,4; 3 — 9,8; 4 — 18,1;  
5 — 23,2; 6 —  $31,0 \text{ кГ/см}^2$

Для этой резины при различных температурах и постоянной нагрузке  $0,3 \text{ кГ/см}^2$  из зависимостей  $F-\lg v$  нами определены число цепей и энергия активации. Число цепей, находящихся в контакте со стальной поверхностью, а, следовательно, и площадь фактического контакта вплоть до  $100^\circ$  практически не меняется. При изменении температуры от 20 до  $100^\circ$   $N_k$  меняется от  $3,2 \cdot 10^{11}$  до  $3,5 \cdot 10^{11}$ , а энергия активации от 20,8 до 18,8 ккал/моль. Отсюда следует, что число цепей в этих температурных пределах практически не меняется, а, следовательно, уменьшение силы трения (рис. 4) происходит в основном за счет температурной зависимости коэффициента  $c$  в формуле (3) и некоторого уменьшения энергии активации.

Выше  $110^\circ$  резина размягчается и приобретает вязко-текущие свойства, что приводит к резкому возрастанию площади фактического контакта. В результате сила трения возрастает. Выше  $140^\circ$  для этой резины наблюдаются скачки при трении (развилка).

Из приведенных данных следует, что трение каучукоподобных полимеров в широком интервале скоростей скольжения и температур находится в хорошем соответствии с теорией, причем во всем интервале изменения этих параметров имеет место условие  $z>1$ .

Влияние густоты пространственной сетки и равновесного модуля резины. На рис. 5 приведены зависимости между силой трения и скоростью скольжения, а на рис. 6 —

между силой трения и температурой для резин из НК с различной величиной равновесного модуля, являющегося показателем густоты пространственной сетки (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние структуры резины из НК (равновесного модуля) на энергию активации и площадь фактического контакта**

$E_{\infty}$ , кГ/см <sup>2</sup>	$\lambda$ , Å	$U$ , ккал/моль	$N_k \cdot 10^{-11}$ , см <sup>-2</sup>	$N^{\Phi} \cdot 10^{-12}$ , см <sup>-2</sup>	$S_{\Phi}$ , %
3,4	105	17,1	6,12	0,55	11,1
6,4	66	17,4	3,46	1,05	3,30
9,8	48	18,5	2,10	1,6	1,31
18,1	30	18,7	1,11	3,0	0,37
23,2	25	18,9	0,86	3,8	0,23
31,0	20	19,9	0,51	5,1	0,10

Приложение. Данные относятся к нормальной нагрузке 0,3 кГ/см<sup>2</sup>, температуре 30°. Площадь номинального контакта  $S_n = 2,34$  см<sup>2</sup>.

Низко- и высокомодульные резины (рис. 5) дают четкие линейные зависимости.

Высокомодульные резины в интервале температур до 100° дают линейные характеристики, а низкомодульные резины отклоняются от линейной зависимости тем раньше, чем ниже модуль резины (рис. 6). Это связано, по-видимому, с тем, что низкомодульные резины раньше переходят в размягченное состояние. Характерно, что чем меньше модуль, тем больше наклон прямолинейного участка кривой. Это объясняется возрастанием площади фактического контакта; следовательно, уменьшением константы  $\gamma$ .

При расчете  $U$  и  $N_k$  учитывалось, что  $\lambda$  зависит от размеров цепей сетки резины. В табл. 1 приведены значения этой постоянной (в предположении, что  $\lambda$  равна средней квадратичной длине цепи).

Энергия активации, хотя и слабо, зависит от густоты пространственной сетки, вероятно, в связи с тем, что увеличение количества связанный серы приводит к увеличению числа полярных взаимодействий, возникающих за счет частично образующейся химически связанный немостичной серы. При изменении равновесного модуля от 3,4 до 31,0 кГ/см<sup>2</sup> число цепей, находящихся в контакте с твердой поверхностью (нормальная нагрузка 0,3 кГ/см<sup>2</sup>) изменяется от  $6,1 \cdot 10^{11}$  до  $0,5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup> (число цепей отнесено к 1 см<sup>2</sup> номинальной площади контакта). Это число цепей отличается от числа всех цепей, приходящихся на 1 см<sup>2</sup> поверхности резины.

Статистические теории деформации сеточного полимера [14] позволяют ориентировочно оценить по значениям равновесного модуля  $N$  число цепей в 1 см<sup>3</sup>, а, следовательно, и число цепей  $N^{\Phi}$ , приходящихся на 1 см<sup>2</sup> поверхности. Это предельное число цепей, которые могут вступить в контакт с твердой поверхностью, что реализуется при достаточно большой нагрузке. Для указанных выше значений модулей  $N^{\Phi}$  меняется от  $5,5 \cdot 10^{12}$  до  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Отношение числа цепей  $N_k$ , находящихся в контакте с поверхностью, к числу  $N^{\Phi}$  дает отношение фактической площади контакта к номинальной. Рассчитанная таким путем фактическая площадь контакта с увеличением модуля резко уменьшается — в нашем случае от 11,1 до 0,1%, что связано с существенной зависимостью площади фактического контакта от твердости резин. Следовательно, энергия активации слабо, а площадь фактического контакта сильно зависит от модуля эластичности резины.

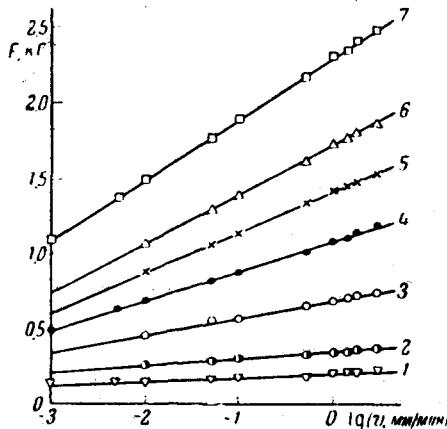
**Влияние нагрузки.** На рис. 7 приведены характеристики трения резины из НК ( $E_{\infty} = 9,8$  кГ/см<sup>2</sup>) по стали при различных нагруз-

ках. Подобные зависимости наблюдаются и для других резин и подкладок. Влияние нагрузки на энергию активации, число цепей и площадь фактического контакта для этой резины видно из табл. 2.

Неожиданной оказалась зависимость энергии активации от нагрузки, и притом падающая, а не возрастающая, как это следует из общих соображений о влиянии нагрузки на силы прилипания. Понимание этого факта затрудняется еще и тем, что при изменении номинального давления от 0,05 до 3 кГ/см<sup>2</sup> фактическое давление (нагрузка, отнесенная к

Рис. 7. Зависимость между силой трения и логарифмом скорости скольжения резины из НК с модулем 9,8 кГ/см<sup>2</sup>, по стали, при температуре 30°, площади номинального контакта 2,34 см<sup>2</sup> и различных нагрузках:

1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,45; 6 — 0,6; 7 — 0,8 кГ/см<sup>2</sup>



фактической площади контакта) практически не меняется и составляет величину, примерно равную 27 кГ/см<sup>2</sup>. Таким образом, при небольших нагрузках формирование площади фактического контакта происходит при постоянном и небольшом по величине фактическом давлении; следовательно, нагрузка не может в наших опытах влиять на силы прилипания и энергии активации. Фактическая площадь контакта в этом диапазоне нагрузок изменяется от 0,2 до 11%. Численные значения площади фактического контакта, рассчитанные из других опытов [13], по порядку величины те же, что и приведенные нами. Этому совпадению не надо, однако,

придавать особого значения, так как рассчитанные нами значения  $S_{\Phi}$  зависят от некоторого произвола в выборе константы  $\lambda$ , вероятные значения которой лежат между радиусом действия межмолекулярных сил ( $10^{-7}$  см) и средней квадратичной длиной цепи ( $5 \cdot 10^{-7}$  см), и в определении числа цепей по равновесному модулю.

В интервале исследуемых нагрузок между числом цепей  $N_k$  (следовательно, фактической площадью контакта  $S_{\Phi}$ ) и нормальным давлением наблюдается прямая пропорциональность. Для резины из НК с модулем  $E_{\infty} = 9,8$  кГ/см<sup>2</sup> при скорости скольжения 1 мм/мин константа  $c = 36$  кГ/см<sup>2</sup>, а в интервале скоростей от 0,001 до 3 мм/мин эта постоянная лежит в пределах от 20 до 40 кГ/см<sup>2</sup>.

Таблица 2

Влияние нагрузки на энергию активации и площадь фактического контакта резины из НК с модулем 9,8 кГ/см<sup>2</sup> при трении по стали (30°)

$S_{H_0}$ , см <sup>2</sup>	$p$ , кГ/см <sup>2</sup>	$U$ , ккал/моль	$N_k \cdot 10^{-11}$ , см <sup>2</sup>	$S_{\Phi}$ , %
2,34	0,05	21,0	0,3	0,2
2,34	0,10	20,9	0,5	0,3
2,34	0,20	19,0	1,3	0,8
2,34	0,30	18,5	2,1	1,3
2,34	0,45	18,2	2,9	1,8
2,34	0,60	18,3	3,4	2,1
2,34	0,80	18,8	4,3	2,7
0,36	0,80	18,8	5,0	3,1
0,36	2,0	17,2	12,8	8,0
0,36	3,0	17,0	17,5	11,0

Приведенные значения константы согласуются с данными, полученными Лаврентьевым при больших нагрузках [13].

Из рис. 8 видно, что между силой трения и площадью фактического контакта имеется прямая пропорциональность, что подтверждает справедливость формулы (3). На этом же рисунке приведена зависимость между

силой трения и нормальным давлением. Эта зависимость выражается законом Кулона  $F=0,1+2,9 p$ .

**Влияние типа полимера и твердой подложки.** На рис. 9 приведены характеристики трения различных каучукоподобных полимеров с одинаковой густотой пространственной сетки по стали.

На рис. 10 приведены характеристики трения для резины из НК по стали, стеклу, эбониту и резине из СКС-30.

Из этих данных видно, что независимо от природы трущихся пар трение каучукоподобных полимеров в исследуемом диапазоне скоростей подчиняется формуле Шалламаха.

Если исследуемые резины получены на основе одного и того же каучука, то с изменением модуля эластичности, температуры и нагрузки энергия активации меняется слабо. Сильное ее изменение происходит при переходе

Рис. 8. Зависимость между силой трения резины из НК (модуль  $E_\infty = 9,8 \text{ кГ/см}^2$ , скорость скольжения 1 мм/мин) по стали и нормальной нагрузкой (1) и площадью фактического контакта (2)

от одного типа полимера к другому. Резины из различных каучуков в паре со сталью дали следующие величины энергии активации: НК—18,5; СКБМ—20,4; СКС-10—22,3; СКС-30—27,2; СКН-18—23,8; СКН-26—27,9; СКН-40—32,2 ккал/моль. Чем более полярен или менее морозостоек каучук, тем выше энергия активации трения. Отсюда следует, что чем сильнее межмолекулярное взаимодействие в полимере, тем большее прочность молекулярного сцепления полимера и твердого тела. Из этого правила выпадают бутадиен-стирольные каучуки.

По данным рис. 9 рассчитано число цепей  $N_c$ . Для всех полимеров равновесный модуль одинаков, однако площадь фактического контакта и

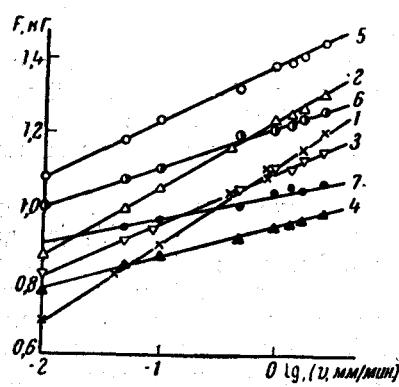


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость между силой трения и логарифмом скорости скольжения при трении по стали различных полимеров с модулем  $E_\infty = 9,8 \text{ кГ/см}^2$  ( $p=0,3 \text{ кГ/см}^2$ ,  $T = 30^\circ$ ):

1 — НК; 2 — СКБМ; 3 — СКС-10; 4 — СКС-30; 5 — СКН-18; 6 — СКН-26; 7 — СКН-40

Рис. 10. Характеристики трения той же резины, что и на рис. 3, по различным твердым подложкам:

1 — сталь; 2 — стекло; 3 — эбонит, 4 — наполненная резина из СКС-30

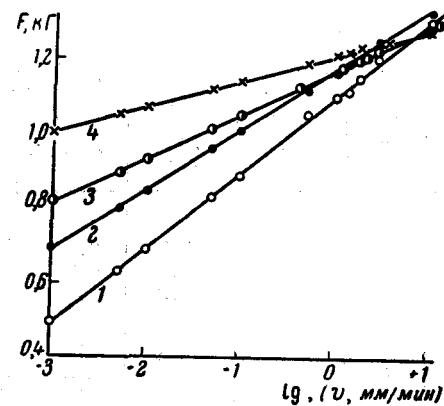


Рис. 10

$N_k$  оказалась различной. Наименьшее число  $N_k = 1,7 \cdot 10^{11}$  получено для СКН-40, наибольшее  $4,9 \cdot 10^{11}$  — для НК.

Объясняется это тем, что полярные и неполярные каучуки при одинаковой пространственной сетке, образованной в процессе вулканизации, имеют различные значения неравновесных модулей (статические модули): чем больше статический модуль, тем жестче резина, тем меньше фактическая площадь контакта. Например, по данным [15] динамический модуль  $E'_0$  для СКН-40 равен  $48,0 \text{ кГ/см}^2$ , а для НК  $12,7 \text{ кГ/см}^2$  при одинаковых значениях  $E_\infty = 9,0 \text{ кГ/см}^2$ ; по нашим данным статический одноминутный модуль для тех же резин соответственно равен  $15,0$  и  $10,5 \text{ кГ/см}^2$ .

Неожиданным оказалось, что энергия активации при трении резины по резине (рис. 10) оказалась высокой —  $35 \text{ ккал/моль}$ . Вероятно, это связано с тем, что цепи каучука в местах контакта могут диффундировать в поверхностный слой, если подложка — резина. Если участки цепей, находящиеся в сцеплении с другой поверхностью резины, значительно больше размеров сегмента, то энергия отрыва должна существенно превышать  $10 \text{ ккал/моль}$ . Этой же причиной, как известно, объясняется высокая прочность адгезии полимер — полимер [16].

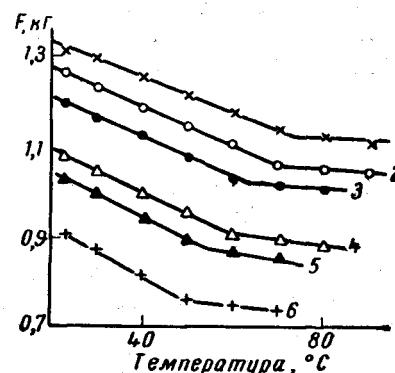
Температурные зависимости сходны для различных каучуков и подложек ниже  $60-70^\circ$ ; выше этих температур зависимости имеют различный характер для неполярных и полярных каучуков. Неполярный каучук приведен на рис. 11, полярный на рис. 12. Аналогично неполярному СКБМ ведет себя и НК. С увеличением модуля перелом на температурной зависимости при  $60-70^\circ$  постепенно выравнивается и при модуле  $E_\infty = 31 \text{ кГ/см}^2$  исчезает (рис. 4).

Эти особенности температурной зависимости каучуков могут быть объяснены, исходя из существующих представлений о наличии вторичных узлов в сетке вулканизатов. Эти непрочные узлы с повышением температуры разрушаются и практически полностью исчезают выше  $70-80^\circ$ .

Относительное возрастание силы трения выше этих температур (слабое для неполярного каучука и сильное для полярного), по-видимому,

Рис. 11. Температурная зависимость силы трения резины из СКБМ ( $E_\infty = 9,8 \text{ кГ/см}^2$ ,  $P = 0,3 \text{ кГ/см}^2$ ) по стали при скорости скольжения:

1 — 2,8; 2 — 1,0; 3 — 0,5; 4 — 0,11; 5 — 0,5;  
6 — 0,01  $\text{мм/мин}$



связано с более или менее резким уменьшением статического модуля резины, вследствие разрушения вторичных узлов. В результате возрастаания площади фактического контакта сила трения возрастает.

Наибольший эффект наблюдается у СКН-40, у которого вторичные узлы образованы за счет полярных связей, число которых у данного каучука больше, чем у СКН-26 и СКН-18.

Из рис. 11 и 12 видно, что отклонение от линейной зависимости проходит тем раньше, чем меньше скорость скольжения, что связано с кинетической природой неравновесного модуля. Подтверждением сказанного является тот факт, что переломы на температурных кривых происходят примерно при одинаковых температурах независимо от природы твердой подложки (исключение составляет стекло).

Для высокомодульной резины (рис. 4), относительная доля вторичных узлов по сравнению с первичными (химическими поперечными связями) весьма мала. Поэтому на температурной кривой выше 70° перелома не

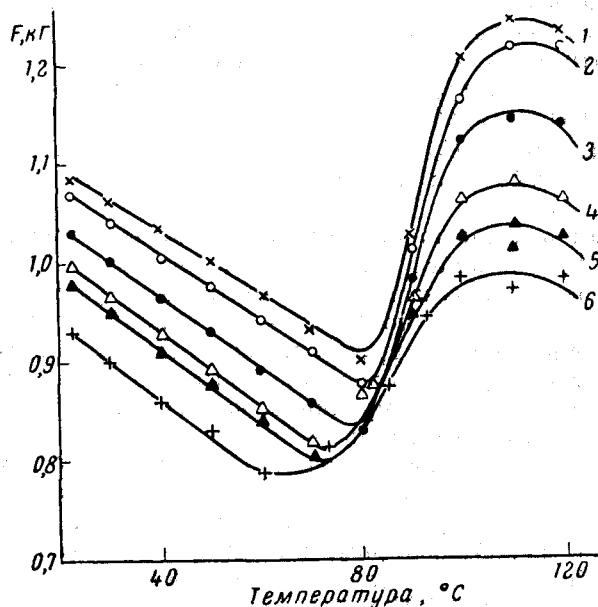


Рис. 12. Температурная зависимость силы трения резины из СКН-40 ( $E_{\infty} = 9,8 \text{ кГ/см}^2$ ,  $p = 0,3 \text{ кГ/см}^2$ ) по стали при скорости скольжения:

1 — 2,8; 2 — 1,0; 3 — 0,5; 4 — 0,1; 5 — 0,05; 6 — 0,01 мм/мин

наблюдается до тех пор, пока не достигается температура (для НК 120°), выше которой резина становится вязко-текучим материалом вследствие разрушения первичных узлов при высоких температурах.

### Выводы

1. Данные о влиянии температуры и скорости скольжения на фрикционные свойства каучукоподобных полимеров подтверждают результаты Шалламаха на резине из натурального каучука и свидетельствуют о том, что внешнее трение высокомодульных материалов есть молекулярно-кинетический процесс-переход цепей, находящихся в сцеплении с другой трущимся поверхностью, через энергетические барьеры под действием внешней силы и теплового движения.

2. Энергетический барьер, зависящий от сил прилипания трущихся материалов (энергия активации), для резин на основе одного и того же каучука с изменением температуры, нагрузки и густоты пространственной сетки меняется слабо. Сильное изменение энергии активации происходит при переходе от одного полимера к другому (от 18 до 32 ккал/моль). Для полярных каучуков (СКН) она выше, чем для неполярных (НК, СКЕМ, СКС).

3. Независимо от природы трущихся пар трение каучукоподобных полимеров в диапазоне скоростей скольжения 0,001—10 мм/мин следует формуле (2). Несмотря на применение весьма малых скоростей скольжения, не достигнута какая-либо граница, которую можно было бы связать с существованием истинного статического трения у высокомодульных материалов. Напротив, падение коэффициента трения с уменьшением скорости скольжения происходит тем резче, чем меньшая скорость.

4. Для всех каучукоподобных полимеров до  $60-80^\circ$  наблюдается падение силы трения, выше — аномальный ход кривой, тем резче выраженный, чем более полярен каучук. Аномальное изменение силы трения связано с увеличением фактической площади контакта вследствие разрушения вторичных узлов пространственной сетки и уменьшения статического модуля резины.

5. Высокомодульные резины до  $100-120^\circ$  дают падающие линейные зависимости силы трения, низкомодульные дают отклонение от линейной зависимости тем раньше, чем меньше равновесный модуль. Наклон линейного участка тем больше, чем меньше модуль резины, что связано с возрастанием фактической площади контакта при переходе от жесткой к мягкой резине.

6. При малых нормальных нагрузках (до  $3 \text{ кГ/см}^2$ ) в качестве закона трения может быть принят закон Кулона. Между силой трения и фактической площадью контакта имеется прямая пропорциональность.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
28 II 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. L. Roth, R. L. Driscoll, W. L. Holt, Rubber Chem. and Technol., 28, 439, 1942.
2. P. Thirion, Rev. gen. caoutchouc, 23, 101, 1946; Rubber Chem. and Technol., 21, 505, 1948.
3. A. Schallamach, Proc. Phys. Soc., (B), 65, 657, 1952; 66, 386, 1953.
4. D. F. Denny, Proc. Phys. Soc., 66, 721, 1953.
5. J. Huggins, J. Rock, India Rubber World, 128, 619, 1953.
6. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 103, 1017, 1955.
7. О. Грей, О. Метьюз, Функции Бесселя и их приложения, Изд. ин. лит. 1949.
8. В. В. Лаврентьев, Докл. АН СССР, 115, 717, 1957.
9. V. E. Gough, Kautschuk und Gummi, 11, 303, 1958.
10. Г. М. Бартенев, З. Е. Стыран, Докл. АН СССР, 121, 87, 1958.
11. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 135.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, 420.
13. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Изв. Отд. техн. н. АН СССР, 1958, 126.
14. Л. А. Вишницевая, Коллоидн. ж., 21, 370, 1959.
15. Г. М. Бартенев, М. М. Резниковский, М. К. Хромов, Коллоидн. ж., 18, 395, 1956.
16. С. С. Вуюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Докл. АН СССР, 105, 1000, 1955.

#### EFFECT OF TEMPERATURE AND DEGREE OF CROSS LINKAGE ON THE FRICTIONAL PROPERTIES OF ELASTOMERS OF THE TYPE OF RUBBER

G. M. Bartenev, Z. E. Styran

#### Summary

The results are presented of an investigation into the effect of temperature, slip velocity, type of rubber hydrocarbon and equilibrium modulus of the vulcanized rubber on the frictional properties of elastomers. It follows from the results presented that external friction of elastomers is a molecular-kinetic process connected with passage through energy barriers under the influence of thermal motion and external force of chains inter-linked with the solid surface.

The theory of rubber friction is in harmony with the relations obtained.