

УДК 678.744:678.01:53

ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ*Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, В. Н. Николаев*

Для выяснения природы трения термопластичных пластмасс исследовались фрикционные свойства полиметилметакрилата (ПММА) в области температур, охватывающей стеклообразное и высокоэластическое состояние. Часть имеющихся работ по трению пластмасс [1, 2] относится к области температур, лежащей ниже температуры стеклования ( $T_c$ ). Фун-

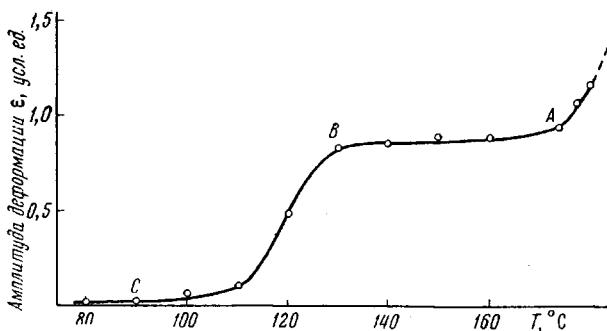


Рис. 1. Термомеханическая кривая для ПММА, снятая при частоте деформации сжатия 100 колеб./мин

даментальные исследования Виноградова с сотр. относятся к области температур выше 20° [3].

Мы исследовали фрикционные свойства полиметилметакрилата по полированной стали в широкой области температур от -200 до 200°. Измерения проводили на вакуумном трибометре [4] при малых скоростях скольжения, исключающих неконтролируемый разогрев поверхностей трения.

**Природа трения ПММА выше температуры стеклования.**  $T_c$  исследованного ПММА, измеренная на дилатометре при стандартных условиях опыта, равна 105°. Выше  $T_c$  до перехода в вязко-текущее состояние у ПММА наблюдаются высокоэластические свойства. На рис. 1 приведена зависимость амплитуды деформации сжатия полиметилметакрилата от температуры при заданной амплитуде напряжения. Из этой термомеханической кривой следует, что в широком температурном интервале на участке AB наблюдается область высокой эластичности.

Согласно работам Каргина с сотр. [5], молекулярная упорядоченность характерна не только для твердых аморфных полимеров, но и для высокоэластических полимеров. Степень молекулярной упорядоченности в ли-

нейном полимере зависит от температуры. Чем ниже температура, тем лучше выявляется надмолекулярная пачечная структура. При достаточно высоких температурах пачки как фибриллярные образования становятся неустойчивыми и распадаются. Однако более слабые процессы упорядочения остаются и при высоких температурах. Вместо фибрилл-пачек, длина которых намного длиннее макромолекул [6], образуются упорядоченные области — пачечные рои или «микропачки» [7]. В связи с этим молекулярная модель полиметилметакрилата представляет собой пространственную сетку, временными узлами которой являются микропачки [7] или локальные связи [8], обусловленные сильными полярными боковыми группами. Отрезки цепей, не входящие в данный момент в микропачки, изменяют свою конформацию со скоростью теплового движения, и за среднее время жизни микропачек они успевают много раз изменить свою конформацию.

Исходя из этих представлений можно считать, что в области высокой эластичности для пластмасс должен быть реализован молекулярно-кинетический, активационный механизм трения, характерный для высокоэластических сеточных полимеров [9, 10]. Объемно-механическая составляющая трения для ПММА в высокоэластическом состоянии при небольших скоростях скольжения по гладким поверхностям, также как и для сеточных высокоэластических полимеров, мала [11]. Согласно молекулярно-кинетической теории трения [10], сила трения с понижением температуры должна линейно возрастать:

$$F = \frac{2U}{\lambda S_k} S \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right), \quad (1)$$

где  $U$  — энергия активации процесса трения,  $S$  — площадь фактического контакта,  $\lambda$  — средняя длина пересека цепей при тепловом движении,  $S_k$  — элементарная площадка контакта полимерной цепи с твердым телом,  $T_0$  — константа с размерностью температуры, равная  $T_0 = U / k \ln(v_0/v)$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $v$  — скорость скольжения,  $v_0$  — константа, численно равная скорости звука в застеклованном полимере.

На рис. 2 приведены температурные зависимости силы трения ПММА, соответствующие разным нормальным нагрузкам в вакууме ( $10^{-4}$  мм). Здесь как и у каучукоподобных полимеров наблюдается максимум в области стеклования. Однако имеется некоторое отличие, заключающееся в том, что наклон температурной зависимости силы трения на участке  $AB$  в области высокой эластичности более резкий, чем у сеточных каучукоподобных полимеров — резин [11]. Кроме того, наклон температурной зависимости силы трения с повышением температуры изменяется, в то время как для сеточных полимеров при заданной скорости скольжения он практически постоянен. Это, вероятно, объясняется изменением молекулярной сетки ПММА с повышением температуры. Поскольку временными узлами сетки ПММА являются микропачки, обусловленные ван-дер-ваальсовыми связями, то они постепенно разрушаются под действием тепловых движений цепей при высоких температурах. Чем выше температура, тем меньше среднее статистическое число неразрушенных микропачек.

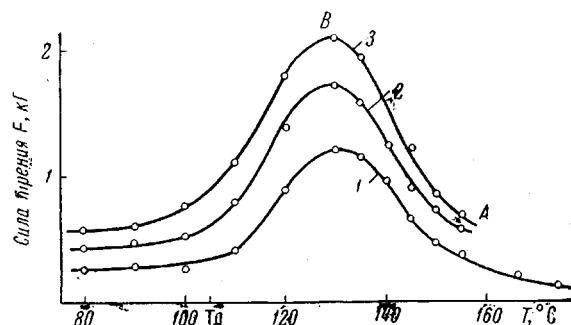


Рис. 2. Температурные зависимости силы трения ПММА по стали при разных нагрузках:  
1 — 2; 2 — 3; 3 — 4 кГ. Номинальная площадь контакта  $S_k = 2,3 \text{ см}^2$ . Скорость скольжения 1 мм/мин

Согласно данным Шишкина и Милагина [8], число временных узлов ПММА с повышением температуры уменьшается по закону:

$$N = C_0 e^{U'/kT}, \quad (2)$$

где  $U'$  — энергия активации разрушения временных узлов,  $C_0$  — константа, зависящая от строения полимера и молекулярного веса.

Средняя длина перескока цепи  $\lambda$  в теории [10], примерно равная средней квадратичной длине цепи сетки, определяется расстоянием между двумя соседними узлами. Ее можно найти, зная среднее статистическое число временных узлов  $N$ , находящихся в  $1 \text{ см}^3$ . Число временных узлов на ребре куба с объемом  $1 \text{ см}^3$  будет соответственно равно  $N^{1/3}$ , отсюда  $\lambda \approx N^{-1/3}$ . Согласно работе [8], в  $1 \text{ см}^3$  ПММА при  $400^\circ\text{K}$  находится  $3 \cdot 10^{20}$  временных узлов. Учитывая это, при такой температуре  $\lambda \approx 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ . С повышением температуры число временных узлов  $N$  уменьшается согласно уравнению (2), поэтому  $\lambda$  увеличивается.

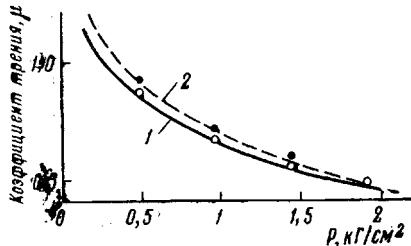


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения ПММА по стали от давления при  $130^\circ$ . Скорость скольжения  $1 \text{ мм/мин}$ ;  $S_h = 2,3 \text{ см}^2$

Так же как и для сеточных каучукоподобных материалов, контакт которых с твердым телом является высокоэластическим, коэффициент трения ПММА в области высокой эластичности зависит от нормального давления и с увеличением последнего уменьшается, что видно из рис. 3. На этом рисунке приведена зависимость коэффициента трения от нормального давления при  $130^\circ$ . Кривая 1 получена при нагружении образцов, кривая 2 — при разгрузке. Весь цикл нагружения и разгрузки проводился во время непрерывного скольжения. Обе кривые практически совпадают, что указывает на высокоэластическую природу контакта полиметилметакрилата с металлической поверхностью.

В интервале температур, соответствующем высокоэластическому состоянию, при  $T = \text{const}$  густота пространственной сетки постоянна, и поэтому также как и для сеточных каучукоподобных полимеров наблюдается линейная зависимость (рис. 4) между силой трения и логарифмом скорости скольжения, как это следует из уравнения (1)

$$F = \frac{U}{\gamma} - \frac{kT}{\gamma} \ln v_0 + \frac{kT}{\gamma} \ln v, \quad (3)$$

где  $\gamma = \lambda/2N_k$ ,  $N_k$  — число цепей, находящихся в контакте с твердой подложкой. Из рис. 4 видно, что сила трения на участке  $AB$  линейно возрастает с увеличением логарифма скорости скольжения, согласно уравнению (3). При скоростях выше некоторой критической скорости  $v_K$  на участке  $BC$ , как и для сеточных каучукоподобных полимеров [12], наблюдается падение силы трения, что связано с уменьшением числа

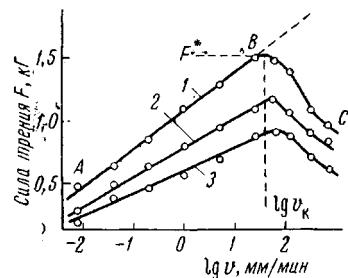


Рис. 4. Зависимости силы трения от логарифма скорости скольжения ПММА по стали при температурах:

1 —  $130^\circ$ ; 2 —  $140^\circ$ ; 3 —  $145^\circ$ . Нагрузка —  $2 \text{ кг}$ ;  $S_h = 2,3 \text{ см}^2$ .

ла цепей полимера, контактирующих с поверхностью твердого тела. Критическую скорость можно определить из молекулярно-кинетической теории по методу, предложенному в нашей работе [11].

Пусть  $\lambda$  — среднее расстояние между двумя последующими местами сцепления одной и той же цепи сетки ПММА с твердой поверхностью, а  $\tau'$  — среднее время перемещения цепи из одного равновесного положения контакта в другое на расстояние  $\lambda$  вдоль направления скольжения образца, к которому приложена тангенциальная сила. Цепи полимера, находящиеся некоторое время  $\tau$  в сцеплении с поверхностью твердого тела, при перемещении полимерного образца испытывают деформацию растяжения в направлении действия тангенциальной силы. После отрыва от поверхности твердого тела цепи полимера, самопроизвольно сокращаясь за время  $\tau^*$  до среднестатистических размеров цепей в ненапряженном состоянии [13], перескакивают в новое место контакта. Поэтому время  $\tau'$  складывается из двух составляющих: времени оседлой жизни цепи (времени жизни фрикционной связи)  $\tau$  и времени  $\tau^*$ , определяемого процессом самодиффузии сегментов цепей в полимере [12, 14, 15]:

$$\tau' = \tau + \tau^*. \quad (4)$$

Тогда средняя скорость перемещения цепи, равная при установившемся процессе трения скорости скольжения образца ПММА, будет

$$v = \frac{\lambda}{\tau'} = \frac{\lambda}{\tau + \tau^*}. \quad (5)$$

По порядку величины время самопроизвольного сокращения равно среднему времени перехода сегментов из одного равновесного положения в другое  $\tau^*$ . Поэтому

$$\tau^* = \tau_0 e^{U^*/kT}, \quad (6)$$

где  $U^*$  — энергия активации процесса перегруппировки сегментов,  $\tau_0$  — постоянная, приблизительно равная для полимеров  $10^{-12}$  сек.

При небольших значениях скорости скольжения или малых внешних тангенциальных силах время  $\tau^*$  намного меньше времени жизни фрикционной связи  $\tau$ . Поэтому время перемещения цепи на расстояние  $\lambda$  из одного равновесного положения контакта в другое при этих условиях можно считать равным времени жизни фрикционной связи  $\tau' \approx \tau$ .

Время  $\tau$ , значения которого для различных скоростей скольжения приведены ниже, можно рассчитать следующим образом. Средняя скорость перемещения цепи при установившемся процессе трения равна скорости скольжения образца ПММА, поэтому

$$\tau = \lambda/v. \quad (7)$$

Согласно теории [10], скорость скольжения  $v$  равна:

$$v = v_0 e^{-\frac{U-\gamma F}{kT}}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) получим значение для времени  $\tau$ :

$$\tau = \frac{\lambda}{v_0} e^{\frac{U-\gamma F}{kT}}. \quad (9)$$

Из уравнений (8) и (9) следует, что с увеличением тангенциальной силы скорость  $v$  возрастает, а  $\tau$  — уменьшается. Поэтому время  $\tau$  по величине приближается к значению времени  $\tau^*$ .

$v$ , мм/мин	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1$	$5$	$25$	$40$
$\tau$ , сек	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$

Рассчитанное значение  $\tau^*$  по уравнению (6) при  $130^\circ$  равно  $2,5 \cdot 10^{-6}$  сек. В этом случае среднее время перемещения цепи  $\tau'$  на расстоя-

ние  $\lambda$  из одного равновесного положения контакта в другое, согласно формуле (4), состоит из двух составляющих. При скоростях скольжения, при которых  $\tau < \tau^*$ , цепи ведут себя как жесткие конфигурации, и молекулярно-кинетический механизм трения не реализуется. Критическая скорость, согласно [13], соответствует условию:  $1/\tau = 1/\tau^*$ . Поэтому критическую скорость можно рассчитать по уравнению:

$$v_k = \frac{\lambda}{2\tau^*} = \frac{\lambda}{2\tau_0} e^{-U^*/kT}. \quad (10)$$

Как видно из рис. 4, с повышением температуры значение критической скорости  $v_k$  возрастает. Это связано, с одной стороны, с увеличением  $\lambda$  с повышением температуры, а с другой — с увеличением энергии теплового движения цепи. Поэтому с повышением температуры, согласно уравнению (10), значение критической скорости возрастает.

Максимальное значение силы трения  $F^*$ , соответствующее критической скорости скольжения для более высоких температур, имеет меньшее значение в связи с увеличением средней квадратичной длины цепи.

Определив из экспериментальной зависимости силы трения от логарифма скорости скольжения (рис. 4), критическую скорость  $v_k$  и соответствующую ей максимальную силу трения  $F^*$ , можно найти соотношение между энергией активации процесса трения  $U$  и энергией активации сегментального движения в объеме  $U^*$ ; из уравнений (8) и (10) получаем значение для  $U^*$ :

$$U^* = U - \gamma F^* + kT \ln \frac{\lambda}{2\tau_0 v_0}. \quad (11)$$

Энергия активации процесса трения  $U$ , определенная из наклона зависимости силы трения от логарифма скорости скольжения по методу [8], оказалась равной около 21 ккал/моль, а  $\gamma = 4,6 \cdot 10^{-19}$  см.

Рассчитанное среднее значение энергии активации перемещения сегментов цепи из одного равновесного положения в другое в объеме полимера по уравнению (11) равно  $U^* = 12$  ккал/моль. Это значение согласуется с работой [16].

Из уравнения (1) для ПММА в области высокой эластичности можно определить силу трения, рассчитанную на единицу площади фактического контакта (константа трения  $C$  в законе трения  $F = CS$ ). Рассчитанное значение  $C$  для скорости скольжения 1 мм/мин и температуры 130° равно 50 кГ/см<sup>2</sup>. Опытное значение, заниженное из-за приближенного метода ее определения, равно 20 кГ/см<sup>2</sup>.

При температурах выше 180—185° ПММА становится вязко-текучим (рис. 1), и внешне трение максимируется вязким течением.

**Трение ПММА в переходной области и в стеклообразном состоянии.** Падение силы трения с понижением температуры при  $v = \text{const}$  в области стеклования (участок  $BC$ , рис. 2) ниже критической температуры  $T_k$  [8] связано, главным образом, с резким увеличением модуля упругости, а следовательно, с уменьшением площади фактического контакта. Как видно из сравнения рис. 1 и 2, начало падения амплитуды деформации приблизительно совпадает с началом уменьшения силы трения.

Таким образом, природа максимума силы трения в области стеклования аналогична главному максимуму трения каучукоподобных полимеров [12].

Так же как и в случае увеличения скорости скольжения с понижением температуры время жизни фрикционной связи  $\tau$  может стать меньше времени  $\tau^*$ . Однако в этом случае при  $v = \text{const}$  с понижением температуры остается постоянной  $\tau = \text{const}$ , а  $\tau^*$ , напротив, увеличивается. В результате при некоторой температуре наступает момент, когда  $\tau$  становится меньше  $\tau^*$ , и полимерные цепи ведут себя как жесткие конфигурации. Поэтому

температуру  $T_k$  можно определить из условия равенства времени  $\tau$  и  $\tau^*$ :

$$T_k = \frac{U^*}{k \ln \frac{\lambda}{2\tau_0 v}}. \quad (12)$$

Рассчитанное значение  $T_k$  для скорости скольжения 1 мм/мин равно 350° К, а экспериментальное 395° К.

При переходе полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние одновременно с уменьшением площади фактического контакта происходит переход к другому механизму трения. Роль механических потерь при объемном передеформировании поверхностных слоев полимера при трении возрастает, и вклад объемно-механической составляющей при приближении к  $T_c$  становится соизмеримым с адгезионным вкладом.

В стеклообразном состоянии сила трения складывается из адгезионной составляющей и объемно-механической составляющей, связанной с объемными механическими потерями в деформируемых шероховатостях поверхностиного слоя полимера [17].

В стеклообразном состоянии в результате большой жесткости полимера площадь фактического контакта мала, поэтому на малых площадях даже при малых нагрузках развиваются большие нормальные давления, превышающие предел вынужденно-эластической деформации  $\sigma_b$  [18]. Вследствие этого начинает формироваться вынужденно-эластический контакт аналогично тому, как у металлов под нагрузкой формируется пластический контакт. В работе [19] было показано, что остаточная деформация поверхности ПММА после прохождения по нему сферического индентора имеет вынужденно-эластическую природу. После выдержки образца при температуре выше  $T_c$  поверхность ПММА принимает прежнюю форму.

Помимо главного максимума трения в области стеклования ПММА при низких температурах наблюдается второй максимум (рис. 5). В работе [20] низкотемпературный максимум трения для резин связывался с наличием в той же области температур максимума механических потерь. У ПММА ниже 20° вплоть до -200° не наблюдается максимума механических потерь. В этом случае низкотемпературный максимум трения можно объяснить следующим. С понижением температуры адгезионная составляющая увеличивается. В результате сила трения растет. Однако ниже некоторой температуры  $T_m$ , зависящей от скорости скольжения, вынужденно-эластический механизм деформации не реализуется и шероховатости полимера деформируются упруго. Площадь фактического контакта, а следовательно, и объем передеформируемого материала уменьшаются, и сила трения становится меньше, несмотря на увеличение адгезии. С увеличением скорости скольжения переход от вынужденно-эластического механизма деформации шероховатостей полимера к чисто упругому наступает при более высоких температурах, поэтому смещается и максимум трения.

$T_m$  можно определить следующим образом. Если время жизни фрикционной связи  $t$ , равное отношению диаметра пятна касания  $d$  (период шероховатости металлической поверхности) к скорости скольжения  $v$  больше времени релаксации  $\tau''$  перегруппировки сегментов молекул, рас-

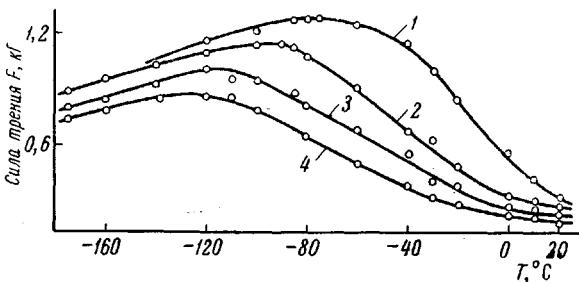


Рис. 5. Температурные зависимости силы трения ПММА при скоростях скольжения:  
1 — 300; 2 — 5; 3 — 0,2; 4 — 0,008 мм/мин;  $S_H = 2,3 \text{ см}^2$ ,  
Нагрузка — 2 кг

считываемого с учетом приложенного напряжения, то вынужденно-эластический механизм образования контакта имеет место, если же меньше — не имеет. Из условия равенства времени жизни трения и времени релаксации сегментальных движений с учетом приложенного напряжения получаем значение температуры, соответствующей низкотемпературному максимуму:

$$T_m = \frac{U^* - a\sigma}{k \ln \frac{d}{\tau_0 v}}, \quad (13)$$

где  $U^*$  — энергия активации перемещения сегментов из одного равновесного состояния в другое в процессе теплового движения,  $a$  — свободный объем,  $\sigma$  — напряжение на фактической площади касания.

С увеличением скорости скольжения максимум трения смещается в сторону высоких температур, что указывает на релаксационную природу трения.

Это явление в чистом виде наблюдается тогда, когда скорости скольжения малы и температура поверхности ПММА равна измеряемой температуре в приборе; при больших же скоростях скольжения образца из-за разогрева поверхностей температура поверхности ПММА будет выше, чем измеряемая температура. Вследствие этого истинная кривая температурной зависимости силы трения при переходе к большим скоростям скольжения будет испытывать кажущийся сдвиг к низким температурам. Так как данные, приведенные на рис. 5, обнаруживают противоположный эффект, то это дает основание считать, что применяемые скорости скольжения достаточно малы, чтобы вызвать значительный разогрев поверхностей.

Однако некоторое кажущееся смещение к низким температурам имеет место. Из уравнения (13) следует, что увеличение скорости скольжения в 5 раз приводит к смещению  $T_m$  на  $23^\circ$ . Из экспериментальных данных (рис. 5) следует, что смещение  $T_m$  при изменении скорости в 5 раз имеет меньшую величину, причем чем выше скорость, тем смещение меньше.

Выражаем благодарность З. Е. Стыран за обсуждение работы.

### Выводы

1. Температурная зависимость силы трения полиметилметакрилата характеризуется двумя максимумами — главным, лежащим в области стеклования, и низкотемпературным, имеющим место в застеклованном состоянии.

2. При температурах выше температуры стеклования для ПММА реализуется молекулярно-кинетический активационный механизм трения.

3. Максимум в области стеклования для ПММА имеет ту же природу, что и для сеточных каучукоподобных полимеров. Низкотемпературный максимум трения связан с ростом сил сцепления и уменьшением площади фактического контакта в результате перехода от вынужденно-эластического к чисто упругому контакту.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
13 V 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. King, D. Tabor, Proc. Phys. Soc., B66, 728, 1953.
2. K. McLaren, D. Tabor, Nature, 197, 854, 1963.
3. Г. В. Виноградов, В. А. Мустафаев, Ю. М. Малинский, Докл. АН ССР, 163, 123, 1965; В. А. Мустафаев, Ю. Я. Подольский, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1965, № 5, 25; Э. И. Френкин, Ю. Г. Яновский, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1966, № 6, 895.
4. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Заводск. лаб., 29, 227, 1963.

5. В. А. Каargin, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
6. В. А. Каargin, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
7. Г. М. Бартенев, Plaste und Kautschuk, 11, 641, 1964.
8. И. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, Физика твердого тела, 4, 2681, 1965.
9. Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 18, 249, 1956; 18, 625, 1956.
10. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
11. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Механика полимеров, 1967, № 1, 123.
12. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Wear, 8, 8, 1965.
13. Г. М. Бартенев, М. М. Резниковский, М. К. Хромов, Коллоидн. ж., 18, 395, 1956.
14. A. Schallamach, Wear, 6, 375, 1963.
15. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Н. А. Константинова, Механика полимеров, 1967, № 2, 309.
16. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Я. А. Сурна, Сб. Проблемы физико-химической механики, изд-во «Знантие», 1967, 561.
17. И. В. Крагельский, Трение и износ, Машгиз, 1962.
18. Ю. С. Лазуркин, J. Polymer Sci., 30, 595, 1958.
19. А. И. Елькин, Б. И. Титов, Механика полимеров, 1968, № 1, 120.
20. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Теория трения и износа, изд-во «Наука», 1965, стр. 95.

---

## FRICTION BEHAVIOR OF POLYMETHYLMETHACRYLATE IN DIFFERENT PHYSICAL STATES

G. M. Bartenev, A. I. El'kin, V. N. Nikolaev

### Summary

Friction behavior of PMMA in vitreous, elastic and viscous flow states has been studied. Maximum on the dependence of friction force on temperature in the region of glass transition has the same nature as the one for network rubber-like polymers and low temperature maximum is related to growth of adhesion and decrease of area of actual contact at coming from forced elastic to purely elastic contact. PMMA in highly elastic state is characterized with molecular-kinetic mechanism of friction. Activation energies of friction and self diffusion of segments in volume of PMMA have been calculated.

---