

УДК 678.4.06:539:62+533

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОПЕРЕЧНОГО СШИВАНИЯ  
НА ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

*Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, В. С. Воеводский,  
Н. А. Константина*

Цель данной работы — исследование влияния густоты пространственной сетки на силу трения и площадь фактического контакта эластомеров в диапазоне нормальных нагрузок от 1,0 до 50 кГ/см<sup>2</sup>. Подобного рода исследования [1—4] проводили в области гораздо меньших удельных нагрузок (до 3 кГ/см<sup>2</sup>). В этих работах площадь фактического контакта непосредственно не измеряли, что затрудняло объяснение экспериментальных результатов.

Мы производили измерение силы трения на трибометре, описанном в работе [5]. Поверхностью трения служила подложка из стали марки 40Х с чистотой обработки поверхности  $\Delta 10$ . Скорость скольжения при трении была задана (0,1 мм/сек). Малое значение скорости выбирали с тем расчетом, чтобы можно было преигнорировать фрикционным нагревом трущихся поверхностей. Измерение площади фактического контакта осуществляли оптическим методом Мехау — Демкина [6].

В качестве объектов исследования были взяты ненаполненные резины из натурального каучука НК, отличающиеся различной степенью поперечного шивания, чего достигали варьированием количества вулканизующей группы (серы) и ускорителя (каптакс) при вулканизации. Во все смеси вводили 1 вес. ч. неозона Д и 5 вес. ч. цинковых белил на 100 вес. ч. каучука. Температура вулканизации была 143°. В таблице представлены равновесные модули исследованных материалов.

Характеристикой густоты пространственной сетки резины является равновесный модуль  $E_\infty$  [7], зная который, можно рассчитать число молекулярных цепей в единице объема  $N$ . Равновесный модуль определяли по известной методике [8—10].

Сравнение константы трения вулканизатов из НК при 20°

Основные константы	Номер резины				
	I	II	III	IV	V
Равновесный модуль $E_\infty$ , кГ/см <sup>2</sup>	10	15	20	25	30
Константы трения $C$ (кГ/см <sup>2</sup> ), определенные из площади фактического контакта	16	20	24	31	35
Константы трения $C$ (кГ/см <sup>2</sup> ), определенные по формуле Тириона (7)	16	21	25	31	37
Константы трения $C$ (кГ/см <sup>2</sup> ), рассчитанные с использованием формул (3) и (4)	13	19	24	30	36

Из теории трения резины [11] по гладким твердым поверхностям при установившемся режиме следует, что сила трения равна

$$F = \frac{2N_k}{\lambda} \left( U - kT \ln \frac{v_0}{v} \right), \quad (1)$$

где  $F$  — сила трения,  $v$  — скорость скольжения,  $N_k$  — число цепей вулканизата, находящихся в контакте с твердой поверхностью,  $U$  — энергия активации процесса трения,  $\lambda$  — средняя длина перехода звеньев цепей каучука из одного положения сцепления с твердой поверхностью в другое под действием теплового движения,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Величина  $v_0$  мало зависит от температуры и силы трения, и ее можно принять практически постоянной, приблизительно равной  $10^5 \text{ см/сек}$ .

Величина  $\lambda$ , входящая в выражение (1), зависит от густоты пространственной сетки, и ее можно рассчитать, исходя из следующих общих соображений. Если число узлов пространственной сетки в  $1 \text{ см}^3$  равно  $n$ , то расстояние между узлами сетки пропорционально  $n^{-1/3}$ . Эта элементарная длина соответствует статистической длине цепи сетки. Считая, что  $\lambda$  по порядку величины равна длине цепи сетки, находим

$$\lambda = an^{-1/3}, \quad (2)$$

где  $a$  — постоянная, близкая к единице. Принимая во внимание, что каждый узел образован двумя цепями, т. е.  $n = N/2$ , получим:

$$\lambda = 1,25 \cdot aN^{-1/3} \quad (3)$$

Классическая статистическая теория деформации каучукоподобных сеточных полимеров устанавливает связь между равновесным высокоэластическим модулем  $E_\infty$  и числом молекулярных цепей  $N$

$$E_\infty = 3Nkt \quad (4)$$

Зная равновесный модуль, из выражений (3) и (4) можно рассчитать величину  $\lambda$  для материалов, имеющих различную густоту пространственной сетки. Оказалось, что при изменении равновесного модуля от 10 до  $30 \text{ кГ/см}^2$ , величина  $\lambda$  меняется от  $3 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ . Значения величин  $\lambda$  и  $N^{2/3}$  для резин из НК с различной густотой пространственной сетки, рассчитанные по формулам (3) — (5), представлены ниже.

$E_\infty, \text{ кГ/см}^2$	10	15	20	25	30
$\lambda, \text{ \AA}$ по уравнениям (3), (4)	29	25	23	21	20
$\lambda, \text{ \AA}$ по уравнениям (3), (5)	31	25	24	20	18
$N^{2/3} \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-2}$ по уравнению (4)	1,9	2,4	3,0	3,5	3,9
$N^{2/3} \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-2}$ по уравнению (5)	1,7	2,5	3,3	4,1	5,0

Согласно экспериментальным данным [7, 12], связь между равновесным модулем и числом цепей  $N$  для некоторых полимеров лучше описывается выражением вида

$$E_\infty = bTN^{2/3}, \quad (5)$$

где  $b$  — постоянная, для резины на основе НК численно равная  $2 \cdot 10^{-15}$ , если модуль выражен в  $\text{кГ/см}^2$ , а  $N$  — число цепей в  $1 \text{ см}^3$ . Величина  $\lambda$ , определенная из выражений (3) и (5), для исследованных материалов изменилась от  $3,1 \cdot 10^{-7}$  до  $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ . Так как число цепей  $N_k$  пропорционально площади фактического контакта  $S$ , то можно записать:  $S = N_k S_k$ , где  $S_k$  — площадь, приходящаяся на одну цепь, находящуюся в контакте с твердой поверхностью. Поэтому формулу (1) можно представить в виде  $F = CS$ , где  $C$  — константа трения

$$C = \frac{2}{\lambda S_k} \left( U - kT \ln \frac{v_0}{v} \right) \quad (6)$$

Эту константу можно определить различными способами. Во-первых, по формуле Тириона [13]

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{aC} + \frac{1}{C} p, \quad (7)$$

где  $\mu = f / p$  — коэффициент трения,  $p$  — нормальное давление,  $a$  — постоянная, зависящая от деформационных свойств резины (рис. 1); во-вторых, используя соотношение  $C = F / S$ . Для этого в работе применяли

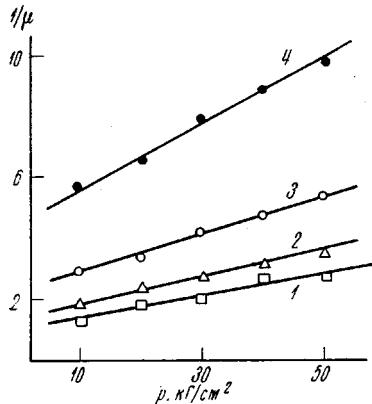


Рис. 1. Зависимость между обратным коэффициентом трения и нормальным давлением для резины на основе НК с  $E_\infty = 25 \text{ кГ}/\text{см}^2$  при  $20^\circ$  (1),  $40^\circ$  (2),  $60^\circ$  (3),  $80^\circ$  (4)

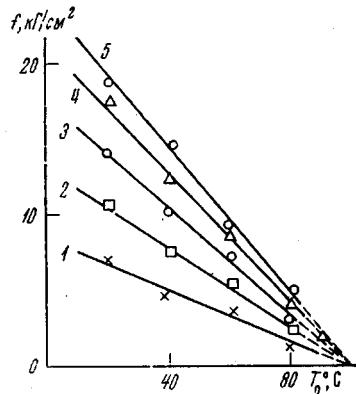


Рис. 2. Зависимость удельной силы трения от температуры для той же фрикционной пары при различных удельных нагрузках:  
1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50  $\text{кг}/\text{см}^2$

прибор [14] для измерения площади фактического контакта  $S$  с одновременным измерением силы трения  $F$ . Константу трения  $C$  можно также определить из выражения (8)

$$C = f / \varphi, \quad (8)$$

где  $f$  — удельная сила трения, равная  $F / S_n$ ;  $\varphi = S / S_n$  — относительная площадь фактического контакта,  $S_n$  — номинальная площадь контакта. Зная равновесный модуль  $E_\infty$ , можно рассчитать предельное число контактирующих цепей  $N^{2/3}$  на единице поверхности ( $1 \text{ см}^2$ ) из выражения (4) или (5). При расчете по формуле (4) величина  $N^{2/3}$  для исследованных материалов лежит в пределах от  $1,9 \cdot 10^{13}$  до  $3,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , при расчете же по формуле (5)  $N^{2/3}$  изменяется от  $1,7 \cdot 10^{13}$  до  $5,0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .  $N^{2/3}$  будет, очевидно, пропорционально предельной площади фактического контакта, когда она равна номинальной  $S_n$ . Поэтому отношение  $N_k / N^{2/3}$  соответствует относительной площади фактического контакта  $\varphi$ . Отсюда получим два расчетных значения относительной площади фактического контакта  $\varphi$  и соответствующие им значения константы трения  $C$ , определенные из выражения (8). Таким образом, были определены значения константы трения  $C$ , рассчитанные и измеренные различными способами при разных температурах. Эти данные приведены в таблице.

Одна из полученных нами зависимостей удельной силы трения от температуры для резины с модулем  $E_\infty = 25 \text{ кГ}/\text{см}^2$  при различных нормальных давлениях представлена на рис. 2. Экспериментальные точки укладываются на прямые, что подтверждает справедливость выражения (1). По данным рис. 2 рассчитывали величину энергии активации  $U$  процесса трения и определяли число цепей  $N_k$ , находящихся в контакте с твердой поверхностью. Было найдено, что  $U$  слабо, а  $N_k$  существенно зависит от густоты пространственной сетки и нормального давления. Так, например, при изменении равновесного модуля от 10 до 30  $\text{кГ}/\text{см}^2$  величина  $N_k$  при нормальном

мальном давлении  $p = 10 \text{ кГ/см}^2$  изменяется от  $0,5 \cdot 10^{13}$  до  $0,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , при давлении же  $30 \text{ кГ/см}^2$  величина  $N_k$  лежит в пределах от  $1,1 \cdot 10^{13}$  до  $0,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . В пределах ошибки опыта величину энергии активации оказалось возможным принять постоянной и равной примерно **12 ккал/моль**.

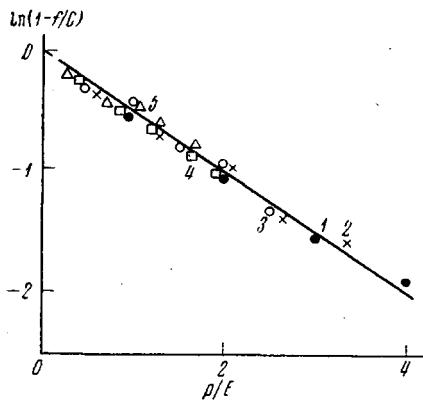


Рис. 3. Зависимость удельной силы трения от давления в приведенных полулогарифмических координатах резины на основе НК для  $E_\infty$ , равного:  
1 — 10; 2 — 15; 3 — 20; 4 — 25; 5 — 30  $\text{kG/cm}^2$ . Скорость скольжения 0,1  $\text{мм/сек}$

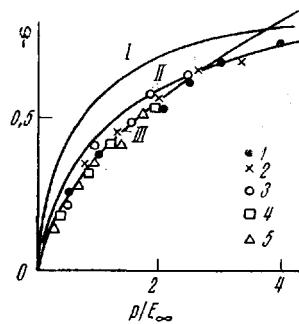


Рис. 4. Зависимость относительной площади фактического контакта от давления в приведенных координатах  $\Phi = p/E$

Пояснение кривых см. в тексте;  
 $E_\infty = 10$  (1), 15 (2), 20 (3),  
25 (4) и 30  $\text{kG/cm}^2$  (5)

Согласно одной из наших работ [15], зависимость удельной силы трения  $f$  от нормального давления может быть представлена в виде

$$f = C \left[ 1 - \left( 1 - \frac{S_0}{S_n} \right) \exp \left( -\frac{\beta}{E} p \right) \right], \quad (9)$$

где  $S_0$  — площадь контакта при  $p \rightarrow 0$ ,  $\beta$  — безразмерный коэффициент, характеризующий геометрию и шероховатость поверхностей,  $E$  — статический модуль одноосного сжатия. Так как для исследованных материалов  $S_0$  обычно мало по сравнению с  $S_n$ , то можно пользоваться приближенной формулой

$$f = C \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\beta}{E} p \right) \right], \quad (10)$$

которая при больших давлениях совпадает с формулой Тирона (7). В результате адгезионного взаимодействия полимера и подложки при трении наблюдается непрерывный процесс образования и разрыва связей полимер — подложка, поэтому в уравнении (10), строго говоря, под модулем  $E$  надо понимать динамический модуль  $E'$ , соответствующий заданной скорости скольжения. Как известно, в области высокоэластической деформации динамический модуль упругости  $E'$  ненаполненных резин мало отличается от равновесного модуля  $E_\infty$ . Поэтому в уравнении (10) под модулем  $E$  будем понимать равновесный модуль  $E_\infty$ .

Из-за слабой зависимости равновесного модуля  $E_\infty$  от температуры, зависимость удельной силы трения от температуры  $T$  и скорости скольжения  $v$  в основном определяется зависимостью константы трения  $C$  от этих параметров [16]. Уравнение (10) с учетом изменения  $C(v; T)$  можно представить в виде

$$f = \frac{2}{\lambda S_k} \left( U - kT \ln \frac{v_0}{v} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\beta}{E} p \right) \right] \quad (11)$$

Для определения влияния давления на величину энергии активации определим температурную зависимость силы трения резин с заданным  $E_\infty$  при различных удельных нормальных нагрузках (рис. 2). Зависимости  $f = f(T)$  остаются линейными согласно уравнению (11), при этом тангенс угла наклона растет при переходе к большим нагрузкам, что было отмечено в работах [16, 17]. Увеличение тангенса угла наклона связано с ростом площади фактического контакта при увеличении нагрузки. Рассчитанные значения энергии активации для каждого  $p$  оказались примерно равными. Следовательно, в довольно широком интервале давлений (до  $50 \text{ кГ/см}^2$ ) энергия активации процесса трения остается практически постоянной величиной. При постоянных фиксированных значениях нормального давления  $p$  сила трения резин с различными равновесными модулями меняется слабо, в то время как площадь фактического контакта меняется довольно существенно. Согласно [2], с увеличением модуля уменьшается  $S$ , но возрастает число цепей  $N^{2/3}$ , приходящихся на единицу площади фактического контакта. Это приводит к тому, что число цепей, находящихся в контакте с твердой поверхностью, а следовательно, и сила трения меняются слабо.

Представленные на рис. 3 зависимости согласуются с выражением (10). Значения константы трения  $C$  были определены при этом по формуле Тириона (см. таблицу).

Таким образом, в приведенных координатах  $\ln(1 - f/C)$ ;  $p/E$  все экспериментальные точки для полимеров с различными модулями ложатся на одну прямую (рис. 3). Тангенс угла наклона прямой, согласно выражению (10), равен  $\beta$  и характеризует шероховатость образца. В нашем случае величина  $\beta = 0,5$  и одинакова для всех образцов. Это связано с тем, что все образцы готовили в одной и той же пресс-форме.

При определении зависимости силы трения от удельной нагрузки исследуемых резин оказалось, что с ростом температуры наблюдалась более слабая зависимость  $f(p)$ , что также согласуется с уравнением (11). Зависимости  $f(p)$  при разных  $T$  в координатах  $\ln(1 - f/C)$ ;  $p/E$  укладываются на одну и ту же обобщенную прямую. Таким образом, зависимость (рис. 3) является обобщенной для всех данных резин в исследуемом температурном интервале.

Одна из приведенных на рис. 4 зависимостей (кривая I) представляет собой зависимость относительной площади контакта, полученную экспериментально, при непосредственном определении площади фактического контакта оптическим методом. Кривая II является расчетной, построенной с использованием формул (3) и (4), при значении величины  $a$ , входящей в выражение (2), равной 1,8. Кривая III является также расчетной, но построенной с использованием формул (3) и (5). При этом не удалось соответствующим выбором величины  $a$  согласовать расчетные значения с экспериментальными, так как для различных модулей величина  $a$  оказалась различной и менялась в пределах от 1,3 до 2,8. Наиболее хорошее совпадение расчетной зависимости с экспериментальными точками было получено при  $a = 1,3$ .

Анализ представленных на рис. 4 кривых указывает на то, что значения относительной площади фактического контакта, определенные оптическим методом, являются наибольшими. Разница проявляется особенно в области малых удельных нагрузок. Это, по-видимому, отчасти связано с возможным завышением в значениях площади фактического контакта, определенных оптическим методом, особенно в области малых давлений, на что указывалось ранее [16]. По этим зависимостям можно также оценить завышение относительной площади фактического контакта, определенной оптическим методом. При больших значениях  $p/E$  это завышение не превосходит 6–7 %. По рассчитанным значениям относительной площади фактического контакта были определены константы трения  $C$  для всех исследованных материалов (таблица). Полученные данные хорошо

согласуются со значениями константы трения  $C$ , определенными из формулы Тириона (7) и из площади фактического контакта.

### Выводы

- Предложены методы расчета константы трения  $C$  для резин на основе натурального каучука с различной густотой пространственной сетки.
- Энергия активации процесса трения практически не зависит от давления и густоты пространственной сетки эластомеров.
- Полученные расчетные значения относительной площади фактического контакта  $\varphi = N_k / N^{2/3}$  хорошо согласуются с экспериментальными  $\varphi = f/C$  для всех исследованных материалов.

Московский государственный педагогический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
30 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, З. Е. Стыран, Высокомолек. соед., 1, 978, 1959.
- Г. М. Бартенев, Труды третьей Всесоюзной конференции по трению и износу, Изд-во АН СССР, 2, 7, 1960.
- K. Grosch, Nature, 197, 853, 4870, 1953.
- D. Bulgin, Rubber and Plaste Weekly, 143, 16, 1962.
- В. В. Лаврентьев, Plaste und Kautschuk, 21, 72, 1963.
- Н. Б. Демкин, Фактическая площадь касания твердых поверхностей, Изд-во АН СССР, 1962.
- Г. М. Бартенев, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 196.
- Л. А. Вишницкая, В. И. Новиков, Труды НИИРПа, сб. № 2, Госхимиздат, 1955, стр. 27.
- Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 84, 689, 1952.
- Г. М. Бартенев, Ж. техн. физики, 22, 1154, 1952.
- Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
- Л. А. Вишницкая, Коллоид. ж., 21, 370, 1959.
- R. Thirion, Rubber Chem. and Technol., 21, 505, 1948.
- В. В. Лаврентьев, Авт. свид. 193129, 1966; Бюлл. изобретений, 1967, № 6, стр. 71.
- Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Докл. АН СССР, 141, 334, 1961.
- Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Н. А. Константинова, Механика полимеров, 1966, 263.
- Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, Wear, 8, 3, 1965.

---

### INFLUENCE OF THE DEGREE OF CROSS-LINKING ON THE FRICTIONAL PROPERTIES OF ELASTOMERS

G. M. Bartenev, V. V. Lavrent'yev, V. S. Voevodskii, N. A. Konstantinova

#### Summary

The dependence of the frictional force and the actual contact area on pressure and temperature has been studied for cross-linked natural rubber which shows different network density in contact with hard steel surface. Over the whole normal pressure range studied the friction process is of a molecular-kinetic nature and is characterized by a linear temperature dependence of the frictional force at all pressures. The activation energy of the friction process is practically independent of pressure and varies slightly with increasing degree of cross-linking of macromolecules. The calculated values of the relative area of actual contact, defined as the ratio  $\varphi = N_k / N^{2/3}$ , are in good agreement with the experimental ones found from the ratio  $\varphi = f/C$ . The calculated values of the friction constant  $C$  agree well with those obtained from the measurements of the actual contact area and from Tirion's formula.