

02;10;12

Исследование трения полимеров по металлу методом термодесорбционной масс-спектрометрии

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, М.А. Иванов, С.В. Степанов,
О.Ф. Поздняков

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2006 г.

На основе термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) развит метод определения параметров термической деструкции слоев полимера, перенесенных на металл при трении. Эффективность метода проиллюстрирована на примере политетрафторэтилена (ПТФЭ), полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА). Метод позволяет различать поврежденные и неповрежденные макромолекулы, перенесенные в ходе относительно мягкого режима трения. Выявлены отличия характера термической деструкции перенесенных при трении слоев чистого ПММА по сравнению с композицией ПММА–C₆₀.

PACS: 81.40.Pq, 81.70.Pg, 65.80.+n

Экспериментальные исследования механизмов трения и изнашивания представляют значительный интерес для таких практически важных областей, как, например, трение и износ [1–3], адгезия [4–6], загрязнение поверхности через контакт (finger-print). В рамках трибологических исследований ключевым моментом является получение информации о молекулярных механизмах трения полимерных материалов и характеризующих этот процесс параметрах. Метод ТДМС оказался особенно информативным при изучении продуктов переноса макромолекул на контртело даже в случае достаточно слабого, одноразового, контактного взаимодействия [5,6]. Полимеры, перенесенные на поверхность металла, в данной статье мы также называем продуктами износа, которые являются интересным объектом исследования [2,3]. Продукты износа называют „третьим телом“ (дополнительно к двум трущимся телам).

Третье тело играет важную роль в развитии изнашивания и во многом определяет износостойкость и антифрикционные свойства материала. В настоящее время активно исследуются возможности применения композиционных материалов полимер-фуллерен в различных, в том числе трибологических [7], приложениях. Целью настоящей работы стало развитие метода ТДМС для анализа процесса трения полимеров и их композитов. В качестве объектов исследования выбраны три линейных полимера, характеризующиеся различной молекулярной структурой и тепловыми свойствами. В работе использованы: ПММА радикальной полимеризации со среднечисловым молекулярным весом $M_n = 5 \cdot 10^5$; ПС с $M_n = 1.2 \cdot 10^5$ и ПТФЭ марки Ф-4, $M_n \sim 10^6$, фуллерен C_{60} (чистота более 98%, фирма „Фуллереновые технологии“, СПб.), химически чистый толуол. Для получения образцов на основе ПММА и ПС приготавливали растворы ПС и ПММА с концентрацией 10% mass. В работе также исследован композит ПММА- C_{60} с концентрацией C_{60} по отношению к сухому ПММА 5 mass.%. Для получения композита использовали смесь раствора ПММА и насыщенного раствора C_{60} в толуоле (2.7 mg/cm^3 при комнатной температуре [8]).

Образцы для термодесорбционных исследований формировали на поверхности фольги из нержавеющей стали (X18H9T) толщиной $200 \mu\text{m}$ и площадью $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$ двумя способами. Первый способ состоял в нанесении на поверхность фольги полимерного раствора (ПММА, ПММА- C_{60} или ПС) с последующим высушиванием. Второй способ заключался в формировании слоя переноса на поверхности фольги трением по ней блочного образца с помощью простейшей установки. Трение проводили на воздухе при комнатной температуре в режиме возвратно-поступательного движения (нагрузка 5 N, частота $\sim 5 \text{ Hz}$, что соответствует средней скорости скольжения $\sim 0.1 \text{ m/s}$) по одной и той же линии трения шириной $\sim 1 \text{ mm}$ и длиной $\sim 5 \text{ mm}$. Номинальное давление на контакте составляло $\sim 1 \text{ MPa}$. В ходе трения регистрировали генерируемую трением среднюю температуру с помощью приваренной к обратной стороне подложки термопары (расстояние от зоны контакта до термопары $\sim 200 \mu\text{m}$). Результаты исследования слоев, полученных из раствора, позволяют судить о термической стабильности исходных, ненарушенных трением, макромолекул и были использованы для сопоставления с результатами, полученными на перенесенных при трении слоях.

Кривые термодесорбции регистрировали с помощью масс-рефлектрона МСХ-6, модернизированного для проведения опытов по термодеструкции микрограммовых количеств полимера на подложке непосредственно в вакуумной камере прибора. Нагревание подложки — ленты из нержавеющей стали толщиной $200\ \mu\text{m}$ с приваренной к ней термопарой осуществляли электрическим током. Подложку со сформированным на ее поверхности образцом помещали в камеру масс-спектрометра. При достижении вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ Pa образец нагревали со скоростью $7\ \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ с одновременной компьютерной регистрацией интенсивности выбранных линий масс-спектра (до 10 линий), а также температуры образца и общего давления в вакуумной системе.

Анализ масс-спектров летучих продуктов термодесорбции, образующихся при нагревании полимерных слоев, показал, что они состоят главным образом из соответствующих мономеров, т.е. метилметакрилата, ММА, ($\text{CH}_2 = \text{CH}_3\text{COOCH}_3$), стирола, Styr, ($\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$) и тетрафторэтилена, TFE, ($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$), что согласуется с литературными данными [9]. Таким образом, регистрацию кинетики термодеструкции макромолекул можно проводить по любому достаточно интенсивному пику масс-спектра мономера. Нами были выбраны молекулярные ионы мономеров: для ММА — с массой 100 D, для Styr — 104 D и TFE — 100 D. На рис. 1 приведена кинетика термодесорбции ММА (a), Styr (b) из пленок, нанесенных из раствора, а также TFE (c) из микрограммового образца нерастворимого ПТФЭ. Положение десорбционных кривых на оси температур адекватно отражает отличия термической стабильности исследуемых полимеров. Видно, что термическая деструкция ПС и ПТФЭ протекает в одну стадию, а ПММА — в три стадии. Действительно, молекулы ПММА, синтезированные способом радикальной полимеризации [10], наряду с основными химическими связями обычно включают определенное количество ослабленных химических связей двух видов: связи типа „голова-к-голове“ и концевые группы с двойными связями (обозначены на рис. 1 как „Н–Н“ и „Е“ соответственно). По экспериментальным кривым рассчитывались температурные зависимости констант скорости термического разложения макромолекул ($k = A \exp[-U/RT]$, где A — предэкспоненциальный множитель, U — энергия активации, R — газовая постоянная). Для первого порядка химической реакции деструкции полимерных цепей расчет дает значения $U = 172 \pm 4$ (ПММА, высокотемпературная стадия), 295 ± 4 (ПС) и $325 \pm 4\ \text{kJ/mol}$ (ПТФЭ). Полученные значения находятся в хорошем

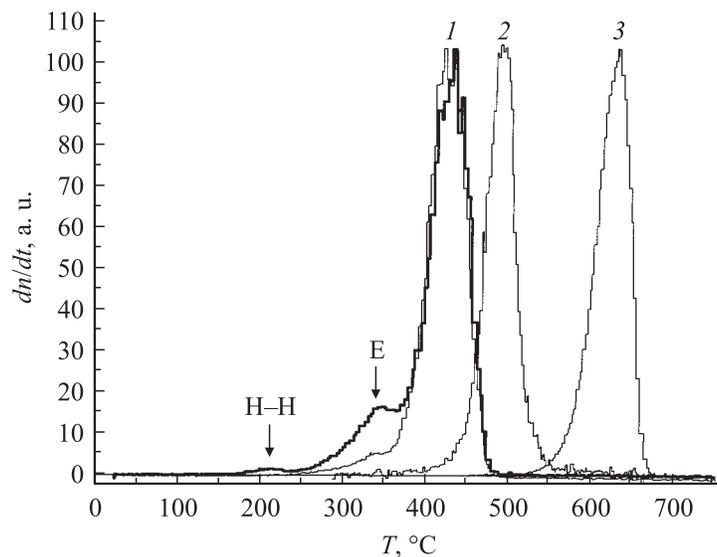


Рис. 1. Термодесорбционные кривые образования MMA (1) при нагревании чистого ПММА (толстая линия) и композита ПММА– C_{60} (тонкая линия); Styg (2) при нагревании ПС и TFE (3) при нагревании ПТФЭ (пояснения в тексте).

согласии с литературными данными [11,12]. Введение C_{60} в ПММА оказывает влияние на вид термодесорбционных кривых, что выражается в снижении интенсивности низкотемпературных стадий деструкции (рис. 1).

Сопоставление термодесорбционных кривых и энергий активации для образцов, сформированных при различных временах трения (максимально 5 min) не выявило изменений характера деструкции перенесенных слоев ПТФЭ, ПС, а также слоев ПММА на высокотемпературной стадии деструкции. В случае ПММА трение существенно изменяет характер деструкции в низкотемпературной области (рис. 2). Для удобства сопоставления, кривые на рис. 2 нормированы на высоту высокотемпературного пика, характеризующегося максимальной скоростью десорбции MMA при 430 °C. Видно, что при сохранении трехстадийности зависимости происходит существенное перераспределение

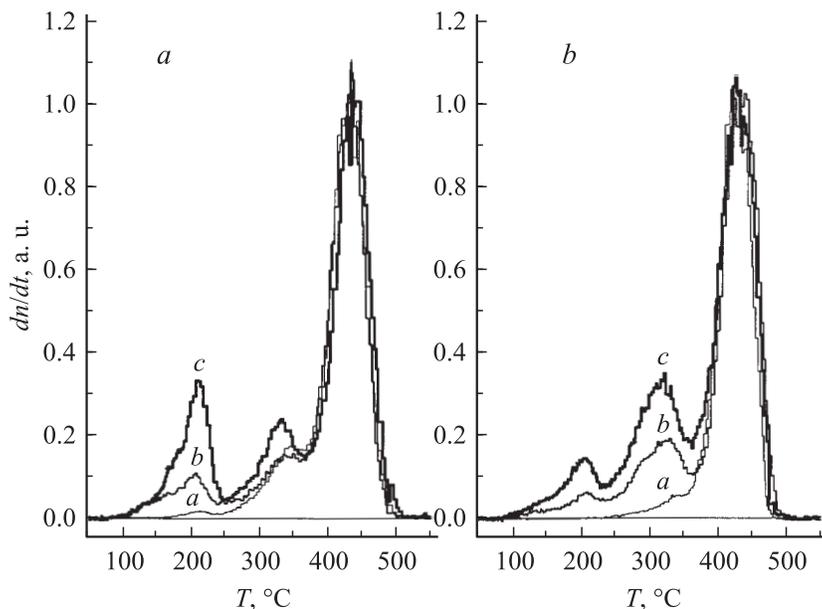


Рис. 2. Термодесорбционные кривые образования ММА при нагревании перенесенных трением слоев ПММА (*a*) и композита ПММА– C_{60} (*b*). Кривые соответствуют слоям, сформированным: *a* — из раствора, *b* — трением в течение 10 s, *c* — трением в течение 60 s.

интенсивности отдельных стадий десорбции. Образующиеся при трении продукты переноса, являясь „свидетелями и участниками“ превращений полимера в интерфейсной зоне, несут ценную информацию о процессе трения. Полученные данные свидетельствуют, что в ходе трения ПММА и композита ПММА– C_{60} перенесенные слои обогащаются фракцией дефектных макромолекул. Этот результат естественно объяснить тем, что при трении ПММА, наименее термически стабильного полимера среди трех исследованных, происходят разрывы химических связей макромолекул с образованием концевых свободных макрорадикалов. Судьба первичных макрорадикалов в условиях, реализуемых в нашем эксперименте (присутствие кислорода воздуха, интенсивное взаимное перемещение слоев в интерфейсной зоне), сложна и требует

специального исследования. Однако, опираясь на известные свойства свободных макрорадикалов [13] как химически активных частиц, можно утверждать, что они способны как взаимодействовать между собой (рекомбинировать), так и окисляться молекулами кислорода, давая перекисные радикалы с иной химической активностью.

Сопоставление тонкой структуры термодесорбционных спектров, полученных на образцах ПММА и ПММА–C₆₀ (рис. 2, *a* и *b* соответственно), позволяет выявить влияние C₆₀ на процесс трения. В случае трения чистого ПММА в продуктах переноса выше доля дефектных макромолекул, которые обуславливают низкотемпературную стадию в диапазоне 150–220°С. Для композиции ПММА–C₆₀ интенсивность этой стадии нарастает слабее по сравнению со стадией, наблюдаемой в диапазоне 250–350°С. Здесь следует также отметить, что для композита ПММА–C₆₀ десорбционный пик в диапазоне 250–350°С несколько уширен и смещен к более низким температурам по сравнению с чистым ПММА. Очевидно, что наблюдаемые эффекты обусловлены присутствием в матрице ПММА молекул C₆₀ и, более конкретно, могут отражать наличие сильного взаимодействия фуллерена со сложноэфирными группами макромолекул ПММА.

Наряду с информацией о параметрах термостабильности, перенесенных при трении слоев, наш подход позволяет надежно измерять массу перенесенного на контртело полимера и ее зависимость от времени трения. Масса определялась путем измерения площади под кинетическими кривыми десорбции. Калибровка площадей проводилась на образцах, дозированно нанесенных на подложку с помощью микрошприца из раствора полимера известной концентрации. В случае нерастворимого ПТФЭ масса перенесенных слоев вычислялась по известной площади под кривой десорбции ПММА с поправкой на различие в сечениях ионизации электронным ударом (75 eV) молекул MMA (0.65) и TFE (0.47 а.е.) [14]. В выбранных нами условиях эксперимента масса перенесенных слоев регистрировалась в достаточно широком диапазоне: от единиц наногرامмов (например, при одноразовом контакте) до сотен микрограммов (продолжительное трение). Предварительная обработка данных позволила определить вид зависимости массы перенесенных слоев от времени. Обсуждаемая зависимость удовлетворительно описывается нелинейной функцией времени вида $a + bt^n$ ($n \neq 1$), что указывает на изменение механизма переноса в ходе трения. Точное определение параметров этой зависимости возможно и является пред-

метод дальнейших исследований. Метод позволяет также различать износ материала, протекающий по различным механизмам (например, перенос поврежденных и неповрежденных макромолекул), и измерять скорости изнашивания по этим механизмам и будет использован для рассмотрения механизмов трения и изнашивания полимеров и их композитов в широком диапазоне скоростей и нагрузок [15].

Таким образом, методом ТДМС определены параметры кинетики термической деструкции слоев переноса ПТФЭ, ПММА и ПС на стальное контртело в сравнительно мягком температурно-скоростном режиме, требующем повышенной чувствительности метода измерения. Для указанных полимеров определен характер зависимости массы перенесенных слоев от времени трения. Установлено влияние S_{60} на процесс трения ПММА. Развитие данного метода в направлении решения широкого круга задач, связанных с изучением механизмов изнашивания полимерных композитов, представляется актуальным.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-00910-а, программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и Научной программой ОЭММПУ № 14.

Список литературы

- [1] Yang E.-L., Hirvonen J.-P., Toivanen R.O. // *Wear*. 1991. V. 146. N 2. P. 367–376.
- [2] Briscoe B.J., Chateauminois A. // *Tribology International*. 2002. V. 35. P. 245–254.
- [3] Chateauminois A., Briscoe B.J. // *Surface and Coatings Technology*. 2003. V. 163–164. P. 435–443.
- [4] Поздняков О.Ф., Поздняков А.О., Регель В.Р. // *ФТТ*. 2005. Т. 47. № 5. С. 924–930.
- [5] Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Табаров С.Х. // *Мех. комп. матер.* 1981. № 6. С. 1107–1110.
- [6] Pozdnyakov O.F., Redkov B.P., Tabarov S.Ch. // *Plaste und Kautschuk*. 1982. N 3. P. 148–151.
- [7] Pozdnyakov A.O., Kudryavtsev V.V., Friedrich K. // *Wear*. 2003. V. 254. P. 501–513.
- [8] Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // *УФН*. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.

- [9] *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 252.
- [10] *Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. N 8. P. 2130–2168.
- [11] *Gao Z., Wang H. and Nakada M.* // *Polymer*. 2006. V. 47. N 5. P. 1590–1596.
- [12] *Florin R.E., Parker M.S., Wall L.A.* // *J. of Res. of the national bureau of standards — A, Physics and Chemistry*. 1966. Vol. 70A. N 2. P. 115–131.
- [13] *Бутягин П.Ю.* // *Журнал Всес. хим. общества*. 1973. V. 18. № 1. P. 90–98.
- [14] *Cornu A., Massot R.* *Compilation of mass-spectral data*. Heyden & Son Ltd., 1966.
- [15] *Persson B.N.J.* // *J. of Chem. Phys.* 2001. V. 115. N 8. P. 3840–3861.