

05;07

## Фотолюминесценция продуктов деструкции полимеров при трении

© В.И. Веттегрень, А.В. Савицкий, И.П. Щербаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Victor. Vettegren@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 22 января 2008 г.

Спектры фотолюминесценции (PL) полиэтилена (PE), полипропилена (PP) и полиамида 6 (PA-6) возбуждали лазером, энергия излучения которого ( $\approx 3.68$  eV) попадает в область спектра, где располагаются полосы поглощения (3.65–3.75 eV) C=O связей. Обнаружено, что в спектрах PL продуктов деструкции этих полимеров, образовавшихся при трении, появляется интенсивный пик в области  $\approx 2$ –2.5 eV. Чтобы выяснить его природу, проведены исследования поверхности PE после трения при помощи ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ATR). В ИК-спектрах ATR после трения наблюдали резкое увеличение интенсивности полос, приписанных колебаниям сопряженных последовательностей углерод-углеродных связей в скелете макромолекул. Этот результат позволил приписать пик в области 2–2.5 eV  $\pi^* \rightarrow \pi$  переходу в сопряженных углерод-углеродных последовательностях, возбуждение которых происходит путем внутримолекулярной передачи энергии от C=O связей.

PACS: 42.50.Vk, 42.70.Ce, M46.55.+d

Известно, что при трении полимеров о металлы на их поверхности образуется слой из продуктов деструкции полимерных молекул [1,2]. Формирование такого слоя приводит к изменению коэффициента трения и скорости изнашивания [3–5]. Для изучения структуры и химического состава деструктированного слоя ранее использовали ИК-спектроскопию ATR [6], масс-спектроскопию [7], рентгеновскую спектроскопию [8–10] и другие физические методы. Фотолюминесцентная спектроскопия для этой цели до сих пор не применялась. Связано это, во-видимому, с тем, что большинство полимерных материалов, используемых в узлах трения, не имеют полос поглощения в видимой области спектра (1.78–3.55 eV). Поэтому существовало убеждение, что они не должны люминесцировать.

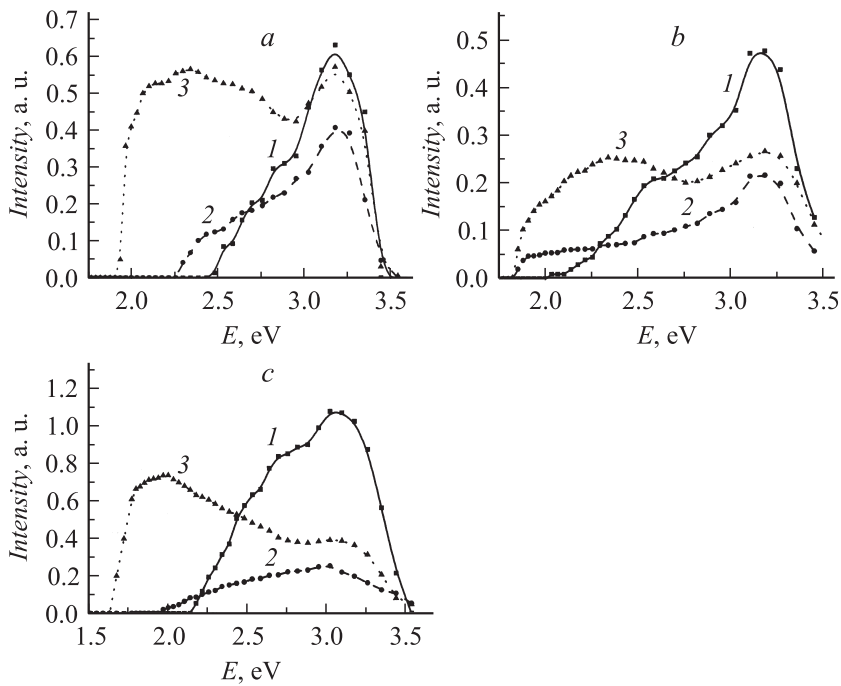
С другой стороны, известно, что все полимеры имеют в своем составе С=О связи. Они либо включены в структуру молекул (например, в ПА-6), либо образуются под влиянием кислорода воздуха (РЕ, РР). Такие связи поглощают свет в области  $\approx (3.65-3.75 \text{ eV})$  [11]. Если использовать лазер, энергия излучения которого попадает в этот диапазон, то можно ожидать возбуждения спектра PL в видимой области спектра. Анализ спектров PL позволил бы получить новые сведения о химическом строении продуктов разрушения полимеров при трении.

Исследуемые образцы представляли собой гранулы размером  $\approx 2 \times 2 \times 2 \text{ mm}$  из РЕ, РР и ПА-6. Их разрушали путем трения о полированную или ребристую пластину из стали 45. Спектры PL гранул и продуктов их разрушения после трения возбуждали импульсным лазером ЛГИ-21, линия  $\approx 3.68 \text{ eV}$ , которая попадала в область полосы поглощения С=О связей. Длительность импульса  $\approx 10^{-8} \text{ s}$ , плотность энергии в импульсе  $\approx 10^{-4} \text{ J/cm}^2$ . Возникающее излучение фокусировали кварцевой линзой на щель зеркального монохроматора SPM-2 и регистрировали с помощью ФЭУ-136, обладающего чувствительностью в спектральном диапазоне 1.55–4.13 eV.

ИК-спектры ATR от поверхности пленочных образцов ПЭ, после трения о ребристую поверхность стали, записывали на спектрофотометре DS-403 в свете, поляризованном перпендикулярно плоскости падения. Степень поляризации — не менее 98%. Для записи спектров использовали приставку ATR-7 с призмой KRS-5. Угол падения света на образец составлял  $50^\circ$ , точность установки угла — не менее  $1^\circ$ .

В методе ATR значительные искажения могут возникать из-за несовершенного контакта между образцом и призмой ATR [12]. Чтобы их уменьшить, запись спектров производилась через  $\approx 1 \text{ h}$  после прижима образца к призме. В течение этого времени неровности на поверхности образца деформировались, и между образцом и призмой устанавливался достаточно совершенный контакт. Чтобы убедиться в хорошем качестве контакта, использовался следующий критерий: при идеальном контакте, когда угол падения света на образец составляет  $45^\circ$ , должно выполняться соотношение  $R_{\parallel} = 2R_{\perp}$  [13], где  $R_{\parallel}$  и  $R_{\perp}$  — коэффициенты отражения в свете, поляризованном параллельно и перпендикулярно плоскости падения соответственно. В наших экспериментах отклонения от этого соотношения не превышали 10%.

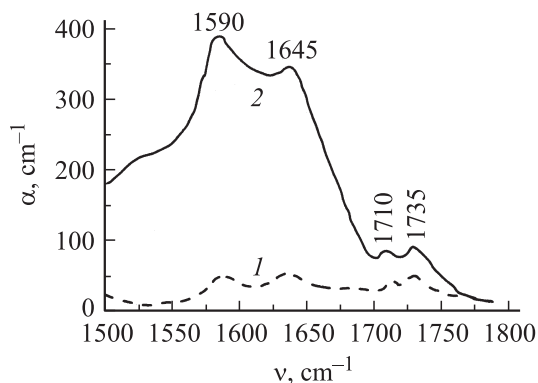
Известно, что интенсивность света, падающего на границу раздела призма-образец, экспоненциально затухает от поверхности вглубь.



**Рис. 1.** Спектры PL исходного образца (1), destructированного слоя на поверхности стали 45 (2) и порошков полимеров после трения о ребристую поверхность (3): *a* — PE; *b* — PP, *c* — PA-6.

В качестве эффективной толщины поверхностного слоя  $d_{ef}$ , о котором несет информацию отраженный от поверхности луч света, принимали глубину, соответствующую уменьшению его интенсивности в  $\approx 8$  раз. В наших опытах для ПЭ  $d_{ef} \approx 1 \mu\text{m}$ . Коэффициент поглощения  $\alpha$  оценивали как  $\alpha \approx \ln(R_{\perp}/d_{ef})$ .

В спектрах PL гранул PE, PP и PA-6 наблюдается интенсивный максимум в области 3.1–3.2 eV. Как уже упоминалось, энергия излучения лазера (3.68 eV), возбуждающего люминесценцию, располагается в области максимума поглощения (3.65–3.75 eV), соответствующей  $n \rightarrow \pi^*$  переходу в C=O связях [11]. Известно, что энергия PL всегда меньше, чем возбуждения. Поэтому упомянутый максимум в спектре PL может быть приписан переходу  $\pi^* \rightarrow n$  в связях C=O.



**Рис. 2.** ИК-спектры поверхностного слоя РЕ толщиной  $\approx 1 \mu\text{m}$  до (1) и после (2) трения о ребристую поверхность.

После трения на поверхности полированной пластины из стали 45 оставался слой продуктов деструкции полимеров толщиной  $\approx 1\text{--}3 \mu\text{m}$ . В спектрах PL этого слоя (рис. 1) помимо полосы в области  $3.1\text{--}3.2 \text{ eV}$  появляется люминесценция в области  $2\text{--}2.8 \text{ eV}$ . Интенсивность PL в этой области резко возрастает в спектрах порошка, полученного после разрушения о ребристую поверхность. Становится очевидным, что увеличение интенсивности PL в этой области обусловлено появлением нового максимума при  $\approx 2\text{--}2.3 \text{ eV}$ .

Чтобы выяснить его природу, были проведены исследования поверхности РЕ после трения о ребристую поверхность при помощи ИК-спектроскопии АТР. Из рис. 2 видно, что в ИК-спектрах АТР поверхностного слоя РЕ толщиной  $\approx 1 \mu\text{m}$  приблизительно на порядок увеличивается коэффициент поглощения  $\alpha$  полос с частотами максимума  $1590$  и  $1645 \text{ cm}^{-1}$ . Одновременно в  $\approx 1.5\text{--}2$  раза увеличивается коэффициент поглощения полос  $1710$  и  $1735 \text{ cm}^{-1}$ . Согласно литературным данным [14–16], полосы  $1590$  и  $1645 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют  $\text{--C=C--}$  валентным колебаниям в группировках  $\text{--CH}_2\text{--CH=CH}_2\text{--CH}_2\text{=CH--}$  и  $\text{--HC=CH--CH=CH}_2$  соответственно. Полосы  $1710$  и  $1735 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют  $\text{C=O}$  валентным колебаниям в группировках  $\text{--CH}_2\text{--HC--}$  и  $\text{--COOCH}_2\text{--}$ .

Известно, что указанные группировки возникают при разрывах углерод-углеродных связей основного скелета молекул РЕ и при

Концентрация группировок с С=С и С=О связями в поверхностном слое ПЭ толщиной  $\approx 1 \mu\text{m}$  после трения

№ п/п	Частота максимума полосы, $\text{cm}^{-1}$	Химическая группировка	$C \cdot 10^2$ , $\text{nm}^{-3}$
1	1590	–CH=CH–CH=CH <sub>2</sub>	2.7
2	1645	–CH=CH <sub>2</sub>	2.8
3	1690	–CH=CH–HC=O	2.5
4	1710	–H <sub>2</sub> C–COOH	0.9
5	1735	–H <sub>2</sub> C–CON	1.0

последующих цепных химических реакциях образовавшихся при этом свободных радикалов [17,18]. Рассчитанные значения концентраций группировок, содержащих сопряженные С=С и С=О связи, приведены в таблице. Из нее следует, что концентрация сопряженных –С=С– связей в продуктах деструкции ПЭ в  $\approx 5$  раз больше, чем –С=О.

Данные, полученные при помощи ИК-спектроскопии, позволяют приписать максимум  $\approx 2\text{--}2.3 \text{ eV}$  в спектре PL PE  $\pi^* \rightarrow \pi$  переходу в группировках –CH<sub>2</sub>–CH=CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>=CH– и –HC=CH–CH=CH<sub>2</sub>. Возбуждение этих группировок возможно путем внутримолекулярного переноса энергии от С=О связей. Действительно, из молекулярной фотохимии [19,20] известно, что среднее расстояние  $\langle d \rangle$ , на которое может происходить перенос энергии между хромофорными группировками, достигает 5 nm. Среднее расстояние между указанными выше группировками определяли как:  $\langle d \rangle \approx 1/\sqrt[3]{C}$ , где  $C$  — их концентрация. Величину  $C$  вычисляли как  $C = \alpha/\kappa$ , где  $\kappa$  — молярный коэффициент поглощения, значения которого были взяты из работ [14–16]. Из таблицы следует, что суммарная концентрация всех группировок составляет  $\approx 0.1 \text{ nm}^{-3}$ . Отсюда следует, что среднее расстояние между группировками  $\approx 2.2 \text{ nm}$ . Это значение попадает в интервал расстояний, на которые может происходить перенос энергии между хромофорными группировками.

Таким же сопряженным –С=С– связям можно приписать максимумы  $\approx 2\text{--}2.5 \text{ eV}$  в спектрах PL PP. Действительно, как показали исследования при помощи ИК-спектроскопии, и в этом полимере под влиянием механических напряжений образуются группировки с сопряженными –С=С– связями [6,12]. Возможно, что таким же группировкам может быть приписан этот максимум в PL спектрах PA-6.

Таким образом, в спектрах PL продуктов разрушения после трения исследованных полимеров появляется максимум в области 2–2.5 eV, который приписан электронному переходу  $\pi^* \rightarrow \pi$  в сопряженных –C=C– связях. Эти связи образуются в цепных реакциях, инициированных свободными радикалами, которые создаются после разрывов полимерных молекул при трении.

Изложенные выше результаты открывают возможность исследования механизма разрушения при трении прозрачных в видимой области полимеров при помощи фотолюминесценции. Действительно, все полимеры имеют в своем составе соединения, содержащие C=O связи, которые поглощают свет в ближнем ультрафиолете — при  $\approx (3.65–3.75)$  eV. Если использовать лазер, энергия излучения которого попадает в этот диапазон, то в видимой области спектра появляется пик PL при 3.1–3.2 eV. В результате разрывов углерод-углеродных связей в молекулах полимеров в процессе трения и последующих реакций свободных радикалов образуются сопряженные –C=C– связи. Заимствуя энергию от C=O связей, они переходят в возбужденное состояние, и в спектре PL появляется максимум при  $\approx 2–2.5$  eV.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 07-08-13533-офи\_ц.

## Список литературы

- [1] Крагельский И.В., Добычин М.Н., Камбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение. 1977. 526 с.
- [2] Белый В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение полимеров. М.: Наука, 1972. С. 202.
- [3] Zalisz Z., Vroegop P.H., Bosma R. // *Wear*. 1988. V. 121. Is. 1. P. 71–93.
- [4] Liu S., Rhee K., Lawson K.L. // *Wear*. 1980. V. 60. Is. 1. P. 1–12.
- [5] Ovaert T.C., Ramachandra S. // *Int. J. Machine Tools and Manufacture*. 1995. V. 35. Is. 2. P. 311–316.
- [6] Тохметов А.Т., Веттегрень В.И. // *Высокомолекулярное соединение*. 1988. Т. 30. № 7. С. 496–498.
- [7] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Иванов М.А., Степанов О.В., Поздняков О.Ф. // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. В. 11. С. 26–33.
- [8] Bahadur S., Gong D., Anderegg J.W. // *Wear*. 1995. V. 181–183. Is. 1. P. 227–235.
- [9] Bahadur S., Deli Gong. // *Wear*. 1993. V. 165. Is. 2. P. 205–212.
- [10] Donald R., Wheele // *Wear*. 1981. V. 66. Is. 3. P. 355–365.

- [11] *Воронков М.Г., Кирпиченко С.В., Кейко В.В., Шерстянникова Л.В.* // Изв. АН СССР. 1975. № 11. С. 2471–2474.
- [12] *Tshmel A.E., Vettegren V.E., Zolotarev V.M.* // J. Macromol. Sci. Phys. B. 1982. V. 21. N 2. P. 243–264.
- [13] *Саидов Г.В., Бернштейн Е.В., Золотарев В.М.* // Опт. и спектр. 1978. Т. 45. В. 1. С. 104–109.
- [14] *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- [15] *Rugg F.M., Smith T.T., Bacon R.C.J.* // Polymer Sci. 1954. V. 13. N 3. P. 535.
- [16] *Smith B.* Infrared spectral interpretation. L., NY: CRC press LLC, 1999. 265 p.
- [17] *Закревский В.А., Баптизманский В.В., Томашевский Э.Е.* // ФТТ. В. 6. С. 1699–1704.
- [18] *Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А.* // Успехи химии. 1969. Т. 38. В. 4. С. 593–623.
- [19] *Turro N.J.* Molecular Photochemistry. N.Y.: W.A. Bejamin, Inc. 1965. 328 p.
- [20] *Davydov A.S.* Theory of Molecular Excitons. N.Y.: Plenum Press, 1971. 290 p.