

01.1;05;02.1

Образование продуктов деструкции макромолекул при трении полимера по полимеру

© А.О. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2023 г.

Принято к публикации 19 марта 2023 г.

При трении пары полиоксиметилен–полиоксиметилен в вакууме масс-спектрометра обнаружено образование продуктов деструкции макромолекул, состав которых отличается от состава, регистрируемого при чисто тепловом воздействии на полимер. Показано, что при образовании продуктов деструкции происходит переход силы трения с низкого начального уровня на высокий уровень. Обнаруженный эффект предположительно объясняется механическими разрывами макромолекул при трении. Обсуждены количественные параметры этого процесса.

Ключевые слова: трение, масс-спектрометрия, полимер, вакуум.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.10.55428.19537

При трении полимера реализуются взаимосвязанные процессы деформации приповерхностных слоев полимера, их разогрев и разрыв связей в макромолекулах [1,2]. Эти процессы могут определять технически важный макроскопический износ полимера, поэтому их количественное исследование представляет значительный интерес. Нами было показано [3,4], что метод масс-спектрометрии информативен для описания образования продуктов деструкции макромолекул непосредственно в ходе трения полимеров. В настоящей работе метод применен для изучения корреляции процессов деструкции макромолекул и силы трения в вакууме масс-спектрометра (МС).

Использована машина трения в вакууме времяпролетного МС типа рефлектрон на базе прибора МСХ-6 (рис. 1, *a*). Для получения спектров применялась энергия ионизирующих электронов ~ 100 eV. Трение реализовано в геометрии упорного подшипника (вставка в левом нижнем углу рис. 1, *a*). Схема измерения показана на рис. 1, *b*. На поверхность свободно вращающегося столика 1 жестко крепится образец 2. Вращение столика сдерживается жестким стержнем 3 на расстоянии, равном радиусу столика R (13 mm). Одним концом стержень закреплен на краю столика, другим — на тензобалке 4. Измерение сигнала с тензобалки осуществляется в среде Arduino [5]. Прижатие полого цилиндра к плоскому контртелу нормальной нагрузкой F_n (рис. 1, *a*) осуществляется пружинным механизмом [5]. При вращении цилиндра вокруг своей оси с частотой ν , трение между торцом цилиндра и плоским контртелом вызывает момент вращения столика $M = F_b R$, где F_b — измеряемая тензобалкой сила. Интегрированием соотношения $M = dF_{fr} r$ в полярных координатах [6] по радиусу r от r_1 до r_2 и углу θ (рис. 1, *b*) для силы трения получаем $F_{fr} = (3/2)F_b R(r_2^2 - r_1^2)/(r_2^3 - r_1^3)$. Значения r_1

и r_2 измеряются на следе трения после эксперимента (рис. 1, *c*). С точностью до ~ 0.1 mm они соответствовали радиусам торца полого цилиндра. Максимальные начальные контактные давления реализуются на краях торца цилиндра, их износ в начале трения приводит к более равномерному распределению давления по площади контакта (рис. 1, *c*) [7].

Полые цилиндры высотой 18 mm с внешним и внутренним диаметрами 9 и 6 mm и пластинки толщиной ~ 2 mm и боковыми размерами $\sim 15 \times 20$ mm изготовлены из промышленных полиоксиметилена (ПОМ) (использован полимер марки ПОМ-Н, TiconaTM), полиметилметакрилата (ПММА) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Контактные поверхности шлифовались до шероховатости R_a , определенной профилометром Mahr PS10, ~ 0.5 μ m. Перед трением образцы промывались теплой дистиллированной водой и сушились в течение нескольких часов. Температуры плавления ПОМ и ПТФЭ составляют 440 и 600 K соответственно [8]. Температура стеклования ПОМ трудно измерима [9], теоретически предсказывается значение ~ 180 K [10]. Температура стеклования ПММА составляет ~ 378 K [8]. Температура стеклования ПТФЭ оценивается разными авторами в диапазоне ~ 160 –400 K [8]. Трение началось с комнатных температур образцов ($\sim 22^\circ$ С) в режиме статического трения. Перед началом трения контртела находились в нагруженном состоянии в вакууме в течение часа. Эксперименты начинались при достижении остаточного давления в МС $\sim 10^{-6}$ Torr.

На рис. 2, *a* показаны типичные зависимости силы трения от времени при постоянной скорости скольжения пары ПОМ–ПОМ для двух значений F_n . При трении происходит переход F_{fr} с нижнего на верхний уровень (кривые 1, 2). Величина μ закона Амонтона–Кулона ($F_{fr} = \mu F_n$) для нижнего уровня силы трения ~ 0.12 , для

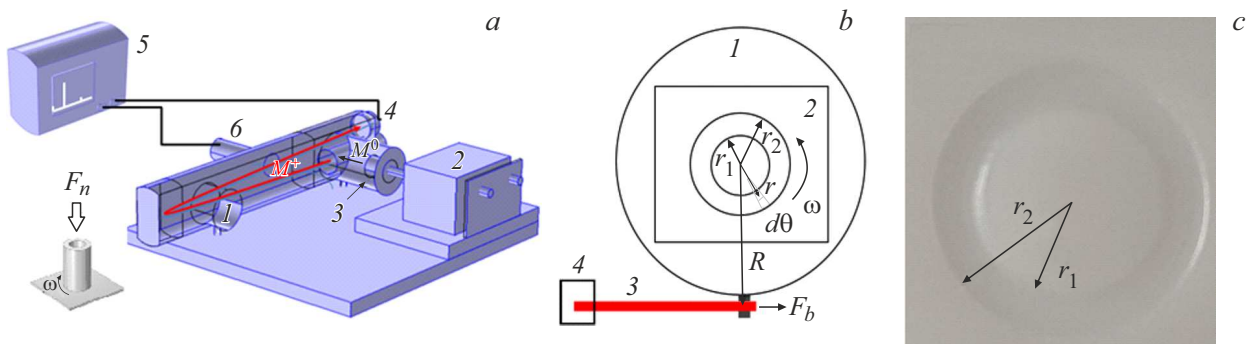


Рис. 1. *a* — общий вид масс-спектрометра с присоединенной к его фланцу машиной трения. 1 — к турбомолекулярному насосу Adixen, 2 — мотор-редуктор, 3 — ввод трения (см. часть *b*), 4 — детектор ионов, 5 — цифровой осциллограф DPO3032 Tektronics, 6 — манометр Dual Mag 972В. В трубе пролета ионов красной линией (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи) показана траектория ионов M^+ , формируемых при ионизации образующихся при трении нейтральных молекул M^0 . *b* — геометрия измерений силы трения (см. текст): столик-держатель (1) образца (2), жесткий стержень (3), закрепленный на тензобалке (4) и краю столика. $d\theta$ — элемент угла элементарной площадки трения, ω — направление вращения. *c* — типичный вид следа трения на поверхности ПОМ.

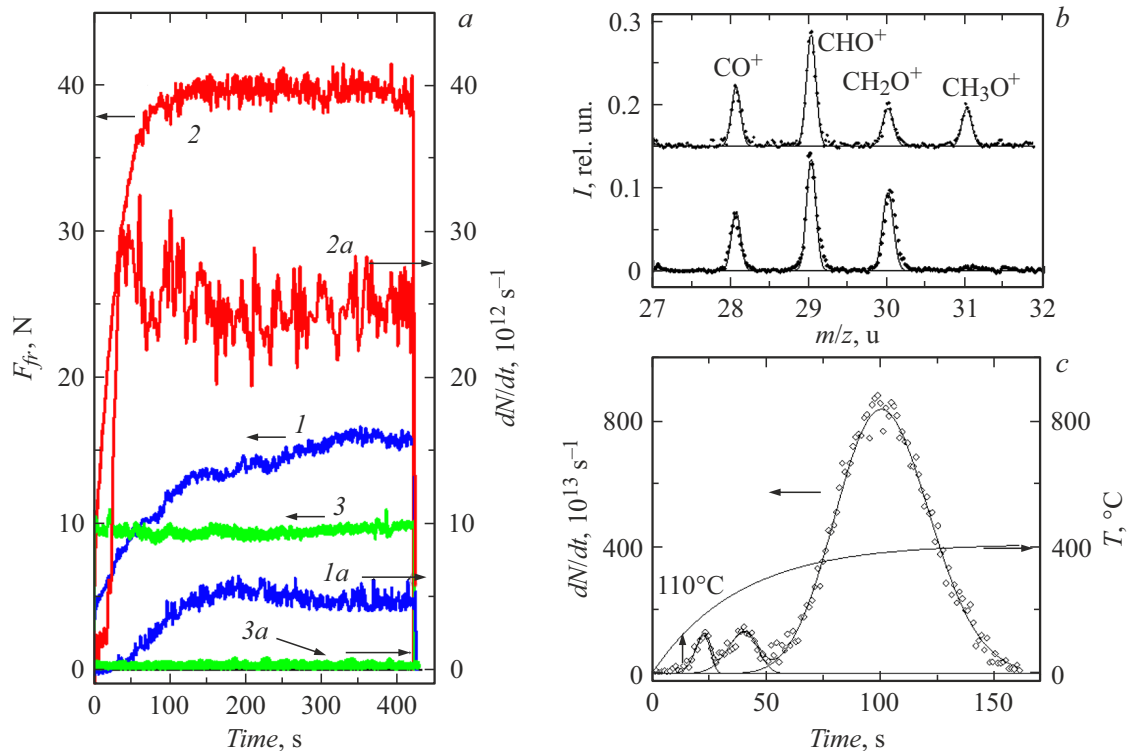


Рис. 2. *a* — зависимости силы трения (1–3) и скорости образования продуктов трибодеструкции (1а–3а) от времени (расчет по оксиметилена) для пары ПОМ–ПОМ (1, 1а, 2, 2а) и ПММА–ПОМ (3, 3а). Нормальные нагрузки ~ 40 (1, 1а) и 100 N (2, 2а, 3, 3а). Средняя линейная скорость скольжения $0.021 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. *b* — масс-спектры продуктов трибодеструкции (верхний спектр) и термодеструкции (нижний спектр). *c* — спектры термодеструкции тонкого слоя ПОМ, полученного натиранием на танталовую фольгу-нагреватель, в режиме нагревания с экспоненциально спадающей скоростью, $T[^\circ\text{C}](t) = 411 - 403e^{-t/38[s]}$.

верхнего ~ 0.4 . Одновременно с ростом силы трения в масс-спектре (верхний спектр на рис. 2, *b*) регистрируется рост интенсивности линий оксиметилена (H_2CO , характерные пики с $m/z = 29, 30, 28$ u) и триоксана ($m/z = 31, 61, 89, 29$ u). На рисунке показаны интенсивности линий спектров, полученных вычитанием фоно-

вого спектра из спектра в ходе трения или нагревания. Нарастание интенсивности этих линий (кривые 1а, 2а на рис. 2, *a*) прекращается одновременно с выходом на насыщение силы трения. В спектре триоксана наиболее интенсивным является пик с $m/z = 31$ u. Он отсутствует в спектре оксиметилена. Отношение интенсивности ли-

нии с $m/z = 29$ и к интенсивности линии с $m/z = 31$ и при трении составляет ~ 3 . В аналогичных опытах, например, с парами ПММА–ПОМ, ПММА–ПММА и ПТФЭ–ПТФЭ ни переход силы трения, ни линии оксиметилена, триоксана и мономеров ПММА и ПТФЭ не детектировались при той же чувствительности прибора (μ для этих пар составляет ~ 0.05 – 0.14). Поведение силы трения (кривая 3) и интенсивности линий мономера (кривая 3а) показано на рис. 2, а на примере пары ПММА–ПОМ при максимальной использованной в экспериментах F_n . ПОМ в ходе трения находится в высокоэластическом состоянии, ПММА — в стеклообразном. Детектируемое образование продуктов деструкции при переходе силы трения в паре ПОМ–ПОМ и их отсутствие в паре ПММА–ПОМ указывает на возможную роль в этом процессе молекулярной подвижности макромолекул в аморфных областях ПОМ. Нижний спектр на рис. 2, б соответствует участку спектра при чисто тепловом воздействии на ПОМ. Спектр получен при нагревании тонкой пленки ПОМ, сформированной натиранием блочного образца полимера по поверхности танталовой фольги-нагревателя. Видно, что в спектре продуктов термодеструкции ПОМ интенсивность линии с $m/z = 31$ и находится на уровне шума. Это означает, что при трении механизм диссоциации связей макромолекул отличен от механизма при чисто тепловой деструкции. На рис. 2, в показаны спектры образования мономера ПОМ (регистрировалось по интенсивности пиков с $m/z = 29, 30, 28$ и) при плавном нагревании пленки ПОМ (детали методики приведены в [11]). Начало тепловой деструкции ПОМ, оцениваемое как начало наиболее низкотемпературной стадии (на ней выделяется около 2% всего образующегося при нагревании мономера), соответствует температуре $\sim 110^\circ\text{C}$. Отметим, что трибоиндуцированную природу этой стадии пока исключить нельзя ввиду формирования пленки с помощью описанной выше процедуры трения. Исследование термодеструкции исходного ПОМ пока осложнено необходимостью получения пленки из раствора, что требует его нагревания [8], которое может привести к деструкции полимера.

Измерение температуры непосредственно в зоне трения представляет собой сложную задачу, но ее можно оценить. Для случая полной трансформации энергии трения в тепло оценкой будет решение диффузионной задачи для двух контактирующих полубесконечных тел [12]: $\Delta T = (2J/\lambda)(kt/\pi)^{1/2}$ (где t — время, λ — теплопроводность, $k = \lambda/(\rho C_v)$ — коэффициент диффузии тепла, ρ — плотность, C_v — теплоемкость) с источником тепла на границе раздела с удельной мощностью $J = F_{fr}V/S$ (V — линейная скорость скольжения, S — площадь контакта). В случае равенства S и реальной площади контакта (A_0) с учетом $V = 2\pi r v$ для нашей геометрии интегрированием получаем среднюю мощность $J = 2\pi v M/S$. С учетом равного распределения потоков в два одинаковых контртела расчет дает величину $\Delta T \sim 100^\circ\text{C}$ для кривой 1 (рис. 2, а)

и $\sim 160^\circ\text{C}$ для кривой 2 к моменту выхода F_{fr} на максимальный уровень. Учет теплоотвода за счет излучения и конвекции понизит расчетную ΔT . Образование продуктов трибодеструкции ПОМ начинается в самом начале трения (ср. рис. 2, а и в) при расчетных $\Delta T \sim 10^\circ\text{C}$, что существенно ниже температуры начала низкотемпературной стадии термодеструкции (рис. 2, в). В сочетании с установленным изменением состава продуктов деструкции при трении (рис. 2, б), а также не регистрируемым образованием продуктов деструкции в паре ПММА–ПОМ, это указывает на реализацию механикоактивированного разрыва макромолекул при трении. Модель предсказывает пропорциональный $t^{1/2}$ рост температуры зоны трения, что не согласуется с выходом на насыщение скорости образования продуктов деструкции (рис. 2, а). В связи с этим отметим, что, например, формирование частиц износа изменит условия контактной тепловой задачи. В более реалистичном случае пластического контакта вершин шероховатых поверхностей $A_0/S \approx \sigma_n/\sigma_0$ (предел пластичности σ_0 для ПОМ ~ 140 МПа, $\sigma_n = F_n/S$) [13]. В наших экспериментах σ_n достигает ~ 4 МПа, т.е. A_0 находится в диапазоне от долей до единиц процентов от номинальной. Время трения вершин шероховатости размером $D \sim 1 \mu\text{m}$ до выхода из контакта $D/V \sim 10^{-4}$ с. Используя оценку $J = 0.5\mu\sigma_0V$, получаем расчетную ΔT одиночной вспышки на шероховатости около единиц градусов. Анализ полной картины изменения температуры шероховатости представляет собой отдельную задачу.

Количество выделившегося мономера при трении пары ПОМ–ПОМ можно оценить с помощью уравнения баланса мощностей потоков при откачке [14]: $k_B T dN(t)/dt = s \Delta p(t) + V_p d\Delta p/dt$, где Δp — повышение давления, $N(t)$ — зависимость от времени полного числа десорбирующихся молекул, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, V_p — объем откачиваемой камеры, s — скорость откачки ($s = 0.1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $V_p \sim 0.02 \text{ m}^3$). Кривые на рис. 2, а, в построены с помощью такого пересчета. Количество продуктов деполимеризации на один разрыв связи при термодеструкции ПОМ может достигать сотен мономеров [15,16]. С учетом этой оценки для связей с энергией $\sim 300 \text{ kJ/mol}$ поток энергии трения, необходимый для реализации регистрируемой интенсивности разрывов, примерно на семь порядков меньше мощности трения (~ 0.1 – 1 J/s). Для механического диспергирования ПММА методом МС была получена оценка примерно на четыре порядка больше [16]. Расчет показывает, что число образовавшихся молекул в наших экспериментах составляет $\sim 10^{16}$, что соответствует толщинам деструктурированных слоев ПОМ в единицы нанометров.

Возможность диссоциации связей макромолекул при их ориентации в ходе трения предсказывается, например, молекулярно-динамическими расчетами [2]. В экспериментах, представленных в работе [17], регистрировалась повышенная сила трения поверхностей полистирола и поливинилбензилхлорида с предваритель-

но разрушенными ультрафиолетовым облучением макромолекулами. В случае пары ПОМ–ПОМ разрушение реализуется непосредственно в ходе трения. Можно предположить, что в случае пары ПОМ–ПОМ, т. е. при трении гомогенной пары полимеров, находящихся выше температуры стеклования [9,10], сегментальная подвижность макромолекул ПОМ приводит к взаимодиффузии макромолекул контртел. Растяжение таких макромолекул в поле сдвига на границе раздела, приводящее к росту силы трения, вызывает разрыв связей макромолекулы и цепную реакцию разрушения макромолекул в объеме приповерхностных слоев. Этот процесс может быть источником дефектов, приводящих к образованию макроскопических частиц износа.

Таким образом, показано, что при трении гомогенной пары ПОМ–ПОМ (полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии при температурах фрикционного эксперимента) происходит переход силы трения, который прямо коррелирует с образованием продуктов разрушения макромолекул. Образование продуктов разрушения объяснено ростом сегментальной подвижности макромолекул, приводящей к взаимодиффузии макромолекул ПОМ и их последующему разрыву на границе раздела при растяжении цепей в ходе сдвига поверхностей, что вызывает рост силы трения. Полученные результаты могут быть полезны для выяснения природы и количественных оценок макроскопического износа ПОМ [18] и других пар трения, что требует изучения полимерных пар в более широком диапазоне параметров трения.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.K. Yew, M. Minn, S.K. Sinha, V.B. Tan, *Langmuir*, **27** (10), 5891 (2011). DOI: 10.1021/ma047733e
- [2] I.M. Sivebaek, V.N. Samoilov, B.N.J. Persson, *Eur. Phys. J. E*, **27** (1), 37 (2008). DOI: 10.1140/epje/i2008-10349-8
- [3] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, И.В. Лишевич, Е.О. Попов, О.Ф. Поздняков, *Вопр. материаловедения*, № 4 (72), 265 (2012).
- [4] А.О. Pozdnyakov, B.M. Ginzburg, *J. Macromol. Sci. B*, **52** (12), 1697 (2013). DOI: 10.1080/00222348.2013.808903
- [5] А.О. Поздняков, М.И. Чернышов, А.В. Семенча, В.И. Николаев, И.А. Кобычно, Ю.А. Фадин, *Изв. вузов. Приборостроение*, **63** (10), 950 (2020). DOI: 10.17586/0021-3454-2020-63-10-950-955
- [6] R.C. Bowers, W.A. Zisman, *J. Appl. Phys.*, **44** (6), 2895 (1973). DOI: 10.1063/1.1662669
- [7] Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец, *Трение, смазка и износ. Физические основы и технические приложения трибологии* (Физматлит, М., 2007).
- [8] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer handbook*, 4th ed. (J. Wiley and Sons, 1999).
- [9] V.A. Bershtein, L.M. Egorova, V.M. Egorov, N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev, M.Y. Keating, E.A. Flexman, R.J. Kassal, K.P. Schodt, *Thermochim. Acta*, **391** (1-2), 227 (2002). DOI: 10.1081/MB-120013067
- [10] В.П. Привалко, *Высокомолекуляр. соединения А*, **18** (6), 1213 (1976).
- [11] А.О. Поздняков, *Письма в ЖТФ*, **45** (10), 49 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47758.17606 [А.О. Pozdnyakov, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (5), 522 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050298].
- [12] B.N.J. Persson, *Sliding friction. Physical principles and applications*, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 2000).
- [13] F.P. Bowden, D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **169** (938), 391 (1939). DOI: 10.1098/rspa.1939.0005
- [14] G.P. Barnard, *Modern mass-spectrometry* (Institute of Physics, London, 1953).
- [15] H. Sawada, *Thermodynamics of polymerization* (Marcel Dekker, N.Y., 1976).
- [16] П.Ю. Бутягин, *Высокомолекуляр. соединения А*, **9** (1), 136 (1967).
- [17] N. Chen, N. Maeda, M. Tirrell, J. Israelachvili, *Macromolecules*, **38** (8), 3491 (2005). DOI: 10.1021/ma047733e
- [18] P. Samyn, P. De Baets, *Tribol. Lett.*, **19** (3), 177 (2005). DOI: 10.1007/s11249-005-6144-6