

02;10;12

## **Масс-спектры молекулярных продуктов, образующихся при трении полимеров**

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, О.Ф. Поздняков

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

*Поступило в Редакцию 28 сентября 2009 г.*

Методом масс-спектрометрии (МС) определен молекулярный состав продуктов трибологического взаимодействия полимеров (полиметилметакрилат, ПММА, полистирол, ПС) как для симметричного (одинаковый материал трущихся полимеров), так и для асимметричного (разные материалы) фрикционного контакта. Наряду с мономером, образующимся при трении в результате деполимеризации свободных макрорадикалов, обнаружено возникновение новых продуктов, интерпретируемых взаимодействием мономеров с образующимися также в зоне трения молекулами водорода.

В связи с разработкой новых материалов экспериментальные исследования процессов трения и изнашивания представляют огромный интерес для всех отраслей машиностроения [1–6]. В исследованиях данного направления ключевым моментом является получение информации о молекулярных механизмах процессов, развивающихся на сопряженных поверхностях, и характеризующих их параметрах [2]. Особое внимание исследователей в последние годы сосредоточено на эффектах, развивающихся при трении в среде водорода (так называемая „водородная трибология“ [3]).

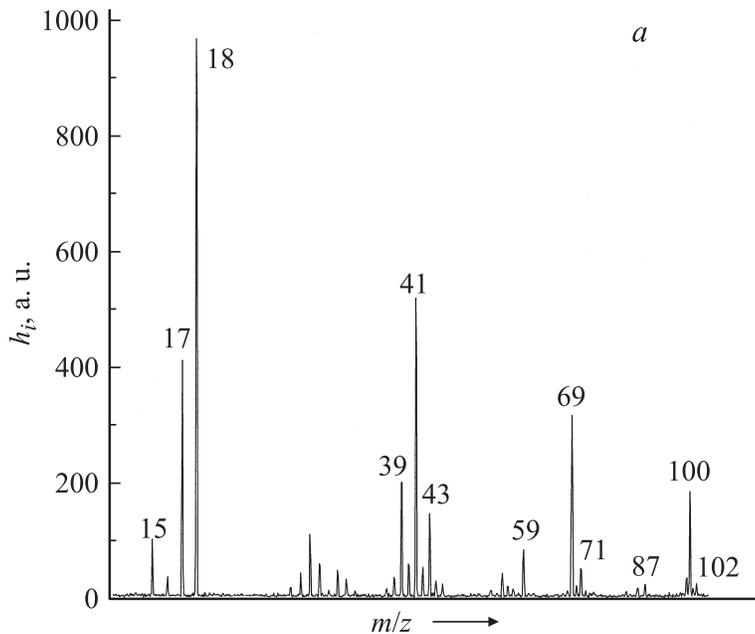
Ранее методом термодесорбционной МС нами был изучен механизм переноса макромолекул на контртело при трении на примере ряда линейных деполимеризующихся полимеров (ПММА, ПС, политетрафторэтилена) [4]. Целью настоящей работы стало развитие возможностей метода МС для анализа молекулярных продуктов, образующихся непосредственно в ходе трения полимеров в вакууме. Этому вопросу, судя по литературным данным, уделяется недостаточно внимания, тем более что остро стоит вопрос эффективности каналов „утилизации“

водорода в рамках общей проблемы защиты от водородного износа узлов трения [6].

В работе использованы следующие полимеры: атактический ПММА, синтезированный методом радикальной полимеризации, со среднечисловым молекулярным весом,  $M_n = 5 \cdot 10^5$  и атактический ПС с  $M_n = 1.2 \cdot 10^5$ . Трение проводили в вакуумной камере масс-спектрометра при комнатной температуре при достижении вакуума  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. Давление в контакте  $\sim 10$  Н/см<sup>2</sup>, частота вращения  $\sim 1$  Hz, диаметр образца 0.9 см, что в нашей геометрии опыта соответствует средней скорости скольжения 0.01 м/с, т.е. наш режим относится к мягким условиям трения, при которых локальное повышение температуры в зоне трения не достигает температуры начала терморазложения макромолекул с выделением соответствующего мономера: для ПММА ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ) и ПС ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ), см. [4]. Образующиеся при трении летучие продукты (ЛП) регистрировали с помощью магнитного масс-спектрометра MX-1320, модернизированного для проведения опытов непосредственно в вакуумной камере прибора.

Рассмотрим сначала вариант трения ПММА относительно ПММА. На кратковременной начальной стадии трения (стадии притирки сопряженных поверхностей) основным ЛП является мономер ПММА — метилметакрилат (ММА). Регистрируемый масс-спектр действительно включает характерный для ММА набор линий осколочных ионов и молекулярный ион —  $100^*$  и (обозначен звездочкой). В порядке уменьшения их интенсивности это [7]:  $m/z = 41, 69, 39, 100^*, 59, 15, 40$  ( $m/z$  — отношение массы иона к его заряду; рис. 1, *a*). На более поздней стадии трения, после стадии притирки, состав ЛП существенно изменяется (рис. 1, *b*). Обсуждение этого эффекта будет проведено ниже.

Кроме ММА в масс-спектре присутствуют линии, указывающие на выделение  $\text{H}_2$ ,  $m/z = 2^*$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $m/z = 18^*$  и 17 (рис. 1, *c*) и  $\text{CO}_2$  (рис. 1, *b*). Выделение молекул водорода, воды и двуокиси углерода прямо связано с трением, однако их конкретная роль в процессах, протекающих в зоне трения, требует специального дополнительного анализа. Однако хорошо известно, что „наводороживание“ металлических контртел в паре трения полимер–металл и, как следствие, их „водородный износ“ — интенсивно изучаемые явления, которые всегда находятся в поле зрения исследователей, см., например, [6] и ссылки в ней.



**Рис. 1.** Масс-спектры ЛП (за вычетом фонового масс-спектра), регистрируемые при трении ПММА относительно ПММА: *a* — на начальной стадии притирки, *b* — спустя  $\sim 60$  s после начала трения, *c* — участок масс-спектра, включающий водород ( $m/z = 2^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ) и воду ( $m/z = 18^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  и  $17$ ,  $\text{OH}^+$ ).

Рассмотрим процесс трения ПММА относительно ПС. На рис. 2 приведен масс-спектр ЛП, образующихся в ходе процесса. Анализ состава ЛП показывает, что этот масс-спектр включает, по крайней мере, четыре спектра индивидуальных соединений: метилметакрилат (ММА), метил-изо-бутират (M-iso-B), стирол (St) и этилбензол (ЕВ). Основные пики масс-спектров этих соединений (также в порядке уменьшения их интенсивности) приведены в виде вставки к рисунку и взяты из базы масс-спектральных данных индивидуальных соединений для энергии ионизирующих электронов 70 eV [7].

Если присутствие ММА и St в составе ЛП вполне ожидаемо [8,9], то появление M-iso-B и ЕВ не было очевидным. Синтез этих соединений

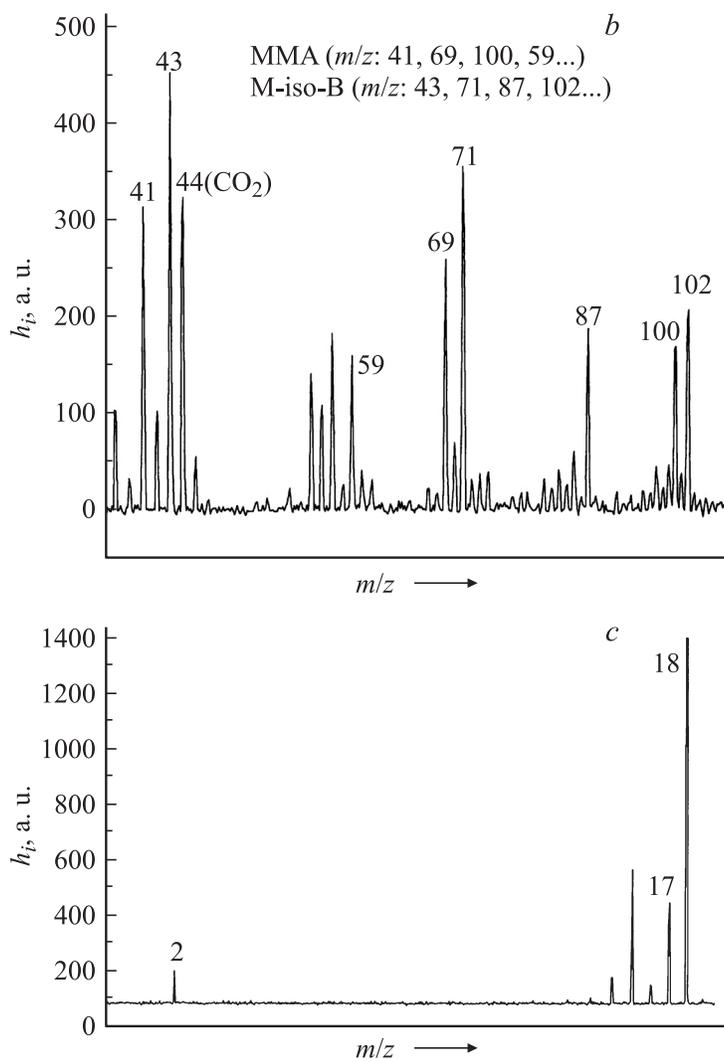
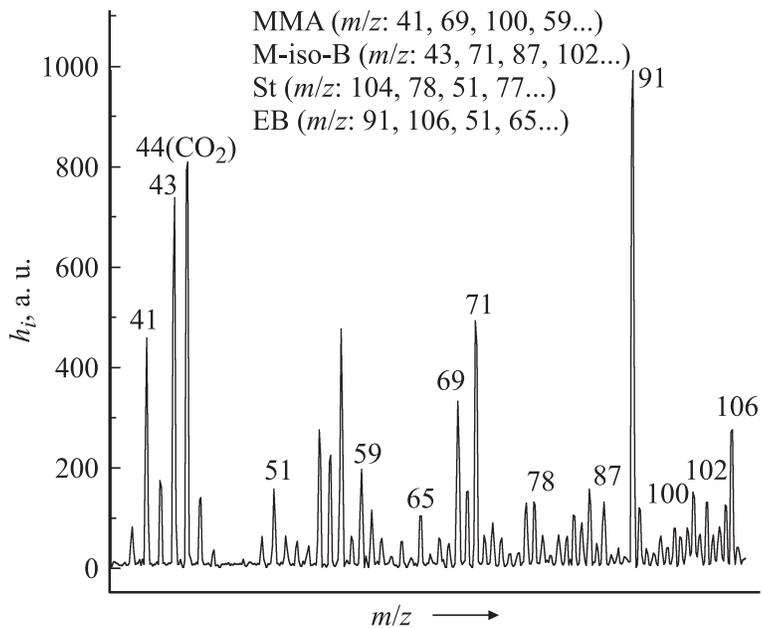
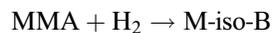


Рис. 1 (продолжение).

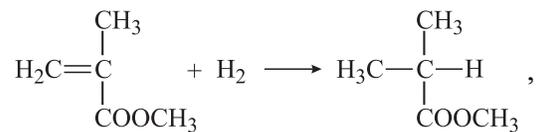


**Рис. 2.** Масс-спектр ЛПИ (за вычетом фонового масс-спектра), регистрируемый при трении ПММА относительно ПС (пояснения в тексте).

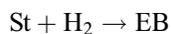
естественно объяснить взаимодействием молекул ММА (молекулярная масса 100 u) и St (104 u) с молекулами  $H_2$ , образующимися при трении. Действительно, молекулярные массы соответствующих мономерных аналогов увеличены на 2 единицы. В случае образования М-iso-B (102 u) имеем:



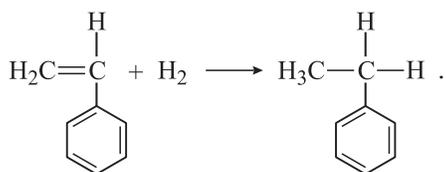
или



а в случае EB (молекулярная масса 106 u) соответственно



или



Иначе говоря,  $\text{H}_2$  присоединяется к молекулам мономера, разрывая их двойную связь (так называемое присоединение по двойной связи), обеспечивая тем самым химически канал утилизации „вредного“ для узла трения водорода. Заметим, что обсуждаемое взаимодействие с водородом происходит в активной зоне трения, в своеобразном реакторе, перманентно пребывающем в состоянии интенсивного перемешивания, в котором одновременно сосуществуют свободные макрорадикалы, мономеры и молекулы водорода. Присутствие молекул водорода в масс-спектре ЛП четко регистрируется в ходе трения исследуемых полимеров.

Эксперимент показывает, что кинетика выделения продуктов достаточно сложна. В ходе трения могут изменяться не только абсолютные скорости выхода отдельных продуктов, но и их относительное количество. Это видно, в частности, по соотношению интенсивностей молекулярных ионов с  $m/z = 100^*$  и  $102^*$  (рис. 1, *a* и *b*). Очевидно, что механохимические реакции в зоне трения обусловлены комплексом как химических (активностью функциональных групп макромолекул), так и физических свойств полимеров (теплопроводностью контактирующих полимеров, их совместимостью, исходной микрошероховатостью сопряженных поверхностей). Так, „срезание“ при трении исходных микровыступов шероховатости (стадия притирки) эквивалентно или больше соответствует макроразрушению полимерного образца, которое, как известно, сопровождается выделением соответствующего мономера, что было показано нами ранее [8,9].

Отметим другую возможную реакцию, наблюдаемую в опытах по трибодеструкции. Химически активная зона трения демонстрирует не только сложные реакции деструкции макромолекул, сопровождаемые выделением ЛП, но и склонность пары трения к прочному соединению

(схватыванию) поверхностей сопряжения полимеров. В его основе, что наиболее естественно, лежат химические процессы рекомбинации свободных макрорадикалов, приводящие к сшивке макромолекул. При этом процесс существенного диффузионного взаимопроникновения макромолекул через границу раздела полимеров [10,11] менее вероятен из-за динамического характера трения. В случае симметричного фрикционного контакта (ПММА–ПММА) в эксперименте наблюдается заметный макроскопический эффект схватывания, иногда приводящий даже к поломке образца в захвате с сохранением прочной зоны соединения трущихся поверхностей.

Большинство моделей, описывающих различные механизмы трения (адгезионный, абразивный, их комбинации и другие) включает процесс возникновения поверхностных трещин как один из основных этапов зарождения продуктов износа (см., например, [5]). Поскольку возникновение и рост трещин обычно сопровождаются выделением различных по природе ЛП [12,13], то детальный анализ кинетики выделения и состава ЛП, особенно в сочетании с одновременным измерением макроскопических параметров трения (например, коэффициента трения) может дать важную дополнительную информацию о фактически действующем механизме трения или о конкуренции, чередовании, различных механизмов в ходе развития процесса трения.

Трение пары полимер–полимер действительно имеет свою специфику, связанную с особенностью их надмолекулярной структуры [14] и низкой теплопроводностью. Последний фактор может приводить к значительному повышению температур в тонком слое зоны трения, вплоть до температур стеклования и плавления кристаллитов (для аморфно-кристаллических полимеров). В [15], например, рассматривается именно такой механизм износа, обусловленный плавлением полимера (melting wear), правда, для случая тяжелых условий трения (высокая нагрузка и скорость трения, в десятки раз превосходящих условия нашего эксперимента). Здесь следует отметить, что при температурах термодеструкции исследуемых полимеров образуется главным образом соответствующий мономер (ММА и St) и не образуются мономерные аналоги типа М-iso-В и ЕБ [16], что также подчеркивает специфику реакций трибодеструкции.

Непрерывное наблюдение в ходе опыта за кинетикой выделения ЛП указывает на внешнее сходство этой кривой с обычным (не „гладким“) поведением коэффициента трения во времени, что свидетельствует, по

нашему мнению, о конкуренции процессов деструкции и сшивания в ходе развития процесса трения. Предметом дальнейшего исследования является детальное качественное и количественное изучение кинетики и механизмов образования молекулярных продуктов, образующихся в симметричном и асимметричном фрикционном контакте в широком диапазоне нагрузок и скоростей трения.

Таким образом, в настоящей работе подчеркивается ведущая роль механохимических реакций в процессе трения, надежно детектируемых методом кинетической масс-спектрометрии. Это направление исследований может быть весьма полезным и с практической точки зрения посредством установления конкретных молекулярных механизмов, сопровождающих сложное трибологическое явление.

Работа поддержана грантами РФФИ № 09-08-01076-а и № 09-08-90410 Укр\_ф\_а, а также научной программой № 13 фундаментальных исследований Отделения ЭММПУ РАН.

## Список литературы

- [1] *Tribology Research: from model experiment to industrial problem* // Tribology Series. V. 39. Ed.: D. Dowson. Elsevier. 2000. Proceedings of the 27<sup>th</sup> Leeds-Lyon Symposium on Tribology, Sept. Lyon, France. P. 974.
- [2] *Pozdnyakov A.O.* // Proceedings. IIIrd Vienna Int. Conference on nanotechnology. Vienna, Austria, 2009. P. 167–172.
- [3] *Mini-symposium „Hydrogen Tribology“* // Proceedings of the IVth World tribology congress. Kyoto, Japan, 2009. P. 938.
- [4] *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Иванов М.А., Степанов С.В., Поздняков О.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. В. 11. С. 26–33.
- [5] *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. С. 582.
- [6] *Защита от водородного износа в узлах трения* / Под ред. А.А. Поляков. М: Машиностроение, 1980. С. 135.
- [7] *NIST Standard Reference Database: NIST/EPA/MSDC Mass Spectral database, PC Version 3.0, 1990* / Ed. by S.G. Lias, S.E. Stein. Maryland 20899, US.
- [8] *Regel V.R., Muinov T.M., Pozdnyakov O.F.* // Physical Basis of Yield and Fracture. Conference proceedings. Oxford, 1966. P. 194-199.
- [9] *Поздняков О.Ф., Юдин В.С.* // ВМС. 1986. Т. 28А. № 9. С. 1865–1868.
- [10] *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960. С. 244.
- [11] *Prager S.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 10. P. 5194–5198.

- [12] Поздняков О.Ф., Поздняков А.О., Регель В.Р. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 5. С. 924–930.
- [13] Uraev F.K. // Phys. Chem. Minerals. 2007. V. 34. P. 351–361.
- [14] Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 8. С. 65–71.
- [15] Rhee S.H., Ludema K.C. // Wear. 1978. V. 46. P. 231–240.
- [16] Grassie H., Scott D.J. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с.