

07;12

## **Исследование нанокристаллов в тонких слоях парафиновой смазки на поверхности металлов методом ИК-спектроскопии**

© В.И. Веттегрень, А.И. Тупицына

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

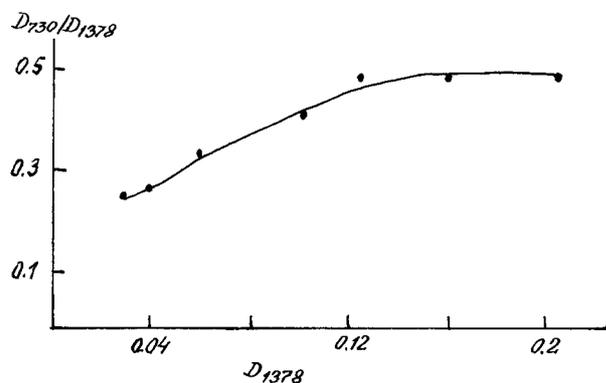
Поступило в Редакцию 14 марта 1998 г.

Показано, что при уменьшении толщины слоя парафиновой смазки на металлической подложке происходит разрушение кристаллитов и частичное разделение твердых растворов алканов.

Исследования взаимодействия смазочного вещества с твердой подложкой являются актуальными и имеют как прикладное, так и фундаментальное значение.

В настоящей работе при помощи ИК-спектроскопии были исследованы изменения кристаллического строения в образцах парафиновых смазок на поверхности металла при уменьшении толщины слоя смазки в пределах от  $\sim 15$  до  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ . Объектами исследования служили образцы технической смазки ОКБ-122-7-5, приготовленной на основе церезина, и вазелина, представляющие собой смеси молекул алканов различной степени разветвления, содержащие несколько десятков атомов углерода. На пластины из Al и Cu кисточкой наносились слои различной толщины. Толщина слоя смазки определялась при помощи взвешивания и по оптической плотности  $D$  (1240) и  $D$  (1378) реперных полос 1240 и 1378  $\text{cm}^{-1}$ .

Для получения спектров образцов на непрозрачной в ИК-свете металлической подложке использовалась методика пропускания — отражения. Угол падения луча света на образец составлял  $20^\circ$ . Спектры регистрировались на спектрофотометре Specord-75 IR.



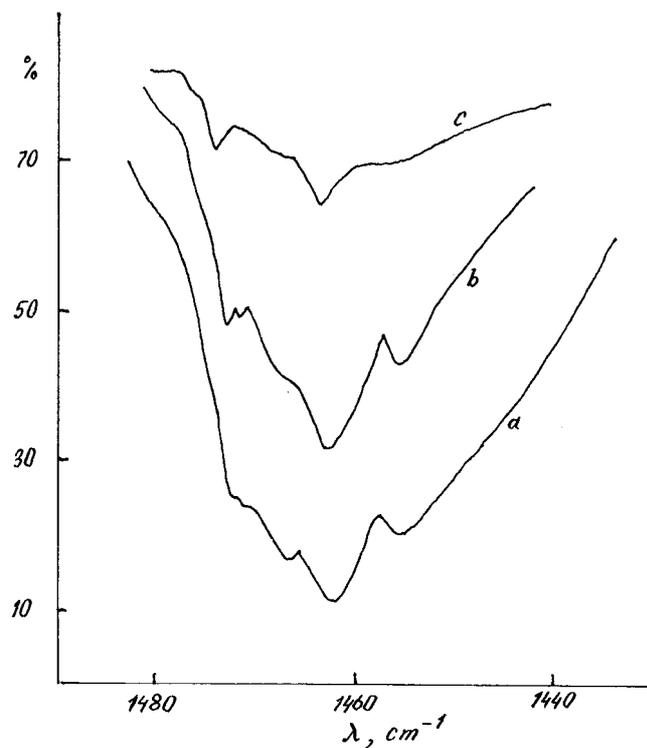
**Рис. 1.** График зависимости  $D(730)/D(1378)$  от  $D(1378) \text{ см}^{-1}$ , для образцов вазелина на алюминиевой подложке. Пояснения в тексте.

Измеряли интенсивности и частоты полос маятниковых, ножничных и валентных колебаний метиленовых групп в ИК-спектрах образцов различной толщины.

В спектрах смазки наблюдались дублеты маятниковых ( $720\text{--}730 \text{ см}^{-1}$ ) и ножничных ( $1465\text{--}1475 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний, обусловленные расщеплением частот в результате взаимодействия колебаний в орторомбических кристаллических ячейках [1]. Следовательно, часть молекул исследуемых образцов образует орторомбические кристаллы.

На рис. 1 показана зависимость отношения оптических плотностей полос  $730 \text{ см}^{-1}$  и  $1378 \text{ см}^{-1}$ ,  $D(730)/D(1378)$ , от толщины, выраженной в единицах оптической плотности полосы  $1378 \text{ см}^{-1}$  для образцов вазелина на алюминиевой подложке. Величина  $D(730)/D(1378)$  пропорциональна концентрации участков молекул алканов длиной в 4 мономерных звена в орторомбических кристаллических ячейках [1]. Видно, она уменьшается при уменьшении толщины образца. Для образцов смазки ОКБ-122-7-5 был получен тот же результат.

На рис. 2 представлены ИК-спектры вазелина на алюминиевой подложке в области частот, соответствующей  $\text{CH}_2$  ножничным и  $\text{CH}_3$  деформационным колебаниям [2]. В образце толщиной  $\sim 15 \mu\text{m}$  наблюдаются перекрывающиеся полосы  $1472.5$ ,  $1476$  и  $1464 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 2.** ИК-спектры пропускания образцов вазелина различной толщины в области  $1480\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ . *a* — толщина слоя  $\sim 15\ \mu\text{m}$ ; *b* — толщина слоя  $\sim 8\ \mu\text{m}$ ; *c* — толщина слоя  $\sim 1\ \mu\text{m}$ . Подложка — алюминий.

Первая и последняя из них приписаны  $\text{CH}_2$  ножничным колебаниям участков молекул длиной значительно больше 4-мономерных звеньев в орторомбической кристаллической решетке, а полоса  $\sim 1467\text{ cm}^{-1}$  — деформационным колебаниям метильных групп.

Видно, что при уменьшении толщины образца от  $\sim 15$  до  $\sim 1\ \mu\text{m}$  интенсивность полосы  $1472.5\text{ cm}^{-1}$  уменьшается, а полосы  $1474\text{ cm}^{-1}$  — растет. В конечном итоге эффект сводится к увеличению степени расщепления между компонентами "кристаллического" дублета на  $\sim 1.5\text{ cm}^{-1}$ . Известно [3], что расстояние между компонентами иссле-

дублета дублета растет при увеличении эффективной длины молекул, образующих кристаллит.

Следовательно, в тонких слоях образцов смазки средняя эффективная длина молекул в кристаллитах увеличивается.

Обнаружено также, что отношения пиковых интенсивностей полос 1474 и 1474  $\text{cm}^{-1}$  к интенсивности "реперной" полосы 1378  $\text{cm}^{-1}$  в образце толщиной 1  $\mu\text{m}$  в  $\sim 2$  раза больше, чем отношения интенсивности компонент в спектре образца толщиной 15 мкм. Этот эффект объясняется увеличением концентрации "длинных" участков молекул в кристаллитах.

Кроме того, обнаружено, что при уменьшении толщины слоя образцов максимумы полос СН-валентных колебаний смещаются в сторону низких частот на 1–3  $\text{cm}^{-1}$ . Этот эффект обусловлен ростом концентрации трансконформеров в молекулах алканов [4–5].

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах тонких слоев парафиновой смазки имеют следующее объяснение.

Поскольку исследуемые образцы являются смесями алканов различной длины, кристаллические области в них представляют собой твердые растворы. В работах [6–7] показано, что молекулы, образующие твердые растворы, содержат гош-конформеры, локализованные преимущественно вблизи концов более длинных молекул. Концентрация гош-конформеров растет при увеличении разности между длинами цепей молекул, образующих кристалл. При разделении твердого раствора на компоненты, более однородные по составу молекул, концентрация гош-конформеров падает и увеличивается средняя эффективная длина молекул в кристалле.

Очевидно, что при разделении более крупного кристаллита на мелкие увеличивается общая площадь свободной поверхности кристаллической фазы. Молекулы, образующие поверхностный слой, не дают вклада в "кристаллические" полосы. По этой причине уменьшается относительная оптическая плотность полосы 730  $\text{cm}^{-1}$ . Этот эффект может быть обнаружен в случае, если поперечные размеры кристаллитов не превышают несколько десятков цепей (нанометров).

Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые эффекты не обусловлены механическим воздействием кисточки на смазку при приготовлении слоев, образцы различной толщины нагревали до температуры, превышающей температуру плавления кристаллитов, и затем охлаждали до

комнатной температуры. В спектрах охлажденных образцов различных толщины обнаруженные эффекты воспроизводятся.

Причиной наблюдаемых явлений, по нашему мнению, является сжимающее давление, обусловленное адгезионным взаимодействием смазочного материала с металлом.

## Список литературы

- [1] *Snyder R.G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N 4. P. 1326–1360.
- [2] *Snyder R.G.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3229–3235.
- [3] *Cameron D.G., Gudgin E.F., Mantsch H.H.* // Biochemistry. 1981. V. 20. N 15. P. 4496–4500.
- [4] *Casal H.L., Cameron D.G., Mantsch H.H.* // Can. J. Chem. 1981. V. 61. P. 1736–1742.
- [5] *Snyder R.G., Strauss H.L., Elliger C.A.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 5145–5150.
- [6] *Maroncelli M., Strauss H.L., Snyder R.G.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5260–5267.
- [7] *Snyder R.G., Conti G., Strauss H.L., Dorset D.L.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7342–7350.