Трансформация макромолекул на границе раздела трения полимер–полимер

© *А.О. Поздняков*[1,2], *В.И. Сиклицкий*[1], *Л.П. Мясникова*[1]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 17 сентября 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Исследован процесс трения пары полимер–полимер с помощью сочетания методов измерения силы трения, масс-спектрометрии и термолюминесценции. Показано, что сочетание получаемых этими методами данных дает новую информацию о взаимосвязи протекающих на границе раздела трения процессов трансформации макромолекул и обусловленного ими уровня разогрева границы раздела. На примере экспериментальных измерений для пары трения полиоксиметилен-полиоксиметилен проведен предварительный анализ взаимосвязанных процессов трибоиндуцированного разогрева и разрыва связей макромолекул. Проведен также анализ данных с учетом возможных реакций тримеризации молекулярного продукта трибодеструкции макромолекул (оксиметилена) с образованием триоксана и анализ возможного влияния этих процессов на подвижность макромолекул на границе раздела сред.

Ключевые слова: трение, атмосфера, вакуум, масс-спектрометрия, термолюминесценция, полиоксиметилен, тримеризация.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.24.64022.9654k

На границе раздела трения реализуется комплекс взаимосвязанных процессов диссипации энергии, генерируемой силами трения (F_{fr}). Для описания этих процессов необходим поиск их связи с потоком генерируемой силами трения энергии $W_{fr} = F_{fr}V/S$ (где V — скорость скольжения, S — номинальная площадь контакта двух трущихся тел), что представляет собой непростую задачу, требующую применения экспериментальных и расчетных методов исследования. Настоящая работа представляет собой продолжение исследований этих вопросов методами экспериментального определения W_{fr}, масс-спектрометрии и плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ), начатых нами в [1].

Сила трения, нормальная нагрузка (F_n), скорость скольжения в атмосферных и вакуумных условиях масс-спектрометра (МС) (энергия ионизирующих электронов $\sim 100\,\mathrm{eV}$) определялись с помощью машин трения собственной разработки [2]. Использована геометрия трения упорного подшипника (рис. 1, *a*) в виде полого цилиндра (высота $\sim 18\,\mathrm{mm}$, внешний радиус $r_1 \sim 4.5\,\mathrm{mm}$, внутренний радиус $r_2 \sim 3\,\mathrm{mm}$), прижатого нормальной нагрузкой F_n к неподвижной пластинке (размер $\sim 2 \times 15 \times 20\,\mathrm{mm}$) и вращающегося вокруг своей оси с заданной частотой вращения ν. Использован промышленный полиоксиметилен (ПОМ) марки POM-H (Ticona$^{\mathrm{TM}}$, $M_w \sim 40\,000\,\mathrm{g/mol}$, шероховатость пластин $R_a \sim 0.5\,\mu\mathrm{m}$). В опытах регистрируется трибогенерируемый момент вращения плоского образца, по поверхности которого совершает осевое вращение контртело: $M(t) = F_b(t)R_b$. Расчет силы трения в этой геометрии описан в работе [2]. Ввиду зависимости $V(\rho) = 2\pi\rho\nu$ (ν — частота вращения контртела, ρ-расстояние от центра вращения) для текущей номинальной удельной мощности трения использовано соотношение $W_{fr} = 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot M/S$, S — номинальная площадь контакта $\left(\pi(r_1^2 - r_2^2)\right)$, а для работы трения

$$A_{fr} = \int_0^L F_{fr}\,dl = \int_0^T F_{fr}V\,dt = (F_{fr}V \to W_{fr}S) = 2\pi\nu\int_0^T M(t)\,dt,$$

где T — полное время эксперимента. Величина потери массы образцами Δm определялась как разность массы пластины и цилиндра до и после эксперимента (взвешивание проводили аналитическими весами Kern-770 с точностью определения массы $10^{-4}\,\mathrm{g}$). Эксперименты по регистрации кривых ПИТЛ (описание метода см. в [3]) проводились на пластинках такого же бокового размера, но ввиду особенностей методики меньшей толщины ($\sim 0.1\,\mathrm{mm}$). Метод ПИТЛ регистрирует термолюминесценцию, возникающую из-за разрушения электронных ловушек [4] в области релаксационных переходов полимеров при нагревании образца (скорость нагревания $10\,\mathrm{K/min}$), предварительно активированного высокочастотной плазмой тлеющего разряда в аргоне (мощность $\sim 0.4\,\mathrm{mW/cm^3}$). Толщина активированного слоя составляет 5–10 nm.

На рис. 1, *b* точками у линий *1* и *2* показаны результаты измерений величины отношения экспериментально определенных значений Δm к соответствующим им значениям работы сил трения ($I_w = \Delta m/A_{fr}$) для пары ПОМ–ПОМ, проведенных в вакуумных и атмосферных условиях соответственно, в зависимости от номинальной величины W_{fr} ($\sigma_{fr} = \mu F_n/S$, μ — коэффициент трения, F_n — нормальная нагрузка, $S = \pi(r_1^2 - r_2^2)$ —

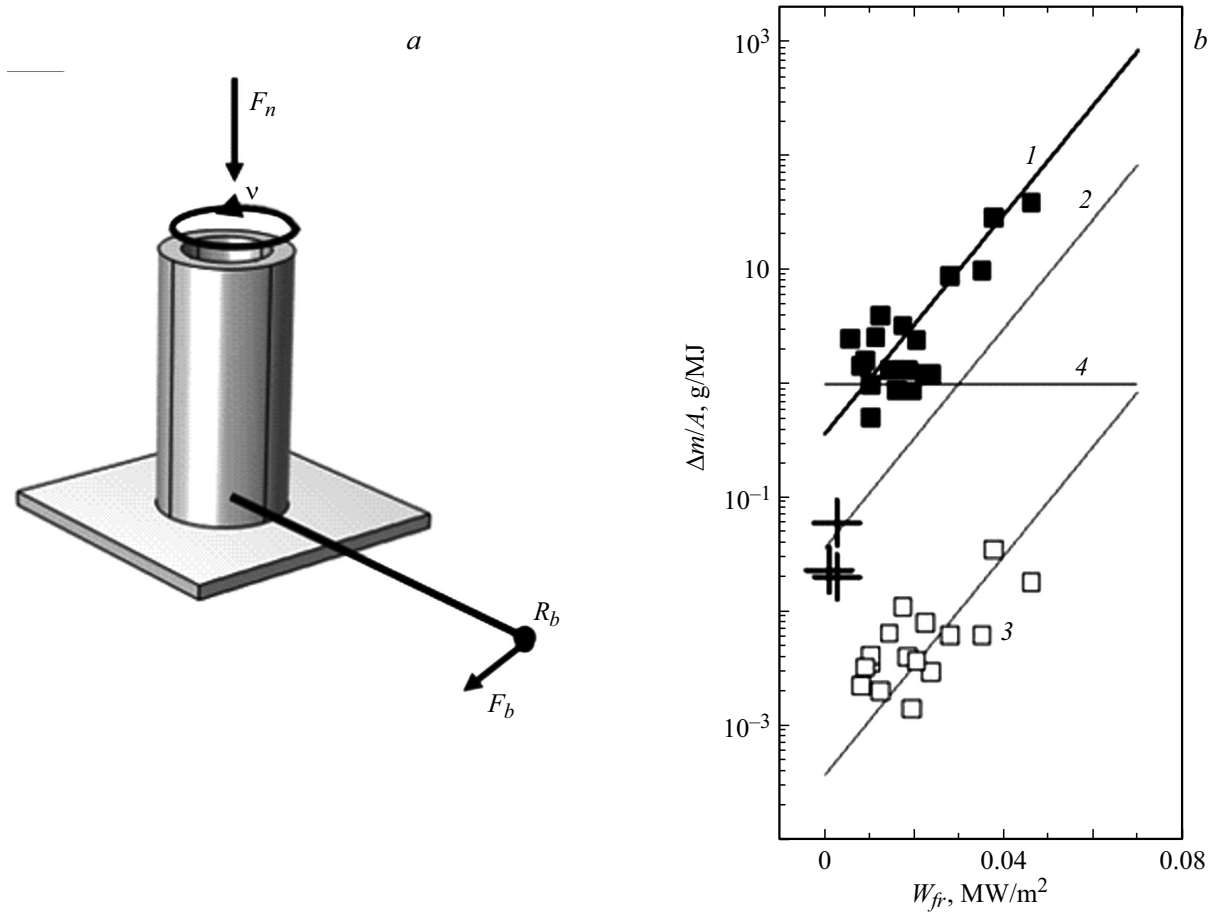


Рис. 1. *a* — схема геометрии трения; *b* — зависимости I_w от потока энергии, генерируемой силами трения. *1* — пара трения ПОМ–ПОМ, вакуумные условия; *2* — пара трения ПОМ–ПОМ, атмосферные условия (экспериментальные точки приведены в работе [5]); *3* — результат пересчета I_w по массе образовавшихся при трении оксиметилена и триоксана для пары трения ПОМ–ПОМ, вакуумные условия; *4* — пара ПТФЭ–ПТФЭ в вакуумных и атмосферных условиях (экспериментальные точки приведены в работе [5]). Крестиками показаны результаты экспериментов, проведенных с образцами, использованными в измерениях кривых ПИТЛ.

номинальная площадь контакта, r_1, r_2 — внешний и внутренний радиусы кромки полого цилиндра). Коэффициент трения, использованный в расчете W_{fr}, принимался равным средней величине μ после перехода силы трения, определенной в наших работах (0.35) [1,2,5]. Экспериментальный разброс величины μ составляет около 10%, что определяет и погрешность определения номинального потока генерируемой силами трения энергии, приведенного на оси абсцисс. Величины I_w в паре ПОМ–ПОМ при трении в вакууме приблизительно на порядок выше величин I_w в этой паре при трении в атмосфере, что разумно объясняется более высоким уровнем разогрева в вакууме по сравнению со случаем трения в атмосферных условиях при том же уровне потока трибогенерируемой энергии. Для сравнения кривой *4* показана мало меняющаяся с ростом W_{fr} зависимость для пары трения ПТФЭ–ПТФЭ (ПТФЭ — политетрафторэтилен) (см. [5]).

На рис. 2, *a* приведены масс-спектры продуктов деструкции ПОМ, регистрируемые при трении в вакууме МС (спектр *1*) и при нагревании ПОМ (спектр *2*). Видно, что при трении в спектре *1* возникают дополнительные линии масс-спектра с $m/z = 31$, 61 и 89, отсутствующие в спектре, регистрируемом при нагревании ПОМ (основные линии спектра: $m/z = 29$, 30, 28). Линии с $m/z = 31$, 61 и 89 характерны для спектра триоксана [6]. Характер изменений интенсивности основной линии спектра оксиметилена с $m/z = 29$ и интенсивности основной линии спектра триоксана с $m/z = 31$ показан на рис. 2, *b* кривыми *1* и *2* соответственно. Кривая *3* показывает изменение силы трения в этом эксперименте с характерным переходом силы трения $F_{fr}^{\min} \to F_{fr}^{\max}$ от уровня, соответствующего $\mu \sim 0.1$, к уровню $\mu \sim 0.35$. Отношение интенсивности линии, характерной для оксиметилена ($m/z = 29$), к интенсивности линии триоксана ($m/z = 31$), практически отсутствующей в спектре оксиметилена, показано кривой *4*. Кривой *5* показана зависимость отношения интенсивностей основной линии спектра оксиметилена с $m/z = 29$ и второй по интенсивности линии масс-спектра этой же молекулы с $m/z = 30$

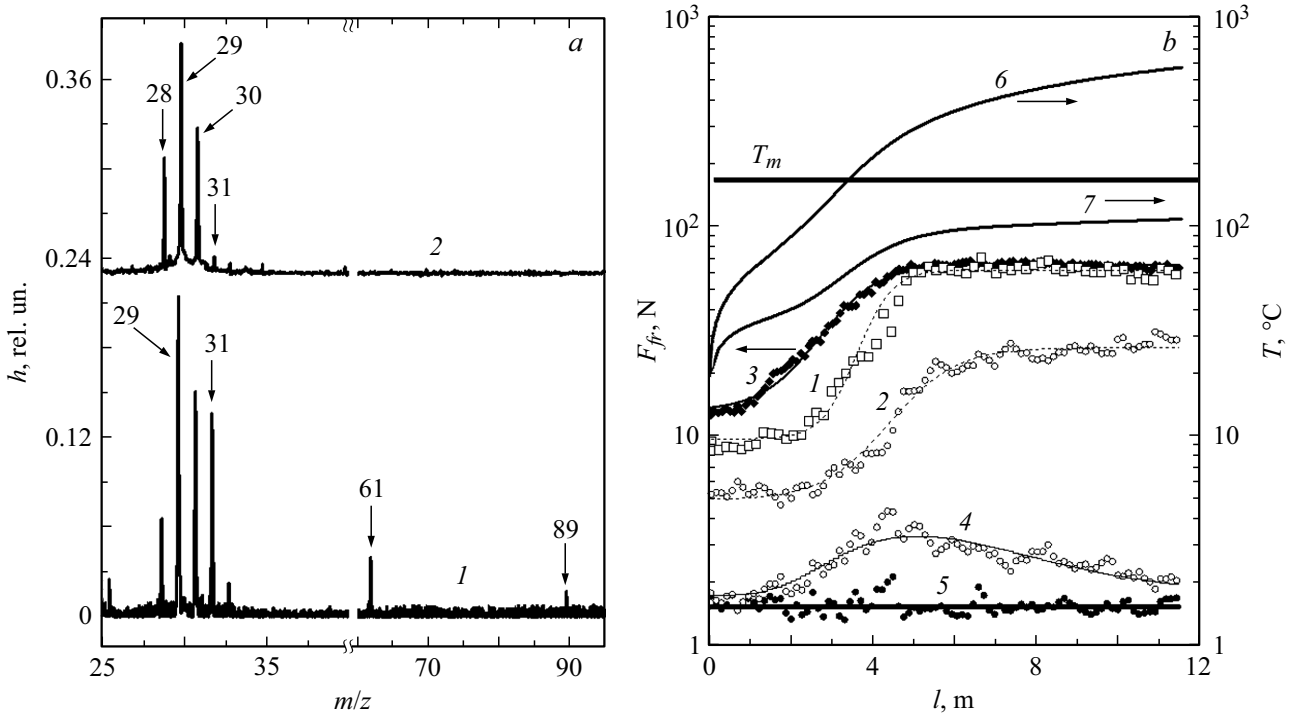


Рис. 2. *a* — типичные масс-спектры при трении ПОМ по ПОМ (*1*) и нагревании ПОМ (*2*); *b* — зависимости интенсивности пика масс-спектра с $m/z = 29$ (*1*) и 31 (*2*) от пути трения ($l = Vt$, $V = 0.021$ m/s) для пары ПОМ–ПОМ. *3* — экспериментальная зависимость F_{fr} от пути трения в этом эксперименте; *4* — зависимость отношения интенсивности основной линии спектра оксиметилена ($m/z = 29$) к интенсивности основной линии масс-спектра триоксана ($m/z = 31$); *5* — зависимость отношения интенсивностей основной линии спектра оксиметилена ($m/z = 29$) и его второй по интенсивности линии ($m/z = 30$); *6* — расчетная зависимость разогрева границы раздела по величине W_{fr}, определяемой из результатов измерений F_{fr}; *7* — расчетная зависимость разогрева на расстоянии 1 mm от границы раздела со стороны пластины. Кривые *1*, *2*, *4*, *5* даны в относительных единицах.

(в спектре триоксана ее интенсивность пренебрежимо мала). Видно, что кривая *4* содержит характерный максимум, практически совпадающий с выходом зависимости F_{fr} на насыщение (кривая *3*), а кривая *5* практически не меняется в ходе эксперимента. Обсуждение всех масс-спектрометрических измерений выходит за рамки настоящей работы, однако данные, представленные на рис. 2, *b*, являются для них характерными. Пересчет измеренных зависимостей интенсивности линий спектров и полного давления в вакуумной камере МС (использован вакуумметр Dual Mag972B) в полную массу образовавшихся молекул в паре трения ПОМ–ПОМ в вакууме (детали расчета см. [2]) показан точками вблизи линии *3* на рис. 1, *b*. Величина I_w, определенная по массе молекулярных продуктов деструкции, приблизительно на три порядка меньше величины I_w, определенной по величине Δm.

Усиленное нарастание линий спектра оксиметилена по сравнению с линиями триоксана (кривая *4*) в ходе роста силы трения (кривая *3*) может означать, что начальным актом разрыва макромолекул при трении является внутрицепной разрыв связей макромолекул ПОМ, инициирующий образование мономера (оксиметилена) по механизму деполимеризации. Уменьшение доли оксиметилена в спектре можно предположительно объяснить трибоиндуцированной реакцией циклизации оксиметилена с образованием триоксана: $3CH_2O \rightarrow C_3H_6O_3$. Тепловой эффект реакции экзотермичен (энтальпия образования триоксана $\Delta H = -194$ kJ/mol [7]). Количественные оценки разогрева с учетом этой реакции возможны, однако они требуют учета реальных условий, например теплоотвода, а также эндотермических реакций разрыва макромолекул и эндотермических эффектов, связанных с возможным плавлением приповерхностных слоев полимера. Такие расчеты выходят за рамки настоящей работы. Подчеркнем, что наблюдаемые изменения состава продуктов деструкции в ходе трения могут быть вызваны и более сложными реакциями трибоактивированной деструкции макромолекул. Численный расчет номинального разогрева границы раздела по экспериментально определенной зависимости W_{fr} для эксперимента, показанного на рис. 2, *b* (детали расчета методом конечных элементов без учета теплообмена между контртелами описаны в работе [5]), показан кривой *6* на том же рисунке. Кривой *7* показан результат расчета разогрева на расстоянии 1 mm от границы раздела со стороны пластины. Расчеты проводились для коэффициента конвективного теплообмена $0\,\mathrm{W/(m^2 \cdot K)}$, который описы-

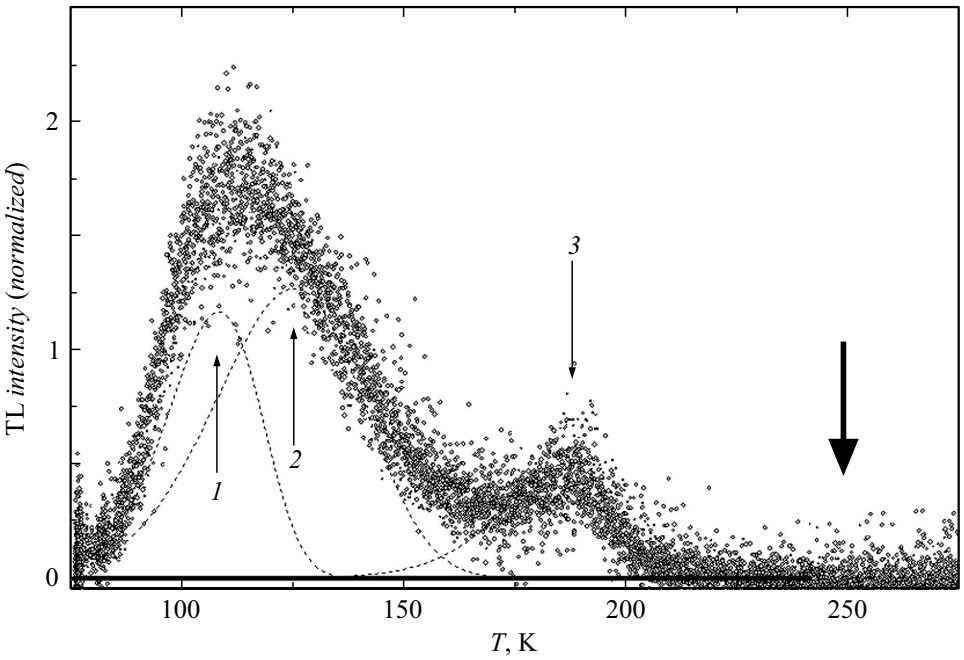


Рис. 3. Десять измеренных кривых ПИТЛ образцов ПОМ до и после трения, нормированных на площадь под кривой.

вает предельный случай, не учитывающий теплообмен на границах раздела (в том числе излучением и конвекцией). Таким образом, кривая *6* представляет собой верхнюю оценку реального разогрева, учитывающую только диффузионный теплоотвод. Видно, что даже этот предельный расчетный разогрев на границе раздела (кривая *6*) в начале перехода $F_{fr}^{\min} \to F_{fr}^{\max}$ не превышает $\sim 50\,^{\circ}\mathrm{C}$ ($\Delta T \sim 20-30\,\mathrm{K}$). Эта величина существенно ниже как температуры плавления ПОМ T_m (показана горизонтальной линией на рис. 2, *b*), так и температур интенсивного образования оксиметилена (регистрируемого МС при заданном уровне его чувствительности [2]) в процессе чисто тепловой деструкции ПОМ. Интересно отметить, что расчетный разогрев, учитывающий только диффузионный теплоотвод, после перехода силы трения в этом эксперименте достигает значений выше $500\,^{\circ}\mathrm{C}$ (кривая *6*), что превышает температуры максимума спектров термодеструкции ПОМ ($\sim 400\,^{\circ}\mathrm{C}$ [2]). Рост интенсивности линий спектра молекулярных продуктов трибодеструкции, однако, не наблюдается, что указывает на существенно более низкие реальные температуры разогрева и, вероятно, изменение тепловых свойств полимера вблизи границы раздела, пока не учтенное в расчетах. Кроме того, в расчете не учтены теплообмен излучением и его возможное изменение при трибоиндуцированном разогреве трущихся тел. Учет всего комплекса тепловых процессов, сопровождающих трение, является предметом дальнейших исследований с помощью расчетных методов и их сопоставления с прямыми измерениями трибогенерируемого разогрева в вакууме.

Для минимизации тепловых эффектов эксперименты на образцах для регистрации спектров ПИТЛ были проведены в атмосферных условиях при достаточно низких W_{fr} (см. крестики у линии *2* на рис. 1, *b*). В этих опытах расчетный номинальный разогрев (в расчете использован характерный для атмосферных условий коэффициент конвективного теплоотвода $8\,\mathrm{W}/(\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{K})$) даже после перехода $F_{fr}^{\min} \to F_{fr}^{\max}$ не превышал $\Delta T \sim 50\,\mathrm{K}$. Учет теплообмена излучением приведет к более низким уровням разогрева. На рис. 3 показаны все измеренные кривые ПИТЛ образцов ПОМ как до, так и после трения, нормированные на площадь под кривой. Видно, что форма спектров имеет отличную воспроизводимость. Отметим также, что кривые свечения ПОМ, так же как и кривые свечения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), активированного аналогичной плазмой высокочастотного разряда в аргоне [8], имеют сложные профили, позволяющие предполагать наличие нескольких релаксационных процессов в общей кривой. В образцах СВМПЭ разрешается также и пик в области 250 K [8] (широкая вертикальная стрелка на рис. 3), интенсивность которого может зависеть от числа участвующих в кооперативном движении конформеров, соизмеримых с сегментом Куна. В случае ПОМ пик в этой температурной области отсутствует. Три кривые, максимумы которых показаны стрелками *1*, *2* и *3*, представляют собой три решения кинетических уравнений вида $\frac{dn(t)}{dt} = ke^{-\frac{E_a}{RT}}n(t)$, разумно описывающих огибающую кинетику эволюции концентрации ловушек электронов при нагревании [4]. Их сумма хорошо описывает кривые ПИТЛ. Решения получены с помощью программы регрессионного анализа Fitter$^{\mathrm{TM}}$ [9].

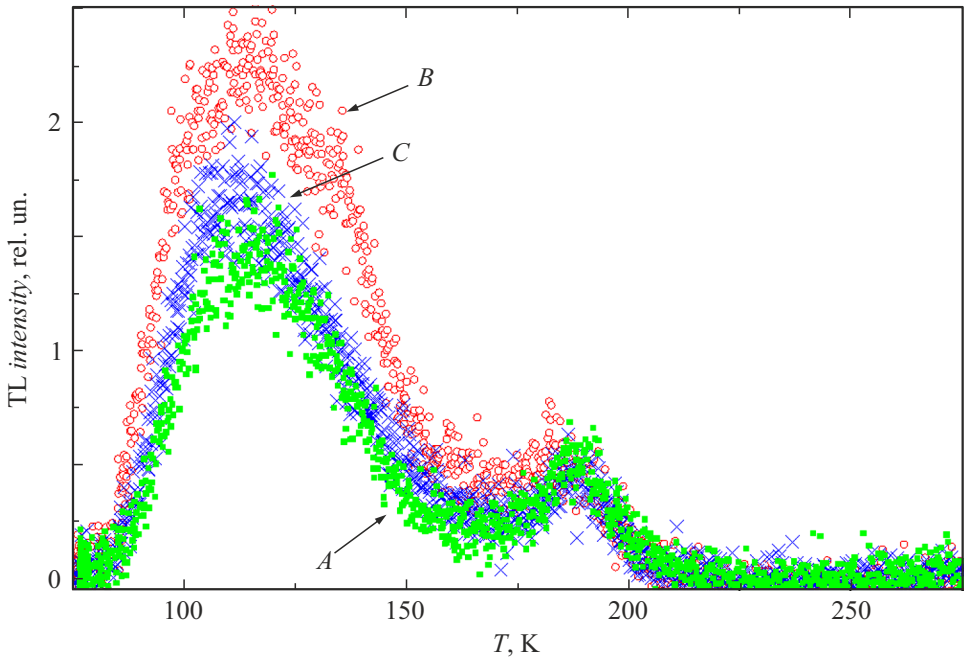


Рис. 4. Кривые ПИТЛ образцов ПОМ до трения (A), после трения с уровнем работы сил трения $A_{fr} \sim 100$ (B) и ~ 200 J (C).

Поскольку в полимерах отсутствует связь между энергией активации сегментальной подвижности и энергией когезии E_c, отнесенной к молю мономерных звеньев, Берштейном и Егоровым [10] было предложено рассматривать линейные макромолекулы полимера состоящими из статистических сегментов как кинетических единиц. В результате анализа 26 полимеров в области размораживания квазинезависимой сегментальной подвижности, проведенного авторами [10], получено следующее соотношение: $E_a = (0.30 \pm 0.05)E_cN + B$, где E_a — энергия активации, определяемая по спектрам ПИТЛ, E_c — энергия когезии, рассчитанная на 1 mol мономерных звеньев в кинетической единице движения, B — барьер внутреннего вращения. Энергия когезии ПОМ составляет ~ 2.75 kcal/mol (~ 0.12 eV) [11]. Полагая в качестве первого приближения величину B пренебрежимо малой, можно оценить эффективную длину L кинетической единицы движения, умножив N на длину мономерного звена ПОМ (0.143 nm). Эти величины приведены в таблице, так же как и рассчитанные константы скорости реакции. Они неплохо согласуются с литературными данными [4,8]. Отклонение от разумных величин имеют параметры, полученные для пика *2* (E_a и L в таблице не приведены), что вызвано его сильным перекрыванием пиками *1* и *3*. В области низкотемпературного γ-перехода (пик *1*), вероятно, размораживается подвижность двух-трех мономерных единиц. В размораживании подвижности в области высокотемпературного перехода (предположительно α-перехода) (пик *3*) принимают участие семь-восемь мономерных единиц. Отметим, что положение пика *3* хорошо согласуется с предсказываемой теорией температурой стеклования ПОМ [12].

Параметры константы скорости численных решений уравнений Аррениуса первого порядка, использованных на рис. 3 и 4 для аппроксимации кривых ПИТЛ и оценки числа мономеров N и длины сегментов L

Параметр	Пик *1*	Пик *2*	Пик *3*
E_a, eV	0.1	–	0.24
k, s^{-1}	$1.8 \cdot 10^2$	–	$2.4 \cdot 10^4$
N	2	–	7
L, nm	0.4	–	1

Анализ общей светосуммы термолюминесценции от ненормированных кривых свечения (рис. 4) показывает, что площадь под кривой свечения не подвергнутого трению образца ПОМ (кривая A) меньше, чем площадь кривых свечения образцов, подвергнутых трению. Светосумма кривой образца, подвергнутого трению при более низкой величине работы трения (кривая B, $A_{fr} \sim 100$ J), больше, чем светосумма кривой образца, подвергнутого трению при более высокой величине работы трения (кривая C, $A_{fr} \sim 200$ J). Поскольку светосумма зависит от молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях исследованных образцов, можно предполагать, что в образце после трения с низкой A_{fr} (кривая B) возникает большое количество дефектов, которое при более высоких значениях A_{fr} (кривая C) уменьшается, по-видимому за счет изменения конформационного состава макромолекул под связанным воздействием сдвиговых сил, разогрева и химических реакций. Для изучения трибоиндуцированного разрыва макромолекул с образованием макрорадикалов, быстро реагирующих

с кислородом и приводящих к термоокислительной деструкции, нами планируются сравнительные исследования методом ПИТЛ образцов, подвергнутых трению в атмосферных и вакуумных условиях. Очевидно, что реакции окисления макрорадикалов в атмосферных условиях будут конкурировать с обсуждавшимися выше реакциями тримеризации, регистрируемыми нами при трении в вакууме (рис. 2). Более детальную информацию о конформационном строении сегментов молекул в приповерхностных слоях ПОМ, подвергнутого трению, могут дать инфракрасная фурье-спектроскопия в моде МНПВО (многократно нарушенное полное внутреннее отражение) и рентгеноструктурный анализ в больших углах при касательном падении рентгеновского пучка (grazing incidence *X*-ray diffraction).

Таким образом, на примере трения пары ПОМ–ПОМ показана сложная эволюция процессов деструкции макромолекул, вероятно создающих условия для протекания экзотермических реакций тримеризации, образующегося при трении мономера этого полимера. Получены количественные данные, указывающие на возможную связь этих процессов с уровнем разогрева границы раздела, динамикой макромолекул в тонком приповерхностном слое полимера и конкурирующими с тримеризацией реакциями окисления макрорадикалов. Количественно определена доля потери массы образцом за счет испарения продуктов трибодеструкции макромолекул в полной массе изношенного материала. Развитая в работе методика комплексного исследования границы раздела трения пар полимер–полимер полезна для выяснения природы трения и износа полимеров в более широком диапазоне потоков трибогенерируемой энергии в атмосферных и вакуумных условиях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.О. Поздняков, В.Л. Преображенский, Л.П. Мясникова, О.Ю. Соловьева, К.А. Данилова, Ю.М. Бойко, Письма в ЖТФ, **49** (23), 65 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56857.151A [A.O. Pozdnyakov, V.L. Preobrajenskii, L.P. Myasnikova, O.Yu. Solov'eva, K.A. Danilova, Yu.M. Boiko, Tech. Phys. Lett., **49** (12), 59 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.12.57587.151A].

[2] А.О. Поздняков, Письма в ЖТФ, **49** (10), 17 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.10.55428.19537 [A.O. Pozdnyakov, Tech. Phys. Lett., **49** (5), 56 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.05.56030.19537].

[3] А.А. Калачев, Н.М. Блашенков, Ю.П. Иванов, В.Л. Ковальский, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова, *Устройство для анализа физических и химических свойств твердого тела*, патент РФ № 2212650 (2002).

[4] R.H. Partridge, J. Polym. Sci. A, **3**, 2817 (1965). DOI: 10.1002/pol.1965.100030809

[5] A.O. Pozdnyakov, E.B. Sedakova, Mater. Phys. Mech., **52** (4), 63 (2024). DOI: 10.18149/MPM.5242024_7

[6] https://webbook.nist.gov/

[7] W.K. Busfield, D. Merigold, J. Chem. Soc. A, **4**, 2975 (1969). DOI: 10.1039/J19690002975

[8] Д.В. Лебедев, Е.Н. Власова, Е.М. Иванькова, А.А. Калачев, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, А.В. Нащекин, Е.И. Радованова, ЖСХ, **51** (S7), S120 (2010). [D.V. Lebedev, E.N. Vlasova, E.M. Ivan'kova, A.A. Kalachev, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, A.V. Naschekin, E.I. Radovanova, J. Struct. Chem., **51** (Suppl. 1), 116 (2010). DOI: 10.1007/s10947-010-0199-4].

[9] E.V. Bystritskaya, A.L. Pomerantsev, O.Ye. Rodionova, J. Chemometr., **14**, 667 (2000). DOI: 10.1002/1099-128X(200009/12)14:5/6<667::AID-CEM614>3.0.CO;2-T

[10] В.А. Берштейн, В.М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* (Химия, Л., 1990).

[11] D.W. van Krevelen, *Properties of polymers* (Elsevier, Amsterdam, 1990).

[12] В.П. Привалко, Высокомолекуляр. соединения А, **18** (6), 1213 (1976). [V.P. Privalko, Polym. Sci. U.S.S.R., **18** (6), 1392 (1976). DOI: 10.1016/0032-3950(76)90331-2].