

Новый подход к изучению процессов трения

© А.О. Поздняков¹, В.Л. Преображенский², Л.П. Мясникова¹, О.Ю. Соловьева¹,
К.А. Данилова¹, Ю.М. Бойко¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „Коннектор Оптик“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 8 августа 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Описано исследование трения полимеров в атмосферных и вакуумных условиях методами масс-спектрометрии и термолюминесценции. Подход проиллюстрирован на примере трения полиоксиметилена по полиоксиметилену и полиоксиметилена по стали. Вызываемое трением снижение количества участвующих в процессе γ -релаксации коротких сегментов макромолекул предварительно интерпретируется изменением их конформации, например, в результате их трибоиндуцированной ориентации на границе раздела и разрывов связей в макромолекулах.

Ключевые слова: трение, полиоксиметилен, масс-спектрометрия, термолюминесценция, молекулярная динамика, разрывы связей.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56857.151A

Преобразование энергии трения приводит к разнообразным структурным изменениям макромолекул, например к их ориентации и разрыву. Большой интерес представляют механизмы трения активно используемого в узлах трения полиоксиметилена (ПОМ) [1]. В работе [2] методом масс-спектрометрии было показано, что при трении ПОМ по ПОМ наблюдается переход силы трения с нижнего на более высокий уровень. Переход прямо коррелирует с образованием продуктов деструкции макромолекул ПОМ. В настоящей работе методом термолюминесценции (ТЛ) проведено исследование поверхностей трения ПОМ в парах ПОМ–ПОМ и сталь–ПОМ, полученных в атмосферных условиях. Кроме этого, проведено сопоставление характера образования продуктов деструкции ПОМ в этих парах трения в вакууме масс-спектрометра (МС).

Для определения параметров трения (сила трения F_{fr} , нормальная нагрузка F_n , скорость скольжения V) использованы машины трения собственной разработки в вакууме ($\sim 10^{-6}$ Торр) времяпролетного МС рефлекторного типа [2] и машины трения в атмосферных условиях [3]. В них реализованы идентичные геометрия трения (упорный подшипник), система измерения и регистрации F_{fr} . Контртелами служат вращающийся вокруг своей оси полый цилиндр (высота ~ 18 мм, внешний и внутренний диаметры ~ 9 и ~ 6 мм), упертый торцом в неподвижную пластинку ($\sim 2 \times 15 \times 20$ мм). Используются промышленный ПОМ (РОМ-Н, TisopaTM), политетрафторэтилен (ПТФЭ) (ПКП „Полимерхимпром“) и сталь марки 20 (шероховатость $R_a \sim 0.5 \mu\text{m}$). Потеря массы образцами (Δm) в результате трения определялась как разность массы образца (измерялись аналитическими весами Kern-770 с точностью ~ 0.1 мг) до и после трения. Метод ТЛ регистрирует разрушение электронных ловушек в области релаксационных переходов полимеров

при нагревании образца (скорость нагревания 10 К/мин) с активированным плазмой (мощность ~ 0.4 мВт/см³) приповерхностным слоем толщиной в единицы нанометров [4,5]. Для ТЛ-экспериментов с парой трения ПОМ–ПОМ пленку ПОМ (толщина $\sim 100 \mu\text{m}$ определяется спецификой методики) и цилиндр ПОМ получали изотермической кристаллизацией из расплава под давлением 10 МПа (150°C , 1 h, пресс Carver, USA). В случае трения пары сталь–ПОМ, пленку ПОМ получали неизотермической кристаллизацией при остывании расплава ПОМ до комнатной температуры под тем же давлением. Пленки ПОМ в этом случае прочно наклеивали на стальную подложку. Для минимизации влияния механических свойств клеявого соединения на параметры контактной задачи эксперименты проведены при относительно малых нагрузках (14 Н).

На рис. 1, а показаны полученные в вакууме МС зависимости F_{fr} от времени t для пар ПОМ–ПОМ (кривая 1) и сталь–ПОМ (кривая 2) для одинаковых начальных уровней F_{fr} ($F_n = 130$ Н, $V = 0.021$ м/с). Точками на рис. 1, а показаны зависимости интенсивности линий оксиметилена и триоксана (их отношение не меняется в ходе трения), линией 3 — зависимости полного давления в вакууме МС при трении пары ПОМ–ПОМ. Для пары ПОМ–ПОМ нарастание интенсивности линий оксиметилена и триоксана (кривая 1а) прямо коррелирует с переходом F_{fr} с нижнего F_{fr}^{min} на более высокий уровень F_{fr}^{max} . Для пары сталь–ПОМ наблюдаются слабое плавное нарастание F_{fr} и пренебрежимо малые (при той же чувствительности МС) изменения интенсивности линий оксиметилена и триоксана (кривая 2а). В конце опытов проводился напуск воздуха до определенного уровня давления (прибор оборудован игольчатым дозированным вентилем) и затем напуск воздуха до нормального атмосферного давления (показано стрелками на кривой 3).

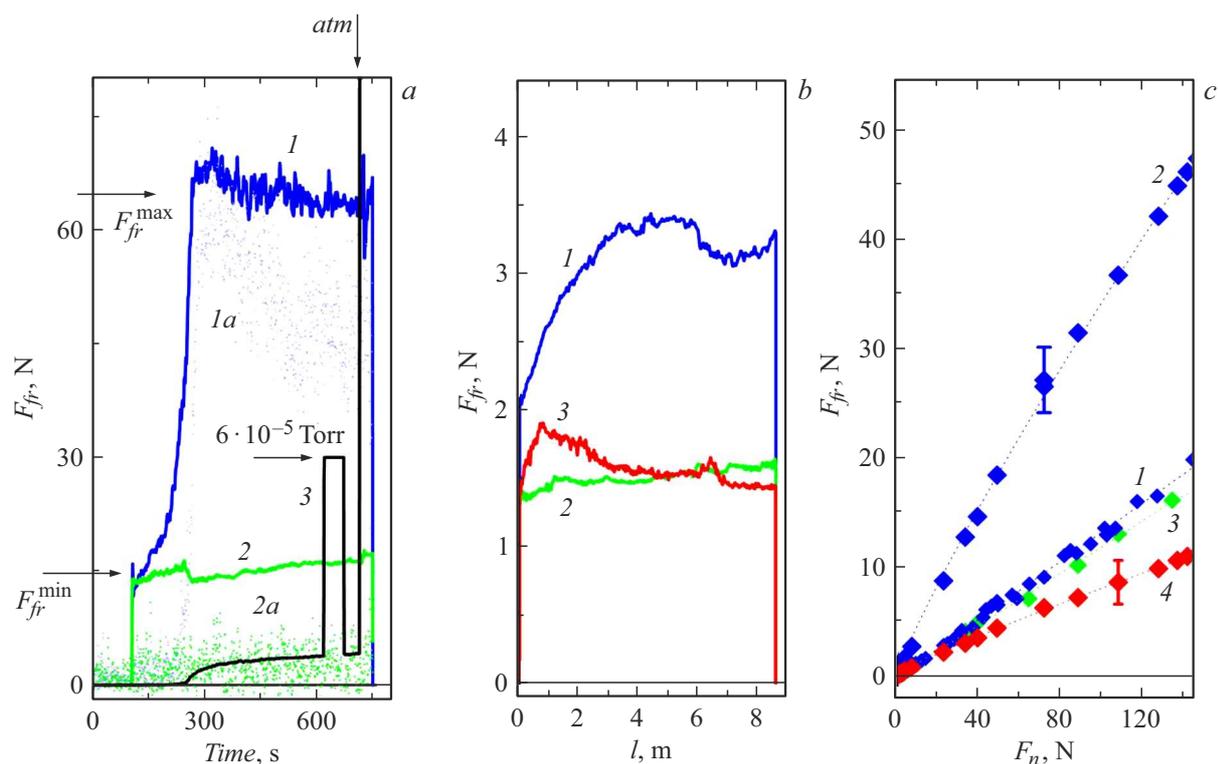


Рис. 1. *a* — зависимости F_{fr} от времени трения для пары POM–POM (линия 1) и сталь–POM (линия 2), соответствующие им зависимости скорости образования оксиметилена и триоксана в безразмерных относительных единицах (точки $1a$ и $2a$) и зависимость полного давления в камере МС в ходе эксперимента при трении пары POM–POM (кривая 3). Давление регистрируется вакуумметром Dual Mag972В. Уровни скачков давления показаны стрелками. Условия трения: $F_n = 130$ N, средняя скорость скольжения $V = 0.021$ m/s. Горизонтальными стрелками показаны нижний (F_{fr}^{min}) и верхний (F_{fr}^{max}) уровни силы трения для пары POM–POM. *b* — зависимости F_{fr} от пути трения для пар POM–POM (1) и сталь–POM (2), использованных для формирования поверхностей трения, исследованных методом ТЛ. 3 — трение пары ПТФЭ–ПТФЭ. Условия трения: $F_n = 14$ N, средняя скорость скольжения $V = 0.021$ m/s. *c* — типичные зависимости F_{fr} от F_n для пар трения POM–POM (1, 2), сталь–POM (3) и ПТФЭ–ПТФЭ (4). Зависимости 1 и 2 соответствуют построению по начальному (F_{fr}^{min}) и конечному (F_{fr}^{max}) уровням силы трения (см. текст). Условия трения: средняя скорость скольжения $V = 0.021$ m/s.

При напусках наблюдаются кратковременные колебания силы трения F_{fr} , но ее средний уровень не меняется. При термодеструкции POM выше $\sim 110^\circ\text{C}$ регистрируется только оксиметилен [2]. Поскольку при трении регистрируется и оксиметилен и триоксан, это означает, что предполагаемое плавление поверхностных слоев полимера [6], ожидаемое при $\sim 169^\circ\text{C}$ [7], в наших опытах маловероятно. Отсутствие продуктов термо- и трибодеструкции в паре сталь–POM, по-видимому, обусловлено изменением условий передачи силы сдвига через слои переноса POM на сталь, что не позволяет достичь перехода F_{fr} , регистрируемого в паре POM–POM. Количество выделившегося при трении пары POM–POM мономера, оцененное по уравнению баланса мощностей потоков при откачке [2], составляет $\sim 10^{16}$ штук для пары POM–POM ($\sim 0.01\%$ от Δm). Отметим, что число макромолекул с типичным для POM молекулярным весом ($M_n \sim 5 \cdot 10^4$ g/mol) в объеме массы Δm было на уровне $N_a \Delta m / M_n \sim 10^{15} - 10^{16}$ штук (N_a — число Авогадро). Один разрыв макромолекулы может приводить к

образованию до сотни мономеров [8]. Долю разорванных макромолекул при трении пары POM–POM в условиях этих экспериментов можно оценить, таким образом, величиной, достигающей единиц процентов от числа макромолекул в объеме массы Δm .

На рис. 1, *b* сопоставлены зависимости F_{fr} от пути трения ($l = Vt$) в атмосферных условиях для пар POM–POM и сталь–POM, которые были использованы для получения образцов для ТЛ-опытов ($F_n = 14$ N, $V = 0.021$ m/s). Характер поведения F_{fr} для пар POM–POM и сталь–POM при выбранной более низкой величине F_n в опытах в атмосферных условиях согласуется с описанным выше при трении в вакууме. При трении пары ПТФЭ–ПТФЭ (кривая 3 на рис. 1, *b*) наблюдается характерный [9] начальный рост силы трения F_{fr} и ее постепенное снижение до более низкого уровня, который использовался для построения данных на рис. 1, *c*. Температура стеклования (T_g) ПТФЭ и POM пока трудноизмерима, теоретически предсказывались значения ~ 160 и 195 K соответствен-

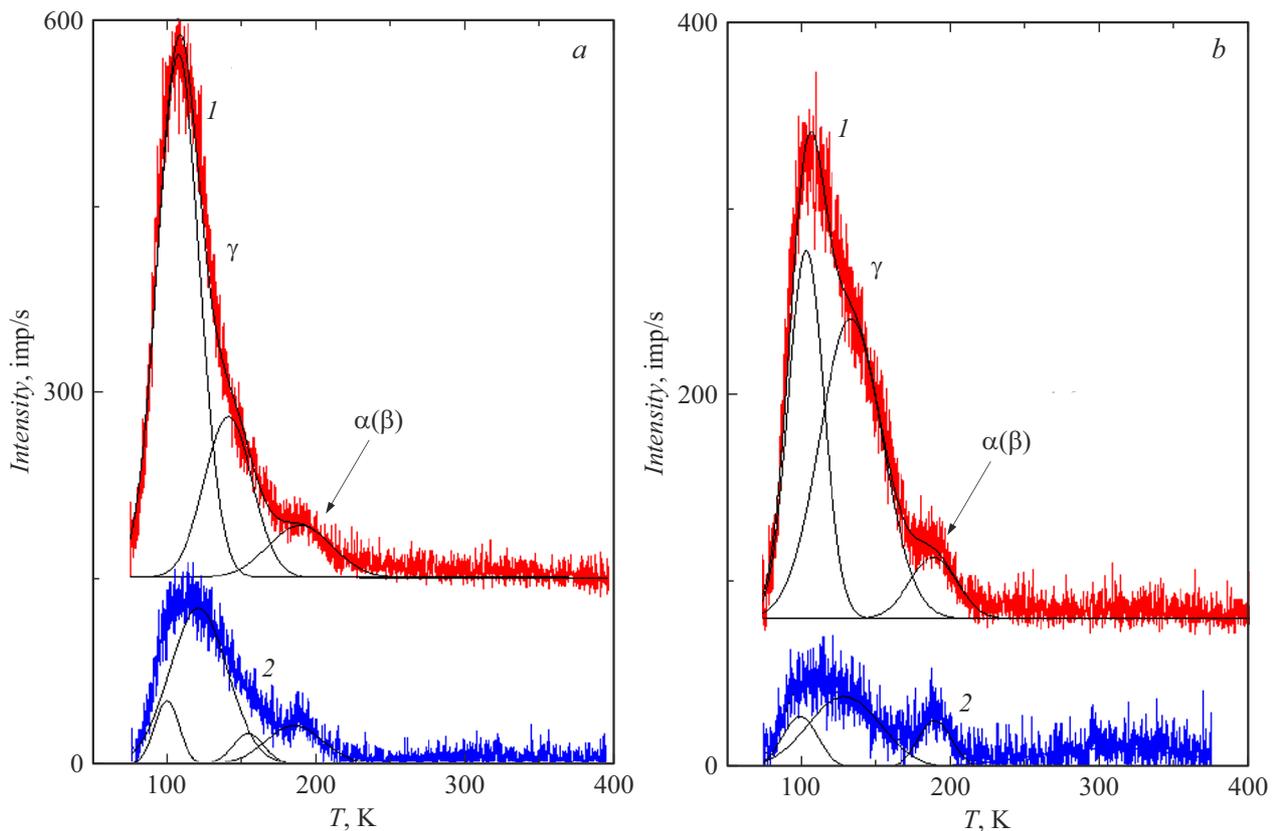


Рис. 2. *a* — кривые ТЛ исходной пленки POM (1) и той же пленки после трения по цилиндру из POM (2). Условия трения соответствуют кривой 1 на рис. 1, *b*; *b* — кривые ТЛ исходной пленки POM (1) и той же пленки после трения по цилиндру из стали (2). Условия трения соответствуют кривой 2 на рис. 1, *b*. Тонкие линии иллюстрируют разложение огибающих на элементарные стадии с использованием функции Гаусса (программа Fituk 1.3.1).

но [10]. На рис. 1, *c* показаны типичные результаты измерений зависимости F_{fr} от F_n для пар POM–POM, сталь–POM и ПТФЭ–ПТФЭ в широком диапазоне F_n . Для пары POM–POM величина коэффициента μ в законе Амонтона–Кулона ($F_{fr} = \mu F_n$) ~ 0.13 (расчет по F_{fr}^{\min}) и ~ 0.3 (расчет по F_{fr}^{\max}). Для пары сталь–POM величина μ , определенная по F_{fr}^{\min} , составляет ~ 0.1 , для пары ПТФЭ–ПТФЭ $\mu \sim 0.07$. Эти величины находятся в хорошем согласии с литературными данными [6,9]. Отметим, что экспериментальные точки более точно могут быть аппроксимированы функциями (пунктирные линии на рис. 1, *c*) вида $K F_n^m$ ($m \leq 1$). Расчет отношения работы трения ($A = \int_0^L F_{fr} dl$, L — полный путь трения) к величине Δm для пары POM–POM дает величину $I \sim 18 \pm 5$ MJ/g при линейной скорости скольжения $V = 0.021$ m/s. В случае пары сталь–POM оценка I для POM дает более высокие значения, т.е. в этой паре POM более стоек к износу. Это коррелирует с наличием в паре POM–POM резкого перехода F_{fr} . Эти величины превышают оценку I (~ 2 MJ/g) для ПТФЭ в случае пары сталь–ПТФЭ, полученную в работе [9] для $V \sim 0.2$ m/s. Величина I полезна, например, для оценок

количества образовавшихся продуктов при очень малых и трудноизмеримых величинах Δm из экспериментальных значений A .

На рис. 2, *a, b* показаны кривые ТЛ для пленок POM, подвергнутых трению торцом цилиндров из POM и стали, соответственно. Форма кривых ТЛ позволяет контролировать различия в начальной структуре поверхности POM. Кривые свечения содержат два максимума: при ~ 105 и ~ 190 К. Первый относится к γ -релаксации (размораживание подвижности отдельных атомных групп и концов молекул). Второй хорошо согласуется с теоретической оценкой T_g [10] (α -релаксация), но не исключено, что он содержит вклад β -релаксации, т.е. размораживание квазинезависимой подвижности сегментов молекул, соизмеримых с сегментом Куна (для POM пять-семь мономерных единиц [10]). Смещение γ -пика к более высоким температурам и снижение отношения его интенсивности к интенсивности $\alpha(\beta)$ -пика свидетельствуют о том, что трение удаляет ловушки с энергиями < 0.08 eV ($T = 115$ К). Подобие трибоиндуцированных изменений кривых ТЛ для пар POM–POM и сталь–POM разумно объяснить формированием на более твердой стальной поверхности слоя переноса POM и реализацией трения

полимера по полимеру и в этом случае. Стадии α -, β - и γ -релаксации могут исследоваться более детально с помощью процедур разложения кривых (тонкие линии на рис. 2). Изменения формы кривых разумно связать с изменением конформационного состава коротких сегментов, состоящих из нескольких молекулярных групп, и диссоциацией связей в растянутых в поле сдвига макромолекулах, предсказываемыми молекулярно-динамическими расчетами [1].

Таким образом, в работе развит новый экспериментальный подход к исследованию корреляций между параметрами трения, трибоиндуцированным разрывом макромолекул и изменениями их молекулярной динамики на границе раздела после трения. Подход будет полезен для выяснения природы трения полимеров в более широком диапазоне условий трения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I.M. Sivebaek, V.N. Samoilov, B.N.J. Persson, *Eur. Phys. J. E*, **27**, 37 (2008). DOI: 10.1140/epje/i2008-10349-8
- [2] А.О. Поздняков, Письма в ЖТФ, **49** (10), 17 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.10.55428.19537 [А.О. Pozdnyakov, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (5), 56 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.05.56030.19537].
- [3] 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
- [4] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, 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).
- [5] В.Г. Никольский, М.В. Алфимов, Н.Я. Бубен, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, № 5, 955 (1963).
- [6] P. Samyn, P. De Baets, *Wear*, **259** (1-6), 697 (2005). DOI: 10.1016/j.wear.2005.02.055
- [7] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer handbook*, 4th ed. (J. Wiley and Sons, 1989), 2 volumes set.
- [8] H. Sawada, *Thermodynamics of polymerization* (Marcel Dekker, N.Y., 1976).
- [9] M. Conte, B. Pinedo, A. Igartua, *Tribol. Int.*, **74**, 1 (2014). DOI: 10.1016/j.triboint.2014.01.020
- [10] В.П. Привалко, *Высокомолекуляр. соединения А*, **18** (6), 1213 (1976).