

УДК 546.72 : 678.742.21

© 1994 г. КРАСНОВ А. П., СЕРГЕЕВ В. А., МАКИНА Л. Б.,
ПРИБЫТКОВ П. В., ВАСИЛЬКОВ А. Ю., ПАНОВ С. Ю.,
АНОХИН В. В.

ВЛИЯНИЕ НАНОМЕТРОВЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (СВМПЭ)

Показано, что при получении металлополимера Fe/СВМПЭ нанометровые частицы железа внедряются в различные дефекты кристаллической области и пустоты в аморфной фазе СВМПЭ. В процессе трения они являются центрами активного протекания трибохимических процессов, обуславливая быстрое формирование более трибостабильной химически модифицированной поверхности. Обогащенная гидроксильными группами поверхность Fe/СВМПЭ способна достаточно длительно работать с низким коэффициентом трения, повышая таким образом работоспособность СВМПЭ при сухом трении по стали.

Ранее в работе [1] показано, что на полимерной поверхности контакта СВМПЭ со стальным контртелом при трении на воздухе происходит снижение окисленных групп и постепенное накопление железа произвольной формы в виде многослойных слипшихся пластин. Эти явления связаны с переносом железа кластерного типа с размером частиц от 4 до 30 нм со стального контртела при трении, что приводит к постепенному повышению коэффициента трения и температуры саморазогрева и в конечном счете к заеданию.

В этой связи представляет интерес получить образец СВМПЭ с предельно диспергированными по поверхности нанометровыми частицами железа и рассмотреть трибохимические процессы, протекающие при его трении на воздухе о стальное контртело. Всестороннее исследование такого полимерного материала, содержащего кластеры железа, позволит не только изучить особенности его трения, но и расширит общее понимание природы взаимодействия металла с матрицей полимера.

Для получения железонаполненного СВМПЭ был использован криохимический метод как один из наиболее перспективных способов получения кластеров контролируемой нуклеарности [2]. В результате синтезирован новый полимерный материал Fe/СВМПЭ, содержащий кластеры железа в количестве 0,7 вес. %.

Методы исследования

Модификацию СВМПЭ кластерными частицами железа осуществляли путем взаимодействия полимера с продуктами криохимического синтеза паров железа с толуолом в среде очищенного аргона по методике, детально описанной в работе [3].

Взаимодействие толуола с парами железа проводили в условиях высоковакуумной (10^{-4} торр) низкотемпературной (-196°) соконденсации. Постепенное изменение окраски образующегося соконденсата в процессе синтеза от белой до коричневой свидетельствует об образовании металлоорганического соединения

(МОС) $(C_6H_5CH_3)_2Fe$, на существование которого при температурах ниже -30° указывалось ранее [4]. После окончания криосинтеза продукты соконденсации, охлажденные до -83° , сифонировали в колбу с СВМПЭ в толуоле. Далее температуру полученной системы Fe — толуол — СВМПЭ постепенно повышали до температуры разложения данного МОС. Перемешивание СВМПЭ с суспензией железа в толуоле осуществляли при ультразвуковом воздействии в течение 20 мин. В качестве источника ультразвука использовали диспергатор УЗДН-А с рабочей частотой 22 кГц. Разложение МОС при повышении температуры сопровождалось изменением цвета суспензии от темно-коричневого до черного.

Готовый продукт Fe/СВМПЭ получали отгонкой толуола при 40° и давлении 10^{-1} торр. Все операции проводили в атмосфере очищенного аргона. Исходный СВМПЭ предварительно дегазировали в вакууме (10^{-4} торр) при 70° с последующим дополнительным воздействием ультразвуком в течение 15 мин в среде толуола при 50° .

Фрикционные испытания СВМПЭ и Fe/СВМПЭ при непрерывном чередовании среды в зоне трения проводили на машине вертикального торцевого трения ТЛ-1 при скорости 1 м/с и нагрузке 0,03 МПа. При испытаниях в аргоне машину трения помещали в закрытую камеру, в которую подавался очищенный над $CaCl_2$ аргон.

Полимерные образцы представляли собой втулку диаметром 22×12 мм, полученную прессованием при температуре 190° и давлении 10 МПа.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре XSAM-800 Кратос. В качестве источника рентгеновского излучения использовали $Mg K_{\alpha,2}$ -излучение. Спектры снимали в вакууме 10^{-10} торр, мощность на аноде рентгеновской трубки составляла 150 Вт.

Анализ продуктов термического разложения поверхностных слоев проводили на масс-спектрометре MS-20 с системой обработки данных DS-50 на базе ЭВМ «NOVA-2110» с использованием системы прямого ввода пробы при температуре ионного источника 523 К и энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Масс-спектры регистрировали в интервале от 298 до 773 К через 50 К.

Термомеханические испытания образцов проводили на приборе УИП-70М при нагрузке 0,4 МПа и скорости подъема температуры 5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Трение полученного образца Fe/СВМПЭ и эталонного СВМПЭ проводилось при непрерывном чередовании окружающей среды воздух — аргон. Как видно из рис. 1, а и б, исходный коэффициент трения образца Fe/СВМПЭ на воздухе несколько выше, чем у СВМПЭ. При увеличении продолжительности трения коэффициент трения Fe/СВМПЭ снижается и далее стабилизируется в отличие от образца СВМПЭ, где наблюдается повышение коэффициента трения. При замене в камере машины трения среды с воздуха на аргон в обоих образцах наблюдается снижение коэффициента трения. Однако в образце СВМПЭ в процессе трения в аргоне происходит постепенное его повышение, в то время как у Fe/СВМПЭ наблюдается стабильно низкий коэффициент трения с незначительным повышением в последние 5 мин работы. Наиболее интересный результат получен при следующей смене среды в камере машины трения с аргона на воздух. Коэффициент трения СВМПЭ продолжает постепенно возрастать, а у образца Fe/СВМПЭ происходит резкий (с 0,1 до 0,48) скачок пускового коэффициента трения. При увеличении продолжительности трения наблюдается снижение коэффициента трения этого образца, в то время как у СВМПЭ коэффициент трения продолжает возрастать.

Значительное отличие трения Fe/СВМПЭ от трения чистого полимера, несмотря на малое содержание частиц железа (0,7 вес. %), потребовало исследования его структуры и химического строения поверхности.

Сравнительные калориметрические исследования исходного СВМПЭ и

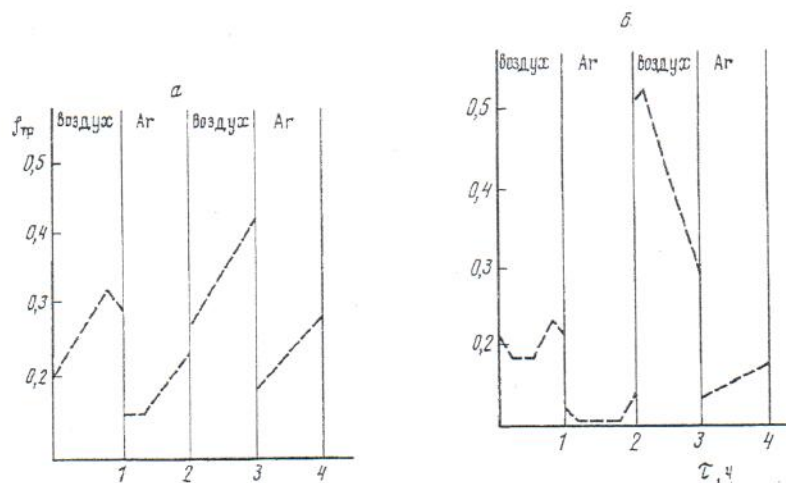


Рис. 1. Фрикционные испытания образцов СВМПЭ (а) и Fe/СВМПЭ (б) при непрерывном чередовании среды (воздух — аргон)

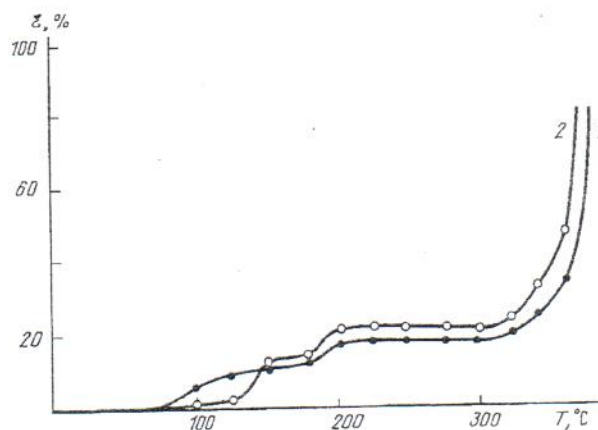


Рис. 2. Термомеханические испытания образцов СВМПЭ (1) и Fe/СВМПЭ (2)

Fe/СВМПЭ показали, что температура плавления и интегральная теплота плавления отличаются незначительно и равны соответственно 144° (49,6 кал/г) и 145° (49,9 кал/г).

При сравнении термомеханических кривых (рис. 2) образцов СВМПЭ и Fe/СВМПЭ видно, что у образца Fe/СВМПЭ отсутствует α -релаксационный переход, характерный для полиэтилена в области от 50° до $T_{пл}$ (144—145°), соответствующий движению в дефектах кристаллических областей. Температурный участок от 160 до 200°, соответствующий началу (180°) и интенсивному окислительному процессу (190°), у СВМПЭ и Fe/СВМПЭ совпадает. Отсутствие α -релаксационного перехода у образца Fe/СВМПЭ, очевидно, свидетельствует о внедрении нанометровых частиц железа в различные дефекты кристаллической области и пустоты в аморфной фазе СВМПЭ.

Химический состав поверхности (на глубину до 20 Å) исходного образца Fe/СВМПЭ был исследован методом РФЭС (см. рис. 3, а и таблицу). Было обнаружено 3,5 вес.% кислорода и 93,2 вес.% углерода, из них 2,0 вес.% приходится на долю углерода, связанного с кислородом одной связью (C—O) типа гидроксильной группы; 0,6 вес.% — на долю углерода, связанного с ки-

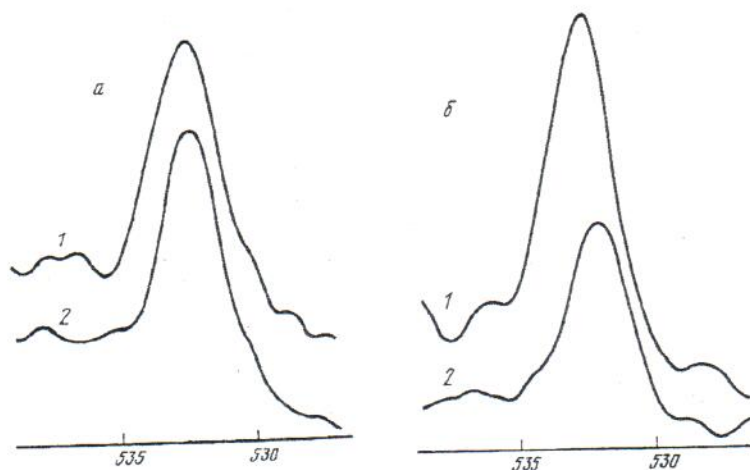


Рис. 3. РФЭС-исследования O1s на поверхности образцов Fe/SVMПЭ (а) и SVMПЭ (б) до (1) и после трения (2)

лородом двумя связями (C=O) типа карбонильной; 0,6 вес.% — на долю углерода, связанного с кислородом тремя связями (O—C=O) типа карбоксильной; а также железо в количестве 0,1 вес.%. Низкое содержание железа на поверхности образца можно объяснить способностью полимерной поверхности изменяться, стремясь к равновесию [5], а также возможностью миграции железа в глубину образца за счет его большей плотности. В результате чего, очевидно, железо располагается в подповерхностных слоях.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что введение нанометровых частиц железа в SVMПЭ способствует снижению количества кислорода на его поверхности в сравнении с поверхностью исходного SVMПЭ. При этом доля углерода, связанного с кислородом в форме гидроксильной группы, снизилась с 2,8 до 2,0 вес.%, а доля углерода, приходящаяся на карбонильную и карбоксильную группы, увеличилась в обоих случаях с 0,4 до 0,6 вес.%.

Были проведены сравнительные масс-спектральные исследования образцов SVMПЭ и Fe/SVMПЭ. Анализ спектров по интенсивностям пиков гомологических ионов состава $C_nH_{2n+1}^+$ (m/z 43, 57, 96), а также по интенсивностям окисленных групп (m/z 44, 45, 60) и по воде (m/z 18) показал, что наиболее интенсивный распад по алифатическим группам практически отсутствует вплоть до 400°. Среди окисленных групп наиболее интенсивной в SVMПЭ является m/z 44(CO₂), в образце Fe/SVMПЭ этот продукт появляется лишь при 400°.

Вызывает интерес выделение воды (m/z 18), которая в масс-спектре SVMПЭ наблюдается только в следовых количествах, а в образце Fe/SVMПЭ — в широком интервале температур.

Эти данные свидетельствуют о том, что исследуемые подповерхностные слои, обогащенные нанометровыми частицами железа, содержат увеличенное количество гидроксильных групп. Вероятно, в процессе получения образцов происходит частичное окисление нуль-валентного железа не только до оксидов, но и до гидроокисей [6].

Поверхность образцов после трения на воздухе была исследована методом РФЭС. На поверхности эталонного образца SVMПЭ (рис. 3, таблица) после трения на воздухе содержание кислорода снизилось с 4,1 до 2,8 вес.%, причем доля углерода, связанного с кислородом одной связью (CO), снизилась до 1,0 вес.%, двумя связями (CO'') — до 0,3 вес.% и тремя связями (CO'O'') — до 0,2 вес.%.

У образца Fe/SVMПЭ после трения в тех же условиях содержание кислорода на поверхности снизилось незначительно — с 3,5 до 3,1 вес.%, доля углерода в

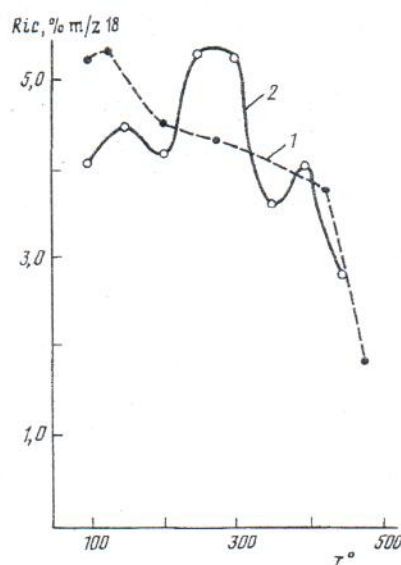


Рис. 4. Масс-спектральные исследования по воде (m/z 18) образцов СВМПЭ после трения (1) и Fe/СВМПЭ после виброобработки в течение 2 мин (2)

РФЭС-исследование поверхности образцов СВМПЭ и Fe/СВМПЭ

Образец	Состав поверхности						
	углерод, вес. %					кислород, вес. %	железо, вес. %
	C—C	C—O	C=O	O—C=O	общее количество	общее количество	
Fe/СВМПЭ							
исходный	93,2	2,0	0,6	0,6	96,4	3,5	0,1
после трения	93,0	2,5	0,6	0,6	96,7	3,1	0,15
СВМПЭ							
исходный	92,3	2,8	0,4	0,4	95,9	4,1	—
после трения	95,6	1,0	0,3	0,2	97,2	2,8	0,7

группах типа карбонильной и карбоксильной осталась без изменения — 0,6 вес.%. Следует особо отметить возрастание доли углерода, связанного с кислородом одной связью типа гидроксильной группы, с 2,0 до 2,5 вес.% и железа с 0,1 до 0,15 вес.%.

Сравнение формы спектральных линий $O1s$ (рис. 3, а, б) образцов до и после трения показывает, что после трения образца Fe/СВМПЭ и СВМПЭ по стали энергия связи $O1s$ (532 эВ) существенно ниже, чем у исходного СВМПЭ до трения (532,6 эВ), что дает основание предполагать появление гидроксильных групп на поверхности железосодержащего образца в результате трибовоздействия.

Эти данные подтверждаются результатами масс-спектропии. В образце Fe/СВМПЭ после трибовоздействия (вибромельница) увеличивается количество выделяющейся воды (m/z 18), причем частично в виде широкого экстремума в диапазоне температур 200—300°, что может свидетельствовать о распаде гидроксида (рис. 4).

Полученные результаты свидетельствуют о превалирующем влиянии хими-

ческого состава поверхностных слоев на трение образца Fe/СВМПЭ. В исходном образце Fe/СВМПЭ частицы железа могут, вероятно, частично окисляться до гидроокисей и распадаться при трении с образованием воды. Наряду с окисленным поверхностным железом в трение вовлекается железо подповерхностных слоев. Образованная в этих условиях поверхность Fe/СВМПЭ отличается возрастающим количеством гидроксильных групп, химически достаточно стабильных. Вероятно, трение на воздухе образца Fe/СВМПЭ происходит не с возрастанием, а с понижением коэффициента трения. При замене среды на аргон образовавшаяся химически модифицированная поверхность достаточно долго способна работать с низким коэффициентом трения. Постепенная деструкция приводит к созданию активных центров, которые не «захлопываются» кислородом воздуха, что в свою очередь обуславливает некоторое повышение коэффициента трения.

При следующей замене среды на воздух трение по такой трибохимически активированной поверхности приводит к резкому повышению коэффициента трения. По мере протекания окислительных процессов и создания вновь более стабильной химически модифицированной поверхности коэффициент трения постепенно снижается, как и при первом цикле испытаний.

Таким образом, при получении и в процессе трения Fe/СВМПЭ нанометровые частицы железа являются центрами активного протекания трибохимических процессов, обуславливая быстрое формирование более трибостабильной химически модифицированной поверхности. Обогащенная гидроксильными группами поверхность Fe/СВМПЭ способна достаточно долго работать с низким коэффициентом трения, повышая работоспособность СВМПЭ при сухом трении по стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснов А. П., Макина Л. Б., Панов С. Ю., Титова Е. Ф., Комарова Л. И., Радченко Л. Г. // Поверхность. 1992. № 10—11. С. 121.
2. Ozin G. A., Andrews M. R. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1986. V. 29. P. 265.
3. Закурин Н. В., Васильков А. Ю., Коган А. С., Сергеев В. А., Лисицкий Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 914.
4. Beard L. K., Silvon M. P., Skell P. S. // J. Organomet. Chem. 1981. V. 209. № 2. P. 245.
5. Vasuda T., Mijama M., Vasuda H. // Langmuir. 1992. V. 8. № 5. P. 1425.
6. Хайнике Г. // Трибохимия. М.: Мир, 1987. С. 545.

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Поступила в редакцию
7.IX.1993

Принята в печать
20.IX.1993

KRASNOV A. P., SERGEEV V. A., MAKINA L. B., PRIBITKOV P. V.,
VASILKOV A. Yu., PANOV S. Yu., ANOHIN V. V.

THE INFLUENCE OF IRON NANOMETER PARTICALS ON THE PROPERTIES OF SUPERHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE SURFACE

It was shown that nanometer particals of iron form in diferent defects of crystalline domain and emptiness of amorphous phase of HWMPE in the time of preparation metalloplastic Fe/HWMPE.

Enriched with hydroxide groups surface of Fe/HWMPE is capable to work more longer with low friction coefficient thus increasing the efficiency of HWMPE during the dry friction on steel.