

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ И ОБРАЗОВАНИЕ ТРИБОПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

© 2005 г. Б. М. Гинзбург*, Л. А. Шибаев**, О. Ф. Киреенко*,
А. А. Шепелевский*, Е. Ю. Меленевская**, В. Л. Уголков*

*Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 02.02.2004 г.

Принята в печать 06.09.2004 г.

Проведены исследования термической деструкции фуллеренополимерных систем и трибологических свойств минеральных масел, содержащих добавки фуллерена C_{60} . Полученные результаты позволили высказать гипотезу о причинах образования фуллеренополимерной защитной пленки на металлических поверхностях трения. Фуллеренсодержащие добавки к минеральным маслам не только способствуют улучшению антифрикционных, антизадирных и противоизносных свойств масел, но и сокращают время приработки узлов трения и улучшают ее качество. Электроноакцепторные свойства C_{60} , проявляющиеся при изучении термической деструкции смесей C_{60} с полимерами, позволяют предполагать, что фуллерены играют стабилизирующую роль при любых видах деструкции полимеров (в частности при механодеструкции полимеров в узлах трения), если температурный диапазон деструкции лежит ниже, чем температура разрушения β -связей между полимером и фуллереном.

Введение фуллеренов в полимерные цепи расширяет возможности синтеза новых материалов различного назначения. В последнее время в литературе уделяется внимание исследованию термической деструкции фуллеренсодержащих полимерных систем [1–14]. При этом изучаются системы двух типов: системы с ковалентными связями фуллеренов с полимерами; системы, в которых взаимодействие осуществляется только посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Поскольку фуллерены являются сильными акцепторами электронов [15], естественно было ожидать, что при ковалентном соединении их с макромолекулами карбоцепных полимеров произойдет перераспределение электронной плотности и образование ослабленных β -связей в полимерной цепи. В свою очередь это должно приводить к уменьшению термостойкости системы.

E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru (Гинзбург Борис Моисеевич).

В случае систем второго типа следует ожидать, что фуллерены будут активно вмешиваться в цепные процессы термической деструкции полимеров, так как легко присоединяют к себе свободные радикалы и могут, таким образом, увеличивать термостойкость, по крайней мере, если температура процесса деструкции ниже температуры разрушения β -связей.

Результаты этих исследований неожиданно позволили предложить гипотезу, объясняющую влияние фуллеренсодержащих добавок к смазочным материалам на их трибологические свойства.

В данной статье впервые приводятся в совокупности результаты исследований как термических, так и трибологических свойств фуллеренсодержащих композиционных систем, обсуждается их взаимосвязь и рассматриваются перспективы дальнейших исследований.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Образцы и методика эксперимента

Фуллереновую сажу синтезировали в дуговом разряде по методу Krätschmer–Huffman [16]. Из фуллереновой сажи экстрагировали толуолом смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} ; после разделения C_{60} и C_{70} методом препаративной хроматографии получали C_{60} , доля которого в продукте составляла 99.7% [17].

В качестве основных модельных полимеров были выбраны атактический ПС и атактический ПММА, причем ПС наиболее четко демонстрирует влияние ковалентного взаимодействия полимеров с C_{60} , тогда как ПММА, находящийся в смеси с C_{60} , более явным образом демонстрирует его свойства при изначальном межмолекулярном взаимодействии.

ПС, привитый к фуллерену C_{60} , синтезировали путем взаимодействия C_{60} с полистириллитием заданной ММ по методике [18–20]. Продукты синтеза анализировали методами адсорбционной ТСХ, микроколоночной ГПХ и светорассеяния [19–21]. Согласно этому анализу, основной продукт, использованный в данной работе, представлял собой фуллерен C_{60} с привитыми к нему 6 лучами ПС, причем каждый луч имел в среднем $M \sim 1400$.

Исследовавшийся ПММА с $M_{[\eta]} = 8.5 \times 10^4$ был получен полимеризацией ММА в блоке при 60°C под действием ДАК. Объектами исследования служили главным образом пленки, отлитые из растворов ПММА и общих растворов C_{60} и ПММА. Исследовали также пленки из ПММА ($M = 1.3 \times 10^6$), полученного методом свободнорадикальной полимеризации в тех же условиях, но в присутствии C_{60} .

Для анализа продуктов термической деструкции применяли метод МТА. Использовали магнитный масс-спектрометр MX-1320 (Россия); образцы нагревали со скоростью 5 град/мин в ампулах, непосредственно соединенных с вакуумной камерой масс-спектрометра, а ионизацию продуктов термической деструкции проводили пучком электронов низкой энергии (≤ 18 эВ). Малые энергии ионизации позволяли в большей степени избегать разрушения непосредственных продук-

тов деструкции под действием электронного пучка.

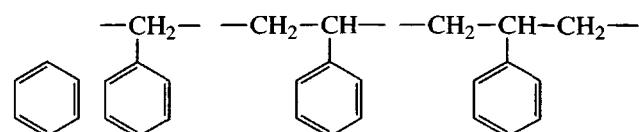
Интегральные потери массы в процессе термоокислительной деструкции образцов в воздушной среде и одновременно возникающие тепловые эффекты регистрировали с помощью анализатора STA 429 (фирма “Netzch”, Германия), который сочетает методы ДСК, термогравиметрии и ДТГ.

В качестве характеристики термостойкости использовали температуру максимума пиков T_m на термограммах ДТГ и МТА. Величины T_m регистрировали с погрешностью, не превышающей $\pm 5^\circ$. Кроме того, для характеристики термостойкости использовали температуру начала процесса деструкции T_0 , которую определяли по отклонению измеряемой величины (потерь массы, интенсивности сигнала МТА или ДТГ) от нулевого уровня на условную величину, равную 0.3–1% (способ 1). В этом случае абсолютная величина T_0 зависит от чувствительности прибора и интенсивности сигнала. Статистическая ошибка измерений T_0 также составляла $\pm 5^\circ$. Величину T_0 часто оценивают с помощью экстраполяции основной ветви измеряемой кривой до пересечения с базисной прямой параллельной оси абсцисс (способ 2). Однако в этом случае значение T_0 сильно зависит от кривизны измеряемой зависимости, что, как будет показано ниже, может приводить к большим систематическим ошибкам, поэтому определение T_0 способом 2 в дальнейшем не проводили.

Полистирол

Первые же эксперименты, проведенные методом МТА на ПС, присоединенном к фуллерену C_{60} (где термическую деструкцию регистрировали по выходу макроиона с массой 104), показали справедливость предположения о возможном образовании слабых связей [1].

В дальнейшей работе регистрировали пики, соответствующие массам 78, 91, 104 и 118:



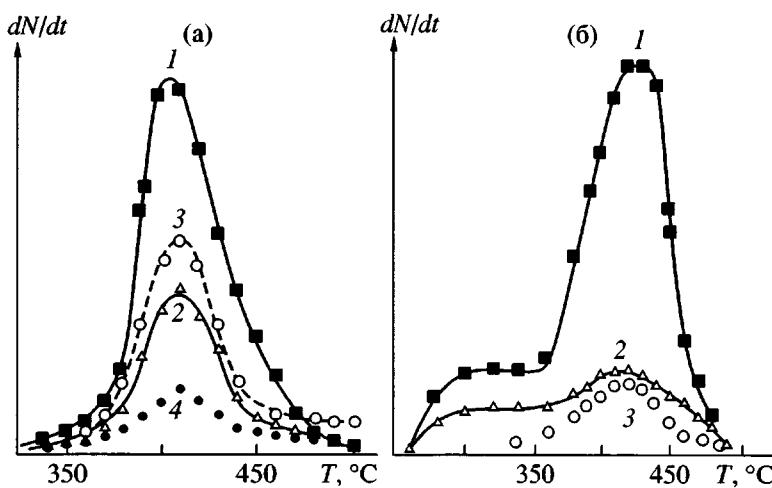
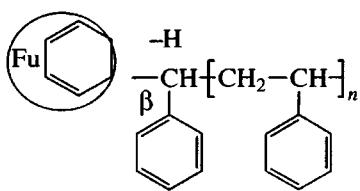


Рис. 1. Зависимость скорости выхода dN/dt продуктов термической деструкции ПС (а) и ПС, привитого к C_{60} (б), от температуры. Выделение осколков с массой 104 (1), 91 (2), 78 (3) и 118 (4).

Для чистого ПС наблюдается унимодальный характер выхода основных продуктов термической деструкции (рис. 1а).

Для ПС, привитого к фуллерену C_{60} , на масс-термограммах (рис. 1б) регистрировали низкотемпературное плечо или иногда слабый максимум, а основной выход продуктов термической деструкции происходил в последующем пике. Температура T_0 , определенная по кривым МТА для всех масс, сдвинута в сторону низких значений по сравнению с температурой T_0 для чистого ПС. Плечо, или первый пик, естественно приписать деструкции ПС, привитого к C_{60} . Таким образом, формирование ковалентной связи между C_{60} и ПС приводит к снижению термостойкости ПС более чем на 100°. Это объясняется тем, что связь C_{60} -ПС является β -связью как по отношению к связи С=С фенильного кольца звена ПС-цепи, так и по отношению к связи С=С циклодиенового кольца в молекуле C_{60} :



Энергия разрыва β -связи на ~40 кДж/моль меньше энергии обычных связей С–С в основной цепи (260–270 кДж/моль) [22]. Однако, согласно известной корреляции между термостойкостью и энергией связи [22], уменьшение термостойкости

на ~100° связано с появлением связи, энергия разрыва которой уменьшена на 40–42 кДж/моль, что согласуется с предположением о том, что наблюдающееся снижение термостойкости обусловлено наличием β -связи.

Для интерпретации последующего высокотемпературного пика было сделано предположение, что после разрушения слабой β -связи возникающие свободные радикалы лишь частично деструктируют, а основная масса свободных радикалов ПС дезактивируется и образует аддукты с фуллереном C_{60} . Именно “удержанные” цепи, возникшие при дезактивации свободных радикалов, при последующем нагревании дают выход повторяющихся звеньев и других фрагментов в высокотемпературном пике на масс-термограммах.

Однако подчеркнем, что если следовать концепции об образовании ослабленных β -связей, фуллерены в принципе не могут быть высокотемпературными стабилизаторами при термической деструкции линейных карбоцепных полимеров. Действительно, в случае смесей ПС с C_{60} наблюдается лишь уменьшение термостойкости, выражающееся в небольшом смещении T_m в сторону низких температур [1]. Тем не менее, у смесей различных ПММА с фуллереном C_{60} увеличивается термостойкость со стороны как низких, так и высоких температур [23].

Полиметилметакрилат

В молекулярной структуре ПММА четко проявляются отдельные элементарные акты (диспропорционирование, рекомбинация) свободнорадикальной полимеризации ММА [24]. Эти особенности структуры можно изучать с помощью различных физических методов, что дает возможность интерпретировать специфику термической деструкции полимера. В газообразных продуктах термической деструкции любого ПММА основную массу (более 92%) составляет мономер, что значительно упрощает анализ полученных результатов. Кроме того, поскольку термическая деструкция ПММА протекает в интервале 120–420°C, это позволяет судить о реакционной способности фуллерена C_{60} в широком диапазоне температур.

При термической деструкции чистого ПММА в вакууме методом МТА была получена кривая образования мономера (рис. 2б, кривая 1), на которой можно выделить три пика при $T_m = 160, 280$ и 375°C [23]. Низкотемпературный пик I связан с наличием в полимере звеньев “голова-к-голове”, которые возникают в процессе полимеризации метилметакрилата в результате обрывов цепи путем рекомбинации макрорадикалов. Низкая температура выхода мономера, отвечающая первому пику, объясняется тем, что энергия разрыва связи С–С в подобных звеньях на ~83 кДж/моль меньше, чем энергия обычных связей С–С в основной цепи [22]. Второй пик объясняется деструкцией, обусловленной концами цепей, содержащими ненасыщенные группы, а третий, наиболее интенсивный, – деструкцией основных цепей по закону случая. Аналогичные три пика были получены ранее при термической деструкции ПММА в инертной среде методом ДТГ [24].

При введении 1–2% C_{60} в виде примеси в ПММА масс-спектрограммы существенно изменяются (рис. 2б, кривая 2). В присутствии фуллера пик I почти полностью исчезает, а пик II заметно уменьшается по интенсивности, откуда был сделан вывод, что и в случае ПММА наличие C_{60} в системе приводит к удерживанию продуктов термической деструкции. Этот вывод подтверждается квантово-химическими расчетами [25], которые показали энергетическую выгодность образования ковалентной связи между C_{60} и цепочками ПММА, разорванными по дефектам типа

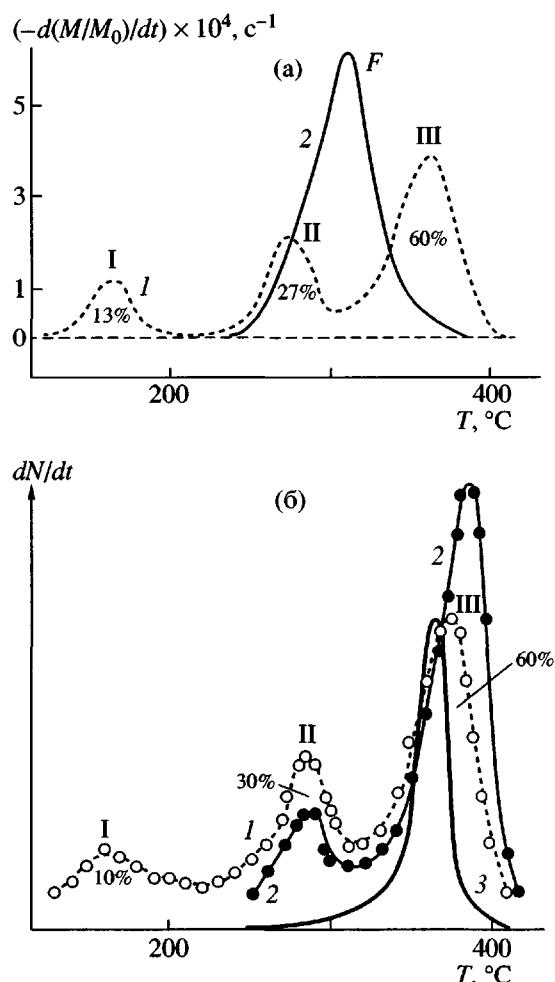


Рис. 2. Температурные зависимости выхода продуктов термической деструкции ПММА: а – метод ДТГ, скорость потери массы при нагревании в N_2 (1) и в воздухе (2) [24]; б – метод МТА, скорость выхода макроиона [23] из ПММА с $M = 8.5 \times 10^4$ (1); из пленки, отлитой из раствора того же ПММА с 2% C_{60} (2); из пленки ПММА, синтезированного методом свободнорадикальной полимеризации в присутствии C_{60} ; $M = 1.3 \times 10^6$ (3). Пояснения в тексте.

“голова-к-голове”. Иными словами, фуллерен C_{60} играет роль “ловушки” свободных радикалов, образующихся при деструкции в области пиков I и II. В то же время происходит увеличение относительной интенсивности пика III и его смещение в сторону высоких температур на ~10°C. Таким образом, при термической деструкции свободнорадикального ПММА фуллерен C_{60} играет роль стабилизатора системы со стороны как низких, так и высоких температур.

Иная картина характерна для ПММА, синтезированного методом радикальной полимериза-

ции в присутствии C_{60} : это, по-видимому, приводит к почти полному отсутствию дефектных мест в образующихся полимерных цепях и к прививке цепей к молекулам фуллерена. Особенности полученного полимера проявляются на масс-спектрограммах (рис. 2б, кривая 3): наблюдается интенсивный пик в области высоких температур, но смещенный в сторону низких температур по сравнению с пиком III.

Отметим, что синдиотактический и изотактический ПММА, синтезированные методом анионной полимеризации, не имеют дефектов в цепи и дают унимодальные пики термической деструкции, которые в присутствии C_{60} смещаются на 10–25°C в сторону высоких температур [23]. Поскольку объяснить стабилизирующее действие образованием слабых β -связей нельзя, можно предположить, например, что причина увеличения T_m высокотемпературного пика для всех типов ПММА заключается в усиленном взаимодействии ПММА с π -системой электронов фуллера. В результате энергия взаимодействия фуллера и цепей ПММА оказывается более высокой, чем можно было бы ожидать, исходя из учета энергетики только ковалентных связей, возникающих при реакции макрорадикалов с фуллереном.

Полиметилметакрилат – термоокислительная деструкция

Не меньший интерес, особенно в прикладном аспекте, представляет термоокислительная деструкция на воздухе. Термоокислительная деструкция ПММА детально была исследована в работе [24] методом ДТГ. Как и при наличии C_{60} в системе, присутствие кислорода приводит к полной ликвидации пика I. На термограмме ДТГ наблюдается новый интенсивный пик F вблизи 300°C, температурное положение которого находится между пиками II и III, наблюдавшимися в азоте (рис. 2а). Этот пик, по-видимому, является результатом наложения пиков термической деструкции II и III и собственно пика термоокислительной деструкции [23, 24]. В целом был сделан вывод, что кислород играет двоякую роль в термической деструкции: он увеличивает стабильность системы в области низких температур и уменьшает ее в области высоких [23, 24].

Термоокислительная деструкция – достаточно сложное явление и может представлять собой комбинацию нескольких процессов. В частности, в случае открытой системы может происходить по крайней мере три процесса, сопровождающиеся тепловыми эффектами: деструкция цепей; окисление цепей и продуктов термической деструкции; сублимация или испарение продуктов деструкции.

Сочетание ряда процессов может приводить к неразрешимым трудностям в их раздельном изучении методами термического анализа [26, 27]. В связи с этим плодотворным представляется одновременное применение различных методов исследования. Такую возможность дает, например, анализатор STA 429, применяющийся в данной работе.

На рис. 3 представлены температурные зависимости потерь массы и значения T_0 , зарегистрированные способами 1 и 2. С введением C_{60} начальная часть зависимостей становится более пологой. Соответственно сильнее меняется величина T_0 , определенная способом 2. Разность Δ между значениями T_0 , полученными способами 1 и 2, для образцов с концентрацией фуллера 0, 1 и 10% равна соответственно 18°, 42° и 48°. Изменение кривизны начального участка зависимостей естественно объясняется увеличением концентрации C_{60} , удерживающего продукты деструкции.

Однако для деструкции во всем интервале температур повышение концентрации от 1 до 10% не имеет существенного значения. Это видно при совмещении всех кривых на одном рисунке (рис. 3г). Практически во всем интервале температур термогравиметрические кривые для фуллеренсодержащих образцов совпадают, за исключением указанной начальной области и области температур выше ~385°C, где начинаются потери массы самого фуллера. Поэтому смещение кривых по оси температур (например, на уровне 50%-ной потери массы образцов), на наш взгляд, лучше характеризует изменение термостойкости системы, чем значение T_0 .

Для образцов, содержащих добавки C_{60} , температурная зависимость потерь массы в целом смещается на ~30° в сторону более высоких температур по сравнению с кривой для чистого ПММА, т.е. в случае термоокислительной деструкции C_{60} играет стабилизирующую роль. Отметим, что на

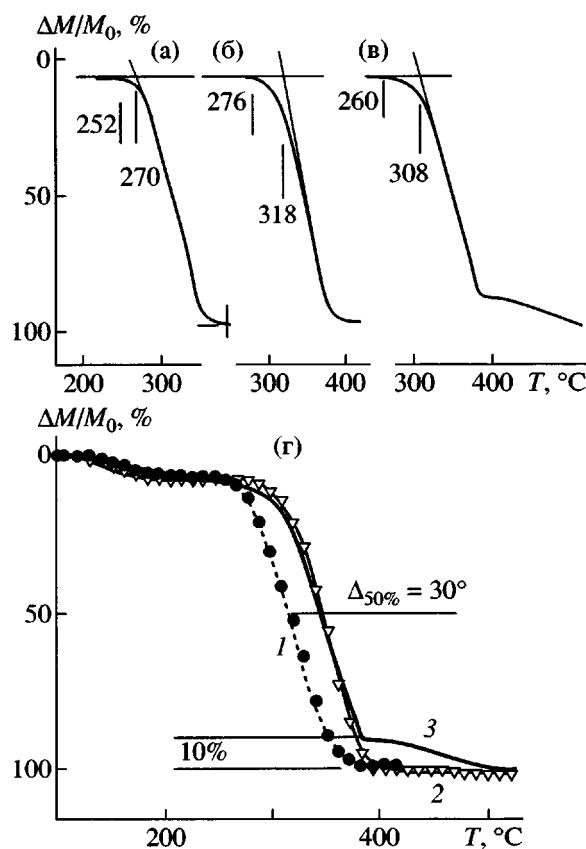


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы ПММА при термоокислительной деструкции на воздухе. Цифрами у кривых на рис. а–в указаны значения температуры начала деструкции T_0 , определенные способами 1 и 2 (см. текст). а – пленка чистого ПММА; б – пленка из ПММА + 1% C_60 ; в – пленка из ПММА + 10% C_60 ; г – наложение тех же зависимостей для чистого ПММА (1), ПММА + 1% C_60 (2), ПММА + + 10% C_60 (3).

кривой потерь массы образца с 10% C_60 наблюдается ступенька в области высоких температур, как раз соответствующая потере последних 10% массы.

На всех термограммах ДСК (рис. 4), как чистого ПММА, так и с добавками C_60 , наблюдается эндотермический пик, интенсивность которого уменьшается с ростом концентрации C_60 . Совместное рассмотрение кривых, полученных методами термогравиметрии и ДСК, позволяет предложить следующую схему процесса термоокислительной деструкции, который условно можно разделить на три стадии. В случае чистого ПММА на первой стадии – до начала эндотермы (т.е. до точки B на кривой ДСК) происходит окис-

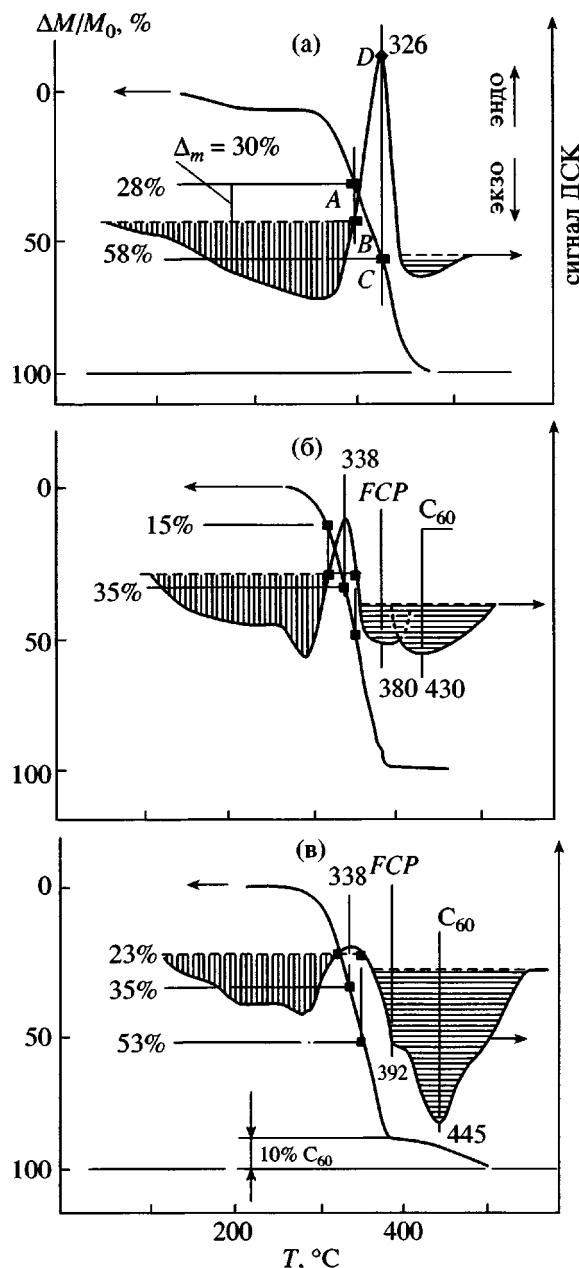


Рис. 4. Результаты исследования термоокислительной деструкции ПММА на воздухе: а – пленка чистого ПММА; б – ПММА + 1% C_60 ; в – ПММА + 10% C_60 . $\Delta M/M_0$ – относительное уменьшение массы образца, ДСК – тепловой поток. Пунктиром показаны базовые линии. Цифры у кривых – значения температуры, характеризующие процесс деструкции. FCP – пик, отнесенный к фуллеренсодержащему полимеру, образующемуся в процессе термической деструкции.

ление продуктов деструкции, образовавшихся в результате разрушения цепей по слабым связям. При этом из системы выходит только ~28% исходной массы (см. точку A на кривой потерь мас-

сы на рис. 4а) – заметно меньше ~40% массы, соответствующей двум первым пикам термической деструкции (рис. 2а). Поэтому можно предположить, что либо не все продукты деструкции окислились, либо не все из них успели выйти из системы. Тем не менее, на этой стадии выделяется наибольшая (~90%) часть тепловой энергии.

Введение C_{60} (рис. 4б, 4в) приводит к снижению выхода продуктов деструкции на первой стадии (до ~15% при введении 1% C_{60} и ~23% – при 10% C_{60}). По-видимому, влияние C_{60} на процесс термоокислительной деструкции может реализоваться двумя путями. Первый из них связан с присоединением образующихся радикалов ПММА к молекулам C_{60} , т.е. фуллерен, конкурируя с кислородом, частично вытесняет его из реакции с радикалами ПММА и как бы переносит деструкцию образующихся при этом продуктов в область более высоких температур (на третью стадию). Второй путь влияния C_{60} может быть связан с его непосредственным взаимодействием с кислородом. При этом создается недостаток кислорода для окисления ПММА и происходит выход из системы неокислившихся продуктов термической деструкции ПММА. Одновременно с введением C_{60} уменьшается количество выделившегося тепла в соответствующей области потери массы (в ~1.2 раза при содержании фуллерена 1%). Это согласуется с тем, что C_{60} препятствует окислению ПММА, вытесняя кислород путем присоединения радикалов ПММА. Отметим, что в большинстве случаев начало экзотермических процессов регистрируется значительно раньше начала потери массы образца, так как в присутствии фуллерена имеет место скрытая деструкция: цепи ПММА разрушаются, но молекулы C_{60} удерживают продукты деструкции от выхода из системы.

На второй стадии (от начала до пика эндотермы, например, на отрезке BD на рис. 4а) происходит улетучивание продуктов распада с поглощением тепла. Это могут быть как неокислившиеся продукты распада, так и продукты распада цепей или радикалов, окислившихся ранее, а на этой стадии лишь подвергающиеся термической деструкции без дальнейшего окисления. В случае чистого ПММА доля этих продуктов (разность потерь массы в точках A и C на рис. 4а) составляет ~30% всей массы образца, а для образцов, содержащих C_{60} , составляет ~20% (при 1% C_{60}) и ~12% (при 10% C_{60}), т.е. и здесь проявляется “удержива-

ющая” роль C_{60} . Из уменьшения интенсивности эндотермического пика с ростом содержания C_{60} следует также, что суммарная теплота разрушения и сублимации продуктов деструкции на этой стадии значительно меньше для образцов, содержащих C_{60} .

На третьей стадии (начиная с максимума эндотермы) в чистом ПММА окисление начинается при ~326°C. Фуллерен C_{60} удерживает от окисления соединившуюся с ним часть продуктов до ~338°C (рис. 4б, 4в), а при их последующей деструкции выделяется больше тепла, чем в случае чистого ПММА. При этом выделение тепла происходит в два этапа – наблюдаются пики при 380 и 430°C (для 1% C_{60}) и при 392 и 445°C (для 10% C_{60}). Эти пики естественно отнести к окислению фуллерена, так как регистрируемые одновременно потери массы с высокой точностью соответствуют введенным в образцы массам C_{60} . Наличие двух пиков на термограммах ДСК согласуется с тем, что имеется два типа молекул C_{60} , связанных и не связанных с цепями ПММА. Образец с 1% C_{60} после эндотермы выделяет тепла в ~5 раз больше по сравнению с чистым ПММА. С другой стороны, при повышении концентрации C_{60} в 10 раз выделяющаяся теплота дополнительно увеличивается лишь в ~3.3 раза. Это означает, что не менее половины молекул C_{60} улетучивается без окисления.

Выделение тепла и потери массы при окислительной деструкции чистого C_{60} происходят при температурах более высоких (~570°C), чем для C_{60} , находящегося в матрице ПММА. Очевидно, не только C_{60} влияет на поведение ПММА, но и полимер влияет на термическое поведение C_{60} .

В работах [2, 11, 12] показано, что в случае сильных взаимодействий с полимером фуллерен C_{60} может играть роль своеобразного микрозонда и улетучивается из системы при температурах, близких к температурам выхода продуктов деструкции полимера. Так, при ковалентном связывании C_{60} с ПС бимодальные термограммы МТА для C_{60} имитируют бимодальные термограммы выхода мономера стирола [2, 12]. При взаимодействии с галогенами в сополимере трифторметилена с винилиденфторидом термограммы C_{60} повторяют бимодальные термограммы выхода образующихся при термической деструкции галогенводородов [11]. Указанные примеры позволи-

ли при интерпретации термограмм ДСК, наблюдавшихся при нагревании и термоокислительной деструкции смесей фуллерена C_{60} с ПММА, предположить, что два пика в высокотемпературной области после эндотермы (рис. 4) обусловлены последовательным выходом фуллерена C_{60} , связанного и не связанного с ПММА.

Подводя некоторые итоги исследований термических свойств фуллеренополимерных систем, подчеркнем, что полученные результаты оказались во многом ключом к пониманию трибологических свойств композиций, содержащих фуллерен C_{60} в качестве присадки. Рассмотрим это на примере жидких минеральных масел, используемых для смазывания различных узлов трения.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В ранних исследованиях трибологических свойств фуллеренов твердые пленки из C_{60} использовали в качестве твердосмазочного покрытия [28, 29]. В работе [30] фуллерен C_{60} исследовали в виде присадки к жидким смазочным материалам. Уже на основании результатов этих исследований был сделан вывод о перспективности C_{60} для решения различных трибологических задач.

Материалы и методика триботехнических экспериментов

В качестве основы для смазочных композиций использовали промышленное индустриальное масло И-40А (И-Г-А-68, ГОСТ 17479-87), полученное из нефтепродуктов и широко применяющееся на практике для смазывания реальных узлов трения.

Для приготовления смазочных композиций порошок C_{60} или фуллереновой сажи в количестве 5% засыпали в масло при интенсивном механическом перемешивании [31]. В результате получалась неоднородная смесь с осадком из достаточно крупных хлопьев. Перед употреблением смазочных смесей, полученных таким способом, проводили их интенсивное перемешивание для гомогенизации, однако остававшаяся неоднородность могла быть одной из причин значительного разброса экспериментальных данных. Отметим, что другие способы введения фуллеренов в жидкое

масло (в частности, введение растворов C_{60} или экстракта ($C_{60} + C_{70}$) с последующим выпариванием растворителя из масла) оказались неэффективными.

Трибологические испытания проводили на машине трения 2070 СМТ-1 по схеме ролик–колодка. Подвижный ролик диаметром 46 и шириной 16 мм (изготовленный из износостойкой хромоникель–молибденовой стали 18Х2Н4МА) вращался со скоростью 400 мин⁻¹ (линейная скорость 1 м/с). Колодку обжимали медной фольгой промышленного производства, толщиной ~200 мкм, играющей роль исследуемого образца; ширина образцов составляла ~10 мм, номинальная площадь трибоконтакта ~2 см². Каплю смазки (0.5 г) наносили на поверхность фольги, затем ступенчато увеличивали нагрузку на узел трения вплоть до давления ~4–6 МПа.

Поверхности трения медной фольги исследовали с помощью ряда физических методов. Картинны рентгеновской дифракции снимали на однокристальном дифрактометре Dmax-RC ("Rigaku Corp."), использовали $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Для наблюдений за поверхностью трения применяли растровый электронный микроскоп Cam-Scan 4-88DV-100 при ускоряющем напряжении 15 кВ, просвечивающий электронный микроскоп EM-420 ("Philips") при ускоряющем напряжении до 100 кВ и металлографический оптический микроскоп МИМ-8.

Исследовали три типа образцов медной фольги: исходные; после трения со смазкой И-40А, в том числе в режиме повышенной износостойкости [32], достигаемой приработкой при медленном подъеме нагрузки на узле трения; после трения со смазкой, содержащей 5% C_{60} .

Основные результаты трибологических исследований

На рис. 5 представлены два наиболее характерных вида зависимостей коэффициента трения от времени. Кривая на рис. 5а типична для чистого масла И-40А – рост коэффициента трения, приводящий к задиру, начинается при достаточно низких нагрузках (300–600 Н), в то время как узел трения со смазкой, содержащей C_{60} или фуллереновую сажу (рис. 5б), способен длительное время работать при нагрузках в диапазоне 800–1200 Н. При этом коэффициент трения стабилизируется

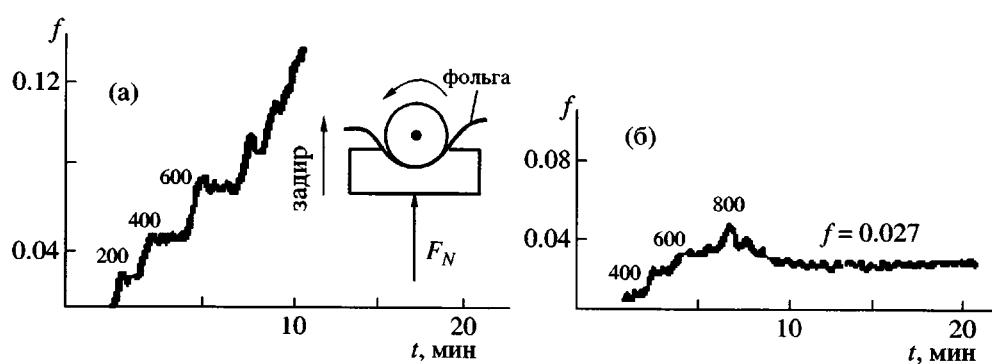


Рис. 5. Типичные зависимости коэффициента трения f от времени t при скольжении стального ролика по медной фольге и смазывании индустриальным маслом И-40А (а) и тем же маслом с добавкой 5% C_{60} или 5% фуллереновой сажи (б) при ступенчатом нагружении узла трения. Цифры у кривых – ступени изменения нагрузки, Н. Схема узла трения (вал – частичный вкладыш) показана на вставке.

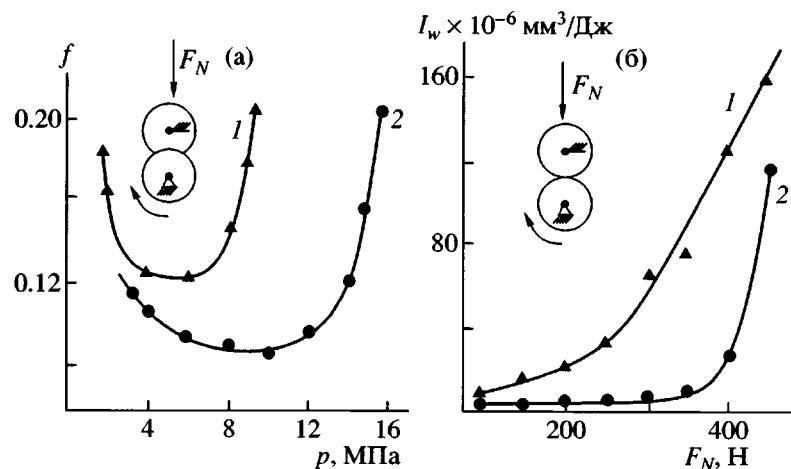


Рис. 6. Влияние присадки 5% C_{60} к индустриальному маслу И-40А на граничное трение скольжения стали по стали: а – зависимость коэффициента трения от давления на приработанном контакте; б – зависимость энергетической интенсивности изнашивания от нагрузки при линейном начальном контакте при каждой нагрузке F_N . 1 – чистое масло, 2 – то же масло с 5% C_{60} . На вставках показаны схемы трибологических контактов.

на уровне 0.015–0.030, который не достигается при использовании чистого масла или того же масла с другими углеродными присадками (графитом, техническими сажами, фуллереновой сажей после экстракции из нее основной массы фуллеренов). При наличии в масле C_{60} почти вся поверхность трения меди быстро приобретает черный цвет и зеркальный блеск, на стальном ролике отсутствуют следы переноса меди, в смазке и на поверхности трения не наблюдаются частицы износа. Последующее механическое удаление остатков смазки с поверхности ролика или замена смазки на чистое масло не нарушают стабильной

работы узла трения, а коэффициент трения остается на том же низком уровне, что и при наличии C_{60} . Это свидетельствует об образовании на поверхности трения антифрикционной износостойкой структуры.

При несколько другом виде трибологических испытаний (рис. 6) показано, что основное антифрикционное действие фуллеренсодержащих присадок состоит не в уменьшении коэффициента трения, а в расширении рабочего интервала давлений (рис. 6а) или в увеличении несущей способности узла трения. Кроме того, значительно

уменьшаются как линейная, так и энергетическая интенсивности изнашивания (рис. 6б).

Исследования структуры медных поверхностей трения

Наблюдения в оптический микроскоп показали, что поверхность исходной фольги обнаруживает рельеф в виде борозд, ориентированных в направлении прокатки. После трения с чистой масляной смазкой рельеф исчезает, и по виду поверхности практически невозможно определить направление прокатки или даже направление трения – структура поверхности достаточно однородна. После трения со смазкой, содержащей C_{60} , исходный рельеф сохраняется, но на поверхности образуется пленка.

Исследования рельефа поверхностей трения методом растровой электронной микроскопии дают те же результаты, что и оптическая микроскопия: в присутствии фуллерена C_{60} исходный рельеф не меняется, поверхность лишь покрывается тонкой пленкой, в то время как работа с масляной смазкой (даже в износостойком режиме) приводит к сильной модификации поверхностного слоя материала.

Защитные свойства образующейся пленки на наноскопическом уровне размеров подтверждаются методом широкоугловой рентгенографии [33]. Рентгенограммы показывают, что после трения в присутствии C_{60} текстура поверхности также не меняется (рис. 7), однако при трении с чистым маслом наблюдаются существенные изменения интенсивности рефлексов 111 и 400.

Образующаяся на поверхностях трения пленка не растворялась в толуоле и ДМФА, в которых обычно растворяется фуллерен C_{60} . Для изучения пленки методом просвечивающей электронной микроскопии образцы фольги обрабатывали методом ионного травления со стороны, обратной поверхности трения, до образования сквозного отверстия (рис. 8а), имеющего форму усеченного конуса. Различные участки образующегося таким образом среза материала исследовали в светодиом и темном поле в сочетании с дифракцией электронов. Направление электронного пучка совпадало с направлением травящего пучка ионов. На рис. 8б представлено изображение края отверстия в фольге, работавшей со смазкой без фуллера. В этом случае также образуется защитная

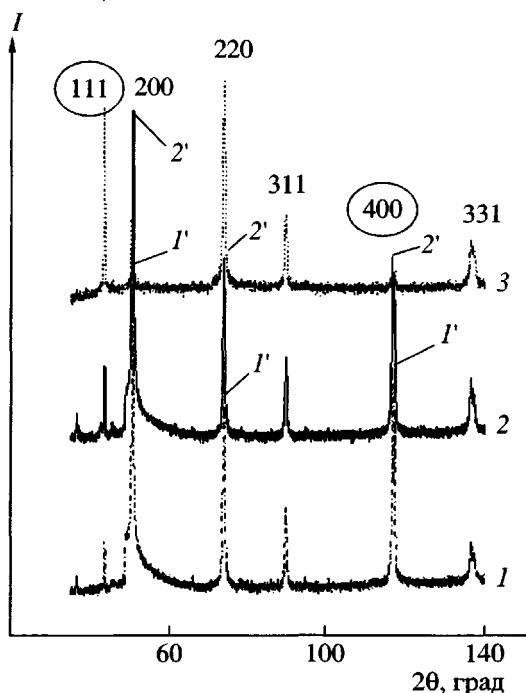


Рис. 7. Широкоугловые картины дифракции рентгеновских лучей от исходной медной фольги (1), той же фольги после трения со сталью при смазке И-40А + 5% C_{60} (2), той же фольги после трения со сталью при смазке И-40А (3). Над рефлексами указаны индексы Миллера решетки меди; обведены индексы наиболее сильно меняющихся рефлексов. I' и $2'$ – вершины пиков, относящихся соответственно к кривым 1 и 2.

пленка, которая видна у края отверстия. Толщина ее составляет ~100 Å, она обладает высокой устойчивостью к электронному пучку и имеет аморфную структуру. В приповерхностном слое видна мелкодисперсная структура с размером кристаллитов порядка 0.1 мкм. Дифракция показывает (рис. 8б'), что слой состоит из кристаллитов меди с примесью частиц Cu_2O .

После трения в присутствии C_{60} фрагментация приповерхностного слоя меди не обнаружена (рис. 8в). Образованная в процессе трения поверхность пленка также аморфна, но на порядок толще, чем при трении без фуллера (до 1000 Å) и легко повреждается электронным пучком. Последнее может быть обусловлено, как увидим ниже, пониженной энергией β-связей в углеводородных цепях, ковалентно присоединившихся к C_{60} , а также ухудшением теплоотвода через более толстую пленку. На темнопольном изображении (рис. 8г) в свете рефлексов 111 решетки меди и 200 решетки золота меди (эти рефлексы практически накладываются друг на друга) наблюдают-

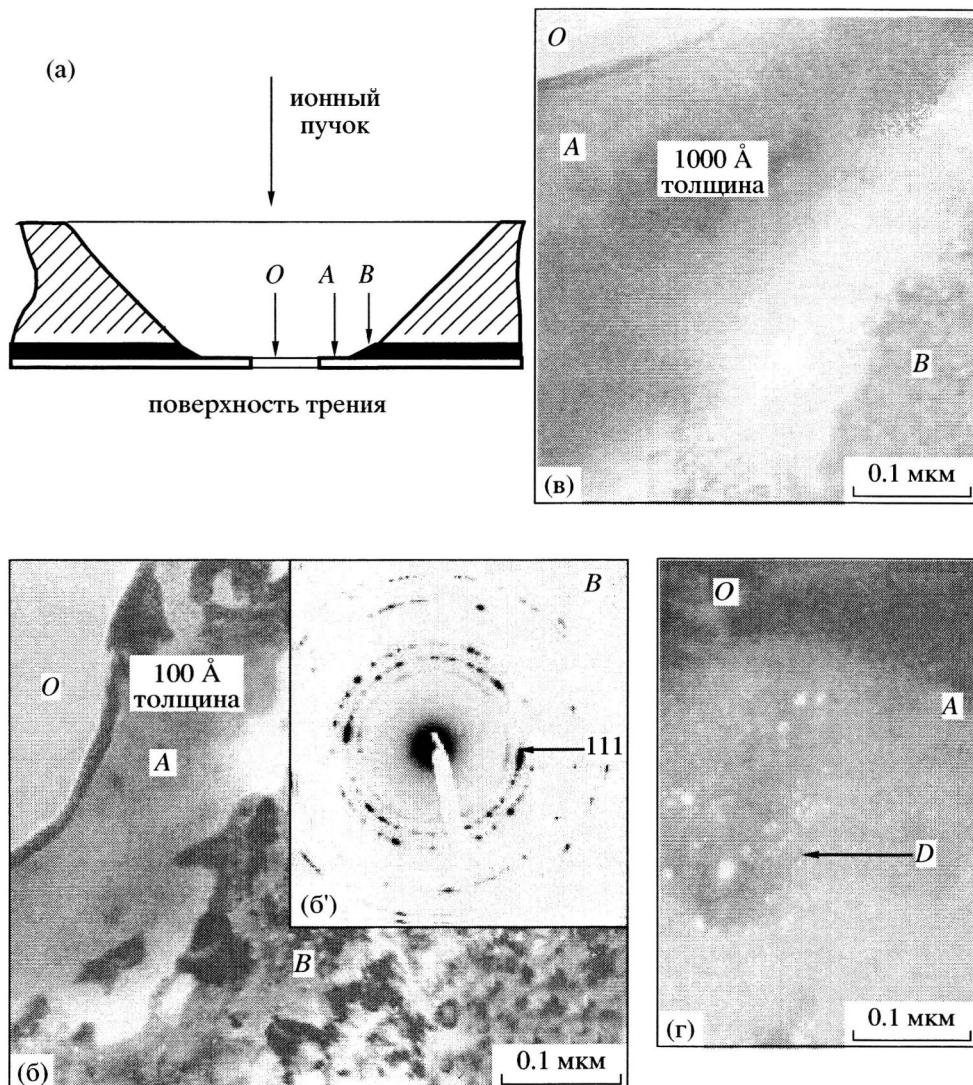


Рис. 8. Схема и результаты электронно-микроскопических исследований медной фольги: а – схема разреза сквозного отверстия в фольге, образующегося после травления в ионном пучке; б – электронно-микроскопический снимок после трения при смазывании маслом И-40А (А – край образующейся трибопленки толщиной ~100 Å, В – подповерхностный слой меди); б' – электронограмма зоны В; в – электронно-микроскопический снимок после трения со смазкой И-40А + С₆₀; ширина зоны А значительно увеличилась, что соответствует росту толщины трибопленки до 1000 Å; г – темнопольное изображение трибопленки в свете рефлексов 111 решетки меди и 200 заскиси меди (видно вкрапление D медной частицы износа).

ся вкрапления частиц размером ~100–1000 Å. Очевидно, это частицы износа, образующиеся в начальные моменты трения из окислившегося материала поверхности. Рефлексов, характерных для кристаллического состояния С₆₀ или его соединений, на дифрактограммах нет. Однако это не означает, что фуллерен не принимает участия в формировании пленки (см. ниже). Присадки фуллереновой сажи (5%) дают практически такие же результаты трибологических испытаний и исследований структуры, что и чистый С₆₀. Равноценное положительное действие соответствующих малых

количеств С₆₀ (0.5–0.75%) подтверждает предположения, что С₆₀ играет роль инициатора трибополимеризации углеводородов, имеющихся в нефтяных маслах. Отсюда – легкость образования защитной пленки и повышенная ее толщина.

Масс-спектрометрические исследования трибополимерной пленки

Пленки, образующиеся на поверхности трения медной фольги, и исходные масла были исследованы методом МТА. Для регистрации были вы-

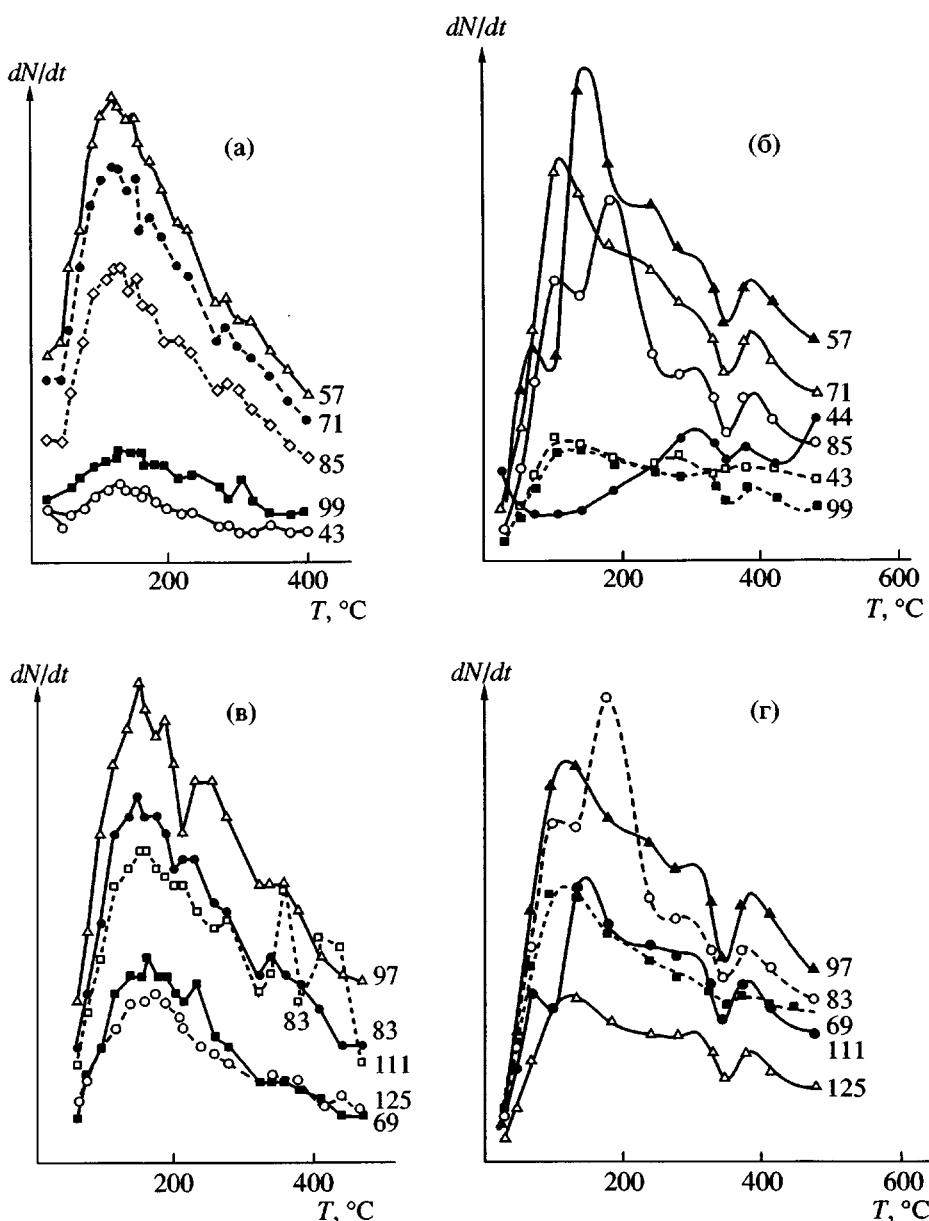


Рис. 9. Температурные зависимости скорости выхода осколков продуктов деструкции масла И-40А (а, б) и того же масла с добавкой 5% С₆₀ (в, г). а, в – парафиновая часть; б, г – нафтеновая часть. Цифры у кривых – значения масс осколков.

бранны два ряда наиболее сильных пиков, характерных для парафиновой ($m/e = 43, 57, 71, 85, 99$) и нафтеновой ($m/e = 69, 83, 97, 111, 125$) части исследованного минерального масла [34].

Масс-термограммы исходного масла представлены на рис. 9а, 9б. Масс-термограммы тех же компонентов масла после добавления в него 5% С₆₀ (рис. 9в, 9г), не повторяя термограмм масла без добавок, обнаруживают серии более отчетливо выраженных пиков. Хотя и здесь основной вы-

ход продуктов, получающихся при нагревании, приходится на интервал 100–300°C, можно сказать, что выход продуктов, содержащихся в масле, или продуктов, образующихся при его термической деструкции, в высокотемпературной области становится относительно более интенсивным по сравнению с выходом из масла без фуллерена. Таким образом, как и в смесях с полимерами, фуллерен удерживает часть продуктов, содержащихся в масле, до более высоких температур выхода.

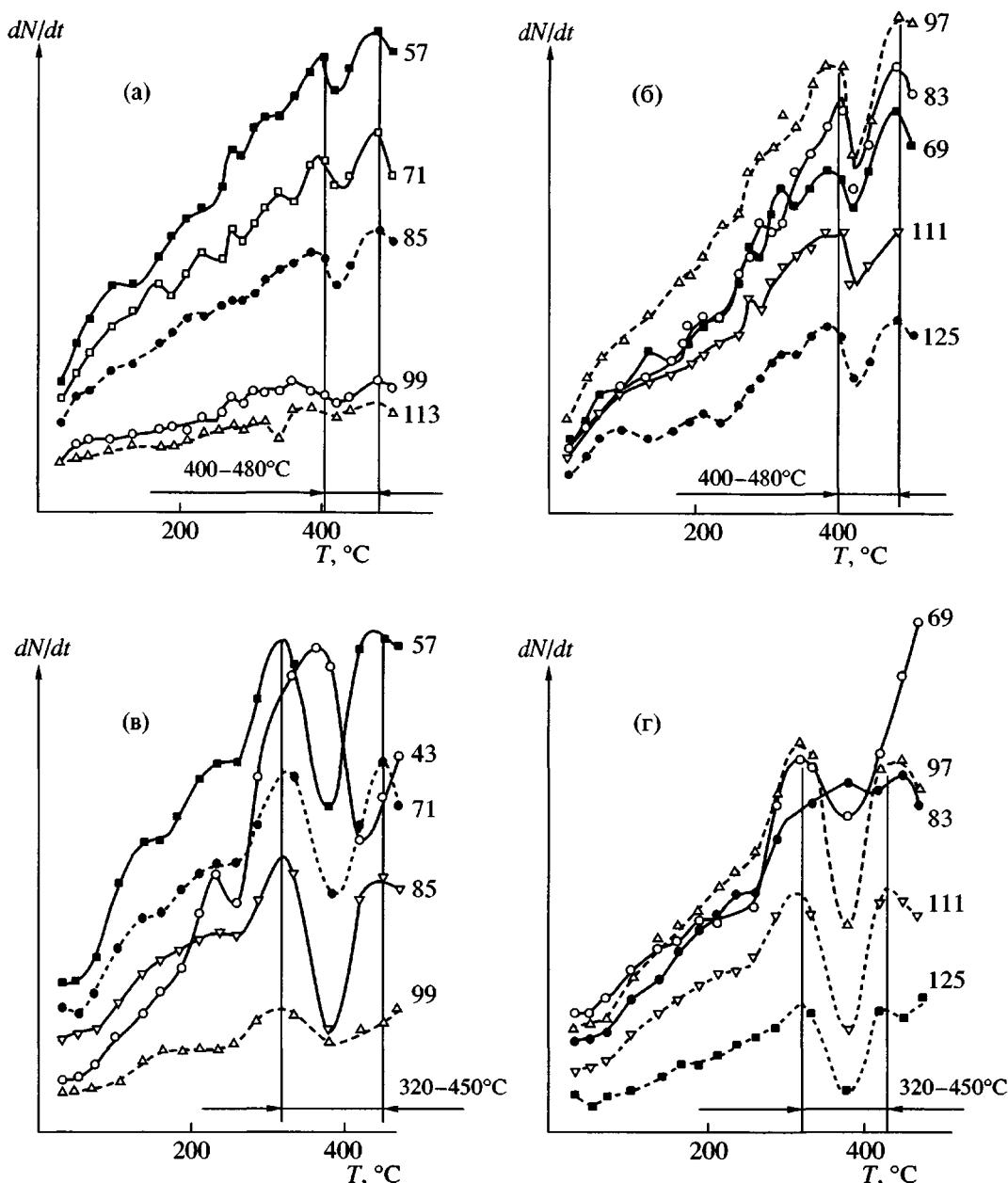


Рис. 10. Температурные зависимости скорости выхода осколков продуктов деструкции трибопленок, образующихся на медной фольге после трения с маслом И-40А (а, б) и с маслом И-40А+ 5% С₆₀ (в, г). а, в – парафиновая часть, б, г – нафтеновая часть. Цифры у кривых – значения масс осколков.

На рис. 10а, 10б показаны масс-термограммы, соответствующие продуктам выхода при нагревании медной фольги после ее трения с чистым маслом И-40А. Только следы пиков выхода ионов наблюдаются до 250°C, что следует отнести к следам масла на поверхности фольги, а основной выход для всех ионов происходит в высокотемпературной области. Можно отметить области 280–290, 324°C и два наиболее сильных максимума при 390 и 480°C. Появление на масс-термо-

граммах трибопленок высокотемпературных максимумов, которых не было на масс-термограммах исходного масла, и вообще сдвиг основной массы пиков в область значительно более высоких температур свидетельствуют об изменении состояния исходных веществ, составляющих масло, в процессе трения. Очевидно, образованные на фольге продукты находятся уже не в свободном, а в связанном состоянии, требующем при термодеструкции увеличения энергии активации.

Наиболее правдоподобное объяснение наблюдаемых эффектов заключается в формировании трибополимерной пленки на поверхности трения, что согласуется с приведенными выше данными других методов. Явление трибополимеризации широко известно [35, 36], причем в процессе трибополимеризации получаются в основном сшитые системы [36], хотя могут возникать и линейные цепочки. Кроме того, образующиеся при трении радикалы могут вступать в химическое взаимодействие с подложкой [36]. Такая возможность подтверждается в частности тем, что трибопленку не удается отделить от подложки механическим путем или охлаждением фольги с пленкой до температуры жидкого азота (вследствие разницы в коэффициентах линейного теплового расширения можно было бы ожидать отделения пленки от фольги).

Наконец, отметим, что температура термической деструкции большинства карбоцепных полимеров лежит в области выше 300°C [37, 38]. Таким образом, можно полагать, что структура, образующаяся при трении, в основном представляет собой пространственную полимерную углеводородную сетку, а температурами, характеризующими ее деструкцию, следует считать две группы ярко выраженных максимумов вблизи 395–400 и 475–480°C.

Для выяснения роли C₆₀ в процессе трибополимеризации получены масс-термограммы медной фольги, прошедшей испытания с применением масла с добавкой фуллерена (рис. 10в, 10г). Здесь также основная масса выходящего продукта находится на высокотемпературную область, в которой видны две ярко выраженных группы максимумов вблизи 320 и 435°C. Как и в случае с трением в чистом масле, следует полагать, что и здесь образуется полимерный продукт трибохимической реакции, т.е. трибополимерная пленка на поверхностях трущихся контактов.

Однако отчетливо видно, что положение характеристических высокотемпературных максимумов сместилось от 400 и 480°C в области соответственно 320 и 435°C. Вероятно, снижение термостойкости на столь большую величину (50–60°C) объясняется появлением в структуре образующегося продукта более слабой связи. Поскольку именно присутствие фуллерена C₆₀ в масле обусловило получение трибополимерной струк-

туры с ослабленными связями С–С, по-видимому, в наличии фуллера и заключается причина формирования слабых связей, как это было описано выше для некоторых полимеров.

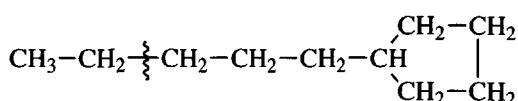
Химические механизмы трибополимеризации

Прежде всего поставим вопрос, достаточна ли концентрация C₆₀ для формирования сплошного его слоя на поверхности трения. Площадь поверхностей трения исследуемых образцов составляет ~2 см², а реальная толщина зазора между ними ~1 мкм. При концентрации C₆₀ в масле ~5% общее число молекул в зазоре составляет ~0.8 × 10¹⁶. При плотной гексагональной упаковке молекул C₆₀ на одну молекулу приходится площадь ~100 Å². Тогда все имеющиеся в зазоре молекулы могут покрыть площадь поверхности трения ~40 монослоями с плотной упаковкой внутри слоя. Оценка толщины 40 монослоев (~400 Å) в разумных пределах согласуется с электронно-микроскопическими данными о толщине защитной пленки (\leq 1000 Å). Таким образом, концентрация C₆₀ достаточно для формирования из него монолитной пленки.

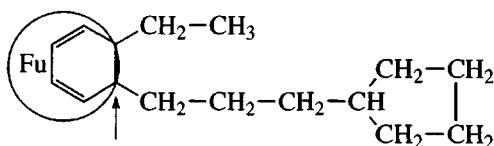
Поскольку образовавшаяся пленка не растворяется в толуоле, она вряд ли состоит из молекул чистого немодифицированного C₆₀. Рассмотрим возможные различия в химических механизмах трибополимеризации компонентов индустримального масла при наличии и отсутствии в нем C₆₀. Фуллерен C₆₀ обладает высокой акцепторной способностью по отношению к свободным органическим радикалам. Поэтому следует ожидать его активности и по отношению к радикалам, возникающим при механодеструкции нафтеновых и парафиновых молекул масла. Каждая молекула C₆₀ может легко присоединить до шести цепей макрорадикалов [39], и таким образом, превратиться в узел трехмерной трибополимерной сетки. В то же время при обычной механодеструкции компонентов масла в отсутствие C₆₀ аналогичные узлы формируются в результате многократного разрыва связей, переноса цепи и рекомбинации нескольких радикалов в сравнительно малом локальном объеме, что, очевидно, требует существенно большего времени.

Известно, что при повышенных давлениях и температурах C₆₀ может образовывать полимерные цепи [40, 41]. Сдвиговая деформация активи-

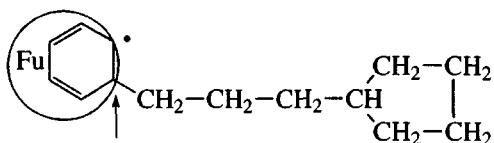
зирует различные химические процессы в зоне трибоконтакта [42], поэтому можно ожидать, что она способствует полимеризации фуллерена C_{60} при более низких температурах и давлениях. В роли агентов, облегчающих синтез полифуллеренов, могут выступать компоненты масла. Рассмотрим это на примере одного типа нафтеновых молекул с $M = 140$. В процессе трения эта молекула может деструктировать (энергия С–С-связи 260–270 кДж/моль), например, по схеме



Образовавшиеся два радикала по реакции с небольшой энергией активации (~12–20 кДж/моль) могут присоединиться к молекуле фуллерена



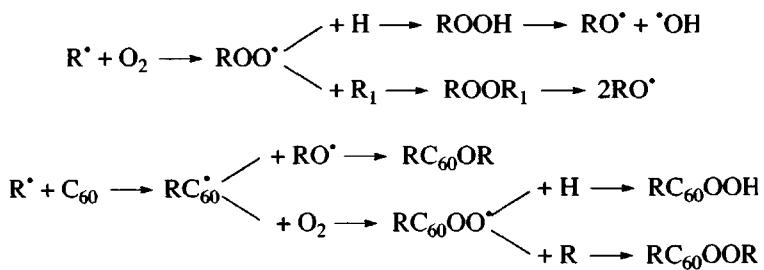
или



Стрелкой указана β -связь, энергия разрыва которой на ~40 кДж/моль меньше, чем энергия обыч-

ной связи С–С и соответственно может деструктировать при более низкой температуре или меньшем механическом усилии. Разрушение β -связей будет приводить к образованию и накоплению радикалов фуллерена C_{60} . Два таких радикала могут рекомбинировать [43] с энергией активации, близкой к нулю, образуя димер. Аналогичным образом можно представить образование олигомерных или полимерных цепочек фуллерена, а также двумерных или трехмерных фуллереновых или фуллеренополимерных сеток.

Способность молекул C_{60} присоединять несколько цепочек макрорадикалов, очевидно, приводит к эффекту ускоренного “самозалечивания” полимерной трибопленки, подвергающейся механодеструкции. При этом в процессе трения могут меняться плотность узлов сетки, ее механические и адгезионные свойства. Так как трение происходит на воздухе, в механизме трибополимеризации существенную роль, по-видимому, играет кислород. По данным термогравиметрии, термоокисление C_{60} с наибольшей скоростью протекает в интервале 400–600°C [44]. Присоединение кислорода к фуллерену C_{60} протекает при более низкой температуре, а к радикалу фуллерена – при тех же температурах, при которых имеет место присоединение кислорода к органическому радикалу. Так, взаимодействие алкильных радикалов с кислородом при 20°C происходит с нулевой энергией активации [45]:



и т.д.

Естественно, что в трибопленке содержится некоторая доля кислорода, однако благодаря легкости взаимодействия кислорода с фуллереном увеличивается термоокислительная стойкость трибополимерной пленки, поскольку реализуется так называемое внецепное ингибирование про-

цесса окисления углеводородной части пленки [23], что увеличивает ее долговечность.

Таким образом, присутствие C_{60} в смазочном масле существенно влияет на механизм химических процессов, протекающих в условиях трибополимеризации, и, по-видимому, изменяет механические свойства трибополимерной пленки.

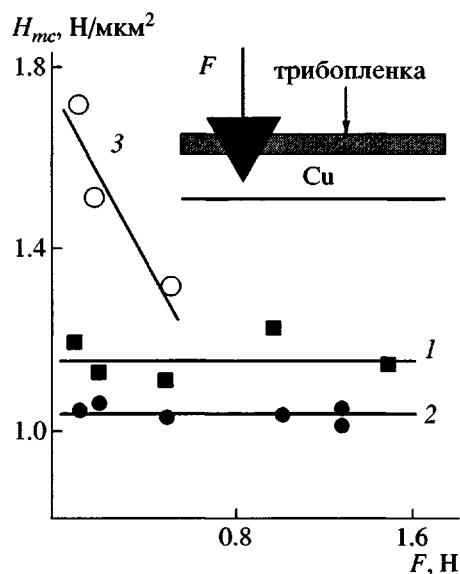


Рис. 11. Зависимость микротвердости H_{mc} поверхности медной фольги от нагрузки на индентор: 1 – исходная поверхность фольги до трения, 2 – поверхность фольги после трения с масляной смазкой в “износостойком” режиме; 3 – поверхность фольги после трения с масляной смазкой, содержащей C_{60} . На вставке – схема образца и проведения эксперимента.

Исследования микротвердости поверхности трения

При анализе результатов измерений микротвердости поверхности трения медной фольги (рис. 11) следует обратить внимание на два фактора. Во-первых, микротвердость поверхностного слоя после трения в присутствии C_{60} значительно выше (прямая 3), чем микротвердость исходной фольги (прямая 1) или фольги после трения при отсутствии фуллерена в масле (прямая 2). Во-вторых, после трения в присутствии C_{60} зависимость микротвердости от нагрузки, т.е. по мере внедрения индентора вглубь материала, носит убывающий характер. Это означает, что поверхностный слой тверже, чем материал, находящийся в объеме.

Известно, что при повышенных температурах, давлениях, в условиях сдвиговой деформации или при сочетании указанных факторов фуллерен C_{60} может превращаться в ряд веществ, обладающих повышенной твердостью: алмаз [46], аморфный углерод (“аморфный алмаз”) [47], различные полифуллерены, в том числе образующие двумерные и трехмерные сетки [48]. По-видимому, элементы какой-либо из указанных субстанций формируются на поверхности трения и в сочетании с

трибополимерами, присоединенными к фуллерену или его модификациям, придают ей повышенную твердость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования термической деструкции полимеров, ковалентно присоединенных к фуллерену C_{60} , позволили высказать гипотезу о причинах образования фуллеренополимерной защитной пленки на металлических поверхностях трения при наличии в смазочном масле фуллеренсодержащих добавок. Из полученных результатов следует еще один вывод, имеющий важное практическое значение: фуллеренсодержащие добавки к жидким минеральным маслам не только способствуют улучшению антифрикционных, антиизадирных и противоизносных свойств масел, но и сокращают время приработки узлов трения и улучшают ее качество (защитная пленка легко и быстро образуется, покрывая практически всю поверхность металлического контртела).

С другой стороны, электроноакцепторные свойства фуллеренов, особенно ярко проявившиеся при изучении термической деструкции смесей фуллерена с полимерами, позволяют предполагать, что фуллерены могут выступать в роли “ловушки” свободных радикалов вне зависимости от происхождения этих радикалов, например радикалов, образующихся в результате радиационного или механического воздействия. В частности, они должны препятствовать распространению процессов деполимеризации при механодеструкции полимерной матрицы в узлах трения. Предварительные эксперименты, результаты которых согласуются с высказанным положением, были проведены при механическом дроблении ПММА в вибромельнице, присоединенной к масс-спектрометру [49].

Следует отметить также, что блокирование свободных радикалов фуллереном C_{60} не только предохраняет систему от дальнейшего развития процессов деструкции, но и препятствует пластифицирующему действию низкомолекулярных продуктов деструкции, ухудшающих механические свойства материала. Кроме того, фуллерен C_{60} блокирует кислород в термоокислительных процессах. Узлы трения часто работают на воздухе, в воде и других агрессивных средах. Результаты изучения термоокислительной деструкции

позволяют надеяться, что и при работе в указанных средах присутствие фуллеренсодержащих материалов будет играть положительную роль ингибиторов деструкционных процессов. Таким образом, введение фуллерена (в чистом виде или в виде фуллереновой сажи), даже если при этом не произойдет улучшения антифрикционных и противоизносных свойств, должно способствовать увеличению срока службы полимерной составляющей узла трения.

Авторы признательны В.Н. Згоннику и Л.В. Виноградовой за многочисленные обсуждения результатов, за синтез и предоставление фуллеренсодержащих полимеров; М.В. Байдаковой – за съемку рентгенограмм; В.А. Соловьеву и А.А. Ситниковой – за проведение электронно-микроскопических исследований, Д.Г. Точильникову – за помощь в трибологических исследованиях, Л.Б. Черняковой – за помощь при оформлении рукописи.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН “Накопление поврежденности, разрушения, изнашивания и структурные изменения материалов при интенсивных механических, температурных и радиационных воздействиях”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
2. Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 18. С. 57.
3. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
4. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 19.
5. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 87.
6. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Lopatin M.A., Novikova M.A. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 1587.
7. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 24. С. 20.
8. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С., Яхнов А.С., Дмитриев А.А., Денисова В.Н., Новикова М.А., Аникина Л.И., Домрачев Г.А. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 1. С. 79.
9. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 5. С. 835.
10. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 20. С. 25.
11. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 134.
12. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 3. С. 484.
13. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Dmitriev A.A., Anikina L.I., Novikova M.A., Denisova V.N. // Int. J. Polym. Mater. 2000. V. 46. № 1–2. P. 301.
14. Поздняков А.О., Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Гинзбург Б.М. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 12. С. 2015.
15. Krusic P.I., Wasserman E., Parkinson B.A., Malone B., Holler E.R., Keizer P.N., Morton I.R., Preston K.F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6274.
16. Krätschmer W., Huffman D.R. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1993. V. 343. № 1667. P. 33.
17. Будтов В.П. Проект “Хромотрон”. Российская научно-техническая программа “Фуллерены и атомные кластеры”. Указатель проектов. Санкт-Петербург. Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. Вып. 1. С. 13.
18. Samulski E.T., De Simone J.M., Hunt M.O., Menceloglu Y.Z., Jarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 6. P. 1153.
19. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
20. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е.,

- Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
21. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
22. Mita I. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers / Ed. by Jellinek H.H.G. New York: Elsevier, 1978. P. 247.
23. Шибаев Л.А., Гинзбург Б.М., Антонова Т.А., Уголов В.Л., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Новоселова А.В., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 825.
24. Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. С. 2160.
25. Якиманский А.В., Гинзбург Б.М. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 4. С. 688.
26. Speyer R.F. Thermal Analysis of Materials. New York; Basel; Hong-Kong: Marcel Dekker, 1994.
27. Wunderlich B. Thermal Analysis. Boston: Acad. Press, 1990.
28. Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef G.W., Capp C., Coe J.V. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. № 25. P. 3253.
29. Bhushan B., Gupta B.K., Van Cleef G.W., Capp C., Coe J.V. // Tribol. Trans. 1993. V. 36. № 4. P. 573.
30. Gupta B.K., Bhushan B. // Lubr. Eng. 1994. V. 50. № 7. Р. 524.
31. Булатов В.П., Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Киреенко О.Ф., Будтов В.П. Пат. 146277 Россия. 2000.
32. Киреенко О.Ф. // Трение и износ. 1993. Т. 14. № 1. С. 85.
33. Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Байдакова М.В., Соловьев В.А. // Журн. техн. физики. 1999. Т. 69. № 11. С. 113.
34. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефти. М.: Недра, 1973.
35. Заславский Ю.С., Заславский Р.Н. Механизм действия противоизносных присадок к маслам. М.: Химия, 1978.
36. Полякова А.А., Нехамкина Л.Г., Коган Л.О., Заславский Ю.С., Заславский Р.Н., Нестеров А.В.
37. Трибополимеробразующие смазочные материалы. М.: Наука, 1979. С. 56.
38. Jellinek H.H. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1978.
39. Grassi H., Scotti Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
40. Hirsch A. Fullerenes and Related Structures. Topics in Current Chemistry / Ed. by Hirsh A. Berlin: Springer, 1998. № 199. Р. 1.
41. Marques L., Hodeau J.-L., Núñez-Regueiro M., Perroux M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 18. P. 12633.
42. Исакина А.П., Лубенец С.В., Нацик В.Д., Прохватилов А.Л., Стржемечный М.А., Фоменко Л.С., Аксенова Н.А. // Физика низких температур. 1998. Т. 24. № 12. С. 1192.
43. Жорин В.А., Лившиц Л.Д., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 110.
44. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Hill S.A., Wasserman E. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 13. С. 5454.
45. Гинзбург Б.М., Уголов В.Л., Шибаев Л.А., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 19. С. 11.
46. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
47. Епанчинцев О.Г., Зубченко А.С., Третьяков Ю.Д., Дитятьев А.А., Кобелев Н.Н., Корнеев А.Е., Нестеренко В.Ф., Симонов В.А. // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 2. С. 201.
48. Hirai H., Kondo K., Yoshizawa N., Shioishi M. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 14. С. 1797.
49. Bashkin I.O., Rashcupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer A.M., Ponyatovskii E.G. // J. Phys. Condens. Mater. 1994. V. 6. № 36. P. 7491.
50. Гинзбург Б.М., Будтов В.П., Киреенко О.Ф., Меленевская Е.Ю., Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Точильников Д.Г., Уголов В.Л., Шепелевский А.А., Шибаев Л.А. // Сб. тр. конф. Института проблем машиноведения РАН, посвященной памяти В.П. Булатова. Санкт-Петербург, 2004.

Thermal Degradation of Fullerene-containing Polymer Systems and Formation of Tribopolymer Films

B. M. Ginzburg*, L. A. Shibaev**, O. F. Kireenko*, A. A. Shepelevskii*,
E. Yu. Melenevskaya**, and V. L. Ugolkov*

*Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The thermal degradation of fullerene–polymer systems and tribological properties of mineral oils containing C₆₀ fullerene additives were studied. Based on the results obtained, a hypothesis on the factors responsible for the formation of a protective fullerene–polymer film on metal friction surfaces was advanced. Fullerene-containing additives to mineral oils not only enhance friction-reducing, extreme-pressure, and anti-wear properties of the oils but also shorten the running-in period of friction assemblies and improve the running-in quality. The electron-acceptor properties of C₆₀, which were revealed in studying the thermal degradation of C₆₀ blends with polymers, suggest that fullerenes play a stabilizing role in any type of polymer degradation (in particular, during mechanically induced degradation of polymers in friction assemblies) if the temperature range of degradation lies below the temperature of breaking β-bonds between a polymer and a fullerene.