УДК 541.183:538.9

**А.Г.СЫРКОВ**
*Факультет фундаментальных и гуманитарных дисциплин, профессор кафедры общей и технической физики*
**С.Е.ДЕМЬЯНОВ**
*Горно-электромеханический факультет, группа ГМ-01-1, ассистент профессора*
**И.В.ПЛЕСКУНОВ**
*Горный факультет, группа ТПП-03, ассистент профессора*
**А.В.ФЕДОТОВ**
*Горный факультет, группа ВД-00, ассистент профессора*

# НАНОТРИБОЛОГИЯ: ЭФФЕКТ ВЗАИМОСВЯЗИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ С АНТИФРИКЦИОННЫМИ И ИЗОЛИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ АДСОРБИРОВАННЫХ КАТИОННЫХ ПАВ

Проанализированы литературные данные о взаимосвязи энергетических характеристик поверхности (поверхностного натяжения, энергии связи поверхностных атомов) с антифрикционными и изолирующими (защитными) свойствами ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Экспериментально выявлена тенденция усиления смазывающего действия по мере увеличения энергии связи характеристического уровня N1S адсорбированных на металле катионных ПАВ; обнаружен эффект существенного увеличения (~ на 2 эВ) энергии связи N1S при совместной адсорбции катионных ПАВ с разными по значению углеводородными радикалами у атома азота. Энергия связи определена из измеренных рентгенофотоэлектронных спектров, смазывающее действие – оценено в испытаниях на высокоскоростном конвейере при малых нагрузках в разбавленных водных растворах (около 0,01 % ПАВ).

The literature data about relation of energy characteristics of surface (surface tension, binding energy of surface atoms) with antifrictional and isolating (protective) properties of ionic tensides were considered.

It was experimentally established the tendency of reinforcement of lubricant effect with increasing of N1S core-level binding energy of cationic tensides, adsorbed on the metal. It was found out the phenomenon of growth (~ 2 eV) for N1S binding energy under joint adsorbtion of cationic tensides with $C_1$ – and $\geq C_{10}$ – hydrocarbon radicals near the atom of nitrogen. The opportunity of prognostication of lubricant effect for the samples on the basic of quartenary ammonium compounds was shown. Binding energy was determined from XP – spectroscopy data, lubricant effect was estimated from test on the high-speed conveyer.

Благодаря интенсивному развитию прецизионных физических методов изучения твердой поверхности (СТМ, АСМ, РФЭ-спектроскопия и др.) в последние 10-15 лет значительное развитие получила нанотрибология – область физики, объединившая экспериментальные и теоретические исследования адгезии, трения, износа и смазки, химической активности и трибоэлектромагнетизма поверхности на наноструктурном уровне [5, 19]. Такой комплексный подход к анализу природы и механизма трения полезен для решения важной и интереснейшей задачи современного материаловедения – создания наноструктурированных металлических материалов, обладающих одновре-

менно смазочными и противокоррозийными свойствами [9, 16]. Разработка подобных материалов перспективна для высокоскоростных конвейеров ряда современных производств и для защиты от коррозии металлоконструкций, в том числе используемых в горно-химической промышленности и в металлургии [9].

Несмотря на разнообразие обсуждаемых в литературе явлений, связанных с трением [5, 9, 16, 19], вопрос о взаимосвязи антифрикционных и изолирующих (защитных) свойств нанопленок поверхностно-активных веществ (ПАВ) друг с другом и с энергетическими характеристиками поверхности рассмотрен недостаточно. По современным представлениям, действие ПАВ как антифрикционных агентов в процессах трения обусловлено адсорбцией и гидрофобизацией поверхности, т.е. замещением полярной поверхности неполярной, обладающей малым силовым полем и, следовательно, слабо взаимодействующей [12]. Минимальный коэффициент трения при прочих равных условиях будет обеспечиваться, по А.А.Абрамзону [12], в случае высокой адгезии ПАВ к подложке. Большинство исследователей изучало процесс при высоких нагрузках [3, 4, 6]. Влияние ПАВ на коэффициент трения ранее исследовали либо для твердых монослоев ПАВ, либо для вязких и концентрированных составов (типы вазелина и вазелинового масла) [1, 7, 12].

Цель данной работы состояла в том, чтобы проследить, существует ли симбатная взаимосвязь между энергией связи электронов уровня N1S адсорбированных ПАВ и смазывающим действием при малых нагрузках ($P < 5$ Н) поверхностных азотсодержащих наноструктур, образующихся на границе раздела металл – стекло в разбавленных водных растворах (около 0,01 % ПАВ), а также сопоставить полученные данные с литературными сведениями о влиянии адгезии пленки ПАВ на ее защитные свойства.

Логика и корректность поиска подобных корреляций обосновывается приведенными выше взглядами о позитивном влиянии усиления адгезии ПАВ к подложке на антифрикционный эффект и известным фактом специфического взаимодействия катиона ПАВ с полярной твердой поверхностью для используемых ПАВ (аммонийных соединений и аминов) [8, 9, 13].

В качестве исходных препаратов, содержащих катионные ПАВ, использовали отечественные препараты «Триамон» (ТУ 6-14-1059-83), «Алкамон» (ГОСТ 10106-75) и «Пимолюб» (ТУ 2482-001-054198731-2000). Нанесение ПАВ на твердые подложки различной природы (нержавеющая сталь, стекло, тефлон) проводили из сильно разбавленных водных растворов ПАВ в одинаковых условиях: комнатная температура, время контакта 1 ч, концентрация ПАВ по массе – 0,01 %, площадь подложек порядка 2 см$^2$.

По данным работ [8,9], такие условия обеспечивают адсорбцию катионных ПАВ на полярной твердой поверхности в наноструктурированном состоянии.

Измерения рентгенофотоэлектронных (РФЭ) спектров образцов проводили на приборе «Escalab 220iXL». Методики съемки РФЭ-спектров и измерения смазывающего действия (по времени безостановочной работы конвейера) приведены соответственно в работах [18] и [10, 14].

Анализ значений энергий связи N1S в адсорбированных препаратах (табл.1) показывает, что наиболее отчетливо влияние полярной подложки проявляется для препаратов на основе катионных ПАВ («Алкамона» и «Триамона»). В РФЭ-спектрах исходных «Алкамона» и «Триамона» на стекле обнаруживается по одному пику соответственно 399,8 и 402,1 эВ. Замена стеклянной подложки на металлическую (стальную) приводит для обоих препаратов к появлению дуплета (см. табл.1), который связывается с возможностью гетероатомного взаимодействия атомов азота ПАВ с атомами металла [10] в результате хемосорбции ПАВ, что и подтверждается, в частности, появлением пиков с высокой энергией уровня C1S (~288 эВ) в спектрах на стали (табл.2).

Интересное явление впервые наблюдали в РФЭ-спектрах «Пимолюба», в котором содержатся примерно равные части «Алкамона» и «Триамона», на стальной подложке. Происходит значительное уширение пика

*Таблица 1*

**Влияние энергии связи $E_{св}$ уровня N1S адсорбированных наноструктур (ПАВ) на смазывающее действие ПАВ**

| Название адсорбированного препарата | Состав (формула) активного компонента | $E_{св}$, эВ | | Время безостановочной работы высокоскоростного конвейера стеклотары со стальной транспортировочной трассой, ч [14] |
|---|---|---|---|---|
| | | на стекле | на стали | |
| «Алкамон» | $[C_nH_{2n+1}OCH_2N(CH_3)(C_2H_5)_2][CH_3SO_4^-]$, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)_2][C_6H_5SO_3^-]$, где $n = 10 \div 18$ | 399,8 | 399,8, <u>402,4</u> | 2,0-2,5 |
| «Триамон» | Три- (бета-оксиэтил) метиламмоний метилсульфат $[(HOC_2H_4)_3NCH_3][CH_3SO_4^-]$ | 402,1 | <u>402,1</u>, 400,0 | 1,5-2,0 |
| «Пимолюб» | «Алкамон» : «Триамон» ≈1:1 | - | 400,2, <u>404,1</u> | Не менее 10 |
| «Фармолюб» | Этилендиамин-N-алкил-N′N′-дипропиновой кислоты $(HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\ N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}C_{11}H_{23}$ | 401,7 400,6 | <u>401,5</u>, 400,3 | Не менее 10 |

*Примечание.* Почеркнуты максимальные значения.

сложной формы в области энергий связи N1S, который может быть представлен как суперпозиция двух пиков: 400,2 и 404,1 эВ (см. рисунок). Следует отметить, что подобный эффект упрочнения связи у атома азота в гидрофобной части молекулы катионного ПАВ после смешения азотсодержащих ПАВ близкой природы в объемной фазе (например, в жидкости) ранее не наблюдали [2, 11, 12, 17]. Обнаруженный эффект, не описанный в научной литературе, надо полагать, обусловлен особенностями механизма адсорбции катионных ПАВ в условиях конкуренции двух ПАВ, существенно отличающихся по размеру органического радикала у атома азота в молекуле (см. формулы в табл.1). Эффект объяснен, исходя из представлений о первоочередной адсорбции катионного ПАВ со стерически доступными атомами азота («Триамона») и об упрочнении связи у части атомов азота в образующихся наноструктурах вследствие достигаемого структурного соответствия адсорбат – подложка при дальнейшем взаимодействии твердого тела со вторым компонентом («Алкамоном»), обладающим значительным ($\geq C_{10}$) углеводородным радикалом [10].

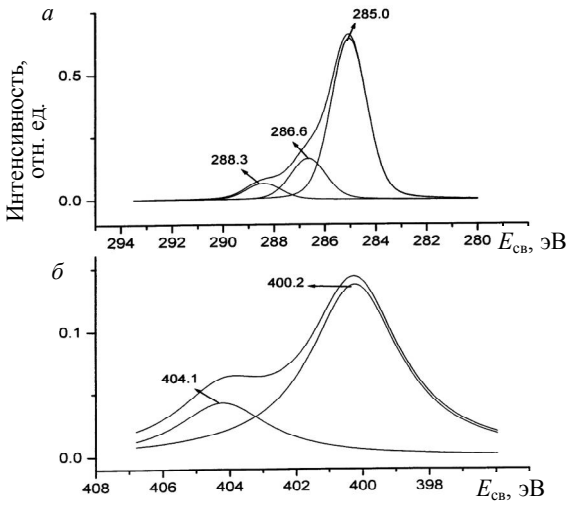
Сопоставление максимальных значений энергии связи N1S характерных для адсорбции ПАВ на металле, со смазывающим действием изучаемых препаратов на основе катионных ПАВ показывает, что в целом соблюдается тенденция: чем выше энергия связи, тем лучше смазывающее действие. Последнее увеличивается в ряду «Триамон» ≈ «Алкамон» < «Пимолюб» по мере возрастания энергии связи N1S (402,1; 402,4; 404,1) ПАВ, адсорбированного на металле.

*Таблица 2*

**Энергия связи $E_{св}$ углерода уровня C1S для исходных подложек и образцов с адсорбированными ПАВ, эВ**

| Образец | Стекло | Сталь |
|---|---|---|
| Исходная подложка | 284,8 | 284,8; 286,8 |
| «Алкамон» | 285,0; 286,5 | 285,0; 286,4; 287,7 |
| «Фармолюб» | 284,9; 285,7; 286,6 | 285,0; 286,3 |
| «Пимолюб» | – | 285,0; 286,6; 288,3 |
| «Триамон» | 284,6; 286,3 | 284,9; 286,5; 288,3 |

Интересна сравнительная оценка характеристик рассмотренных выше препаратов и промышленного средства для смазки транспортировочных трасс «Фармолюб», выпускаемого финским концерном «Орион Нойро Корпорэйшн» (Фармос), который используется на ряде ведущих пивоваренных компаний Скандинавии и СНГ. Смазывающее




РФЭ-спектр «Пимолюба» на стали уровня: *а* – C1S; *б* – N1S

действие «Фармолюба», как мы видим из табл.1, не уступает «Пимолюбу». Пример с «Фармолюбом» показывает, что сопоставление $E_{св}$ уровня N1S и смазывающего действия ПАВ имеет смысл только для азотсодержащих ПАВ близкой природы (например, для четвертичных соединений аммония). Это связано с тем, что механизм адсорбции, величины $E_{св}$ уровня N1S в исходных и адсорбированных ПАВ различаются у этилендиаминовых производных карбоновых кислот (активное вещество «Фармолюба») и четвертичных соединений аммония, входящих в состав «Алкамона» и «Триамона». Для «Алкамона», «Триамона» и «Пимолюба», адсорбированных на металле, определены значения $E_{св}$ уровня N1S, не уступающие известным и даже несколько превосходящие значения для их ближайших поверхностных и объемных аналогов: аммиака, хемосорбированного на железе и никеле – 402,0 эВ [15], и в сульфате аммония – 401,3 эВ [20].

В водном растворе «Пимолюба», очевидно, достигается оптимальное для изученных четвертичных соединений аммония сочетание адсорбционного взаимодействия ПАВ с подложкой (максимальное значение $E_{св}$ уровня N1S) и гидрофобизации подложки, так как внешняя поверхность образца в этом случае заполняется молекулами «Алкамона» (молекулярная масса в среднем около 500), более гидрофобными, чем у «Триамона» (молекулярная масса 275)

Наиболее надежную смазку (см. табл.1) дает состав, где содержатся близкие количества «Алкамона» и «Триамона». Как показали опыты, отклонения от этого состава в РФЭ-спектрах приводили по мере снижения содержания любого из компонентов к уширению и снижению интенсивности пика 404,1 эВ и постепенной трансформации РФЭ-спектров в спектры, характерные для «Алкамона» или «Триамона» на металле.

Таким образом, получены количественные данные, подтверждающие качественные представления [2, 12] о том, что антифрикционное действие ПАВ обусловлено созданием на гидрофильных поверхностях сплошных гидрофобных пленок, а высокая адгезия защитных слоев к трущимся поверхностям и низкая когезия этих слоев друг к другу делают ПАВ оптимальными граничными смазками. Полученные результаты коррелируют с данными и зависимостями из работы [16], показывающими, что защитные свойства (против коррозии) возрастают по мере уменьшения молекулярной массы композиции ионогенных ПАВ от 500 примерно до 350, что отвечает достижению максимума поверхностного натяжения защищаемого материала и соответственно минимума энергии связи ПАВ со средой. Приведенное сопоставление дает дополнительный аргумент, чтобы с единых методологических позиций рассматривать вопросы о механизме действия и путях создания новых антифрикционных и коррозионностойких металлических материалов.

Данная работа координируется планами секции по нанотехнологиям Академии технологических наук РФ (СПб НТЦ) и выполнена при поддержке международной программы образования в области точных наук (ISSEP), гранты D307-2002, D290-03, S573-03.

Авторы благодарят Л.В.Махову (Лейпцигский университет) за съемку и компьютерную обработку РФЭ-спектров.

**ЛИТЕРАТУРА**


1. *Абрамзон А.А.* Анализ действия ПАВ как компонента смазки / А.А.Абрамзон, Л.П.Зайченко, В.А.Проскуряков // ЖПХ. 1977. № 50. С.2596-2599.

2. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А.А.Абрамзон, Л.П.Зайченко, С.И.Файнгольд. Л.: Химия. 1988. 200 с.

3. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз. 1963, 472 с.

4. *Боуден Ф.П.* Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. Ф.П.Боуден, Д.Тейбор / Под ред. И.В.Крагельского. М.: Машиностроение, 1977. 526 с.

5. *Дедков Г.В.* Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // Успехи физических наук. 2000. Т.170. № 6. С.585-618.

6. *Дерягин Б.В.* Что такое трение? М.: Наука, 1963. 288 с.

7. *Зайченко Л.П.* Зависимость силы сдвига от нагрузки для смазки вазелин – вазелиновое масло / Л.П.Зайченко, А.А.Абрамзон, В.А.Проскуряков // ЖПХ. 1977. № 50. С.2475-2478.

8. *Иванова Н.И.* Взаимодействие поверхностно-активных веществ с твердой поверхностью // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. 1998. СПб: Изд-во СПбГУ. С.179.

9. *Корсаков В.Г.* Физика и химия – в нанотехнологиях / В.Г.Корсаков, А.Г.Сырков, Л.П.Велютин. СПб: Изд-во РТП ИК «Синтез», 2002. 64 с.

10. *Махова Л.В.* О влиянии энергии связи N1S адсорбированных наноструктур на смазывающее действие ПАВ на границе раздела металл – стекло и металл – полимер / Л.В.Махова, А.Г.Сырков, А.В.Федотов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.5. № 4. С.423-428.

11. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 255 с.

12. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А.Абрамзона, Е.Д.Щукина. Л.: Химия, 1984. 392 с.

13. *Сумм Б.Д.* Самоорганизованные коллоидные структуры // Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. 1998. СПб: Изд-во СПбГУ. С.46-47.

14. С*ырков А.Г.* Современные тенденции в развитии химических методов обработки поверхности металлов и способов очистки оборудования нефтехимического комплекса / А.Г.Сырков, А.И.Волков, А.Е.Хованских // Вестник Академии технологических наук РФ. 2000. № 15. С.42-44.

15. *Сырков А.Г.* Влияние восстановителя на состояние атомов в поверхностном слое и химическую устойчивость образующегося металла / А.Г.Сырков, Л.В.Махова, В.Г.Корсаков // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т.3. № 4. С.323-326.

16. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: Справочник / Под ред. В.М.Школьникова. М.: Химия, 1989. С.324.

17. Detergency. Theory and Test methods / Ed.W.G.Culter and R.C.Devis. N.-Y.Dekker INC. 1974. 450 p.

18. *Hesse R.* Computer program for investigation of XP-spectra / R.Hesse, T.Chasse, R.Szardan // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. 48. P.365-368.

19. *McClelland G.M.* Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes / G.M.McClelland, I.N.Glosli // Eds. I.L. Singer, H.M. Pollock. Dodrecht: Kluwer. 1992. P.405-407.

20. *Swartz W.E.* Determination of N1S core-level energy for sulfate ammonia / W.E.Swartz, R.A.Alfonso // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1974. 4. P.351-355.