

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. И. ИЗМАЙЛОВА и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

**О ВЛИЯНИИ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ВНЕШНЕЕ ТРЕНИЕ**

Основная трудность исследования закономерностей статического трения и близкого к нему трения при малых скоростях заключается в плохой воспроизводимости коэффициента статического трения вследствие его высокой чувствительности к самым незначительным загрязнениям и изменениям физико-химического состояния поверхности скольжения. Однако именно в силу этого измерение коэффициента статического трения можно использовать для изучения тонких изменений состояния адсорбционного слоя на поверхностях, что, однако, требует ведения опыта в условиях, полностью исключающих присутствие посторонних загрязнений.

Целью нашего исследования является изучение закономерностей изменения коэффициента статического трения в результате образования адсорбционных слоев.

Сила трения измерялась между плоскостью и тремя остриями, несшими нагрузку, на трибометре системы

Б. В. Дерягина и В. П. Лазарева (1), принцип действия которого основан на компенсации силы трения упругой реакцией стального стержня. Расчет коэффициента статического трения  $\mu$  производился по закону Амонтона:  $F = \mu N$ . Средний разброс измерений составлял 2,5%. Термостатирование осуществлялось магнитным реле с точностью до  $\pm 0,2^\circ$ .

Каждому опыту предшествовало определение коэффициента сухого трения  $\mu_0$ , и сам опыт проводился только в том случае, если  $\mu_0$  для стеклянных поверхностей был не ниже 1, для стальных не ниже 0,7, в противном случае очистка поверхностей возобновлялась. Столь высокие значения  $\mu_0$ , свидетельствующие о высокой степени чистоты поверхностей, нами были получены методом очистки в тлеющем разряде, детально разработанным в лаборатории поверхностных сил ИФХ АН СССР В. В. Карасевым. Очистка стеклянных поверхностей проводилась в атмосфере воздуха, стальных — в атмосфере аргона, что пре-

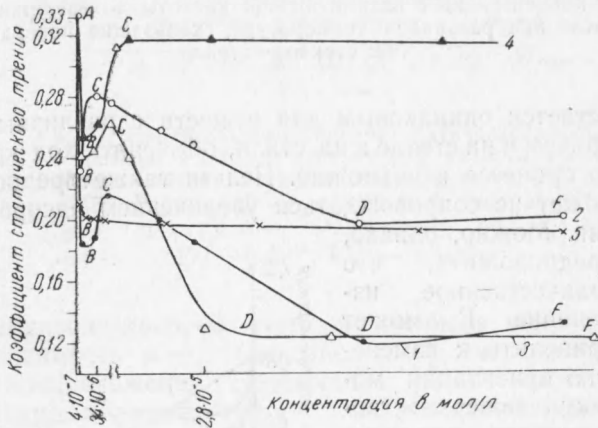


Рис. 1. Зависимость коэффициента статического трения  $\mu$  от концентрации  $c$  поверхностно-активного вещества в вазелиновом масле.  $t = 20^\circ$ . 1 — пальмитиновая кислота, стекло — стекло; 2 — пальмитиновая кислота, сталь — сталь; 3 — стеариновая кислота, стекло — стекло; 4 — цетиловый спирт, стекло — стекло; 5 — диамилсебацинат, стекло — стекло

дотвращало окисление. Растворителем служило неполярное вазелиновое масло, которое мы очищали по способу, разработанному С. Ю. Еловичем, до получения между смазанными этим маслом стальными поверхностями коэффициента трения  $\mu = 0,52$  (исходное масло в тех же условиях имело  $\mu = 0,28$ ).

На рис. 1 представлены кривые, зависимости  $\mu$  от концентрации  $c$  различных поверхностно-активных веществ. График обнаруживает отсутствие

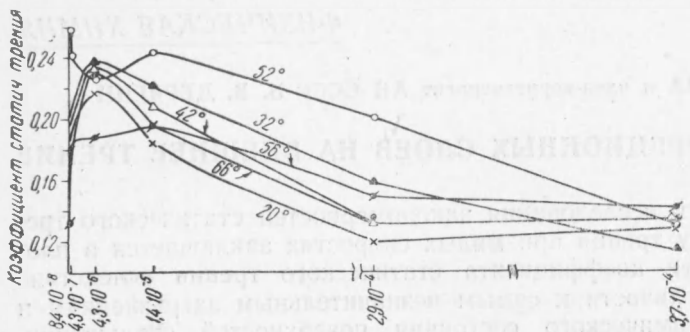


Рис. 2. Зависимость коэффициента статического трения  $\mu$  от концентрации  $c$  пальмитиновой кислоты в вазелиновом масле при различной температуре; скользящие поверхности: стекло — стекло

монотонного спадания  $\mu$  с ростом  $c$ : наличие одного минимума с последующим максимумом. Из этих же кривых следует, что прибавление ничтожных количеств поверхностно-активных веществ в концентрации порядка  $10^{-8}$  мол/л приводит к резкому снижению  $\mu$ . Так как характер зависимости  $\mu$  от  $c$  в области малых  $c$  (участок ABC) остается одинаковым для веществ с различными полярными группами, причем и на стекле и на стали, объяснить ход кривой наличием химического процесса невозможно. Нельзя также предположить, что увеличение  $c$  может не сопровождаться увеличением адсорбции  $\Gamma$  на поверхностях трения. Можно, однако, предположить, что количественное изменение  $\Gamma$  может приводить к изменению ориентации молекул поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое, что находит свое отражение в своеобразном изменении коэффициента трения, проходящего через минимум.

Из теории мономолекулярных слоев (2) известно, что по мере заполнения слоя молекулы в нем от горизонтальной ориентации переходят к вертикальной, при которой один из концов молекулы (обычно полярная группа) обращен к поверхности раздела, а ось молекулы почти нормальна к ней. Поэтому наблюдаемый эффект может быть приписан изменению ориентации молекул в адсорбционном слое, обусловленным увеличением степени заполнения его с ростом концентрации. Минимуму на кривой  $\mu - c$  (см. рис. 1), по нашим представлениям, соответствует горизонтальная ориентация, плотно упакованных молекул. Поднимающаяся ветвь кривой (участок BC) соответствует изменению от горизонтальной ориентации к верти-

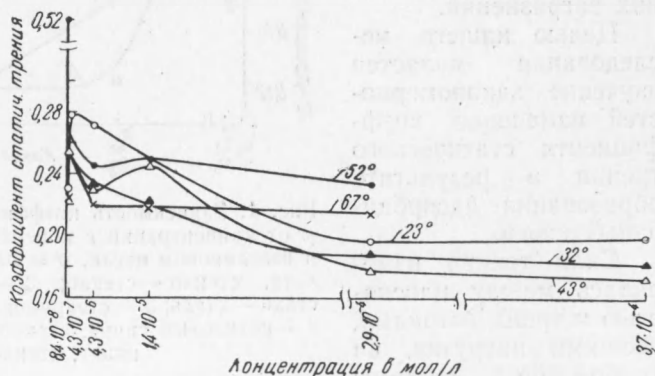


Рис. 3. Зависимость коэффициента статического трения  $\mu$  от концентрации  $c$  пальмитиновой кислоты в вазелиновом масле при различной температуре; скользящие поверхности: сталь — сталь

кальной части молекул, возрастающей с концентрацией. В максимуме наблюдается наибольшая неупорядоченность в ориентации, т. е. нет преобладания ни горизонтального, ни вертикального расположения молекул. Спадающая ветвь (участок *CD*) характеризует увеличение вертикальной ориентации и приближение с ростом к вполне упорядоченной вертикальной ориентации (участок *DF*), на котором  $\mu$  очень мало меняется с концентрацией.

Такое объяснение согласуется с молекулярной теорией трения (3), развитой одним из нас и нашедшей многочисленные подтверждения (4-6). Согласно этой теории, коэффициент трения в основном определяется молекулярным «рельефом» плоскости скольжения.

Казалось бы, что в минимум (*B*) и на участке *DF*, которым соответствует совершенная ориентация (в первом случае горизонтальная, во втором вертикальная), должен наблюдаться один и тот же коэффициент трения, так как «гладкость» плоскостей скольжения в обоих случаях велика — нет резких нарушений в расположении молекул. Этого не наблюдается, повидимому, потому, что плоскости скольжения в обоих случаях образованы различными функциональными группами, что обуславливает известные различия молекулярного «рельефа».

Справедливость высказанного предположения была проверена исследованием зависимости  $\mu - c$  для диамилсебацата, молекулы которого не могут менять ориентацию

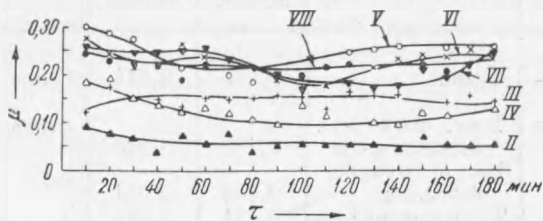


Рис. 4. Изменение коэффициента статического трения во времени. Растворы стеариновой кислоты в вазелиновом масле. Толщина слоя раствора 0,1 см;  $t = 18^\circ$ . Раствор II —  $c_m = 9,56 \cdot 10^{-4}$  мол / л; III —  $2 \cdot 10^{-4}$ ; IV —  $7,9 \cdot 10^{-5}$ ; V —  $3,4 \cdot 10^{-6}$ ; VI —  $1,1 \cdot 10^{-7}$ ; VII —  $6 \cdot 10^{-8}$ ; VIII —  $3,4 \cdot 10^{-8}$

и располагаются всегда горизонтально. В этом случае была получена монотонно падающая зависимость  $\mu - c$  (см. рис. 1, 5), что полностью подтвердило наши предположения. Необычайно резкое падение  $\mu$  при прибавлении ничтожно малых количеств поверхностно-активных веществ, может быть объяснено неравномерным распределением по поверхности активных центров и их блокировкой при адсорбции.

Влияние температуры  $t$  на зависимость  $\mu - c$  изучалось на стеклянной и стальной поверхностях с растворами пальмитиновой кислоты в вазелиновом масле (см. рис. 2 и 3). Наблюдаемое смещение экстремумов с ростом  $t$  в область больших  $c$  можно объяснить нарушением ориентации молекул при возрастании их теплового движения. Интересно отметить, что при  $t \cong 60^\circ$  на стекле и на стали наблюдается обратное смещение экстремумов, соответствующее, повидимому, переходу адсорбционного слоя в конденсированное состояние при той же концентрации, что и при  $18-20^\circ$ . В согласии с теорией Ф. Ф. Волькенштейна (7), последнее возможно объяснить увеличением количества активных центров поверхности с ростом температуры.

Возможно, что наблюдаемое явление имеет непосредственную связь с полиморфными превращениями. Такое предположение основывается на том, что наблюдаемые нами температуры переходов близко согласуются с температурами полиморфных превращений, определенными А. А. Трапезниковым (8) для пальмитиновой кислоты.

Исследование кинетики изменений коэффициента трения позволило сделать вывод, что на чистых поверхностях латентный период, в течение которого ориентация достигает максимально возможного совершенст-

ва, не превышает нескольких минут (см. рис. 4). Можно предположить, что наблюдавшийся Гарди<sup>(9)</sup> более продолжительный латентный период объясняется не кинетикой ориентации молекул, а кинетикой десорбции загрязнений с поверхностей скольжения.

Исследование влияния чистоты поверхностей на  $\mu$  проводилось на стеклянной, кварцевой и стальной поверхностях. Из данных, приведенных в табл. 1 следует, что чистые поверхности смазываются много эффективнее тем же самым веществом, чем загрязненные. На чистой поверхности нет причин, нарушающих ориентацию адсорбированных молекул, что и дает более низкие значения  $\mu$ .

Таблица 1

Влияние чистоты поверхности на коэффициент статического трения

Поверхности трения	Состояние поверхностей	Кoeffиц. статич. трения		Поверхности трения	Состояние поверхностей	Кoeffиц. статич. трения	
		оч. чист. поверхн.	грязн. поверхн.			оч. чист. поверхн.	грязн. поверхн.
Стекло	Сухие	1,027	0,614	Сталь	Сухие	0,697	0,484
Стекло	Тонк. слой р-ра стеарин. к-ты	0,102	0,310	Сталь	Тонк. слой р-ра стеарин. к-ты	0,142	0,330
	1-е отмывание бензолом	0,249	0,381		1-е отмывание бензолом	0,238	0,400
	2-е отмывание	0,251	0,614		2-е отмывание	0,263	0,400
	3-е "	0,289	—		3-е "	0,318	0,400
	4-е "	0,322	—		4-е "	0,341	0,400
Кварц	Сухие	0,873	0,423	Стекло	Сухие	1,0	0,400
Стекло	Тонк. слой р-ра стеарин. к-ты	0,138	0,261	Стекло	Тонк. слой вазелин. масла	0,257	
	1-е отмывание бензолом	0,278	0,300		1-е отмывание бензолом	0,257	
	2-е отмывание	0,323	0,346		2-е отмывание	0,260	
	3-е "	0,344	0,423		3-е "	0,264	
	4-е "	0,352	—		4-е "	0,286	

Одновременно было установлено, что на чистых стеклянной и кварцевой поверхностях необратимо сорбируются молекулы стеариновой кислоты и вазелинового масла в количествах, хотя и небольших, но легко обнаруживаемых по коэффициенту статического трения. Отсутствие обратимости сорбции на стекле и кварце можно объяснить существованием на твердой поверхности активных центров, десорбция молекул на которых затруднена; это следует из приведенного в табл. 1 исследования с отмыванием пленки растворителем.

Поступило  
8 VIII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин, В. П. Лазарев, Тр. II Всесоюз. конф. по трению и износу в машинах, 1, изд. АН СССР, 1947, стр. 77. <sup>2</sup> Н. Адам, Физика и химия поверхностей, М.—Л., 1947, стр. 81. <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, Социалистич. реконструкция и наука, в. 8, 33 (1934); ЖФХ, 5, 2—3, 379; 9—10, 1165 (1934). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, В. П. Лазарев, Тр. II Всесоюз. конф. по трению и износу в машинах, 3, изд. АН СССР, 1949, стр. 106. <sup>5</sup> Б. В. Дерягин, А. П. Порецкая, Тр. Полиграфич. ин-та ОГИЗ, ч. II, 225, М. (1937). <sup>6</sup> И. В. Крагельский, Б. В. Дерягин, Тр. II Всесоюз. конф. по трению и износу в машинах, 1, изд. АН СССР, 1947, стр. 159. <sup>7</sup> Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, 1947; ЖФХ, 23, 917 (1949); 21, 163 (1947). <sup>8</sup> А. А. Трапезников, ЖФХ, 61 (1946); ДАН, 47, 277 (1945); 47, 349 (1945); М. Е. Липец, А. А. Трапезников, ЖФХ, 23, 381 (1943). <sup>9</sup> W. Hardy, J. Doubleday, J. Chem. Soc., 127, 1222 (1925).