Zbigniew PAWELEC[*], Janusz DASIEWICZ[*]

OLIGOMERY POLIURETANOWE JAKO MODYFIKATORY WŁAŚCIWOŚCI ŚLIZGOWYCH KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

POLYURETHANE OLIGOMERS AS MODIFIERS SLIDING PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES

Słowa kluczowe:

poliuretany, kompozyty polimerowe, modyfikacja chemiczna, właściwości wytrzymałościowe, charakterystyki tribologiczne

Key-words:

polyurethanes, polymer composite, chemical modification, strength properties, tribological characteristics

Streszczenie

W artykule zamieszczono wyniki badań dotyczące modyfikacji właściwości wytrzymałościowych, cieplnych i tribologicznych chemoutwardzalnych kompozytów polimerowych stosowanych na elementy ślizgowe węzłów tarcia. Napełniaczami kompozytów były proszki metali o zróżni-

[*] Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, 26-600 Radom, ul. Pułaskiego 6/10, tel. (048) 364-399-03.

cowanym składzie chemicznym i granulometrycznym, włókna poliaramidowe i dodatki o budowie warstwowej redukujące opory ruchu. Do modyfikacji chemoutwardzalnej matrycy epoksydowej wykorzystano oligomery poliuretanowe. Dokonano oceny wpływu oligomerów poliuretanowych (PU) na właściwości wytrzymałościowe (twardość, udarność, wytrzymałość na ściskanie i odrywanie) i cieplne (temperaturę odkształcenia cieplnego i współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej). Charakterystyki tribologiczne wyznaczono na testerze typu rolka-klocek dla różnych parametrów procesu tarcia (p i v).

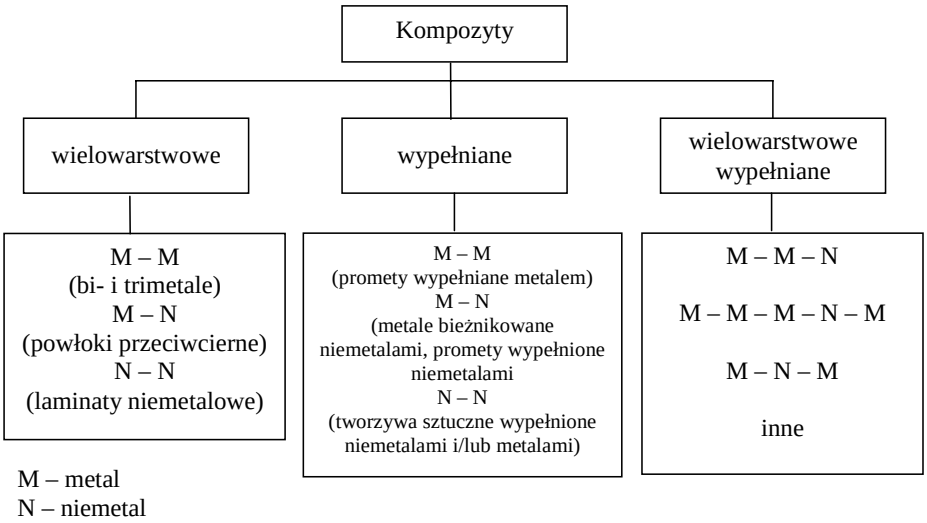
WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne i kompozyty na osnowie polimerowej w wielu przypadkach mogą zastępować tradycyjne materiały łożyskowe i pozwalają uzyskać skojarzenia tarciowe o dużej odporności na zużycie i małym współczynniku tarcia.

Kompozyty modelowo realizują „prostą” koncepcję połączenia w jedną całość komponentów o różnych właściwościach po to, by otrzymany materiał złożony miał właściwości zapewniające dobre wypełnienie przewidywanej dla niego funkcji. Przedmiotem zainteresowania nauki i nowoczesnej techniki są przede wszystkim kompozyty o bardzo dużych wskaźnikach wytrzymałościowych lub o szczególnych właściwościach fizycznych lub chemicznych **[L. 1–4]**.

Na **Rysunku 1** przedstawiono udział tworzyw sztucznych w materiałach kompozytowych, przedstawia on także możliwości tworzenia kompozytów dostosowanych do zróżnicowanych potrzeb, takich jak zwiększenie niezawodności węzłów ślizgowych, niskie i wysokie temperatury pracy, agresywne środowisko, ułatwienie obsługi, zmniejszenie kosztów wytwarzania itp. **[L. 5–10]**.

Szerokie zastosowanie tworzyw sztucznych w budowie maszyn związane jest także z możliwością modyfikacji ich właściwości. Polimery jako materiał konstrukcyjny mają ograniczone zastosowanie z uwagi na małą wytrzymałość mechaniczną i niekorzystne właściwości cieplne. Charakter zastosowań polimerowych tworzyw utwardzalnych i kompozytów na ich osnowie rozszerza się również dzięki możliwościom tworzenia kombinacji dwóch lub więcej różnych polimerów, które mogą wytwarzać przenikające się sieci przestrzenne o strukturach, powstających w wyniku różnych mechanizmów i pozwalających na uzyskanie tworzyw o podwyższonych lub dodatkowych właściwościach.



Rys. 1. Podział kompozytów ślizgowych [L. 8]
Fig. 1. Division of sliding composites **[L. 8]**

Spośród wielu znanych i opisanych w literaturze związków wielkocząsteczkowych ważne miejsce zajmują poliuretany (PU) i żywice epoksydowe. Te pierwsze posiadają wysoką wytrzymałość mechaniczną, dobrą elastyczność, zdolność tłumienia drgań oraz odporność na ścieranie. Z kolei żywice epoksydowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością chemiczną oraz bardzo dobrą adhezją do różnego typu materiałów i stosowane są często jako matryce w kompozytowych materiałach konstrukcyjnych. Oprócz wielu zalet oba polimery wykazują jednak pewne niekorzystne właściwości ograniczające możliwości ich stosowania. W przypadku PU jest to niezbyt duża odporność termiczna, natomiast główną wadą epoksydów jest ich kruchość i stosunkowo mała udarność.

Spotykane są publikacje dotyczące otrzymywania nowych materiałów łączących w sobie zalety poliuretanów, jak i epoksydów. Wprowadzając np. żywice epoksydowe do poliuretanów uzyskano polimery o zwiększonej stabilności termicznej i polepszonych właściwościach mechanicznych. Z kolei obecność elastycznych łańcuchów poliuretanowych w usieciowanej żywicy epoksydowej korzystnie wpływa na jej odporność na oddziaływania dynamiczne i wydłużenie przy zerwaniu **[L. 11–15]**.

Homogeniczne mieszaniny tych polimerów stanowiły osnowę regeneracyjnych kompozytów polimerowych.

PRZEDMIOT BADAŃ

Badaniom poddano kompozyty metalożywiczne na osnowie związków epoksydowych modyfikowanych oligomerem poliuretanowym (PU) o zawartości do 30 cz.w. w stosunku do matrycy kompozytu. Jako środek sieciujący epoksydowej osnowy zastosowano aminę alifatyczną, a dla ciekłego roztworu prepolimeru uretanowego w rozpuszczalnikach organicznych Izocyn PT 100 w proporcjach stechiometrycznych.

Udział ilościowy modyfikatora określono na podstawie danych literaturowych **[L. 11, 15]** i badań wstępnych nad wpływem poliuretanu na właściwości wytrzymałościowe kompozytu.

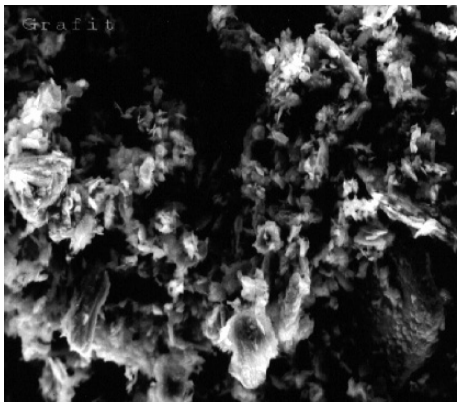
Dla scharakteryzowania wpływu oligomeru poliuretanowego (PU) na właściwości kompozytu zawartość napełniaczy proszkowych i dodatków funkcyjnych była jednakowa we wszystkich kompozytach, zmienny był udział procentowy oligomeru PU (**Tab. 1**).

Tabela 1. Udział wagowy oligomeru PU w osnowie epoksydowej kompozytów
Table 1. Weight concentration of PU oligomer in epoxy matrix of the composite

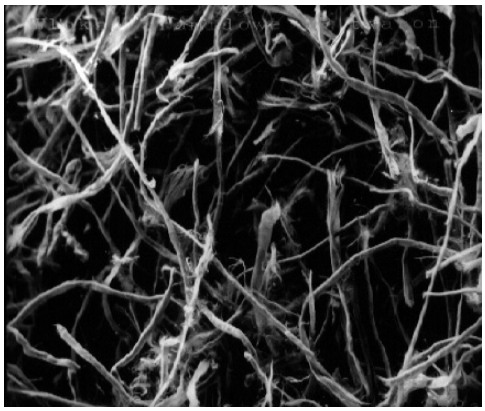
Symbol próbki/ zawartość oligomeru PU w osnowie kompozytu [cz.w]		
EP – PU1	EP-PU2	EP-PU3
10	20	30

Podstawowym napełniaczem proszkowym opracowanych kompozytów polimerowych w ilości ok. 70% były proszki metali: żelazo, żelazo – mangan i żelazo – miedź.

Dodatkiem funkcyjnym poprawiającym właściwości ślizgowe kompozytów była odmiana alotropowa węgla – grafit (**Rys. 2**), średni rozmiar ziarna użytego dodatku wynosił 5 μm. Zastosowano także napełniacz włóknisty w postaci organicznych włókien poliaramidowych (**Rys. 3**). Poprawiają one tiksotropię układu oraz właściwości wytrzymałościowe kompozytu. Włókna te zachowują większość właściwości termomechanicznych do temperatury 180°C, zaś rozkładać się (karbonizować) zaczynają w temp. 425°C. Ich zdolność do tłumienia drgań pozwala na pochłaniania dużej ilości energii bez uszkodzenia.



Rys. 2. Obraz mikroskopowy grafitu (powiększenie 500x)
Fig. 2. SEM image of a graphite (magnification 500x)



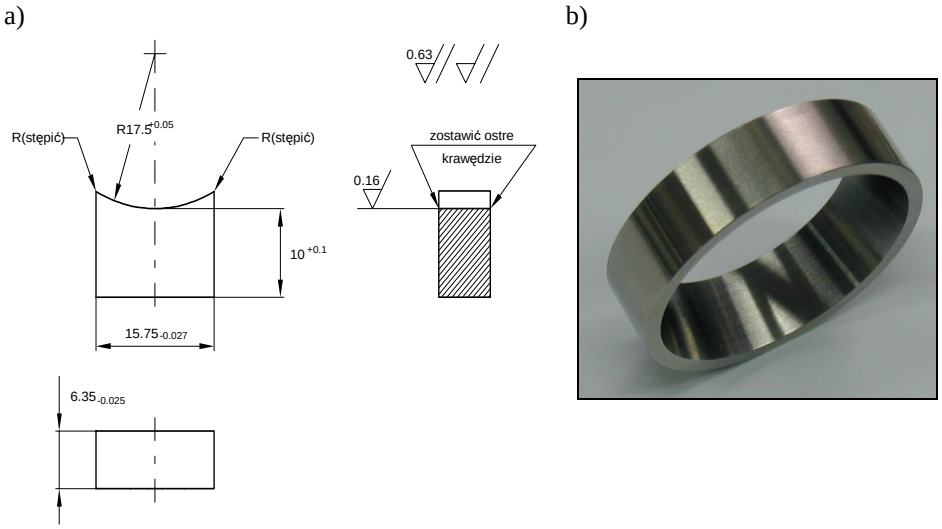
Rys. 3. Obraz mikroskopowy napełniacza włóknistego (powiększenie 200x)
Fig. 3. SEM image of the fibre filler (magnification 200x)

METODYKA BADAŃ

Metody badań właściwości wytrzymałościowych polimerowych materiałów kompozytowych są na ogół podobne do metod stosowanych do badania metali. Wyniki badań zależą od sposobu przygotowania próbek i warunków prowadzenia pomiarów. Złożoność struktury, mechanizm wewnętrznego przenoszenia naprężeń powodują, że materiały kompozytowe są znacznie bardziej wrażliwe na kształt próbek i sposób obciążenia.

Na bazie zmodyfikowanej oligomerem poliuretanowym osnowy sporządzono kompozyty metalożywiczne i po usieciowaniu określono dla nich podstawowe parametry wytrzymałościowe (twardość, udarność, wytrzymałość na ściskanie i odrywanie) oraz niektóre właściwości cieplne (temperaturę ugięcia wg Martensa i współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej α).

Badania tribologiczne prowadzono na testerze T-05 typu rolka–klocek przy różnych wartościach prędkości (v) mierząc współczynnik tarcia, temperaturę węzła i zużycie. Doświadczalnym węzłem tarcia była rolka z nałożoną warstwą kompozytu i klocek wykonany z brązu **(Rys. 4)**.



Rys. 4. Elementy modelowego węzła tarcia a) rysunek wykonawczy klocka b) widok próbki przed nałożeniem warstwy kompozytu

Fig. 4. The elements of model friction pair: a) technical drawing, b) a photograph of specimen before composite deposition

WYNIKI BADAŃ

Standardowe badania właściwości wytrzymałościowych i cieplnych kompozytów prowadzono zgodnie z wymaganiami norm dotyczących metod badań tworzyw sztucznych. Właściwości te charakteryzowały kompozyty i stanowiły wstępne kryterium oceny opracowanych materiałów. Otrzymane wyniki badań porównywano z właściwościami kompozytu z osnową niemodyfikowaną. Przedstawione w **Tabeli 2** wyniki badań są średnią arytmetyczną z co najmniej pięciu pomiarów mierzonych parametrów.

Tabela 2. Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych i cieplnych kompozytów

Table 2. The results of strength and thermal investigation of the composites

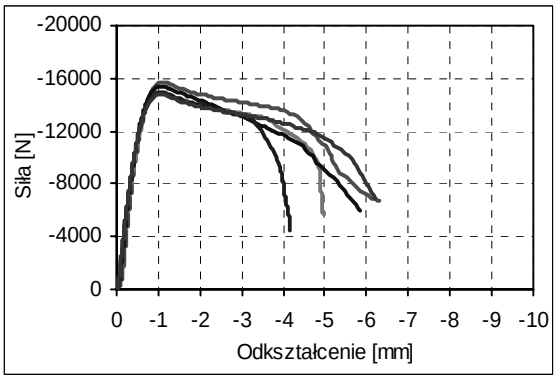
Symbol próbki	Twardość [MPa]	Udarność [kJ/m^2]	Wytrzy-ma-łość na ściskanie [MPa]	Wytrzyma-łość na od-rywanie [MPa]	Temp. ug wg Mart. [^{o}C]	Wsp. α [10^{-1o}C^{-1}]
EP – PU1	252	4,3	99	20	52	76
EP – PU2	240	4,3	104	20	51	89
EP – PU3	216	4,5	91	22	50	81
Pr.niemod.	245	2,4	94	19	50	75

Zastosowanie oligomeru poliuretanowego jako modyfikatora epoksydowej osnowy oddziałuje korzystnie na właściwości wytrzymałościowe. Obecność elastycznych łańcuchów poliuretanu w sztywnej strukturze usieciowanej żywicy epoksydowej znacznie poprawia udarność kompozytów. Udział wagowy poliuretanu do 20 cz. wag. powoduje pewne obniżenie twardości, wzrasta natomiast wytrzymałości na ściskanie. Na takim samym poziomie pozostaje udarność i wytrzymałość na odrywanie. Zwiększenie udziału wagowego poliuretanu do 30 cz. wag. powoduje ok. 5% wzrost odporności na oddziaływania dynamiczne. Jednak stosunkowo niewielkiemu wzrostowi udarności towarzyszy ok. 10% obniżenie twardości i wytrzymałości na ściskanie. Te cechy kompozytów mają istotne znaczenie w przypadku stosowania tych materiałów do regeneracji obciążonych węzłów tarcia.

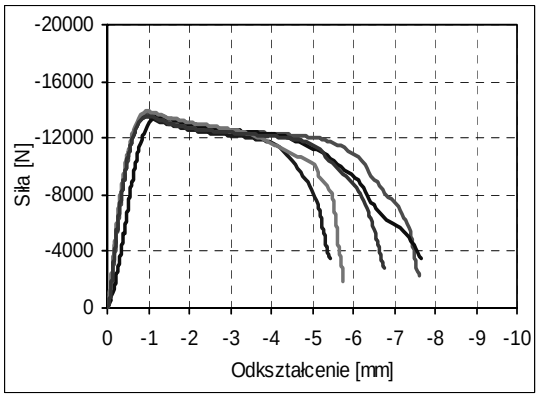
Na **Rys**. **5** i **6** przedstawiono przykładowe przebiegi krzywych ściskania. Porównując otrzymane zależności odkształcenia od przyłożonej siły można zaobserwować, że zwiększeniu udziału wagowego poliuretanu towarzyszy proporcjonalny przyrost odkształcenia podczas statycznej próby ściskania. Świadczy to o zwiększonej elastyczności materiału związanej z obecnością w sztywnej strukturze usieciowanej żywicy epoksydowej podatnych na odkształcenia łańcuchów poliuretanu.

Jeden z parametrów cieplnych (temperatura ugięcia wg Martensa) tylko w znikomym stopniu zależy od udziału wagowego oligomeru poliuretanowego, można na tej podstawie stwierdzić, że właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zginanie) nie zmieniają się w danym zakresie temperatury. Większy wpływ oligomeru poliuretanowego odnotowano na inny parametr określający właściwości cieplne, tj. współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej. Proporcjonalnie do udziału wagowego oligomeru PU wzrasta rozszerzalność cieplna. Przeprowadzone kolejne pomiary współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej (α) wskazały wzrost wydłużenia w kolejnych pomiarach. Można więc wnioskować, że dosieciowywanie kompozytów w podwyższonej temperaturze, korzystne ze względu na właściwości wytrzymałościowe, może wpływać negatywnie na rozszerzalność cieplną.

Charakterystyka kompozytów przedstawiona za pomocą parametrów wytrzymałościowych jest niewystarczająca. Ponieważ opracowane materiały kompozytowe będą przeznaczone na warstwy wierzchnie łożysk ślizgowych, o ich ostatecznej przydatności do regeneracji węzłów tarcia musi decydować eksperyment tribologiczny. Badaniom tribologicznym poddano kompozyt o najlepszych parametrach wytrzymałościowych EP-PU2.



Rys. 5. Krzywe ściskania kompozytu EP-PU2
Fig. 5. The compression curves for the EP-PU2 composite

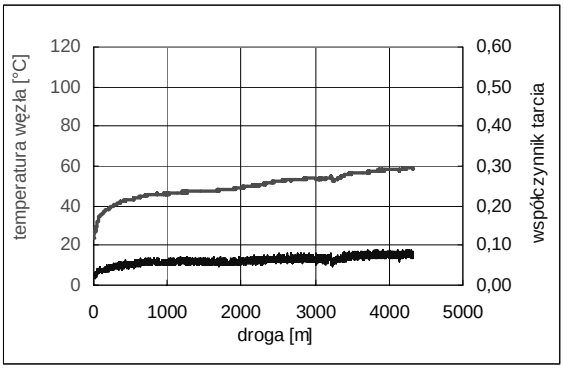


Rys. 6. Krzywe ściskania kompozytu EP-PU3
Fig. 6. The compression curves for the EP-PU3 composite

Właściwości tribologiczne materiałów kompozytowych są złożoną funkcją wielu czynników i zależą m.in. od rodzaju i właściwości polimerowej osnowy. Wielkość oporów ruchu, temperatura węzła tarcia, a także stabilność tych parametrów na całej drodze tarcia i zużycie stanowią kryterium przydatności kompozytów do regeneracji ślizgowych elementów maszyn i urządzeń. Przedstawiając charakterystyki tribologiczne kompozytów polimerowych należy zwrócić uwagę, że właściwości tribologiczne nie są cechą indywidualną materiału, jak np. twardość. Zależą one od rodzaju współpracujących materiałów, sposobu ukształtowania ich warstw wierzchnich, rodzaju środka smarowego lub jego braku, dominującego procesu zużywania, geometrii pary trącej, obciążenia i prędkości występujących w węźle tarcia.

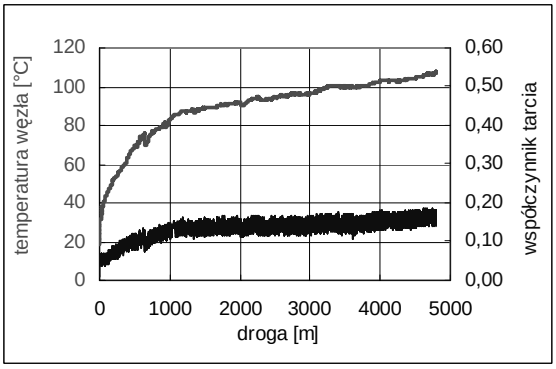
Zasadniczym czynnikiem oprócz obciążenia oddziałującym na węzeł tarcia są przyłożone do niego wymuszenia kinematyczne. Celem badań było wyznaczenie dopuszczalnych wartości prędkości poślizgu dla skojarzenia kompozyt polimerowy–top łożyskowy dla stałych nacisków jednostkowych 3 MPa. Zakres badań tribologicznych poprzez wzrost prędkości ograniczony był dopuszczalną jednostkową mocą tarcia (pv). Charakterystyki tribologiczne wyznaczano dla prędkości 0,3, 0,45, 0,6 0,75 i 0,9 m/s, wartości te wynikały z możliwości aplikacyjnych kompozytu.

Na **Rysunkach 7** i **8** przedstawiono niektóre przebiegi zmian temperatury węzła tarcia i współczynnika tarcia.



Rys. 7. Przebieg zmian temperatury węzła tarcia i współczynnika tarcia dla kompozytu na osnowie modyfikowanej poliuretanem (EP-PU2) (p = 3 MPa, v = 0,3 m/s)

Fig. 7. The friction couple temperature and friction coefficient curves for composite with polyurethane (EP-PU2) modified matrix (p = 3 MPa, v = 0.3 m/s)

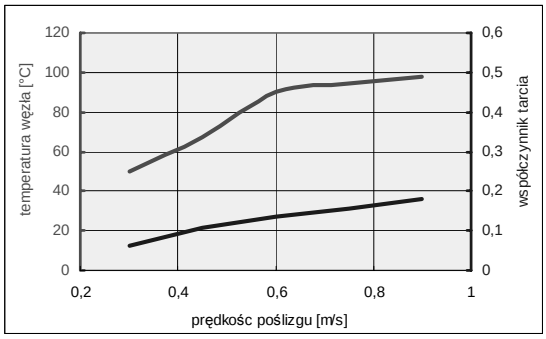


Rys. 8. Przebieg zmian temperatury węzła tarcia i współczynnika tarcia dla kompozytu na osnowie modyfikowanej poliuretanem (EP-PU2) (p = 3 MPa, v = 0,6 m/s)

Fig. 8. The friction couple temperature and friction coefficient curves for composite with polyurethane (EP-PU2) modified matrix (p = 3 MPa, v = 0.6 m/s)

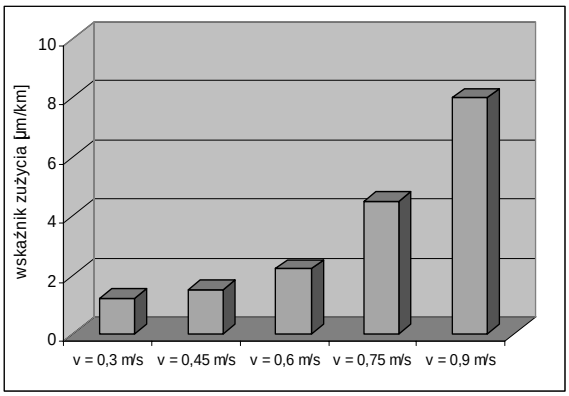
Typową cechą zarejestrowanych charakterystyk tribologicznych dla rosnących w kolejnych biegach badawczych prędkości poślizgu był stosunkowo stabilny przebieg rejestrowanych parametrów.

Analizując zależność współczynnika tarcia i temperatury węzła tarcia od prędkości poślizgu (**Rys. 8**) w skojarzeniu kompozyt EP-PU2 ze stopem łożyskowym przy naciskach 3 MPa można zaobserwować proporcjonalny przyrost współczynnika tarcia wraz ze zwiększeniem prędkości poślizgu. Przyrosty współczynnika tarcia są znacznie większe do wartości prędkości 0,6 m/s, po przekroczeniu której przyrost współczynnika tarcia jest znacznie mniejszy. Efekt ten może być związany z temperaturą rejestrowaną w węźle tarcia w czasie trwania testu. Do prędkości 0,6 m/s widoczny jest znaczny przyrost temperatury i wynosi on ok. 40°C. Dalsze zwiększenie prędkości poślizgu o 0,3 m/s powoduje już znacznie mniejszy przyrost temperatury (ok. 10°C) modelowego węzła tarcia, by osiągnąć wartość prawie 100°C. Umowna temperatura węzła tarcia jest to temperatura klocka mierzona w odległości 2 mm od powierzchni tarcia, a więc w strefie styku jest ona znacznie wyższa i prawdopodobnie przekracza temperaturę kroplenia stosowanego do smarowania jednokrotnego smaru plastycznego. Przekroczenie tej temperatury ułatwia smarowanie węzła tarcia i powoduje mniejsze przyrosty współczynnika tarcia i w konsekwencji mniejszy przyrost temperatury związany ze zwiększeniem prędkości poślizgu.



Rys. 9. Zależność współczynnika tarcia i temperatury węzła tarcia od prędkości poślizgu dla nacisków 3 MPa

Fig. 9. The friction coefficient and friction couple temperature versus sliding velocity (EP-PU2) modified matrix (p = 3 MPa)



Rys. 10. Wskaźnik zużycia badanego węzła tarcia dla nacisków 3 MPa
Fig. 10. Wear index of investigated friction couple versus sliding velocity for 3 MPa

Analizując wskaźnik zużycia możemy zaobserwować jego wykładniczą zależność od prędkości poślizgu. W przypadku materiałów kompozytowych na osnowie polimerowej zużycie tribologiczne jest silnie uzależnione od temperatury węzła tarcia. Wzrost średniej masowej temperatury klocka wykonanego ze stopu łożyskowego do temperatury ok. 100°C (w warstwie wierzchniej kompozytu jest ona dużo wyższa) powoduje znaczny przyrost zużycia. Graniczną prędkością poślizgu dla skojarzenia kompozyt polimerowy na osnowie epoksydowej modyfikowanej oligomerem poliuretanowym – brąz jest prędkość 0,9 m/s przy naciskach 3 MPa. Powyżej tej wartości następuje lawinowy wzrost temperatury węzła i zużycia uniemożliwiający przeprowadzenie testu w całym zakresie drogi tarcia.

PODSUMOWANIE

Zrealizowane prace badawcze wykazały, że oligomery poliuretanowe (PU) mogą być modyfikatorami epoksydowej osnowy kompozytów regeneracyjnych. Poprawiają one właściwości wytrzymałościowe usieciowanych materiałów regeneracyjnych. Likwidują podstawową wadę utwardzonych żywic epoksydowych, tj. ich kruchość. Zastosowanie oligomeru poliuretanowego w ilości 20 cz. wag. spowodowało prawie dwukrotny wzrost udarności i ok. 10% zwiększenie wytrzymałości na ściskanie bez pogorszenia innych istotnych właściwości kompozytu, tj. twardości i wytrzymałości na odrywanie.

Przeprowadzone badania tribologiczne na testerze T-05 symulującym warunki rzeczywiste: styk rozłożony, zmienne prędkości poślizgu, rodzaj smarowania, potwierdzają także przydatność tego kompozytu na warstwy wierzchnie łożysk ślizgowych przy średnich naciskach i prędkościach poślizgu oraz ubogim smarowaniu jednokrotnym smarem plastycznym. Uzyskane charakterystyki tarciowo-zużyciowe wskazują, że wzrost prędkości poślizgu w kolejnych biegach badawczych powodował proporcjonalny przyrost współczynnika tarcia i temperatury węzła oraz wykładniczą zależność od tego parametru wskaźnika zużycia.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2003–2006 jako projekt badawczy.

LITERATURA

1. Rymuza Z.: Trybologia polimerów ślizgowych. WNT, Warszawa 1986.
2. Szczerek M., Przepiórka J.: Optymalizacja technologiczna sytemu tribologicznego metal-polimer. Tribologia 2/99.
3. Przepiórka J., Szczerek M.: “The modification of metal-polymer friction pair” 2nd World Tribology Congress, 2001, Vienna.
4. Wieleba W., Capanidis D., Ziemiański K.: Polimerowe łożyska ślizgowe z tworzyw termoplastycznych. Cz. I – Materiały ślizgowe. Poradnik Tribologii i Tribotechniki. Wkładka do dwumiesięcznika Tribologia, 1995, nr 6.
5. Śleziona J.: Podstawy technologii kompozytów. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
6. Wilczyński A.P.: Polimerowe kompozyty włókniste. WNT, Warszawa 1996.
7. Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: Kompozyty. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
8. Lawrowski Z.: Materiały ślizgowe. Historia, teraźniejszość, przyszłość. Tribologia 4/2002.
9. Jurkowski B., Jurkowska B.: Sporządzanie kompozycji polimerowych – elementy teorii i praktyki. WNT, Warszawa 1995.
10. Zieliński J.: Blendy i kompozyty polimerowe. Polimery 2002.
11. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Pęczek P., Pielichowski J.: Chemia i technologia żywic epoksydowych. WNT, Warszawa 2002.
12. Floriańczyk Z., Pęczek St. Praca zbiorowa: Chemia polimerów. Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowanie. Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1997.

13. Czub P., Pielichowski J., Mazela W.: Nowe kierunki modyfikacji żywic epoksydowych. Przemysł Chemiczny 2003.
14. Spontak R., Roberge R.L., Vratsanos M.S., Starner W.E.: Polymer 2000, 41.
15. Pokropski T., Balas A.: Żywice epoksydowe i poliuretany – wzajemne oddziaływanie modyfikujące. Polimery 2003.

Recenzent:
Tadeusz BURAKOWSKI

Summary

The paper present some results concerning modification of strength and thermal properties as well as tribological characteristics of the chemico-setting composites intended for sliding components of friction pairs. As a fillers metal powders with various chemical composition and granulometric grain size distribution as well as polyaramide fibres with lamellar structure exhibiting low friction properties were applied. The polyurethane oligomers as modifiers for chemico-setting epoxy matrix were applied. The evaluation of effect of the polyurethane oligomers (PU) on mechanical properties (hardness, impact resistance, compression strength and tear off) and thermal (thermal deformation, coefficient of thermal expansion) were performed. The tribological characteristics were measured using block-on-ring tester at various friction process parameters (p and v).