

技术交流 ·

聚氨酯弹性体摩擦系数影响因素探讨

田 雨 张 杰 韦永继 周文英

(国家反应注射成型工程技术研究中心 洛阳 471000)

摘 要: 介绍了弹性材料的摩擦机理,从文献值和实验数据介绍了硬度、软段种类及其相对分子质量、异氰酸酯指数、成型温度以及环境温度等因素对聚氨酯弹性体摩擦系数的影响。聚氨酯摩擦系数与测试条件有关。相同测试条件下,硬度低、极性基团多(如聚酯型聚氨酯)的聚氨酯弹性体摩擦系数较大。在 60 以下,随环境温度的提高,聚氨酯弹性体的摩擦系数增加。

关键词: 聚氨酯;弹性体;摩擦系数;摩擦材料

聚氨酯弹性体具有硬度范围宽、力学性能好的特点。它的耐磨性十分优越,又有非常好的弹性,非常适合做摩擦驱动材料。这方面的主要应用有各种提升机的衬垫^[1]、轮胎、轮辋、办公自动化机器部件等。用聚氨酯弹性体做摩擦材料,具有使用寿命长、噪音小、传动效率高的优点。在这些应用中,都需要考虑聚氨酯材料的摩擦性能,希望材料有较高的摩擦系数。但这方面的研究并不多。国内矿用摩擦式提升机的摩擦衬垫主要是 PVC 材料,用聚氨酯材料制备的衬垫摩擦系数只能达到 0.2,而进口提升机的摩擦衬垫其摩擦系数能达到 0.25。如果把衬垫的摩擦系数由 0.2 提高到 0.25,则提升机的提升能力将提高 37%。研究高摩擦系数的聚氨酯弹性体具有十分重要的意义。

聚氨酯弹性体的摩擦系数的高低取决于聚氨酯的分子链结构。这不仅与软、硬段的结构、比例和化学交联程度相关,也与合成条件、熟化条件密切相关。同时,由于弹性材料摩擦性能的特殊性,环境温度、湿度等环境条件和滑动速度、接触面积、荷重、摩擦的对偶材料等条件对摩擦系数也有很大的影响。本文讨论了影响聚氨酯弹性体摩擦系数的几种因素,为提高聚氨酯弹性体的摩擦系数提供参考。

1 摩擦机理

要提高聚氨酯弹性体材料的摩擦系数,首先要了解弹性材料的摩擦机理。弹性材料的摩擦是有别于刚性材料的。金属等刚性材料的摩擦系数是一定

值,与荷重、滑动速度等无关。由于粘弹性的弹性体材料在摩擦接触面有弹性变形,使摩擦现象复杂化。它的摩擦系数与环境温度、湿度等环境条件和滑动速度、接触面积、荷重、摩擦对偶材料的材质和摩擦面的状态等相关。

摩擦的分子-机械理论认为,弹性体的摩擦是一个混合过程,但有两个过程最重要。一个是较硬物体表面的微凸对弹性体表面的刮削、压缩产生了形变,在这种反复形变-恢复的过程中,粘弹性的弹性体的高分子链间相互作用损失了能量。这种能量损失需要外力来补充,就产生了变形损失摩擦力($F_{\text{hysteresis}}$,简称 F_{H});二是弹性材料与实际接触界面形成的粘合剪切力,称为粘着摩擦力(F_{adhesion} ,简称 F_{A})。摩擦力是变形损失摩擦力和粘着摩擦力的总和^[2,3]。

事实上, F_{H} 和 F_{A} 不是独立地起作用的,不能明确地将它们区分开来。在干燥的、有致密的光滑表面时, F_{A} 占主导地位;在潮湿和粗糙的条件下, F_{H} 占主导地位。

由上述的摩擦机理知道,提高聚氨酯弹性体材料的摩擦系数可以从两方面入手,一是增加弹性体与摩擦面之间的真实接触面积;二是增加形变时弹性体分子链间的能量损失。

2 试验部分

2.1 试验原料

聚己二酸乙二醇酯二醇 PEA-1 ($M_n = 1400$)、

PEA-2 ($M_n = 2000$), 工业级; 聚己二酸丁二醇酯二醇 (PBA), $M_n = 2000$, 工业级; 聚己内酯二醇 (PCL), $M_n = 2000$, 工业级; 聚四亚甲基醚二醇 PTMG-1 ($M_n = 1000$)、PTMG-2 ($M_n = 2000$), 工业级; 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 工业级; 扩链剂 (醇类混合物), 工业级。

2.2 样品制备

采用预聚体法制备样品。

2.2.1 预聚体合成

将计量的聚酯 (或聚醚) 二醇在 $100 \sim 110$ 、高真空脱水 $2 \sim 3$ h, 降温至 60 , 与计量的 MDI 混合, 混合过程保持温度在 30 以下, 在氮气氛围下升温至 80 , 并反应 2 h, 真空脱气 30 min 备用。

2.2.2 扩链反应

向 70 的预聚体中加入化学计量的扩链剂, 迅速搅拌均匀, 脱泡, 浇注在事先涂有脱模剂并预热到 110 的模具中, 110 下反应 1 h 后脱模。再在 100 下熟化 12 h, 室温放置一周测试性能。

2.3 性能测试

2.3.1 摩擦系数的测定

由于弹性材料摩擦的复杂性, 很难建立一种包含各种影响因素的模型。因此, 在真实条件下的直接测量是很重要的^[3]。不同的测试方法, 得到的摩擦系数值有很大差别。本工作测定的摩擦系数为聚氨酯弹性体对有油钢丝绳的摩擦系数, 试验条件为: 常温, 施加压力 2 MPa, 滑动速度 1 mm/s。干摩擦系数为在同样条件下测定的聚氨酯弹性体对无油钢丝绳的摩擦系数。

特别需要指出的是, 后文的图 1、图 2、图 3 为文献值, 由于测试方法不同, 与本试验实测值在数值上无可比性, 但规律相同。

2.3.2 硬度

硬度按国家标准 GB 531 - 76 方法测试。

3 结果与讨论

3.1 硬度对聚氨酯弹性体摩擦系数的影响

弹性体的硬度对摩擦系数的影响是不容忽视的。一般情况下, 摩擦系数随硬度的降低而增加。这可以由图 1^[3]看出。

由于受压时弹性体实际接触紧密、接触面积大, 软质聚氨酯弹性体有较高的摩擦系数。但是硬度低则摩擦系数高这种趋势有时也不是绝对的。例如,

高速行驶的轮胎, 由于硬度高的轮胎变形小, 与地面的实际接触面积更大, 在湿路面低滑动速率时摩擦系数更高^[2]。因此, 对于不同具体用途的摩擦材料制品, 都应确定一个最适度的硬度范围。一般情况下, 在性能允许时, 作为摩擦材料的聚氨酯弹性体尽量选择较低的硬度。

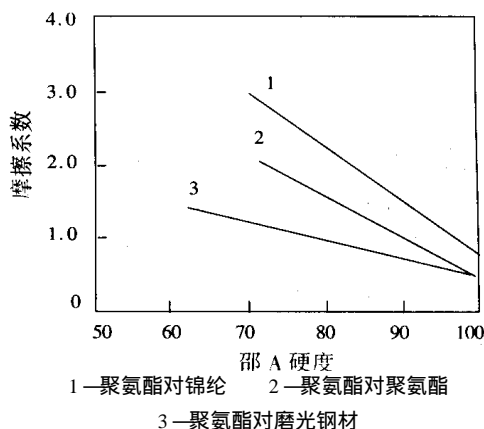


图 1 聚氨酯的硬度与摩擦系数的关系

本工作通过改变物料的摩尔比及硬度, 考察了硬度对聚氨酯弹性体摩擦系数的影响, 见表 1。

表 1 硬度对摩擦系数的影响

样品号	物料摩尔比	邵 A 硬度	摩擦系数
1	1 3.4 2.4	96	0.172
2	1 3.1 2.1	91	0.214
3	1 2.3 1.3	74	0.350
4	1 3.0 2.0	94	0.172
5	1 2.6 1.6	91	0.197
6	1 2.4 1.4	83	0.267

注: 物料摩尔比指 PEA、MDI 与扩链剂的摩尔比; 样品 1~3 的软段用 PEA-1, 样品 4~6 的软段用 PEA-2。

由表 1 数据可以看到, 随着物料摩尔比的改变, MDI 和扩链剂比例减少, 硬度降低, 摩擦系数增加。

3.2 软段对弹性体摩擦系数的影响

选择几种类型的聚酯 (聚醚) 多元醇, 考察了软段对摩擦系数的影响。实验结果见表 2。

高聚物本身的结构对摩擦系数有一定的影响, 高分子链的支链越少、极性基团越少、柔顺性越好, 材料摩擦系数应越低^[5]。由表 2 中可以看到, 聚酯型聚氨酯弹性体摩擦系数较高, 聚醚型聚氨酯弹性体的摩擦系数较低。这是因为聚醚型聚氨酯极性基团比聚酯型聚氨酯少, 聚醚链段比聚酯链段更柔顺。同样, 由表 1 和表 2 中部分数据可见, 采用相同类型的软段, 在硬度相当时, 分子量较小的聚酯 (聚醚) 制成的弹性体摩擦系数较高。

表 2 软段对 PU 弹性体摩擦系数的影响

样品号	软段类型	邵 A 硬度	摩擦系数
1	PIMG-1	75	0.151
2	PIMG-2	73	0.189
3	PEA-2	50	0.280
4	PEA-2	67	0.257
5	PEA-1	74	0.350
6	PEA-1	93	0.214

3.3 异氰酸酯指数的影响

随着异氰酸酯指数的降低,聚氨酯分子链间相互作用的能量损失增加,这是聚氨酯材料的一个典型特点。有报道称^[6],在硬段含量较低时,异氰酸酯指数对摩擦系数的影响不大;硬段含量较高时,随异氰酸酯含量的降低,摩擦系数增加。原因可能是异氰酸酯指数低时硬度相对较低。试验结果如表 3。

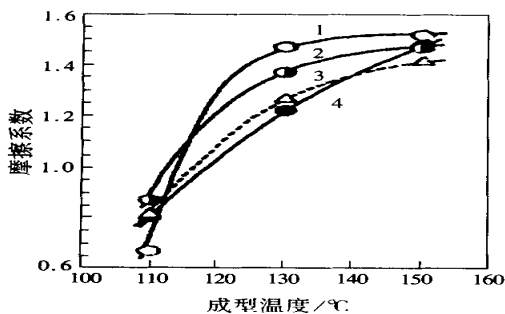
表 3 异氰酸酯指数的影响

样品号	异氰酸酯指数	邵 A 硬度	摩擦系数
1	1.15	96	0.18
2	1.10	95	0.20
3	1.00	91	0.22
4	0.97	90	0.23

由表 3 可以看到,在本试验体系中,摩擦系数随异氰酸酯指数的降低而升高。

3.4 成型温度的影响

岡崎贵彦等利用 $\dot{\text{H}}\text{EIDON-14}$ 摩擦试验机研究了成型温度对聚氨酯弹性体摩擦性能的影响,结论是聚氨酯的摩擦系数随着成型温度的提高而提高^[7],如图 2 所示。测试条件为:样品尺寸 50 mm × 20 mm × 2 mm,摩擦对偶材料为铝板,测试温度 25 °C,垂直载荷 100 g,滑动速度 100 mm/min。



1—PEA 型 PU, 2—PCL 型 PU, 3—PIMG 型 PU, 4—PBA 型 PU

图 2 成型温度对摩擦系数的影响

上面已提到,弹性体的全摩擦力是由变形损失摩擦力和粘着摩擦力共同作用的。由于随成型温度

的提高,有微相混合倾向,分子间聚集力降低,摩擦时的变形损失增大,摩擦系数增加^[7]。本工作选择聚酯-MDFBD-TMP 弹性体体系,做了几组对比试验,观察成型温度对聚氨酯弹性体摩擦系数的影响,结果见表 4。

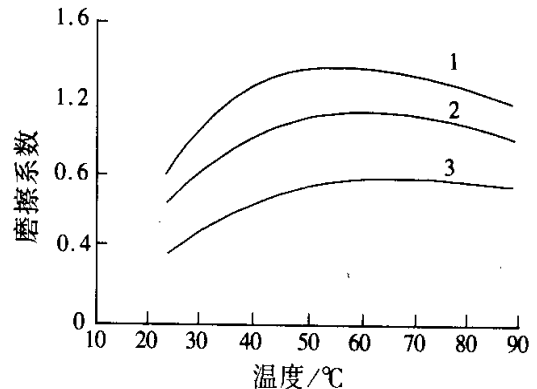
表 4 成型温度的影响

样品号	成型温度/°C	邵 A 硬度	摩擦系数
1	100	83	0.151
2	110	85	0.159
3	120	85	0.151
4	140	88	0.155

由表 4 得知,本体系成型温度对摩擦系数影响不大。

3.5 环境温度对聚氨酯摩擦系数的影响

与其他弹性体相同,聚氨酯的摩擦系数也随环境温度而改变,并且在 60 °C 左右达到最大值。见图 3^[4]。该例中聚氨酯对镀铬黄铜的滑动速度为 1 cm/s。



1—邵 A85, 2—邵 A95, 3—邵 A50

图 3 聚氨酯对镀铬黄铜表面的摩擦系数与温度的关系

这可能是由于随着温度的上升,弹性体的硬度有所降低,和摩擦对偶面的真实接触面积增大,摩擦系数增加,而温度较高时,剧烈的分子热运动使变形损失摩擦力减小,摩擦系数降低。

3.6 载荷的影响

一般来说,弹性材料的粘着摩擦力 F_A 与真实接触面积成正比,载荷增加,摩擦力增加。但是,真实接触面积 (A) 与垂直载荷 (W) 不严格成正比,而与 W^n 成正比,如式 (1) 所示^[2]。

$$A = K_1 W^n \quad (K_1 \text{ 为定数}, n = 3/4 \sim 8/9) \quad (1)$$

从而, F_A 、 μ 和 W 的关系式分别为:

$$F_A = K_2 A = K_3 W^n \quad (K_2, K_3 \text{ 为定数}) \quad (2)$$

$$\mu = F_A / W = K_3 W^{n-1} \quad (3)$$

由于 $n - 1 < 0$, 垂直载荷 W 增大, 摩擦系数 μ 减小。

3.7 聚氨酯样品摩擦系数的对比

自制聚氨酯样品与进口聚氨酯样品 (K25) 和 PVC 样品的摩擦系数对比见表 5。

表 5 摩擦系数的比较

样品	干摩擦系数	油中摩擦系数
聚氨酯	0.48	0.24
进口 PU(K25)	0.50	0.30
PVC	0.44	0.20

4 结论

(1) 硬度对聚氨酯弹性体摩擦系数的影响较大, 一般情况下, 硬度越低, 摩擦系数越高。

(2) 聚酯型聚氨酯弹性体的摩擦系数高于聚醚型聚氨酯弹性体的摩擦系数, 分子量越小的聚酯(聚醚)制成的弹性体, 摩擦系数越高。

(3) 摩擦系数随异氰酸酯指数的降低而提高。

(4) 聚氨酯的摩擦系数与成型温度相关, 但在本试验中成型温度的影响不大。

(5) 许多外界因素均能影响聚氨酯弹性体的摩擦系数。环境温度提高, 摩擦系数增加, 并在 60 时达到最大值。垂直载荷增大, 摩擦系数减小。

参 考 文 献

- 曹军, 陈利, 姜长春. 聚氨酯弹性体在矿山机械中的应用和前景. 聚氨酯工业, 1995, (4) : 14
- 大原利一郎. 摩擦の理论. 日本ゴム协会志, 1995, 68(9) : 587
- Hanhi K, Stellberg B. Friction and the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Elastomers. 1. Solid Polyurethanes. Cellular Polymers, 1993, 12(6) : 461
- C. 赫鲁伯恩. 聚氨酯弹性体. 北京: 烃加工出版社, 1987. 400
- 王洪涛, 杨生荣, 薛群基. 高分子材料与工程, 1996, 12(2) : 115
- Hanhi K, Stellberg B. Friction and the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Elastomers. 2. Microcellular Polyurethanes. Cellular Polymers, 1994, 13 : 33
- 崎贵彦, 古川睦久, 横山哲夫. ポリウレタンの构造と摩擦・摩耗への成型温度の影響. 高分子论文集, 1996, 53(3) : 184

收稿日期 2001 - 11 - 18 修回日期 2002 - 02 - 15

The Discussion on Factors Influencing the Friction Coefficient of Polyurethane Elastomers

Tian Yu Zhang Jie Wei Yongji Zhou Wenying

(National Reaction Injection Molding Engineering Research Center, Luoyang 471001)

Abstract : The friction mechanics of elastomers was introduced and some factors such as hardness, the kind of soft segments and their molecular weight, isocyanate index, molding temperature and environmental temperature on the friction coefficient of polyurethane elastomers were discussed with the experimental results and the reported data from the literature. The results show that the friction coefficient varies with the measurement conditions and the polyurethane elastomers with lower hardness and more polar groups have high friction coefficient under the same testing condition. It was also found that below 60 the friction coefficient of polyurethane elastomers increased with the environmental temperature.

Key words : polyurethane ; elastomer ; friction coefficient ; friction material

作者简介 田雨 1968 年生, 工程师, 现在国家反应注射成型中心从事聚氨酯弹性体的开发研究。

消息动态 ·

Dow 化学公司开发成功接枝催化剂

长期以来, 叔胺化合物一直是聚氨酯发泡体系的有效催化剂, 但制成的泡沫塑料在热或潮湿环境下使用时产生挥发性有机物 (VOC), 释放到空气中, 导致汽车内部挡风玻璃起雾、塑料部件中的 PVC 褪色和聚碳酸酯降解, 同时在使用这

类制品的汽车、居室和办公室内产生怪味。

Dow 化学公司开发成功一种具有催化活性的多元醇, 可大大减少 VOC 排放。在该公司的这项专有技术中, 有催化活性的胺被接枝到多元醇中, 这样不仅可简化发泡工艺过程, 减少 VOC 排放, 大大减少胺催化剂用量, 而且可以使产品获得以前无法获得的产品性能。目前该公司正积极开发低 VOC 软泡, 2002 年 3 月公司还推出一种新型低 VOC 共聚物多元醇。该公司称减少 VOC 是其长期战略。

张骥红 编译自 Urethane Technology, 2001, 18(6) : 21