

Helena Janik^{1),*}, Kaja Borzędowska¹⁾, Maciej Sienkiewicz¹⁾

Modyfikacja właściwości trybologicznych poliuretanów

W niniejszej publikacji przedstawiono opisane w literaturze naukowej metody modyfikacji właściwości trybologicznych poliuretanów i kompozytów poliuretanowych oraz metody badań tych właściwości. Porównano materiały pod względem odporności na zużycie i ścieranie. Opisano także potencjalne przyczyny zmian wymienionych właściwości. Przedstawiono właściwości trybologiczne poliuretanów i kompozytów poliuretanowych w zależności od rodzaju napętnienia. Scharakteryzowano kompozyty z wypełnieniem polimerowym (UHMWPE, PA 11, PTFE, żywica fenolowa) oraz z napętnieniem nieorganicznym (TiNTs, TiNTs-HDI, nano-ZnO, GF, CF, CF-TDI, MWCNTs, MWCNTs-TDI, nano-SiO₂). Na podstawie przeanalizowanych publikacji wykazano, że wprowadzenie do elastomeru poliuretanowego napętniacza powoduje kilkakrotne zmniejszenie współczynnika tarcia μ . Obniżenie parametru μ można uzyskać również poprzez nawilżanie przeciwności (woda, woda morska, olej). Omawiane materiały różnią się właściwościami trybologicznymi także w zależności od parametrów pracy (parametru F_N , szybkości ścierania, czasu trwania pomiaru), rozmiarów i kształtu cząstek.

Słowa kluczowe: elastomery uretanowe, trybologia, współczynnik tarcia, zużycie

Modification of tribological properties of polyurethanes

The following paper presents methods of modification of tribological properties of polyurethanes and polyurethane composites and testing methods of tribological properties of these materials. Wear resistance and abrasion were compared for all materials described in the paper. Potential causes of changes in the properties was also discussed. Polyurethanes and polyurethane composites were presented depending on the type of reinforcement. Polymer-filled composites (UHMWPE, PA 11, PTFE, phenolic resin) and inorganic-filled composites (TiNTs, TiNTs-HDI, nano-ZnO, GF, CF, CF-TDI, MWCNTs, MWCNTs-TDI, nano-SiO₂) were characterized. Addition of a suitable filler to the polyurethane elastomer causes a reduction in the friction coefficient by several times. Lowering the parameter μ can also be obtained by lubricating opponent body (water, sea water, oil). Tribological properties of selected materials vary depending on the operating conditions (F_N parameter, friction rate, time of the measurement), the size and shape of the particles.

Key words: urethane elastomers, tribology, coefficient of friction, wear

Objaśnienie symboli

- CF – włókna węglowe
- GF – włókna szklane
- HCs – niejednorodne materiały kompozytowe, ang. *heterogenous composites*
- HTPDMS – polidimetylosiloksan zakończony grupami hydroksylowymi
- F_N – siła nacisku na próbkę
- MWCNTs – nanorurki węglowe wielościennie
- PA – poliamid
- PFW (polyfluo150 wax) – PE/PTFE o gęstości 1,17 g/cm³
- PTFE – politetrafluoroetylen
- R_a – wartość średniej chropowatości powierzchni
- 2, 4-TDI – diizocyanianian toluilenu
- TiNTs – nanorurki TiO₂
- TMP – trimetylopropan

- TPU – poliuretan termoplastyczny
- TPUG – kompozyt poliuretan termoplastyczny/żywica fenolowa

Helena Janik stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskała w 1989 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Tytuł doktora habilitowanego w tej dziedzinie uzyskała w 2006 roku, a profesora w 2012. Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Zainteresowania i praca naukowa aktualnie związane są z prowadzeniem prac nad syntezą, charakterystyką i zastosowaniem nowych materiałów polimerowych w medycynie i opakownictwie z wykorzystaniem przede wszystkim elastomerów uretanowych, poli(kwasu mlekowego) i skrobi termoplastycznej. Uczestniczy także w badaniach nad opracowywaniem nowych materiałów polimero-gumowych otrzymanyh z zastosowaniem recyklatów gumowych.



¹⁾ Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska; Gabriela Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk; * heljanik@pg.gda.pl

- UHMWPE – polietylen o ultra wysokiej masie cząsteczkowej
- v_i – prędkość przemieszczania
- ω_i – prędkość kątowna

I. Wstęp

Koncepcja trybologii jako nowej gałęzi nauki pojawiła się w 1966 roku w Wielkiej Brytanii. Nazwa pochodzi od greckiego słowa *tribos* – tarcie [1]. Charakterystyka trybologiczna materiałów obejmuje: tarcie, zużycie, odporność na zarysowania [2] i oddziaływanie stykających się powierzchni ciał będących w ruchu względnym [1].

W porównaniu z metalami materiały polimerowe wykazują na ogół gorsze właściwości mechaniczne i trybologiczne [3]. Modyfikację właściwości polimerów uzyskuje się poprzez mieszanie różnych polimerów, wprowadzenie dodatków i napełniaczy oraz stosowanie procesów modyfikujących: obróbkę cieplną, obróbkę w polach elektrycznych i magnetycznych, obróbkę plazmową, napromieniowanie, hydrostatyczne ściskanie w warunkach próżni lub deformowanie. W celu uzyskania korzystniejszych właściwości trybologicznych wprowadza się do polimeru napełniacze w postaci: włókna szklanego lub węglowego [4], grafitu, dwusiarczku molibdenu, talku, sadzy węglowej, kredy, aluminium, brązu, miedzi, cynku, dwuchorku kadmu, dwujodku rtęci, rozproszonych kropelek polioksanu [1].

W ciągu ostatnich lat przeprowadzono szereg badań, w których nieorganiczne nanocząstki (TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4) stosowane były jako napełniacze kompozytów polimerowych. Jest to związane ze szczególnymi właściwościami tych nanocząstek, takimi jak wysoka aktywność powierzchni [5].

Obiecującą perspektywą redukcji zużycia ściernego wydaje się być zmiana chropowatości warstwy wierzchniej materiału. Bieliński i współautorzy opisali metodę modyfikacji właściwości trybologicznych elastomerów poprzez zmianę chropowatości powierzchni wywołaną bombardowaniem jonowym [6]. Wolne rodniki, powstające w następstwie oddziaływania pomiędzy wysokoenergetycznymi jonami a makrocząsteczkami, prowadzą do wzrostu gęstości ich usieciowania, które powoduje utwardzenie warstwy wierzchniej elastomerów. Modyfikacja właściwości mechanicznych tej warstwy zmienia mechanizm tarcia elastomerów z objętościowego na powierzchniowy, co skutkuje znaczącym obniżeniem oporów tarcia.

W pracy poruszono następujące zagadnienia: rodzaje modyfikacji właściwości trybologicznych poliuretanów, metody badań właściwości trybologicznych oraz wpływ warunków środowiska pracy na właściwości trybologiczne.

2. Metodyka badań

Zużycie oraz ubytek masy badanych próbek zależy od prędkości ścierania materiału, wartości przyłożonej

do próbki siły, chropowatości podłoża trącego, a także od sposobu nawilżenia próbki i elementu ścierającego (woda, woda morska, olej lub ścieranie bez obecności medium).

Na ogół w badaniach mechanicznych zużycia materiału podczas ścierania, stosuje się normę PN-69/C-89081, zgodnie z którą próbka ścierana jest za pomocą aparatu Schopperra-Schlobacha. Zasada tej metody polega na pomiarze ubytku objętości próbki wywołanego ścieraniem jej za pomocą płótna ściernego pokrywającego obracający się bęben aparatu. Próbka ścierana jest ciągle na nowym fragmencie płótna ściernego na skutek przesuwania jej wzdłuż osi bębna.

Inną metodą badania właściwości trybologicznych jest ścieranie próbki na aparacie Graselli według normy PN-57/C-04223. Zasada tej metody polega na ścieraniu jednocześnie dwóch próbek przyciśniętych z określoną siłą do wirującej tarczy ścierniej i oznaczeniu zmiany objętości tych próbek.

Tabela 1. Metody badania właściwości trybologicznych
Table 1. Testing methods of tribological properties

Metoda badań	Zasada pomiaru	Referencje
A	Ścieranie próbki na obracającym się pierścieniu wykonanym ze stopu SnCu. Średnica zewnętrzna walca wynosi: 49,22 mm; szerokość walca: 13,06 mm. Wymiary próbek: 12,32×12,32×19,05 mm	[11]
B	Badanie wytrzymałości na ścieranie za pomocą trybometru z kulką stalową o średnicy 10 mm wykonującą ruch okrężny po torze (o średnicy 10 mm) na powierzchni próbki w kształcie dysku	[12]
C	Ścieranie próbki na obracającym się pierścieniu wykonanym ze stali. Średnica walca wynosi 49,24 mm. Wymiary próbek: 12,35×12,35×19,00 mm	[13]
D	Ścieranie próbki za pomocą zaokrąglonego na końcu walca prostopadłego do próbki, przemieszczającego się wzdłuż próbki o wymiarach 25×25×50 mm	[14]

Wiele testów właściwości trybologicznych jest przeprowadzane innymi metodami niż zalecanymi przez powyżej opisane normy. W tabeli 1 przedstawiono stosowane w różnych laboratoriach zasady pomiaru ścieralności, a także wymagania stawiane próbkom. Podzielono je na metody A, B, C i D. Metody pomiaru różnią się aparaturą wykorzystywaną do badań. Zasada pomiaru wykonanego metodą A jest podobna do metody C, przy czym pierścienie ścierające nieznacznie różnią się wymiarami oraz wykonane są z innych materiałów. Występują także niewielkie różnice w wielkości próbek do badań. Podczas pomiaru wykonanego metodą B, kulka

Tabela 2. Metody modyfikacji właściwości trybologicznych poliuretanów i kompozytów ze wzmocnieniem polimerowym

Table 2. Modification methods of tribological properties of polyurethane and polyurethane composites with polymeric reinforcement

	Materiał badany	Metoda wytwarzania materiału	Wykorzystana metoda pomiaru / Parametry pomiaru		Zużycie materiału	Przybliżona wartość μ_{\max}/μ_{\min} .	Referencje	
1	PU1 (50,39% 2,4-TDI) + HTPDMS	Prepolimerowa	Metoda A		$10,58 \cdot 10^{-6}$ mm ³ /N·m	0,80/0,32		
2	PU2 (44,38% 2,4-TDI) + HTPDMS		<ul style="list-style-type: none"> ω_{walca}: 400 obr./min R_a walca: 0,10 μm F_N: 20-100 N 		$20,23 \cdot 10^{-6}$ mm ³ /N·m	3,00/0,30		
3	PU1 (50,39% 2,4-TDI) + HTPDMS	Prepolimerowa	Metoda A	<ul style="list-style-type: none"> Nawilżanie pierścienia wodą morską: 60-70 kropli/min. 	$1,77 \cdot 10^{-6}$ mm ³ /N·m	0,4/0,00	[20]	
4	PU2 (44,38% 2,4-TDI) + HTPDMS		<ul style="list-style-type: none"> ω_{walca}: 100-1000 obr./min 		$5,65 \cdot 10^{-6}$ mm ³ /N·m	0,20/0,00		
5	PU1 (50,39% 2,4-TDI) + HTPDMS	Prepolimerowa	<ul style="list-style-type: none"> R_a walca: 0,10 μm F_N: 100 N 	<ul style="list-style-type: none"> Nawilżanie pierścienia wodą: 60-70 kropli/min 	$1,18 \cdot 10^{-6}$ mm ³ /N·m	0,25/0,00		
6	PU2 (44,38% 2,4-TDI) + HTPDMS				$1,46 \cdot 10^{-6}$ mm ³ /N·m	0,125/0,00		
7	PU+0% UHMWPE	Prepolimerowa	Metoda A		38 mg	0,22/0,03	[25]	
8	PU+5% UHMWPE		<ul style="list-style-type: none"> v_{walca}: 0,01-2,7 m/s F_N: 100 N 		3,9 mg	0,34/0,02		
9	PU+10% UHMWPE		<ul style="list-style-type: none"> Nawilżanie pierścienia wodą: 60-70 kropli/min 		1,5 mg	0,20/0,02		
10	PU+15% UHMWPE				2,0 mg	0,20/0,02		
11	PU+20% UHMWPE				2,0 mg	0,20/0,01		
12	PU+30% UHMWPE				2,0 mg	0,31/0,01		
13	TPU	-	Metoda B	<ul style="list-style-type: none"> R_a: 2 μm 	Brak warstwy TPU na powierzchni kulki trącej	1,5/1,1	[12]	
14	TPU+PA11	Osadzenie laserowe PA11		<ul style="list-style-type: none"> R_a: 22 μm 	Tworzenie się warstwy PA11 na powierzchni kulki	0,55/0,45		
15	TPU+PA11+9% MoS ₂	Osadzenie laserowe PA11, MoS ₂		<ul style="list-style-type: none"> Średnica kulki: 10 mm v_{kulki}: 100 mm/s F_N: 1N 	<ul style="list-style-type: none"> R_a: 35 μm 	Przemieszczanie się warstwy MoS ₂ wzdłuż kierunku ruchu kulki, osadzenie warstwy w rowkach wyżłobionych przez kulkę		0,50/0,45
16	TPU+PA11+15% PTFE	Osadzenie laserowe PA11, PTFE		<ul style="list-style-type: none"> R_a: 32 μm 	Wygładzenie cząstek PTFE na powierzchni próbki, obecność powłoki na powierzchni kulki	0,20/0,15		

ścierająca próbkę przebywa drogę po określonym torze na powierzchni badanego materiału. Zasada pomiaru metodą D polega na ścieraniu próbki za pomocą zaokrąglonego końca walca. Wymienione elementy ścierające, zwane przeciwpróbkami, różnią się kształtem i rozmiarem, wykonane są także z innych materiałów. Wymiary badanych próbek zależą od zastosowanej metody pomiaru. Przedstawione metody badań pozwalają na określenie właściwości ściernych wielu materiałów. Metodę A zastosowano między innymi do pomiaru właści-

wości trybologicznych poliuretanów modyfikowanych polidimetylosiloksanem zakończonym grupami hydroksylowymi, a także do kompozytów napełnionych tytanianem potasu [7], [8]. Song i Zhang zbadali metodą C właściwości ściernie kompozytów poliuretanowych zawierających nano-SiC lub nano-ZrO₂ [9]. Mironov dokonał pomiaru właściwości ściernych kompozytów poliuretanowych różniących się rozmiarem cząstek napełniacza metodą zbliżoną do metody C, przy czym średnica walca ścierającego wynosiła 40 mm [10].

3. Modyfikacja właściwości trybologicznych poliuretanów

Elastomery uretanowe posiadają doskonałe właściwości, takie jak odporność na korozję i zużycie, wysoka elastyczność i zdolność tłumienia drgań, dobra przyczepność do innych materiałów. Poliuretany (PU) jako materiały odporne na zużycie, mogą zastępować w przemyśle tradycyjne materiały metaliczne [15]. Wadami elastomerów poliuretanowych są: niska odporność na ciepło oraz wysoki koszt surowców.

Jednym ze sposobów udoskonalenia właściwości poliuretanów jest modyfikacja poprzez tworzenie kompozytów. Kompozyty należą do najszybciej rozwijającej się grupy materiałów [16]. Wprowadzanie niektórych napełniaczy do poliuretanów, jak węglanu wapnia, bieli tytanowej, płatków miki, pozwala na zwiększenie sztywności i sprężystości oraz zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej i materiałowych kosztów wytwarzania. Powyższe dodatki nie powodują jednak podwyższenia odporności na zużycie [17]. Natomiast dodatki innych napełniaczy nieorganicznych (tab. 3), takich jak talk, nanorurki węglowe bądź tlenek tytanu, nanowęglak krzemu, nanotlenek cyrkonu, włókna szklane lub węglowe, tlenek glinu, siarczek molibdenu, powoduje zmniejszenie współczynnika tarcia oraz zwiększenie odporności na zużycie. Song, poprzez dodanie 3% wag. CNTs-Si otrzymał kompozyt poliuretanowy, którego współczynnik tarcia „ μ ” i zużycie wynosiły odpowiednio 0,14 oraz $1,7 \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ [18]. Song i Zhang otrzymali kompozyty PU/ZrO₂ oraz PU/SiC, które wykazują zużycie wynoszące 300-350 m/ μm oraz zmniejszenie μ do wartości 0,05-0,06 przy obciążeniu do 620 N i dodatku 5% wag. napełniacza [9]. Należy zwrócić uwagę, że parametr charakteryzujący zużycie materiału został podany przez autorów publikacji w różnych jednostkach w zależności od aparatury, na której przeprowadzono badanie.

Kompozyty poliuretanowe o zwiększonej wytrzymałości trybologicznej można uzyskać także przez zastosowanie dodatków w postaci cząstek polimerowych (tab. 2), takich jak: polietylen o ultra wysokiej masie cząsteczkowej, poliamid 11 (PA 11), żywica fenolowa, politetrafluoroetylen (PTFE). Tian i Huang wytworzyli powłokę PTFE/PU utwardzaną w temperaturze pokojowej przez 4 dni przy wilgotności względnej 75%. Odporność na zużycie powłoki o zawartości PTFE 40% i grubości 60 μm wynosiło 844 m/ μm . Pomiar został wykonany metodą C przy obciążeniu próbki równym 314 N i prędkości ścierania 1,25 m/s [19]. Istotny wpływ mają także rozmiary i kształt tych cząstek. Mironov i Toder, wykonując pomiar metodą zbliżoną do metody C, uzyskali współczynnik tarcia dla PU wypełnionego sproszkowaną miedzią (10% wag.) wynoszący 0,005-0,007 oraz 0,008-0,010 dla PU wypełnionego nanocząstkami mie-

dzi. Zużycie natomiast wynosiło odpowiednio 0,0025 g oraz 0,0140 g [10]. Należy zwrócić uwagę, że walec ścierający próbkę podczas badań Mironova i Toder różnił się rozmiarem w porównaniu do metody C. Średnice walców wynosiły odpowiednio: 40 mm oraz 49,24 mm [10], [13].

W przypadku PU napełnianych talkiem próbki podczas przeprowadzonych badań na ścieralność wykazują obniżenie współczynnika tarcia wraz ze wzrostem obciążenia. Występujące na powierzchni duże cząstki ulegają zgnieceniu lub rozpadowi na mniejsze cząstki. Prowadzi to do redukcji chropowatości warstwy wierzchniej oraz spadku μ . Dodatek talku również wpływa na obniżenie oporów tarcia. Talk posiada warstwową strukturę. Połączone wiązaniami van der Waalsa warstwy przesuują się względem siebie pod wpływem działania sił ścinających, dzięki czemu talk wydzielający się na powierzchni kompozytu działa jak stały środek smarujący [11]. Podobny efekt wygładzenia cząstek znajdujących się na powierzchni pod wpływem przyłożonej siły zaobserwowano w przypadku próbek bez dodatku napełniacza, różniących się zawartością segmentu sztywnego [20].

Song wraz ze współpracownikami zwrócili z kolei uwagę na zależność pomiędzy właściwościami trybologicznymi a warunkami pracy badanego materiału. Zauważyli oni, że kompozyt PU napełniony nanocząstkami ZnO wykazuje najkorzystniejsze właściwości trybologiczne przy prędkości ścierania wynoszącej 2,56 m/s. Przypuszczalnie zmiany współczynnika tarcia i zużycie są ściśle związane z wydzielaniem ciepła podczas tarcia. Degradacja i rozkład PU oraz napełniaczy nasila się przy wyższej prędkości ścierania [21].

Poliuretany zawierające włókna węglowe oraz włókna węglowe modyfikowane TDI wykazują spadek współczynnika tarcia wraz ze wzrostem obciążenia działającego na próbkę. Wzrost obciążenia do 720 N powoduje nieznaczne zwiększenie odporności na zużycie, po czym następuje zmniejszenie w szybszym tempie przy dalszym wzroście obciążenia. Działanie zbyt wysokiego obciążenia prowadzi do odkształcenia plastycznego powłoki PU powodującego niekompatybilność z podłożem materiału. Zjawisko to jest również zaobserwowane w przypadku kompozytu wypełnionego nanotlenkiem krzemu [22] lub PU/MWCNTs [23]. Ponadto, kompozyty wypełnione modyfikowanym włóknem węglowym wykazują niższy współczynnik tarcia i większą odporność na zużycie. Można wywnioskować, że zwiększenie aktywności powierzchni polepsza przyczepność na granicy faz włókno/polimer, co prowadzi do lepszego przekazywania naprężeń od osnowy polimerowej do materiałów włóknistych [24].

W literaturze pojawiły się także nieliczne prace poświęcone poprawie właściwości trybologicznych poliuretanów przez modyfikację ich warstwy wierzchniej polimerami. Zaobserwowano, że osadzenie np. warstwy PA 11 na powierzchni poliuretanu powoduje obniżenie współczynnika tarcia o ponad 50% w stosunku do TPU niemodyfikowanego. Dodatkowe osadzenie warstwy

Tabela 3. Metody modyfikacji właściwości trybologicznych poliuretanów i kompozytów z napełnieniem nieorganicznym

Table 3. Modification methods of tribological properties of polyurethane and polyurethane composites with inorganic reinforcement

	Materiał badany	Metoda wytwarzania	Wykorzystana metoda pomiaru / Parametry pomiaru		Zużycie materiału	Przybliżona wartość μ_{max}/μ_{min}	Referencje
1	PU+30%PFW + 1%TiNTs-HDI	<ul style="list-style-type: none"> Kompozyt PU/napełniacz, otrzymany z roztworu Natryskiwanie kompozytu na podłoże ze stali w atmosferze azotu 	Metoda C <ul style="list-style-type: none"> Przed dokonaniem pomiaru próbki zanurzone w wodzie lub oleju na 10-60 dni v_{walca}: 2,56 m/s F_N: 520 N 		2750-250 m/ μ m	0,19/011	[13]
2	PU+30%PFW + 5% nano-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> Kompozyt PU/ napełniacz, otrzymany z roztworu Natryskiwanie kompozytu na podłoże ze stali w atmosferze azotu 	Metoda C <ul style="list-style-type: none"> v_{walca}: 1,28-3,84 m/s F_N: 320 N Czas badania: 60 min 		1700-700 m/ μ m	0,16/0,01	[21]
3	PA6-PU	Odlewanie z monomerów	Metoda D		$23 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ $-20 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	0,18/0,10	[14]
4	PA6-PU+1% GF		<ul style="list-style-type: none"> v_{walca}: 500, 1000, 1500 cykli/min 		$7 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ $-2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	0,17/0,08	
5	PA6-PU+5% GF		<ul style="list-style-type: none"> 1 cykl – 10 mm 		$2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ $-1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	0,11/0,02	
6	PU+30% PFW+3% CF	<ul style="list-style-type: none"> Kompozyt PU/napełniacz, otrzymany z roztworu 	Metoda C	<ul style="list-style-type: none"> Czas badania: 60 min 	1300-1100 m/ μ m	0,18/0,05	[24]
7	PU+30% PFW+3% CF-TDI	<ul style="list-style-type: none"> Natryskiwanie kompozytu na podłoże ze stali w atmosferze azotu 			<ul style="list-style-type: none"> v_{walca}: 2,56 m/s F_N: 320-820 N 	1450-1200 m/ μ m	
8	PU+PFW30% + 3% nano-SiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Kompozyt PU/napełniacz otrzymany z roztworu Natryskiwanie kompozytu na podłoże ze stali w atmosferze azotu 		<ul style="list-style-type: none"> Nawilżanie walca olejem: 30 kropli/min 	2750-400 m/ μ m	0,04/0,03	[22]
9	PU	<ul style="list-style-type: none"> Kompozyt PU/napełniacz otrzymany z roztworu Natryskiwanie kompozytu na podłoże ze stali w atmosferze azotu 	Metoda C		650-150 m/ μ m	0,17/0,13	[23]
10	PU+30% PFW+1% MWCNTs		<ul style="list-style-type: none"> v_{walca}: 2,56 m/s 		1100-650 m/ μ m	0,19/0,12	
11	PU+30% PFW+1% MWCNTs-TDI		<ul style="list-style-type: none"> F_N: 320-620 N 		1500-900 m/ μ m	0,21/0,15	
12	PU+7% HTPDMS + 1% talku	Prepolimerowa	Metoda A		Wzrost zużycia wraz ze wzrostem siły nacisku na próbkę	0,870/0,040	[11]
13	PU+7% HTPDMS + 3% talku		<ul style="list-style-type: none"> ω_{walca}: 400 obr./min R_a walca: 0,10 μm F_N: 20-100 N 			0,50/0,045	
14	PU+7% HTPDMS + 5% talku					0,570/0,040	
15	PU+7% HTPDMS + 7% talku					0,950/0,040	
16	PU+7% HTPDMS + 9% talku					0,520/0,030	

MoS₂ nie wywiera znaczącego wpływu na właściwości trybologiczne TPU pokrytego PA 11. Z kolei osadzenie warstwy PTFE na TPU pokrytym PA 11 powoduje około pięciokrotne obniżenie współczynnika tarcia w porównaniu do niemodyfikowanego TPU [12]. W procesie tarcia kulki stalowej (przeciwpróbki) i warstwy PTFE na powierzchni kulki pojawia się warstwa PTFE zbudowana z cząstek silnie zdyspergowanego materiału o małej masie cząsteczkowej. Stwierdzono, że dynamika przyrostu grubości warstwy jest zmienna w funkcji czasu pracy. Podczas przebycia przez przeciwpróbkę drogi wynoszącej około 30 metrów intensywność przyrostu grubości warstwy PTFE na powierzchni kulki jest bardzo duża. Po przekroczeniu przez kulkę tej drogi intensywność zużycia polimeru, a także współczynnik tarcia szybko maleje do osiągnięcia stałej wartości [1],[12].

Kopolimery blokowe PA6-PU wykazują zmniejszanie współczynnika tarcia podczas wzrostu prędkości ścierania. Wyższa prędkość powoduje większe kumulowanie ciepła, co prowadzi do częściowego topnienia powierzchni i warstwa nadtopiona pełni funkcję smaru dla materiału polimerowego, obniżając tarcie. Topnienie warstwy wierzchniej skutkuje przeniesieniem produktów zużycia na przeciwpróbkę, zwiększając wartość parametru zużycia. Natomiast napełnienie kopolimeru włóknami węglowymi zmniejsza powierzchnię kontaktu napełniony polimer/materiał ścierający, ograniczając topnienie polimeru, a tym samym zmniejszając ilość produktów zużycia [14].

Należy także odnotować prace poświęcone analizie zjawisk trybologicznych poliuretanów w środowiskach ciekłych. Są to prace bardzo nieliczne, ale interesujące.

Wang i jego współpracownicy poddali tego typu badaniu poliuretan modyfikowany polidimetylosiloksanem zakończonym grupami hydroksylowymi (HTPDMS). Zdaniem autorów materiał pracujący w obecności wody wykazuje mniejszy opór ścierny; wraz ze wzrostem prędkości na powierzchni tworzy się cienka warstewka cieczy, pełniąc funkcję środka smarującego. Nawilżanie wodą morską walca ścierającego powoduje korozję walca oraz zwiększenie chropowatości jego powierzchni, utrudniając tworzenie się warstewki smarującej [20]. W wyniku zdyspergowania w elastomerze PU mikrosfer UHMWPE, współczynnik tarcia maleje. Podczas ścierania próbki z prędkością powyżej 0,5 m/s na jej powierzchni tworzy się film wodny, a ciepło wytwarzane w wyniku tarcia absorbowane jest przez przepływającą wodę [25].

Song i współpracownicy badali natomiast właściwości trybologiczne poliuretanów napełnionych TiNTs-HDI, zanurzonych w wodzie i w oleju przez 10, 20, 30, 40, 50 i 60 dni. Próbki zanurzone w oleju charakteryzowały się niższym współczynnikiem tarcia w porównaniu z próbkami zanurzonymi w wodzie niezależnie od czasu przebywania materiału w cieczach. Wydłużenie czasu ekspozycji próbek w wodzie spowodowało wzrost współczynnika tarcia o 25%. Absorbowana przez materiał woda penetrowała w głąb materiału. Pęcznienie warstwy wierzchniej zwiększało wytrzymałość na ścina-

nie, a tym samym zwiększało współczynnik tarcia. Natomiast wraz z wydłużeniem czasu zanurzenia próbek w oleju wartość współczynnika tarcia nie ulegała wyraźniej zmianie. Olej nie wnikał w głąb materiału, a pełnił głównie rolę środka smarującego [13].

4. Wnioski

Właściwości trybologiczne materiałów polimerowych są analizowane zgodnie z zalecanymi normami, jak i za pomocą nowych metod badawczych. Nowe metody różnią się od metod zalecanych przez normy nie tylko rodzajem aparatury używanej do przeprowadzania pomiarów i rozmiarami próbek badanych materiałów, ale także wielkościami (jednostkami), w jakich podawany jest wynik pomiaru.

Właściwości trybologiczne poliuretanów, pomimo ich dobrej pozycji w stosunku do innych polimerów, są nadal modyfikowane. Jedną z metod polepszenia właściwości trybologicznych jest wprowadzenie do materiału polimerowego odpowiedniego napełniacza. Inną metodą jest osadzanie warstw polimerowych na powierzchni polimeru. Modyfikację właściwości trybologicznych syntezowanych poliuretanów można osiągnąć również poprzez zmianę udziału wagowego poszczególnych reagentów. Należy pamiętać, że na właściwości trybologiczne (nie tylko poliuretanów) wpływa także środowisko pracy materiału oraz parametry układu trybologicznego, np. prędkość ścierania próbki.

Literatura

1. Rymuza Z., *Trybologia Polimerów Ślizgowych*, Warszawa, WNT, 1986, ISBN 83-204-0740-0.
2. Brostow W., Deborde J.-L., Jaklewicz M., Olszyński P., 2003. *Tribology with emphasis on polymers: friction, scratch resistance and wear. Journals of Material Education Vol. 24 (4-6)*, 119-132.
3. Estevez M., Vargas S., de la Isla A., Brostow W., Castano V. M., Rodriguez J. R., 2005. *A Novel Dental Material with High Scratch Resistance. Mat. Res. Innovat.* 9-3:61-92.
4. Su F.-H., Zhang Z.-Z., Liu W.-M., 2007. *Tribological and mechanical properties of Nomex fabric composites filled with polyfluoro 150 wax and nano-SiO₂. Composites Science and Technology* 67, 102-110.
5. Su F.-H., Zhang Z.-Z., Wang K., Jiang W., Men X.-H., Liu W. M., 2006. *Friction and wear properties of carbon fibric composites filled with nano-Al₂O₃ and nano-Si₃N₄. Composites: Part A* 37, 1351-1357.
6. Biełliński D. M., Ostaszewska U., Jagielski J., 2014. *Application of ion bombardment to modify tribological properties of elastomers. Polimery* 59, 5, 416-422.
7. Wang T., Zhao G., Wang Q., 2013. *Friction and wear behavior of the polyurethane composites modified by bishydroxyl-terminated polidimethylsiloxane. Industrial Lubrication and Tribology* 65/6, 472-479.
8. Zhao G., Wang T., Wang Q., 2011. *Friction and wear behavior of the polyurethane composites reinforced with potas-*

- sium titanate whiskers under dry sliding lubrication. *J. Mater. Sci.* 46, 6673-6681.
9. Song H.-J., Zhang Z.-Z., 2006. Investigation of the tribological properties of polyfluowax/polyurethane composite coating filled with nano-SiC and nano-ZrO₂. *Materials Science & Engineering A* 426, 59-65.
 10. Mironov A. E., Toder I., A., 2013. Dependence of Antifric-tion Properties of Multicomponent Tribosystem on Nature of Secondary Structures on Friction Surfaces. *Journal of Friction and Wear* 34, 5, 490-501.
 11. Zhao G., Wang T., Wang Q., 2012. Studies on wettability, mechanical and tribological properties of the polyurethane composites filled with talc. *Applied Surface Science* 258, 3557-3564.
 12. Verheyde B., Rombouts M., Vanhulsel A., Havermans D., Meneve J., Wangenheim M., 2009. Influence of surface treatment of elastomers on their friction behaviour in sliding contact. *Wear* 266, 468-475.
 13. Song H.-J., Zhang Z.-Z., Men X.-H., 2008. Tribological behavior of polyurethane-based composite coating reinforced with TiO₂ nanotubes. *European Polymer Journal* 44, 1012-1022.
 14. Li D.-X., Deng X., Wang J., Yang J., Li X., 2010. Mechanical and tribological properties of polyamiamide 6-polyurethane block copolymer reinforced with short glass fibers. *Wear* 269, 262-268.
 15. Zhou R., Lu D.H., Jiang Y.H., Li Q.N., 2005. Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites. *Wear* 259, 676-683.
 16. Zhao G., Wang T., Wang Q., 2011. Friction and wear behavior of the polyurethane composites reinforced with potassium titanate whiskers under dry sliding and wear lubrication. *Journal of Material Science* 46, 6673-6681.
 17. Yahiaou M., Denape J., Paris J.-Y., Ural A.G., Alcalá N., Martínez F.J., 2014. Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding. *Wear* 315, 103-114.
 18. Song H., Qi H., Zhang X., 2010. Tribological behaviour of carbon nanotubes/polyurethane nanocomposite coatings. *Micro & Nano Letters* 6, 48-51.
 19. Tian J., Huang Y. L., 2002. Antiwear and Lubrication Properties of Polyurethane/Polytetrafluoroethylene-Bonded Coating. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 3454-3459.
 20. Wang T., Zhao G., Wang Q., 2012. Influence on the Hard Segment Content on the Mechanical and Tribological Properties of the Polyurethane Modified by Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxane Under Different Lubricated Conditions. *Polymer Composites* 812-818.
 21. Song H.-J., Zhang Z.-Z., Men X.-H., Luo Z.-Z., 2010. A study of the tribological behavior of nano-ZnO-filled polyurethane composite coatings. *Wear* 269, 79-85.
 22. Song H.-J., Zhang Z.-Z., Men X.-H., 2008. The tribological behaviors of the polyurethane coating filled with nano-SiO₂ under different lubrication conditions. *Composites: Part A* 39, 188-194.
 23. Song H.-J., Zhang Z.-Z., Men X.-H., 2007. Surface-modified carbon nanotubes and the effect on their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating. *European Polymer Journal* 43, 4092-4102.
 24. Zhang Z.-Z., Song H.-J., Men X.-H., Luo Z.-Z., 2008. Effect on carbon fibers surface treatment on tribological performance of polyurethane (PU) composite coating. *Wear* 264, 599-605.
 25. Wang S., Yang X., 2014. Fabrication of Polyurethane-Based Composites Used in Water-Lubricated Bearing. *Advances in Polymer Technology* 33, 4, 1-6.

Współautorzy:

Mgr inż. Kaja BORZĘDOWSKA jest absolwentką Politechniki Gdańskiej a obecnie jest uczestniczką I roku Studium Doktoranckiego na tej Uczelni.

Dr inż. Maciej SIENKIEWICZ stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskał w 2010 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Polimerów. Zainteresowania i praca naukowa związane są z poszukiwaniem innowacyjnych rozwiązań w zakresie syntezy, technologii wytwarzania, przetwórstwa oraz zastosowania w praktyce nowych funkcjonalnych materiałów elastomerowych, szczególnie opartych na poliuretanach. Prowadzi również badania dotyczące opracowania nowych rozwiązań materiałowych w zakresie zastosowania recyklatów gumowych.

Instytut IMPIB oferuje monografię autorstwa Dariusza Bielińskiego opracowaną w Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie pt.:



„Tribologia elastomerów i gumy z perspektywy inżynierii materiałowej”

Monografia poświęcona tribologii elastomerów i gumy, jest adresowana do specjalistów zajmujących się zastosowaniem materiałów polimerowych w rozwiązaniach technicznych, w których istotne znaczenie mają procesy tarcia i zużycia ciernego.

Może stanowić cenną pomoc dla pracowników laboratoriów badawczo-rozwojowych związanych bezpośrednio z przemysłem gumowym lub wykorzystujących jego wyroby.

Cena jednego egzemplarza 60 zł + VAT 5% (do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki).

Zamówienie prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy; 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
e-mail: t.jedrzejak@impib.pl, fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289 lub 250