

固体润滑概论(4)

西村 允

(日本航空宇宙技术研究所)

4. 高分子材料

4.1 前言

高分子材料早已得到广泛应用,甚至在由干电池和电刷电动机驱动的塑料玩具上。例如一些玩具的动力装置,其电动机机壳的侧面是用压力加工的高分子材料制造的。转轴从侧板伸出来,在高分子材料上开的孔就作为滑动轴承支承面。虽然是玩具电动机,但因为转速相当高,所以要用减速齿轮将其变成低速旋转。这种齿轮机构也使用了以高分子材料制造的齿轮。

近来出现的用高分子材料制造的滑动构件,除了玩具之外,还有门槛导轨、窗帘吊具和门窗活页等。众所周知,高分子材料在工业上也得到了广泛的应用。本章拟对用作轴承和滑动构件的高分子材料的一般特性进行叙述。

4.2 高分子材料的种类与物理性质

高分子材料可以分为两大类,即遇热软化的热塑性高分子材料和遇热硬化的热固性高分子材料;前者由长链状高分子材料构成,有结晶型和非晶型的两种。轴承等材料所用多为熔点比较固定的结晶型高分子材料,如聚乙烯、尼龙、聚缩醛、聚四氟乙烯和聚酰亚胺等。

热固性高分子材料包括酚醛树脂和环氧树脂,具有三维网络结构,不显示结晶性。在固体润滑膜中,这些树脂与其说是用其润滑性,不如说是作为粘结剂而发挥作用更为合适。

为了很好地了解用作机械零件的高分子材料的特征,人们将其物理性质与金属进行了比较。表4.1所列就是这些高分子材料与钢及铝的物理性质的对比。可以看出,高分子材料的抗压强度和抗拉强度都只及钢或铝的几分之一,然而聚酰亚胺的抗压强度都与金属相当。此外,它们的热性质,尤其是导热系数都与金属的相差悬殊。例如,聚乙烯的导热系数就只有钢的1/400,而铝的导热系数竟比聚乙烯的大1650倍。

导热困难是高分子材料用作滑动构件的突出弱点。产生的摩擦热不能散发出去,因而在摩擦部位很容易形成高温。如果摩擦部位的温度升高,而高分子材料的物理性质对其并不敏感倒也无妨,但事实恰好相反,高分子材料的物理性质都随温度而发生明显的变化。图4.1所示为各种热塑性高分子材料的抗拉强度与温度的关系曲线〔4〕。可以看出,聚缩醛和尼龙在100℃时的抗拉强度都只接近室温时的一半。由于导热系数低,产生的摩擦热不容易散发,所以摩擦部位的机械强度降低,从而使轴承处于极不正常的工作状态。因此,商品高分子材料轴承的使用温度极限都有严格的规定。在各厂商的产品样本

中, 极限PV值*就取决于摩擦部位允许上升的温度极限。由图4.2可以看出, 在超过极限PV值的情况下, 磨损将会发生怎样的变化^[5]。本图所示为碳纤维增强聚四氟乙

烯(PTFE)的磨损速率与压力的关系。显然, 磨损速率与压力呈正变关系, 并且从某一点开始, 磨损速率就急剧增大, 这一点处的PV值就称为极限PV值。

表4.1 各种高分子材料的物理性质^[1~3]

	材料名称	比重	抗拉	抗压	抗冲击	导热	线膨	常用温
			强度	强度	强度*	系数	胀系数	
			($\times 9.8 \times 10^6$) Pa	($\times 9.8 \times 10^6$) Pa	($\times 9.8 \times 10^{-3}$) Nm/m^2	($\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{C}} \times 1.16$)	($\times 10^{-6}/\text{C}$)	(C)
热塑性 高分子材料	聚乙烯(高密度)	0.96	2.0~3.1	1.9~2.5	2.8~110	0.10	110~130	110
	尼龙	1.09~1.14	4.9~8.4	3.5~9.1	1.1~2.2	0.18~0.21	99~103	<100
	聚缩醛	1.43	7	12.7	1.7~2.2	0.04~0.19	81	<100
	聚四氟乙 烯(PTFE)	2.2	0.9	0.4	0.96~1.5	0.21	99	260
	聚酰亚胺	1.41~1.43	9.4	24.4	2.8	0.27	54	<260
热固性 高分子材料	酚醛树脂	1.3~1.4	5.0~7.0	20~27	1.8~2.8		40~60	<100
	环氧树脂	1.2	3.5~8.4		1.7~5.0	0.16	50~90	<100
金属	低碳钢	7.8	20~23	19.7	/	40	11~14	
	铝	2.6~2.8	4.2~19	/	/	165	22~23	

*带V形缺口试样的冲击试验

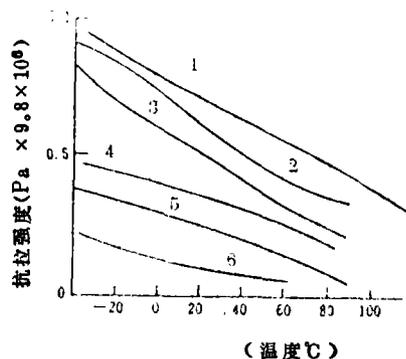


图4.1 各种高分子材料的抗拉强度与温度的关系^[2]

1—聚缩醛；2—尼龙A；3—尼龙B；
4—ABS树脂；5—聚苯乙烯；6—聚乙烯

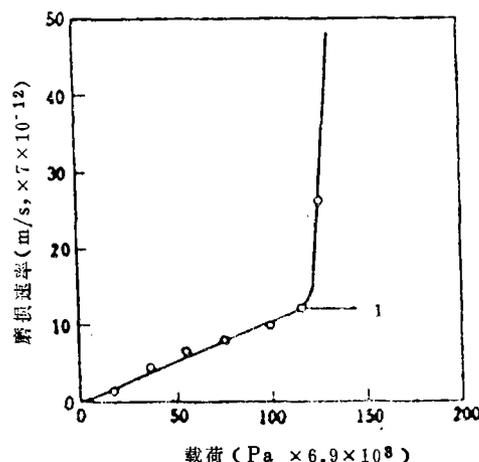


图4.2 碳纤维增强聚四氟乙烯的磨损速率与载荷的关系(对偶材料, 钢)^[5]
1—此处的PV值定为极限PV值

*P为每单位面积的载荷, V为摩擦速度, 极限PV值是表征滑动轴承性能极限的尺度, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m/s}$ 。

热固性高分子材料的物理性质虽然不像热塑性高分子材料那样易受温度的影响,但其导热系数也同样很低,因而还是要防止产生过高的摩擦热。热固性高分子材料对钢的摩擦系数比热塑性高分子材料的大,这就不仅要考虑到容易产生摩擦热,而且还要注意其在高温下可能发生烧焦而使轴承受损[6]。相反,因为热塑性高分子材料在高温下呈熔融状态,所以轴承不会遭受损伤。

由表4.1还可以看出高分子材料的线膨胀系数是金属的2~10倍。在金属轴与高分子材料轴承匹配使用的情况下,由于两者的线性膨胀系数不同,所以轴承间隙会随温度上升而增大;反之,轴就将变得不能旋转。这就说明,用于制造轴和轴承的材料,最好是具有相近的的线膨胀系数。

作为机械零件用材料来说,上述高分子材料的主要缺点是导热系数低、机械强度随温度而变化及线膨胀系数大。为了改善这些性能,人们广泛采取的办法是在其中添加各种纤维或填充剂以制成复合材料。有关它们的添加效果将在后面叙述。

4.3 高分子材料的优缺点

如上所述,用作轴承和滑动构件的高分子材料具有物理性质随温度而变化的弱点,但从加工性能来看,这又是一个极大的优点。就是说,可以在低温下通过注射成形等方法进行精密的整体铸造,也很容易进行切削等机械加工,因而较经济。下面列举高分子材料应用于轴承等材料的其他一些优缺点:

1. 优点

- (1) 韧性好,能有效地吸收振动,无噪声,不损伤对偶材料;
- (2) 化学稳定性好,摩擦磨损对气氛的依存性小,在水中或海水中也能使用;
- (3) 即使在液氢、液氧的超低温条件下也不失其润滑性,在真空中同样可以应

用;

- (4) 电绝缘性能优良;
- (5) 可与润滑油共存使用;
- (6) 重量轻。

2. 缺点

- (1) 机械强度低,耐载荷能力差;
- (2) 轴承间隙大;
- (3) 有吸湿性,时效变化明显;
- (4) 不宜在高温下使用。

同其他固体润滑剂相比,高分子材料最引人注目的优点就是其与润滑油的共存性。的确,除了高分子材料以外,其他固体润滑剂大都不能与润滑油或润滑脂等共存使用,否则会加剧磨损。相反,高分子材料却具有很强的耐油性,诸如酚醛树脂和聚缩醛等都适合作含油轴承使用。但是,许多承受高载荷的固体润滑膜却不行,有关情况将在固体润滑膜部分再予叙述。

在超低温下仍能发挥润滑作用也是高分子材料的优点。输送超低温流体的涡轮泵用轴承的润滑材料,就大量应用了聚四氟乙烯(以下简称PTFE)。

4.4 高分子材料的润滑机理

二硫化钼和石墨等层状结构物质的润滑性能与它们的晶体结构之间的关系,本刊前两期已经相继作了说明,下面拟就高分子材料的润滑机理进行叙述。

热塑性高分子材料系由长碳链高分子构成。这种长链形成的板状晶体称为薄层,薄层集中起来构成球晶。图4.3所示为聚丙烯球晶结构[7]。链状高分子沿着薄层平面曲折地排列。这种折叠结构可以说是结晶型高分子的特征。尼龙和聚乙烯等大多数热塑性高分子都是球晶结构,然而PTFE却是带状结构。

PTFE的微晶结构示于图4.4。可以看出,PTFE具有结晶薄层与非结晶部分交替

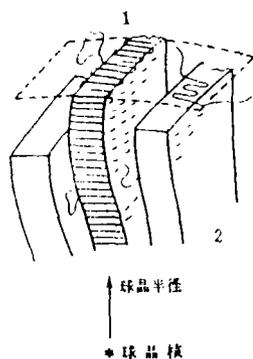


图4.3 聚丙烯的球晶结构^[7]

1—球晶成长面，2—薄层（板状结晶部分）

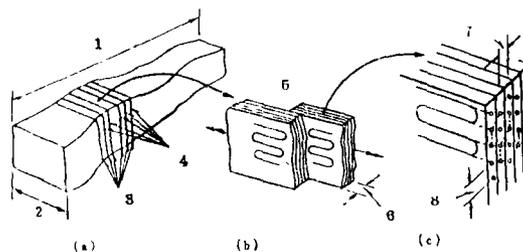


图4.4 PTFE的带状结构^[8]

(a) 结晶带；(b) 结晶薄层的滑动；
(c) 薄层内的分子排列

1—约 $1 \times 10^{-4} \text{m}$ ；2—约 $1 \times 10^{-6} \text{m}$ ；
3—非结晶部分；4—结晶；5—结晶薄层；
6— $2 \times 10^{-8} \text{m}$ ；7—约 $4.9 \times 10^{-10} \text{m}$ ；
8—约 $5.7 \times 10^{-10} \text{m}$

排列的带状结构。其中，非结晶部分容易滑动，因而摩擦较小。相反，就球晶结构的高分子而言，因为薄层间很难滑动，所以摩擦系数比PTFE的高。表4.2列出的是各种高分子材料对钢的摩擦系数^[10]。可以看出，

在这些高分子材料中，PTFE的摩擦系数最低，而以球晶结构高分子的次之。具有三维网络结构的热固性高分子材料的摩擦系数很高，因而只有在添加了其他润滑剂之后才显示润滑性能。

表4.2

各种高分子材料对钢的摩擦系数^[10]

(载荷： $8.1 \times 10^4 \text{Pa}$ ，摩擦速度： $6.2 \times 10^{-2} \text{m/s}$)

材 料 名 称		钢/塑料	钢/塑料	μ_k 平均值
热固性	酚醛树脂	0.468	0.524	0.566
	三聚氰胺树脂	0.567	0.686	
	尿素树脂	0.453	0.711	
非晶型热塑性	MMA树脂	0.568	0.385	0.377
	聚苯乙烯	0.368	0.517	
	ABS	0.366	0.376	
	PVC	0.219	0.216	
结晶型热塑性	聚乙烯	0.139	0.109	0.195
	聚丙烯	0.300	0.316	
	尼龙-6	0.192	0.104	
	聚碳酸酯	0.302	0.362	
	聚缩醛	0.129	0.180	
	聚四氟乙烯	0.117	0.100	
钢		0.448	0.448	0.448

PTFE的非结晶部分容易滑动, 这有利于摩擦, 但也引起了磨损的增加。图 4.5 为 PTFE、尼龙、聚乙烯的磨损率与载荷的关系^[9]。可以看出, PTFE的磨损率比尼龙和聚乙烯的至少高10~100倍。这是因为与PTFE的非结晶部分容易滑动的情形相比, 球晶结构的高分子很难发生变形和破坏。

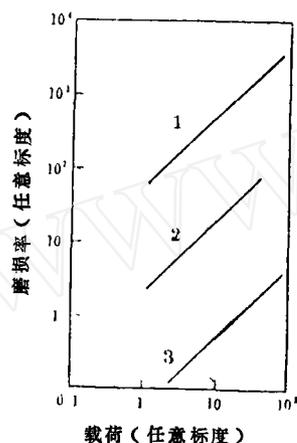


图4.5 高分子材料的磨损率与载荷的关系^[9]
1—聚四氟乙烯, 2—尼龙, 3—聚乙烯

图4.5大致表明了高分子材料的磨损率与载荷的比例关系。一旦载荷增加或摩擦速度增大, 聚乙烯或聚丙烯的表面层就因摩擦热而容易熔融。如果摩擦条件进一步苛刻, 则熔融层相应扩大, 并流出摩擦接触区之外, 变成所谓的熔融磨损状态。倘若改变压力与摩擦速度, 求出钢—尼龙以及尼龙—尼龙发生这种熔融磨损的极限值, 便可以得到图4.6^[11]。在发生熔融磨损的限度内, 表面压力P和摩擦速度V的乘积基本上是一个恒定值。

表4.1所列耐热性最好的聚酰亚胺是一种热塑性高分子材料, 但很难说它具有热塑性。图4.7示出了聚酰亚胺的比磨损量*与摩擦速度的关系^[12]。可以看出, 聚酰亚胺的比磨损量大约从摩擦速度超过3m/s时就开

始下降, 认为这是因其分解温度比熔点低而由摩擦热导致表面层碳化的结果。

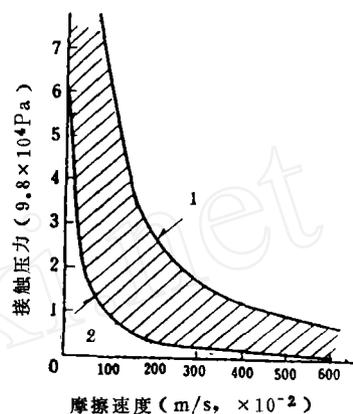


图4.6 熔融磨损的极限PV值^[11]
1—钢—尼龙: PV = 590;
2—尼龙—尼龙: PV = 90

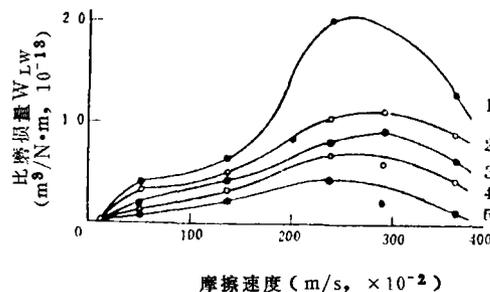


图4.7 摩擦速度对聚酰亚胺磨损的影响
1—W = 100N; 2—W = 70N; 3—W = 40N;
4—W = 20N; 5—W = 10N

聚酰亚胺和铝的抗拉强度示于图4.8^[13]。聚酰亚胺的耐热性非常好, 在316℃下与铝1100具有同样的抗拉强度。但是, 作为摩擦副材料来说, 在这样高的温度下, 聚酰亚胺还是有缺点的, 在50℃以下时, 它的摩擦系数随温度上升而减小。图4.9是用作固体润滑膜的聚酰亚胺的摩擦系数与温度的关系曲线^[14]。可以看出, 在60℃以下时, 聚酰亚胺涂层的摩擦系数随温度升高而急剧降低。Fusaro曾对其原因进行过分析, 认为高分子材料要显示低摩擦, 容易剪切的高分子就必须排列在摩擦面上, 但就聚酰亚胺

*比磨损量是表征磨损的尺度之一, 表示每单位载荷、单位摩擦行程的磨损体积, 单位是 $m^3/N \cdot m$ 。

而言,在没有足够的热能供给的条件下,它无法进行这种排列。

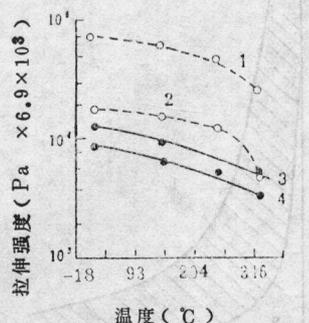


图4.8 聚酰亚胺和铝的抗拉强度与温度的关系^[13]

1—铝2024; 2—铝1100; 3—聚酰亚胺;
4—石墨填充的聚酰亚胺

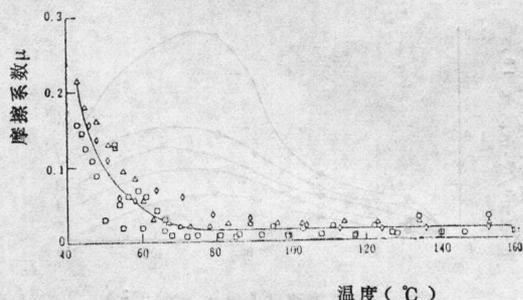


图4.9 聚酰亚胺涂层的摩擦系数与温度的关系^[14]

试验编号: O—1; □—2; △—3;
D—4; ○—5

那么,摩擦系数最低的PTFE是否就排在摩擦面上呢?这就需要以田中等人的研究^[15, 16]为基础,再次提出PTFE的润滑机理。不管怎么说,在分子固体润滑剂中,PTFE的应用面最广,而且在近期内的发展趋势仍将如此。

PTFE分子是由两侧带氟原子的长碳链结合而成的巨大分子,其分子量高达 10^7 。田中等人通过研究认为,前述的带状结构形成了PTFE的低摩擦。如果使PTFE与钢或玻璃摩擦,则长而薄的PTFE膜就转移到它们的表面上。据报道^[22],这种转移膜的厚度为 $2 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-8} \text{m}$,最薄的是 $5 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

PTFE膜的电子显微镜照片示于图4.10^[15]。这种膜沿摩擦方向的排列可以通过电子衍射来确认。它一旦在对偶表面形成,摩擦就发生在转移膜与PTFE之间。虽然最初形成的转移膜不会永久性地粘附在对偶表面上,随时都有可能变成磨屑而从表面剥离,然而新的转移膜又会生成,这是一种循环往复的过程。

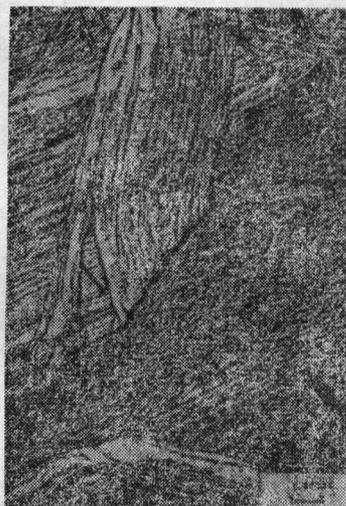


图4.10 转移到PTFE上的PTFE膜
(本图由田中等人提供)

4.5 气氛对高分子材料摩擦磨损的影响

与其他固体润滑剂相比,高分子材料的摩擦磨损一般不容易受气氛的影响。这种情况以PTFE为例就足以得到说明。图4.11是其对钢摩擦时的磨损率与接触压力的关系^[16]。

从图4.11可以看出,接触压力与磨损率的关系不受气氛的影响,在真空中和空气中的试验结果完全吻合。再就摩擦而言,图4.12所示是在改变气氛压力的过程中,PTFE相互摩擦时测定的结果^[16]。虽然摩擦系数在接近大气压力时有所上升,但是内山认为,这是受水蒸汽影响的结果,若是在干燥气氛中,摩

擦系数也不会发生变化。这种不受气氛影响的稳定的摩擦磨损行为表明, PTFE适用于真空—空气和气氛压力变化条件下的机械润滑。事实上, 宇宙飞行器的润滑主要采用的就是PTFE复合材料。

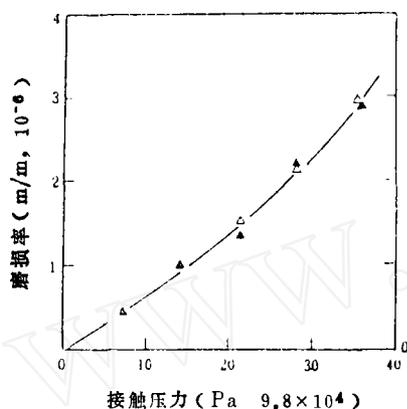


图4.11 PTFE对钢摩擦时的磨损率与接触压力的关系^[16]
△真空中, ▲空气中

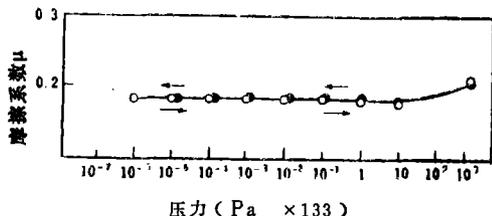


图4.12 压力对PTFE相互间摩擦系数的影响^[16]
●增压过程; ○减压过程
 $V = 15 \times 10^{-2} \text{m/s}$, $W = 1 \text{N}$

其他高分子材料的摩擦磨损特性也基本不受气氛的影响, 或者所受影响很小。但是尼龙除外, 其摩擦磨损行为随湿度不同而有非常明显的变化。图4.13所示就是在改变水蒸汽压力时测定的尼龙6对钢球的摩擦系数^[17]。显然, 在水蒸汽存在下, 尼龙的摩擦系数增大了。

尼龙在水中的磨损也增大, 其他高分子材料在水中或海水中的耐磨性也大都不如在干燥状态下的好^[18]。用作水下轴承的历来是热固性酚醛树脂, 然而田中认为, 环氧树

脂在脆性和尺寸稳定性方面优于酚醛树脂^[19]。

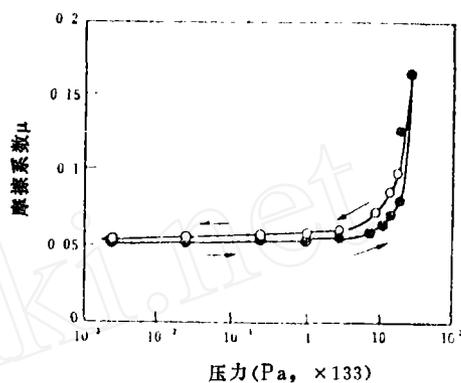


图4.13 水蒸汽压力对尼龙6与钢球摩擦系数的影响^[17]
○减压过程;
●增压过程;
 $V = 4 \times 10^{-4} \text{m/s}$, $W = 1 \text{N}$

4.6 高分子材料粘附在其他物质上的原因

容易粘附在其他物质上是固体润滑剂必须具备的特性之一。当把PTFE等高分子材料与玻璃或钢摩擦时, 在它们的表面很容易形成转移膜。我们知道, 这些材料的化学稳定性都非常好。例如PTFE表面张力只有 $1.85 \times 10^{-2} \text{N/m}$ 。在长把平锅和宽口保温瓶的内表面涂覆一层PTFE, 就难以与所接触的物品润湿和粘附且便于清洗, 这正是利用了PTFE的低表面张力(或低表面能)。那么, 这样稳定的物质又为何能粘附在钢和玻璃上呢?

目前, 有关其本质原因尚不十分清楚, 还没有形成统一的结论。Pooley等认为是原子间的引力—范德华力在起作用, 但这说明不了与金属的牢固的粘附; 美国国家航空和宇航局(NASA)的Buckley则认为可能应该归结于PTFE的碳原子与金属表面原子的化学键, 并以钨与碳生成碳化钨那样的化合状态为例进行了解释^[20]。相反, Cadman

[21]和Wheeler[22]却认为可能是PTFE的氟原子与金属生成了氟化物,然而这种解释的说服力也并不很强。木村考虑的是在对偶表面微小凸凹处的滞留效果[26],认为物理附着在出乎意料地发挥作用。实际上,也许是几方面综合因素所导致的结果。

4.7 高分子材料用添加剂

上面对高分子材料的摩擦磨损特性作了叙述,但在实际上却很少使用这些高分子的单质材料,而大都是用它们的复合物。用作其添加剂的物质有以下几类:

纤维: 玻璃纤维、碳纤维、金属纤维;

固体润滑剂: MoS_2 、石墨、其他高分子材料;

氧化物: Pb_3O_4 、 CuO 、 PbO 、 TiO_2 等;

其他: 金属粉末、布、木粉、石棉等。

纤维除了增强作用之外,还具有提高复合材料的导热系数和尺寸稳定性等效果。添加效果特别明显的是PTFE,如添加玻璃纤维,磨损就降低2~3个数量级[23]。相反,球晶类尼龙等高分子材料的添加效果就不像PTFE那样好,而且在某些情况下还会加剧磨损。一般说来,玻璃纤维的最佳添加量是20~40%。在渡边的实验中表明,添加30%能使磨损降低到最小程度[23]。

各种纤维的添加效果各不相同。碳纤维在几种高分子材料中的添加量与比磨损量的关系示于图4.14[24]。可以看出,其添加效果因材料而异,添加在聚乙烯中的效果就远不

如添加在聚碳酸酯中的好。

在添加纤维的情况下,如何选择摩擦与纤维的相对方向,这对复合材料摩擦磨损的影响很大。有关内容拟另稿叙述。

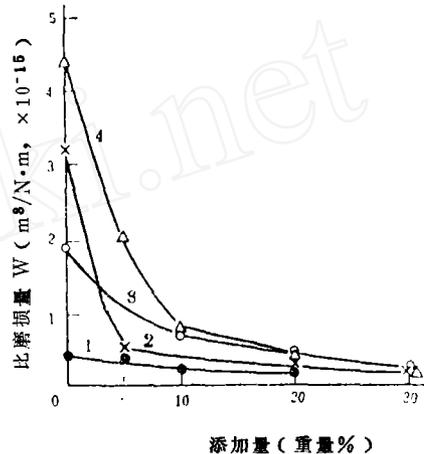


图4.14 各种复合材料的比磨损量与碳纤维添加量的关系[42]

1—聚乙烯; 2—尼龙;
3—缩醛的共聚物; 4—聚碳酸酯

添加其他固体润滑剂具有减小摩擦或提高耐载荷能力的作用。在某些情况下,添加了反而会增大磨损。尼龙添加 MoS_2 能够促进其晶体化[25]。

高分子材料用添加剂的选择全凭经验进行,可以说这就是目前的真实状况。

参考文献(略)

(王安钧译自日刊《机械の研究》, 37 (1985), 4 : 545~550。)