

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ПЕРМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Погорельцев Эдуард Владимирович

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И АБРАЗИВНАЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН ЛИТЬЕВОГО ТИПА**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Сеничев Валерий Юльевич

Пермь 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН ЛИТЬЕВОГО ТИПА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	12
1.1 Основы синтеза полиуретанов и полиуретанмочевин	12
1.2 Особенности фазового строения и свойств полиуретанов и полиуретанмочевин	18
1.3 Взаимосвязь структуры полиуретанов и их физико-механических свойств	21
1.3.1 Общие факторы связи структура-свойства для полиуретанов и полиуретанмочевин	21
1.3.2 Влияние природы полиэфира и его молекулярной массы	23
1.3.3 Влияние структуры жестких и гибких сегментов	25
1.3.4 Влияние концентрации жестких сегментов	27
1.3.5 Влияние внешних факторов на физико-механические свойства (температура, влажность, набухание в пластификаторах)	29
1.3.5.1 Влияние влажности среды	29
1.3.5.2 Гидролиз	31
1.3.5.3 Влияние температуры	32
1.3.5.4 Пластификация	34
1.4 Абразивная стойкость – общие представления для полимеров	35
1.4.1 Общие представления для полимеров	35
1.4.2 Механизм абразивного износа	36
1.4.3 Влияние внешних факторов на интенсивность истирания	40
1.4.3.1 Влияние нагрузки	40
1.4.3.2 Влияние скорости скольжения	41
1.4.3.3 Влияние температуры	42
1.4.4 Теоретические и эмпирические подходы к описанию взаимосвязи износа эластомеров и их структурных параметров	43
1.4.5 Особенности абразивного износа полиуретанов	46
1.4.6 Модификация абразивной стойкости полимеров с использованием наполнителей	49
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	52

2.1	Объекты исследования	52
2.2	Методики исследования свойств полученных материалов	56
2.2.1	Методика исследования деформационно-прочностных характеристик композитов	56
2.2.2	Определение сопротивления раздиру	56
2.2.3	Определение температуры стеклования	57
2.2.4	Метод ИК-спектроскопии	56
2.2.5	Метод электронной сканирующей микроскопии	57
2.2.6	Методики определения износостойкости композитов	57
2.2.6.1	Износостойкость по закрепленному абразиву	57
2.2.6.2	Методика определения износостойкости в условия сухого трения-скольжения	58
2.2.7	Методика оценки плотности пространственной сетки полимера методом набухания	61
2.2.7.1	Определение параметра χ для выбранных систем полимер-растворитель	62
2.2.7.2	Определение величины равновесного набухания для выбранных систем полимер-растворитель и определение плотности сетки	64
2.2.7.3	Выбор растворителя для использования в методе и анализ полученных результатов	65
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА АБРАЗИВНУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН		66
3.1	Влияние строения диизоцианата и удлинителей цепи на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин	66
3.2	Взаимосвязь между структурой полимерной цепи и абразивной стойкостью при высоком содержании жестких сегментов	70
3.3	Изучение особенностей абразивного износа полиуретанов и полиуретанмочевин	73
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ОБЪЕМНОГО ИЗНОСА ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН И ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК		79
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН		86
ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ТРЕНИЯ НА		

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН	99
6.1 Влияние наполнителя на структуру и абразивный износ полиуретанмочевин ...	99
6.2 Оптимизация содержания стеарата кальция с целью повышения абразивной износостойкости полиуретанмочевин литьевого типа	104
6.3 Разработка добавки – модификатора трения	105
6.3.1 Модификатор трения – смесь стеарата кальция и хлорпарафина	106
6.3.2 Модификатор трения – смесь стеарата кальция и силиконовая жидкость ПМС-350	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	125
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	126
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	127

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БД	–	1,4-бутандиол
ГМДИ	–	1,6-диизоцианатогексан
ДАБКО	–	триэтилендиамин-(1,4-ди-азо-[2,2,2]-бициклооктан)
ДМДИ	–	3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат
ДПДИ	–	4,4'-дифенилизопропилидендиизоцианат
ЖС	–	жесткие сегменты
ИДИ	–	5-изоцианато-1-(изоцианатометил)-1,3,3-триметилциклогексан
ИФДИ	–	изофорондиизоцианат
МДИ	–	4,4'-метилендифенилдиизоцианат
МОСА	–	4,4'-метиленбис (2-хлоранилин)
НДИ	–	1,5-нафтилендиизоцианат
ОППО	–	олигопропиленоксиддиол
ОТМО	–	олиготетраметиленоксиддиол
ОЭО	–	олигоэтиленоксиддиол
ПБА	–	олигобутиленгликольадипинат
ПУ	–	полиуретан
СПУ	–	сегментированные полиуретаны
СПУМ	–	сегментированные полиуретанмочевины
ТДА	–	4,4'-сульфандиилданилин
ТДИ	–	2,4-толуиленидиизоцианат
ТОДИ	–	3,3'-диметил-4,4'-дифенилдиизоцианат
E	–	модуль упругости
E_{100}	–	напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon=100\%$
V	–	объемный износ
ε_k	–	относительная критическая деформация
σ_k	–	условная прочность
T_c	–	температура стеклования
$T_{пл}$	–	температура плавления
$T_{кип}$	–	температура кипения
Q_p	–	равновесная степень набухания массовая
Q_v	–	равновесная степень набухания объемная
N_e	–	эффективная плотность сетки
N_Σ	–	суммарная плотность сетки, обусловленной доменами жестких

		сегментов и поперечными химическими связями
N_x	–	плотность химической сетки
N_ϕ	–	плотность физической сетки, обусловленной доменами жестких сегментов
V_1	–	молярный объем растворителя
ϕ_2	–	объемная доля полимера в набухшем образце
χ	–	параметр Хаггинса

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Современное развитие техники тесно связано с инновациями в области разработки новых полимерных композиционных материалов, которые находят применение во всех отраслях промышленности. Применение полимерных материалов обеспечивает возможность создания принципиально новых конструкций и различных видов изделий, способствует снижению массы, эксплуатационных и транспортных расходов, повышению качества и внешнего вида. Использование композиционных материалов для машиностроения дает ряд очень существенных преимуществ: обеспечение высокой износостойкости, снижение коэффициента трения, повышение долговечности, возможность эксплуатации в агрессивной среде.

В настоящее время остро стоит проблема защиты деталей и конструкций от абразивного износа. В индустрии строительных материалов, на обогатительных фабриках, в цветной и черной металлургии, а также на предприятиях горнодобывающего комплекса эксплуатируются пневмопроводы, дробилки, шаровые и стержневые мельницы, ситовые и спиральные классификаторы, циклоны, пескоструйные аппараты, флотационные, вентиляторы и другое оборудование. Низкая износостойкость рабочих деталей в абразивных средах стимулирует разработку и создание эффективных методов повышения их абразивостойкости.

Прогнозирование износостойкости полимерных материалов, особенно полиуретановых эластомеров, особенно затруднено, в основном из-за большого разнообразия их свойств. Использование различного сырья, переменного химического состава или применение различных методов производства и дальнейшей обработки дает возможность производить полиуретановые материалы с разнообразными свойствами. В целом общие физико-механические свойства полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа можно формировать путем подбора компонентов, состава и условий их получения.

Для повышения износостойкости в полимерные материалы могут вводиться различные антиадгезионные добавки, агенты скольжения, внутренние и внешние смазки в виде смесей или на поверхности полимеров для уменьшения поверхностного трения и увеличения сопротивления истиранию, а именно наполнители различной природы (органической и минеральной), значительно различающиеся по твердости, а также размерами и формой частиц.

Дальнейшее развитие абразивостойких полимерных материалов наталкивается на необходимость адекватного учета конкретных условий эксплуатации полимерных материалов. И, в первую очередь, необходимо отметить, что такая эксплуатация часто происходит в условиях высокой влажности или вообще в среде водных суспензий или растворов. Особенно такая ситуация характерна для горно-обогатительной промышленности.

Поэтому разработка научных основ создания композиционных материалов на основе полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с повышенной износо- и абразивостойкостью с учетом влияния параметров структурной организации всех уровней полимерного материала на свойства является актуальной научно-технической проблемой и имеет большое практическое значение для использования в промышленности.

Степень разработанности темы исследования. Абразивный износ резин подробно изучен в работах А. Шалламаха, И.В. Крагельского, С.Б. Ратнера, К. Фридриха, В.Ф. Евстратова и др. Шалламах впервые количественно исследовал износ эластомеров в 1950-60-х годах, моделируя процесс износа скольжением острой или тупой иглы по поверхности полимера. Несколько позднее были установлены корреляции между условиями испытаний и физико-механическими свойствами эластомеров и объемным износом (работы Фридриха, Ратнера и Евстратова). Абразивный износ полиуретанов подробно изучен в работах Н.П. Апухтиной, А.П. Гороха, А.Н. Трофимовича, К. Квятковски, В.Н. Анисимова и др. Были определены основные механизмы абразивного износа в зависимости от типа механического воздействия и свойств самого эластомера. Для ряда полиуретановых систем разного типа найдены частные зависимости износостойкости от соотношения компонентов системы отверждения и молекулярной массы исходных олигомеров (работы Апухтиной, Гороха и Трофимовича). Для сегментированных эластомеров разными авторами были получены данные, противоречащие друг другу в области роли содержания жестких сегментов в обеспечении высокой стойкости к абразивному износу. Так в работе группы Квятковски обнаружено, что наилучшая износостойкость при эрозионном износе линейных полиуретанов наблюдалась при невысоком содержании жестких сегментов, а в работе Анисимова, наоборот, при их высоком содержании. Частично такое противоречие можно конечно объяснить разницей в условиях испытания, но в целом наличие таких данных делает необходимым проведение детальных экспериментальных работ по изучению взаимосвязей структура-свойства изучаемых материалов.

Цели и задачи исследования. Целью диссертационного исследования является установление взаимосвязи между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с их абразивной износостойкостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) исследование взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа и относительной влажности воздуха с их абразивной износостойкостью;

2) установление количественных взаимосвязей между физико-механическими свойствами полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа и абразивным износом;

3) разработка путей повышения абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа.

Объектами исследования являлись полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы литьевого типа, полученные форполимерным методом. В качестве основы гибких сегментов использовали линейные олигоэфир с различной химической структурой: простые олигоэфир на основе олиготетраметилэноксидиола (Полифурит-1000) с молекулярной массой 1000 и на основе олигопропиленоксидиола (Лапрол-1052) с молекулярной массой 1000; а также сложные олигоэфир на основе олигоэтиленбутиленгликольадипината (П-6БА) с молекулярной массой 2000 и олигоэтиленгликольадипината (П-6) с молекулярной массой 2000. В качестве диизоцианатов использовали 4,4'-диизоцианатодифенилметан (МДИ), 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ), 2,4-толуиленидиизоцианат (ТДИ). В качестве удлинителей цепи использовали 1,4-бутандиол для полиуретанов и 4,4'-метиленис(2-хлоранилин) (МОСА) для полиуретанмочевин.

Методология и методы исследования. Физико-механические свойства и сопротивление раздиру исследованных материалов определяли в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине INSTRON 3365 в соответствии с ГОСТ 37-2013, ГОСТ 262-93 и ASTM D 624. Температуру стеклования определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012/ГОСТ Р 55135-2012 на калориметре DSC 822^с фирмы METTLER TOLEDO. ИК-спектры отвержденных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker. Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG. Износостойкость по закрепленному абразиву исследовали на приборе Тестер устойчивости к истиранию GT-7012-D. Испытания соответствовали ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85. Износостойкость и коэффициент трения

полиуретанов и композитов на их основе в условиях сухого трения вращательного скольжения определяли на машине УМТ-200.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов и обоснованность выводов обеспечены большим числом проводимых экспериментов, их воспроизводимостью и квалифицированным использованием современных физико-химических и физико-механических методов исследования.

Научная новизна исследования. Установлено, что зависимость между структурой полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа и их абразивной износостойкостью является экстремальной функцией, при этом оптимум лежит в диапазоне содержания жестких сегментов ниже 40 % масс. и зависит от строения исходных олигомеров и диизоцианатов.

Методами ИК-спектроскопии, ДСК-калориметрии и равновесного набухания впервые было доказано частичное разрушение в процессе абразивного изнашивания сетки физических связей, обусловленных наличием в литьевых полиуретанах доменов жестких блоков.

Изучено влияние относительной влажности воздуха на абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Установлено, что ослабление абразивной стойкости при увлажнении уретан-содержащих эластомеров связано с физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации.

Установлено, что использование смесей структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов, а также оптимизация их содержания в полимерных композициях позволяет значительно снизить абразивный износ литьевых полиуретанов.

Теоретическая и практическая значимость. Разработаны общие способы повышения абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Определены пути снижения зависимости абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин от влажности. Разработана методология создания модификаторов абразивной стойкости. Разработана рецептура модификаторов трения, которые будут вводиться в состав литьевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты изучения взаимосвязи абразивного износа полиуретанов и полиуретанмочевин и их химического строения.
- Закономерности формирования абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин.

– Результаты исследования взаимосвязи абразивного износа полиуретанов и полиуретанмочевин и влажности.

– Результаты изучения взаимосвязи абразивного износа полиуретанов и полиуретанмочевин и типа и концентрации модификаторов трения.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на Региональных и Всероссийских конференциях: VI, VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019, 2022); VII Всероссийская научная конференция и IV Всероссийская школа молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Иваново, 2019); XIX Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020); Всероссийская междисциплинарная молодежная научная конференция «IX Информационная школа молодого ученого» (Екатеринбург, 2021).

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института технической химии УрО РАН в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 122011900165-2) и проекта Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», направление: «Химические продукты в недропользовании».

Публикации. Материалы диссертационной работы изложены в 14 научных публикациях, в том числе в 8 статьях, из них 4, входящие в перечень рецензируемых отечественных научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 4 статьи, входящие в реферативную базу данных Web of Science и Scopus, 1 патенте РФ, 5 тезисах докладов региональных и Всероссийских конференций.

Соответствие паспорту специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, а именно по пп. 1, 2, 3, 6 направления исследований.

Личный вклад автора. Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы по синтезу полимеров, исследованию их физико-механических и трибологических свойств, в обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и оформлении публикаций и патентов.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы (142 наименования). Материалы диссертации изложены на 127 страницах машинописного текста, включают 46 рисунков, 27 таблиц и 3 приложения.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН ЛИТЬЕВОГО ТИПА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Основы синтеза полиуретанов и полиуретанмочевин

К полиуретанам относят большой класс полимеров, которые отличаются по химической природе, строению цепи и свойствам, но при этом всегда содержат уретановые группы $-\text{NHCOO}-$.

Отличительной особенностью полиуретанов является то обстоятельство, что в их разработку внесли вклад практически все промышленно развитые страны. Этот класс полимеров привлек внимание американских исследователей после второй мировой войны.

В начале 30-х годов Карозерс (США) провел исследования по синтезу полиамидов. На основании этих исследований в концерне "I.G.Farbenindustrie" (Германия) начались работы по созданию полимерных материалов, подобных полиаидам [1]. В результате были изобретены новые полимеры – полиуретаны. В 1937 году Байер с сотрудниками синтезировали полиуретановые эластомеры взаимодействием диизоцианатов с различными гидроксилсодержащими соединениями (полиолами). Затем на основе этих композиций они получили жесткие и эластичные пенополиуретаны. Работы того периода преследовали цель заменить полиуретанами такие стратегические материалы, как натуральный каучук, сталь, пробку. В 1945 г. в журналах Modern Plastics и Chemical and Engineering News появилась обзорная статья Г. Клайна и краткая заметка о методах их получения, областях применения и технико-экономических показателей. После окончания войны было налажено их промышленное производство.

Полиуретаны являются универсальным материалом [2]: на основе полиуретанов изготавливают эластичные, полужесткие и жесткие материалы. Полиуретаны перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой. На их основе получают все известные типы материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, в виде плит, листов, блоков, профилей, волокон, пленок. Изделия и конструкции на основе полиуретанов используют во всех без исключения отраслях промышленности.

Возможности получения столь разнообразных материалов заложены в особенностях химического строения полиуретанов и неограниченных возможностях регулирования их структуры. Путем изменения степени сшивания теоретически можно получать полимеры с любыми физико-механическими свойствами, характерными для

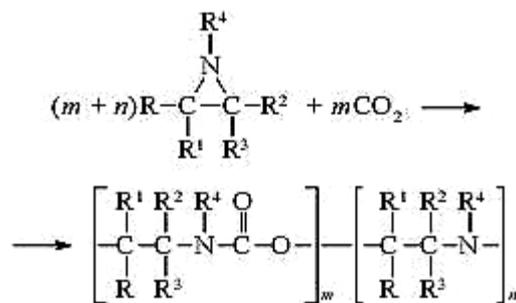
пластиков – от термопластичных до термореактивных. Кроме того, физико-механические свойства этих полимеров можно изменять варьированием химических групп, находящихся между уретановыми звеньями. Это обычно приводит к более тонким изменениям физико-механических свойств.

Таким образом, теоретически путем изменения степени сшивания и комбинирования химических групп, находящихся между уретановыми звеньями в молекуле полимера, можно получить полимеры любой жесткости, причем, возможности эти по существу не ограничены. Даже в простейших линейных полимерах всегда имеются два радикала, варьируя которыми можно придать полимерам различные свойства. Обычно используют разветвленные полимеры, в которых имеется не два, а три, четыре или более различных радикалов. Этим разнообразием свойств материалов на основе полиуретанов и объясняется их широкое применение в промышленности в настоящее время.

Полиуретаны можно получать реакциями полиприсоединения и поликонденсации, из которых практическое применение получила реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии диизоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп в молекуле [1]. Это могут быть, например, карбоцепные гликоли или простые, а также сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами. Синтез линейных полиуретанов протекает по общей схеме:

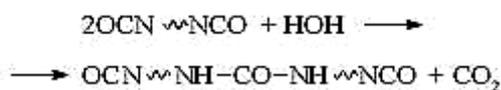


В приведенных методах исходные диизоцианаты и бисхлорформиаты синтезируют взаимодействием фосгена с низкомолекулярными диаминами и двухатомными спиртами соответственно. Необходимо отметить, что поиски путей синтеза полиуретанов без применения изоцианатов представляют большой практический интерес. Среди них наряду с отмеченным выше поликонденсационным методом известен, например, способ, основанный на сополимеризации азиридинов с диоксидом углерода [2]:

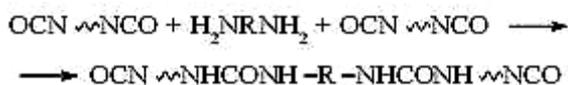


Однако, в настоящее время из-за высокой стоимости безизоцианатные методы не могут конкурировать с синтезом полиуретанов по реакции полиприсоединения.

При синтезе полиуретанов в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов образуются полимерные цепи, которые могут иметь различные концевые группы. Наличие последних приводит к реакциям удлинения цепи. Так, при взаимодействии двух молекул полиуретанов, полученных при избытке диизоцианата и имеющих концевые изоцианатные группы, с водой происходит удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиные связи

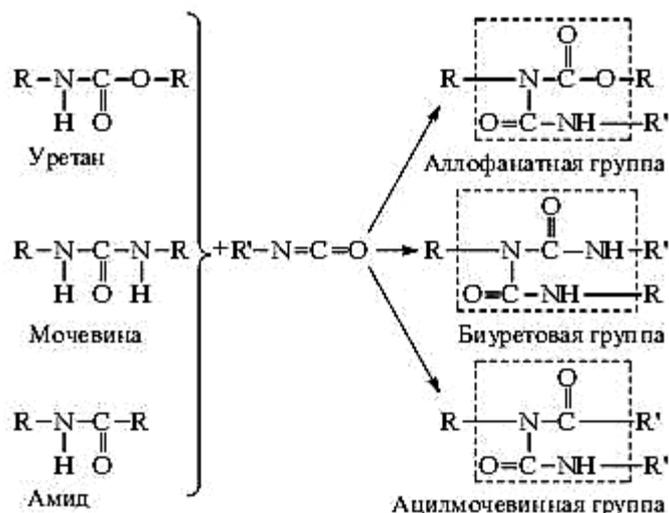


Удлинение цепи с образованием мочевиных групп происходит также при взаимодействии аналогичных полиуретанов с диаминами



Такими способами получают высокомолекулярные полиуретаны, в основной цепи которых чередуются уретановые и мочевиные группы [4-7]. Низкомолекулярные соединения (диамины, гликоли), которые приводят к удлинению макромолекул, получили название удлинителей цепи.

При получении полиуретановых материалов в основной цепи полимера могут образовываться также и другие функциональные группы [4]. Это объясняется тем, что при синтезе полиуретанов, кроме основной, протекают и другие реакции. Так, первичные продукты присоединения изоцианатов к олигоэфирам имеют в мочевиных, уретановых, амидных и других группах реакционно-способные атомы водорода, которые при повышенных температурах взаимодействуют с изоцианатами с образованием новых групп:



Для синтеза полиуретанов трехмерного строения используют три-, тетра- и полифункциональные соединения, содержащие несколько гидрокси- и аминогрупп (например, глицерин, пентаэритрит, диэтаноламин), или полиизоцианаты. Эти соединения одновременно выполняют роль удлинителей цепи и сшивающих агентов. Кроме того, возможно использование полифункциональных соединений, в структуре которых наряду с реакционно-способными группами присутствуют, например, амидные и мочевиные группы [3]. Таким образом, полиуретаны являются соединениями, в цепи которых имеются не только уретановые, но и другие функциональные группы. Это придает полиуретанам комплекс новых ценных свойств.

Химия высокомолекулярных соединений не знает других мономеров, за исключением изоцианат-содержащих, способных к большому числу разнообразных реакций, некоторые из которых приведены выше. Данная специфика определяет многообразие химических превращений при синтезе и типов связей в образующихся цепях, что дает возможность в пределах одного класса соединений – полиуретанов – получать материалы с самыми разнообразными свойствами.

Влияние катализаторов. Катализаторы широко используются в производстве пенополиуретанов, особенно в одностадийном процессе, где для обеспечения нужного баланса скоростей реакций требуется два или больше избирательных катализаторов. Проще обстоит дело в производстве пенополиуретанов из форполимера, где катализаторы применяются в основном для общего ускорения всех реакций. Так как полиуретановые эластомеры до сих пор получали главным образом на основе форполимера, катализаторам уделяли довольно мало внимания. Однако, как уже указывалось выше, в настоящее время разрабатываются системы для получения полиуретановых эластомеров в одну стадию, а для этого потребуются катализаторы, особенно в тех случаях, когда имеются два активных атома водорода, сильно различающихся по степени активности.

В качестве катализаторов наиболее часто применяют три группы соединений: третичные амины, металлоорганические соединения и соли металлов.

К настоящему времени также известны сотни соединений и систем (комбинаций из нескольких соединений, чаще двух компонентов), обладающих в той или иной степени каталитической активностью в реакциях получения уретана.

Основа всех каталитических механизмов синтеза уретана – комплексообразование катализаторов с реагентами.

Третичные амины служат катализаторами для реакций взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями и водой. Эффективность этих катализаторов возрастает по мере увеличения основности амина и уменьшения пространственных препятствий (триэтиламин > α -пиколин > пиридин > хиноламин) [8-9].

Оловоорганические соединения являются очень эффективными катализаторами реакции ОН-содержащих соединений с изоцианатами, в то же время реакцию вода – изоцианат они ускоряют менее эффективно [10-11].

При использовании соединений двухвалентного олова (олеат олова, октоат олова, соли бутилолова, каприлат олова и др.) реакция протекает через стадию образования каталитического комплекса из соединения олова и спирта.

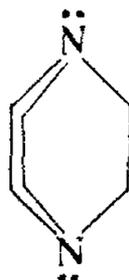
Оловоорганические катализаторы в реакциях на основе сложных олигоэфиров используются незначительно. Дело в том, что даже самый распространенный оловоорганический катализатор – октоат олова – легко подвергается гидролизу и окислению, что не позволяет добавлять его в олигоэфирные компоненты, содержащие воду; в таких смесях более стабильны соединения четырехвалентного олова. Соединения четырехвалентного олова катализируют реакцию взаимодействия спиртов с изоцианатами, протекающую через стадию образования каталитических комплексов со спиртом или тройных комплексов спирт – катализатор – изоцианат.

Большое число работ посвящено изучению реакций гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами при совместном использовании третичных аминов и оловоорганических соединений. Одним из важных аспектов в кинетике уретанообразования является синергический эффект, наблюдаемый при этом, механизм которого объясняется образованием каталитически активных центров в комплексах третичных аминов с олово-органическим соединением.

К третьей группе катализаторов можно отнести гидроокиси и алкоголяты щелочных металлов, щелочные соли карбоновых кислот, соединения свинца, сурьмы, цинка, меди, кобальта, ацетилацетонаты и другие хелатные комплексы металлов.

Кислоты и особенно основания могут сильно влиять на реакцию между гидроксидом и изоцианатом, а также на реакцию образования поперечных связей. Кислоты несколько ускоряют реакцию роста цепи, но замедляют поперечное сшивание. Увеличение концентрации *n*-нитробензоилхлорида оказывает слабое каталитическое действие на рост цепи, сильно замедляет образование биуретовых связей и никак не влияет на образование аллофонатовых. Единственная реакция, которая подвергается сильному катализу, это взаимодействие с водой, а ее, собственно говоря, не должно быть в полиуретановых эластомерах. Благодаря такому избирательному действию *n*-нитробензоилхлорид можно с успехом использовать в качестве стабилизатора для систем полиуретановых форполимеров. Основность олигодиола можно нейтрализовать и ввести его в избытке, чтобы предупредить образование поперечных связей при хранении форполимера. Это предотвращает увеличение вязкости и упрощает производственный процесс. [6]

Основания ускоряют все реакции изоцианатов; в общем, их каталитическая эффективность увеличивается с увеличением основности [12, 13]. Наблюдается значительное увеличение скорости реакции, особенно в случае триэтилендиамина (1,4-диазо-[2,2,2]-бициклооктана), известного под названием ДАБКО. Это, возможно, объясняется полным отсутствием пространственных затруднений в его структуре:



Ионы металлов также катализируют реакции изоцианатов. Их действие необязательно носит специфическую направленность в отношении той или иной реакции, однако некоторое представление об их относительной активности можно получить, определив время, требующееся для повышения вязкости смеси диизоцианата и олигодиола. Некоторые соединения металлов, например фенолят натрия, имеют очень высокую основность, так что их каталитическая активность зависит от последней. Снижение основности фенолятов натрия приводило к уменьшению их активности как катализаторов [14].

Некоторые соли металлов [15] способствуют образованию аллофонатовых связей; наиболее эффективными в этом отношении являются соли свинца, кобальта и цинка. Эти

соединения способствуют также тримеризации изоцианатов в изоцианураты, но реакция протекает гораздо медленнее, так что она не может конкурировать с процессом образования аллофановых связей.

Известно, что в настоящее время катализаторы используются в весьма ограниченном масштабе в производстве полиуретановых эластомеров. Это не значит, что можно совсем игнорировать влияние катализаторов, так как в сырье всегда имеются следы катализатора. Если их не убрать или не нейтрализовать, может нарушиться равновесие процессов роста цепи и поперечного сшивания.

Катализаторы можно использовать в производстве полиуретанов на основе как сложных так и простых олигоэфиров. Однако в первом случае наряду с преимуществами, получаемыми в процессе производства на этой стадии, имеется и отрицательный эффект – конечный продукт имеет гораздо более низкую гидролитическую стабильность, так как многие катализаторы ускоряют гидролиз полиуретанов на основе сложных олигоэфиров.

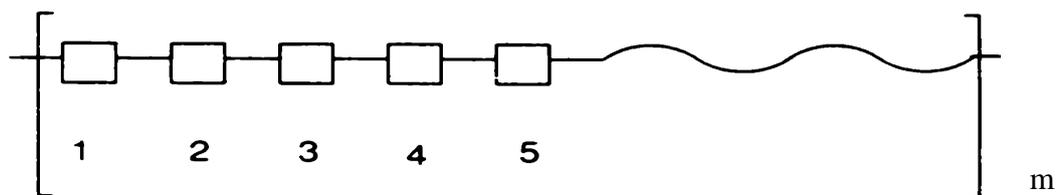
Из изложенного видно, что химия полиуретановых эластомеров имеет практически неограниченные возможности изменения химической структуры полиуретановых эластомеров. Общим для всех, однако, остается наличие четырех основных типов связей (уретановых, мочевиных, биуретовых и аллофанатных) и чередование в цепи блоков олигомерной компоненты – олигоэфиров или других гидроксилсодержащих соединений – и блоков, вводимых диизоцианатной компонентой.

1.2 Особенности фазового строения и свойств полиуретанов и полиуретанмочевин

Известно, что уретансодержащие эластомеры могут иметь как однофазную аморфную, так и двухфазную структуру. При этом жесткая фаза образуется в процессе отверждения как результат фазового разделения более полярных жестких сегментов и менее полярных гибких сегментов. Для уретансодержащих полимеров двухфазная структура характерна при использовании в процессе отверждения низкомолекулярных удлинитель цепей, диолов для полиуретанов и диаминов для полиуретанмочевин [16].

Высокомодульная стеклообразная (кристаллическая) микрофаза в виде жестких блоков, которая образует узлы физической сетки и играет роль своеобразного наполнителя, обеспечивает высокие прочностные показатели сегментированных полиуретанов (СПУ) и полиуретанмочевин (СПУМ) и в сочетании с эластичностью [17].

Схема элементарного звена макромолекулы СПУ или СПУМ представлена на рисунке 1.1, а их структура на топологическом и физическом уровнях – на рисунке 1.2.

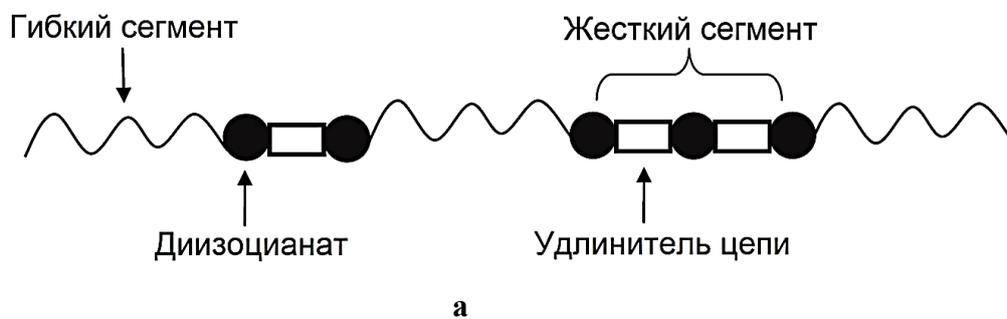


$$m = 0 \div 8$$

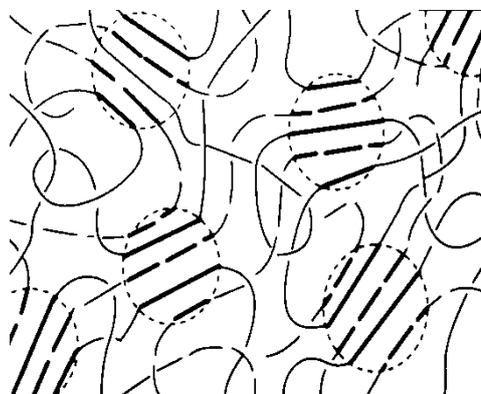
$$MM \approx 60000$$

Рисунок 1.1 – Схема элементарного звена макромолекулы полиуретанов (полиуретанмочевин):

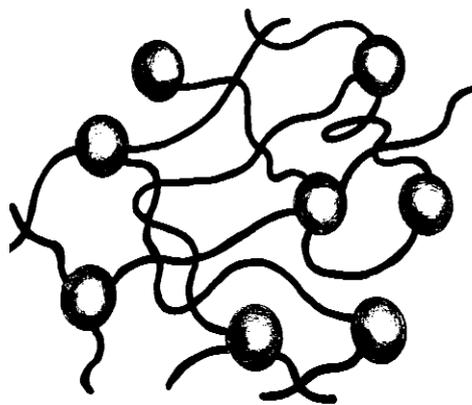
- – фрагмент короткоцепного диола (диамин);
- — — — — – фрагмент изоцианата;
- — — — — – фрагмент олигомерного диола



а



б



в

Рисунок 1.2 – Структура блок-сополиуретанов:

- а – топологическая структура макромолекулы полиуретанового блок-сополимера;
- б – самоорганизация макромолекул блок-сополиуретана;
- в – физическая модель полимера блочного строения.

Для СПУ характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, связанное с наличием в их структуре полярных группировок с высокой энергией когезии. Оно приводит к образованию водородных связей. Современными физическими методами (ДСК, МУР, ЯМР) показано, что жесткие и эластичные блоки СПУ частично или

полностью несовместимы. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что уретанмочевинные блоки СПУ агрегируют с образованием жесткой фазы, состоящей из доменов размером 5–15 нм. Содержание жесткой фазы в эластомерных СПУ обычно составляет 30–50%.

Чем больше жесткие и эластичные блоки СПУ различаются по полярности, а соответствующие фазы по совместимости, тем выше «чистота» эластичной и жесткой фаз. По степени разделения фаз СПУ на основе олигодиендиолов, сложных и простых олигоэфирдиолов располагаются в ряд: диеновые > на основе простых олигоэфирдиолов > сложноэфирные. В диеновых СПУ жесткая и эластичная фазы разделены полностью, что сближает их по структуре с диенвинилароматическими трехблочными термоэластопластами.

Домены жестких блоков СПУ выполняют функции активного наполнителя и узлов пространственной физической сетки. При увеличении содержания в СПУ жесткой фазы свойства материала изменяются подобно тому, как изменяются свойства вулканизатов при увеличении содержания активного наполнителя и степени химического сшивания.

Жесткие блоки СПУ построены из остатков диизоцианатов и гликоля (диамин). Чаще всего для образования жесткого блока СПУ используют 4,4'-МДИ и 1,4-БД, а также другие диизоцианаты (ТДИ, ГМДИ, ИДИ), гликоли (этиленгликоль) и (или) диамины (МОКА, ТДА). Структурными аналогами жестких блоков СПУ являются «простые» полиуретаны из диизоцианатов и гликолей и специально синтезируемые модельные олигомерные жесткие блоки. Изучение этих соединений показало, например, что ПУ из 4,4'-МДИ и 1,4-бутандиола имеет $T_c = 109\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{пл} = 248\text{ }^\circ\text{C}$, из 4,4'-МДИ и этиленгликоля $T_c = 139\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{пл}$ выше температуры разложения. Полиуретаны на основе 4,4'-МДИ и ГМДИ – кристаллические, на основе 2,4-ТДИ – аморфные.

Температура стеклования СПУ с жесткой фазой из 4,4'-МДИ и 1,4-БД составляет 60–80 °С. Температура плавления зависит от структуры и содержания эластичной фазы и находится обычно в интервале 160–240 °С. Жесткая фаза СПУ из 4,4'-МДИ и 1,4-БД частично кристаллическая.

Таким образом, рассмотрен синтез полиуретанов и полиуретанмочевин. Сегментированные полиуретаны (СПУ) и полиуретанмочевины (СПУМ) представляют собой блок-сополимеры с чередующимися гибкими олигоэфирными и жесткими уретановыми блоками. При этом жесткая фаза образуется в процессе отверждения как результат фазового разделения более полярных жестких сегментов и менее полярных гибких сегментов. Для уретансодержащих полимеров двухфазная структура характерна

при использовании в процессе отверждения низкомолекулярных удлинителей цепей, диолов для полиуретанов и диаминов для полиуретанмочевин.

1.3 Взаимосвязь структуры полиуретанов и их физико-механических свойств

1.3.1 Общие факторы связи структура-свойства для полиуретанов и полиуретанмочевин

Сегментированные полиуретаны – представляют собой широкий класс полимеров, свойства которых варьируются характерных как для жестких пластиков, так и для очень мягких каучуков, в зависимости от длины и концентрации гибких сегментов. Полиуретановые эластомеры – это высококачественные технологические материалы, сочетающие высокую эластичность с высокой твердостью и низким износом. Обсуждая механические свойства сегментированных полиуретанов, следует иметь в виду, что мы имеем дело с двумя классами материалов: жесткими пластиками и эластомерами, причем последние представляют преобладающий интерес. Эластомеры – это материалы, демонстрирующие высокие обратимые деформации. Чтобы добиться обратимости растяжения, эластомеры должны быть сшиты. В полиуретановых эластомерах поперечные связи могут иметь химическую или физическую природу. В сегментированных полиуретанах жесткие домены играют роль физических поперечных связей. Поскольку жесткие домены могут претерпевать физические и фазовые переходы (стеклование и плавление), этот тип сшивки является термически обратимым, что делает механическое поведение этих эластомеров сильно зависимым от температуры.

Эластичность сегментированных полиуретанов может быть проанализирована с помощью теории эластичности каучуковых полимерных сеток. Различия в конкретных свойствах полиуретанов от свойств натурального каучука, например, возникают из-за того, что жесткие домены не являются точечными поперечными связями, но могут занимать очень большой объем. Таким образом, они играют роль активного наполнителя. Кроме того, жесткая фаза также деформируется. Размер и форма жестких доменов сильно влияют на спектр релаксации полиуретановых эластомеров.

Прочность при растяжении зависит от структурных параметров и дефектов в образце. Анализ прочности и растяжимости эластомеров, в частности полиуретанов, дан Смитом [18–21]. Разрушение полимера – это многоступенчатый процесс, который влияет на постепенный разрыв молекулярных цепей, пересекающих плоскость разрушения. Процесс включает образование микротрещины, которая медленно растет до тех пор, пока

не разовьется нестабильность, ведущая к катастрофическому разрушению. В действительности трещина обычно образуется вблизи неоднородности, такой как инородная частица, частица геля, пустота или поверхностная трещина. В гомогенных некристаллизующихся эластомерах выше температуры стеклования цепи очень подвижны и позволяют трещинам образовываться и легко расти. Поэтому эти материалы являются менее прочными. Добавление наполнителей увеличивает прочность эластомеров. Армирование происходит в основном за счет расширения спектра релаксации, что увеличивает способность рассеивать энергию деформации в присутствии. Частицы наполнителя могут замедлить или остановить медленно растущую трещину.

Установлено, что жесткие домены являются эффективными армирующими добавками, если их объемная доля превышает 0,20, их размер меньше 0,1 мкм и их температура размягчения значительно выше температуры испытания [18]. Они более эффективны, чем наполнители в виде частиц, поскольку они деформируются и равномерно распределяются по всему объему образца. Пластическая деформация жестких доменов снижает концентрацию напряжений, задерживает образование микротрещин и притупляет вершины трещин, повышая прочность и ударную вязкость эластомеров. При исследовании механических свойств полиуретанов сравнивали прочность и растяжимость ряда полиуретанов с различным содержанием жестких сегментов. Было показано, что предел прочности при растяжении существенно зависит от температуры и скорости растяжения [19, 22]. При приближении к температуре стеклования критические деформации, а также прочность на разрыв увеличиваются за счет замедления процесса релаксации.

Подводя итог, можно сказать, что свойства сегментированных полиуретанов или наполненных эластомеров в целом зависит от свойств матрицы и дисперсной фазы (жестких доменов или наполнителей). Жесткие домены в первую очередь ответственны за высокую прочность, матрица ответственна больше за деформативность материала. Упрочнение эластомеров в присутствии жестких доменов обусловлено прохождением при нагружении таких эластомеров следующих основных процессов:

- пластическая деформация доменов;
- кристаллизация, вызванная деформацией;
- снижение вероятности развития трещин, в том числе за счет диссипации энергии у вершины трещины.

Факторами, влияющими на прочность, также являются температура, тип и концентрация жестких сегментов и, следовательно, морфология эластомера, а также сегментальная подвижность, связанная с температурой стеклования.

1.3.2 Влияние природы полиэфира и его молекулярной массы

Свойства полиуретановых эластомеров в значительной степени зависят от строения и молекулярного веса основного компонента – олигоэфира.

На механических свойствах полиуретанов сказываются увеличение количества метиленовых групп в олигоэфире и наличие боковых цепей в гликольной компоненте, что в большой степени снижает прочность. Ухудшение некоторых механических характеристик в этих случаях связано с понижением концентрации сложноэфирных групп, что уменьшает количество межмолекулярных связей, обусловленных взаимодействием этих групп с другими полярными группами в цепях полиуретанов.

Аналогично понижаются физико-механические свойства полиуретанов при замене сложного олигоэфира на простой, что, как показал Смит и Магнуссон [23], связано с отсутствием сложноэфирных групп в полиуретанах на основе простых олигоэфиров. Они изучали эластомеры на основе простых и сложных олигоэфиров, 2,4-толуилендиизоцианата и триметилпропана. В качестве простого олигоэфира брали олигопропиленоксиддиол (ОППО), сложным служил олигоэфир, полученный при сополимеризации метил-ε- и ε-капролактона. При сравнении некоторых характеристик обоих полиуретанов оказалось, что если модуль упругости полиуретана на основе ОППО составлял 9,1–12,2 МПа, то при замене ОППО на сложный олигоэфир он повышался до 18,5–24,3 МПа.

Согласно [24], полиуретановые эластомеры на основе сложных олигоэфиров (олигоэтиленгликольадипината) обладают большим уровнем прочности, износостойкости, устойчивости к действию растворителей, чем полиуретаны на основе простых олигоэфиров (олиготетраметиленоксиддиола и олигопропиленоксиддиола). Это говорит о большом влиянии сложноэфирных групп на механические свойства полиуретанов. Прочность межмолекулярных связей, образованных сложноэфирными группами с другими группами полимерных цепей, настолько велика, что часто удается получить линейные полиуретановые эластомеры, обладающие прекрасными механическими свойствами при комнатной температуре [25].

Изменение молекулярной массы сложного олигоэфира незначительно влияет на начальные свойства полиуретанов, как показано на примере олигоэтиленгликольадипината [26-27]. При хранении эластомеры на основе олигоэфиров с большим молекулярным весом медленно кристаллизуются. При наименьшем из изученных молекулярных весов (1385) наблюдалась наименьшая способность к кристаллизации, но прочность на раздир и эластичность были малы. Изменение

молекулярной массы от 2160 до 4680 практически не влияло на механические свойства полимеров на их основе, а от 1180 до 2160 увеличивало прочность на раздир и удлинение.

В соответствии с полученными данными, оптимальным молекулярным весом олигоэтиленгликольадипината, применяемого для синтеза полиуретанов, признан молекулярный вес порядка 2000.

В работе [4] исследовано влияние молекулярного веса сложного олигоэфира адипиновой кислоты и смеси этилен- и пропиленгликоля (молекулярное соотношение 70:30) на величину модуля полиуретанов. Показано, что с увеличением молекулярного веса олигоэфира от 1200 до 3200 величина модуля при 100, 200 и 300%-ном удлинении понижается.

Влияние молекулярной массы простого олигоэфира на механические свойства полиуретанов [28] изучено на форполимерах из 2,4-ТДИ и ОППО разного молекулярного веса с соотношением NCO:OH=2:1; отвердитель – метилен-бис-о-хлоранилин. Установлено, что прочность при растяжении, модуль и некоторые другие характеристики улучшаются при меньшем молекулярном весе. С увеличением молекулярного веса ОППО снижается истираемость и растет эластичность полиуретанов.

В работе [29] для термопластичных полиуретанов, полученных на основе олигоэфира ПБА (сложный эфир на основе адипиновой кислоты и бутандиола), МДИ и низкомолекулярных гликолей полиметиленового и оксиэтиленового рядов, было изучено влияние строения жестких блоков на прочностные свойства конечных продуктов. Были получены данные для систем олигоэфир ПБА:МДИ:гликоль для шести гликолей, причем для одного гликоля при разных соотношениях между олигоэфиром и гликолем, что подразумевает разную концентрацию жестких сегментов. Авторы получили неоднозначную зависимость прочности от доли жестких сегментов, что было связано с условиями, способствующими кристаллизации эластомеров. Поскольку каких-либо сравнительных опытов для систем без влияния фактора кристаллизации не было сделано (например для композиций на основе некристаллизующихся олигоэфиров), то влияние фактора содержания жестких сегментов в чистом виде описать так и не удалось.

В работе [30] были изучены полиуретаны на основе олигоэфира на базе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и различных триолов. В работе подразумевалось использование для отверждения олигоэфиров толуилендиизоцианата, что автоматически вело к получению чрезвычайно сильно перешитых образцов. По нашей оценке концентрация узлов химической сетки, задаваемая триметилпропаном, соответствовала $3,5 \times 10^{-4}$ моль/см³ (т.е. $5,3 \times 10^{-4}$ моль/см³ для плотности сетки применительно к концентрации поперечных связей), что более чем в 5 раз превышает оптимальный уровень

сшивки (0.5×10^{-4} моль/см³ ÷ 1×10^{-4} моль/см³). Сделанный авторами вывод, что олигоэфирные полиуретаны на глицерине обеспечивают полиуретанам на их основе повышенный уровень прочностных свойств, объясняется, конечно, низкими прочностными свойствами чрезмерно перешитых образцов полиуретанов на основе триметилпропана. В целом максимальный уровень достигнутой прочности не превышал 1,9 МПа, что и характерно для аморфных полиуретанов с неоптимальной плотностью химической сетки.

При исследовании влияния молекулярной массы на механические свойства полиуретанмочевин на основе ТДИ и олигоэтиленоксидидиол (ОЭО) рассчитано содержание мочевиновых и уретановых групп [4]. Найдено, что увеличение молекулярной массы олигоэфира сопровождается уменьшением содержания уретановых и мочевиновых групп, что вызывает понижение прочности, но увеличивает эластичность и удлинение.

Таким образом, полиуретановые эластомеры на основе сложных олигоэфиров (олигоэтиленгликольадипината) обладают большим уровнем прочности, износостойкости, устойчивости к действию растворителей, чем полиуретаны на основе простых олигоэфиров (олиготетраметиленоксиддиола и олигопропиленоксиддиола). Изменение молекулярной массы исходного олигоэфира позволяет варьировать свойства полиуретановых материалов, что связано с различной концентрацией полярных групп при различной длине олигоэфирного блока. Оптимальная величина молекулярной массы исходного олигоэфира зависит от природы олигоэфира, его физико-химических показателей (вязкость) и определяется его гибкостью: чем большей гибкостью обладает молекула олигоэфира, тем при меньшей молекулярной массе можно получить полиуретаны с оптимальными свойствами. Использование низкомолекулярных олигоэфиров приводит к образованию вязких олигодиуретанов. Дальнейшее увеличение молекулярной массы олигоэфира приводит к увеличению вязкости олигоэфира, а также в некоторых случаях приводит его к кристаллизации, что затрудняет его технологическую переработку и сказывается на свойствах полученных материалов. Таким образом, для простого олигоэфира оптимальным значением молекулярной массы является 1000, а для сложного олигоэфира – 2000.

1.3.3 Влияние структуры жестких и гибких сегментов

Структура как диизоцианатов, так и удлинителей цепей оказывает сильное влияние на морфологию доменов и прочность эластомеров. Как правило, симметричные изоцианаты образуют кристаллизующиеся жесткие сегменты хорошей плотностью упаковки, в результате чего получаются материалы с более высокой прочностью. Было

показано [31], что структура диизоцианата влияет на предел прочности при растяжении, модуль и твердость эластомеров. Следующие диизоцианаты перечислены в порядке убывания прочности при растяжении, которую они придают эластомерам типа 1,4-бутандиол / олигоэфир / диизоцианат: МДИ > *n*-фенилендиизоцианат > 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДМДИ) > ТДИ > НДИ > 3,3'-диметил-4,4'-дифенилдиизоцианат (ТОДИ) > 4,4-дифенилизопропилидендиизоцианат (ДПДИ). Диизоцианаты с метильными заместителями, такими как ТДИ, ДМДИ и ДПДИ, имеют более низкий модуль упругости, чем те, которые имеют аналогичную структуру, но без заместителей. Положение отдельного диизоцианата в приведенной шкале может изменяться при различных условиях, но общая тенденция сохраняется.

Пандья и др. [32] изучили влияние ТДИ, МДИ, ГДИ и изофорондиизоцианата (ИФДИ) на механические и электрические свойства полиуретанов на основе систем олигоэфир / диизоцианат / 1,4-бутандиол. Полимеры получали из 1 моля олигодиола ($M_n = 1000$), 3,2 моль диизоцианата и 2,0 моль 1,4-бутандиола. Наибольшая прочность на разрыв была получена с ТДИ, затем ИФДИ, затем следуют МДИ и, наконец, ГДИ. Относительное удлинение при разрыве составило 900% для ТДИ и ИФДИ, 800% для ГДИ и только 195% для МДИ. Самый высокий модуль упругости был получен с МДИ, за которым следуют ГДИ, ИФДИ и ТДИ. Кнауф и Камберлин [33] исследовали влияние некоторых алифатических и циклоалифатических диизоцианатов на свойства и обнаружили широкий диапазон свойств при растяжении.

Прочность при разрыве также сильно зависит от типа используемого удлинителя цепи. Сравнение различных диольных удлинителей цепи [34] в системах МДИ / олигоэфир показало, что использование 1,4-бутандиола позволяет получить материал с высокой прочностью при разрыве и хорошей эластичностью отскока, но меньшую остаточную деформацию при сжатии по сравнению с этиленгликолем и бис(2-гидроксиэтиловым) эфиром гидрохинона. Сравнение влияния диольных удлинителей цепи на прочность при растяжении показывает, что 1,4-бутандиол обладает лучшими свойствами. Было обнаружено, что прочность эластомеров снижается в следующем порядке для этих удлинителей цепи в полиуретанах МДИ / олигоэфир: 1,4-бутандиол > этандиол > 1,5-пентандиол > 1,6-гексаметилендиол > 1,3-пропандиол [35]. Однако, если используются другие олигодиолы, то порядок удлинителей цепи в зависимости от их влияния на прочность может быть следующим: 1,4-бутандиол > 1,6-гексаметилендиол > 1,5-пентандиол > 1,3-пропандиол > этандиол, но различия не очень велики [6]. Во всех случаях 1,4- бутандиол обладает лучшими физико-механическими характеристиками, что

является результатом особой кристаллической структуры и конформаций жесткого сегмента МДИ / 1,4-бутандиол.

Установлено, что материалы, полученные при использовании ароматических диаминов в качестве удлинителей цепи, обладают лучшими физико-механическими свойствами. При использовании этих диаминов прочность при растяжении уменьшается в следующем порядке: 3,3'-диметилбензидин > 3,3'-дихлорбензидин > 3,3'-дихлор,4,4'-диаминодифенилметан > 4,4'-метилендифенилдиамин > бензидин > *n*-фенилендиамин. Установлено, что материалы, полученные при использовании ароматических диаминов в качестве удлинителей цепи, обладают лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с алифатическими диаминами и диолами.

1.3.4 Влияние концентрации жестких сегментов

Влияние концентрации жестких сегментов на прочность при растяжении является непростым. Обычно максимум наблюдается при содержании жестких сегментов от 40% до 60%, в зависимости от структуры и морфологии. На рисунке 1.3 показана зависимость прочности при растяжении от содержания жестких сегментов трех серий полиуретанов на основе МДИ / 1,4-бутандиол / олигоэфир ОТМО [36]. Серия А была синтезирована на основе ОТМО с $M_r = 650$, серия Б на основе ОТМО с $M_r = 1000$ и серия В на основе ОТМО с $M_r = 2000$. Гибкие сегменты на основе ОТМО с молекулярной 650 и 1000 не кристаллизуются, в то время как гибкие сегменты на основе ОТМО с молекулярной массой 2000 склонны к кристаллизации. Максимум на кривой зависимости прочности при растяжении от содержания ЖС для серии А был получен при 50% ЖС (жестких сегментов), в то время как для серий Б и В максимум находится примерно при 60% ЖС. Длина гибкого сегмента, по-видимому, важна только при высоком содержании гибких сегментов, когда жесткая фаза больше не является непрерывной. В полимерах с более длинными гибкими сегментами жесткие сегменты длиннее при том же содержании гибких сегментов. Это причина сдвига инверсии фазы к более высокому содержанию гибких сегментов серии В по сравнению с двумя другими. Сочетание способности к кристаллизации гибких сегментов делает полиуретаны с высоким содержанием гибких сегментов серии В более лучшими по физико-механическим характеристикам, чем полиуретаны на основе более коротких мягких сегментов. Фактически, при низком содержании жестких сегментов порядка 30% и 40% полиуретаны серий А и Б являются слабыми и имеют тенденцию к текучести под нагрузкой. Сравнивая максимальные значения, можно сделать вывод, что они существенно не отличаются. Это означает, что в

исследованном диапазоне длин сегментов высокая прочность при растяжении может быть достигнута за счет использования любого из трех олигодиолов, но с разным содержанием гибких сегментов.

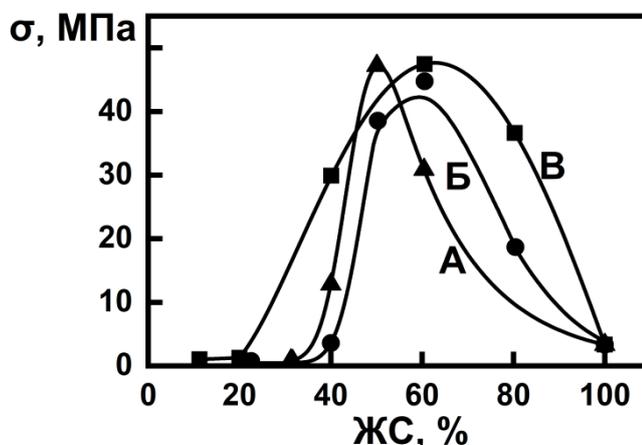


Рисунок 1.3 – Влияние содержания ЖС на прочность при растяжении эластомеров на основе МДИ/БД и трех олигоэфиров: А – ОТМО-650, Б – ОТМО-1000 и В – ОТМО-2000.

Фергюсон и Патсавудис [37-38] изучали влияние содержания гибких сегментов на свойства полиуретанмочевин на основе МДИ, 1,3-пропилендиамин в качестве удлинителя цепи и олигоэфиров Адипрен L-100 или Адипрен L-42 (имеющих ту же структуру, но с молекулярной массой около 5000). Концентрация жестких сегментов варьировались от 29% до 68% в серии с Адипрен L-100 и от 19% до 68% для серии на основе Адипрен L-42. Было обнаружено, что истинная прочность (истинная прочность – это значение напряжения при разрыве, отнесенное к фактической поперечной площади образца) возрастает с увеличением содержания жестких сегментов у серии (I) на основе Адипрен L-100, тогда как максимум был обнаружен при содержании ЖС примерно 30% для другой серии (II). Не было никаких существенных различий в численных значениях истинной прочности при заданном содержании ЖС между двумя сериями. Можно выделить два линейных участка кривых истинная прочность – содержание ЖС: один от 65 до 100 % ЖС, а другой от 29 до 45 % содержания ЖС с переходной областью от 45 до 65 % ЖС. Было обнаружено, что деформации при растяжении в обеих сериях возрастает от содержания ЖС. Кроме того, наблюдались две линейные области на кривых зависимости деформация – содержание ГБ. Наклон линейной части от 50 до примерно 100 % содержания ЖС был ниже, чем у прямой в области выше 50% содержания ЖС. Пересечение около 50% содержания ЖС было связано с инверсией фазы.

Такахара и др. [39] исследовали структуру и свойства полиуретана типа МДИ / этиленгликоль / олигоэфир, в качестве олигоэфиров были использованы ОЭО, ОППО, ОТМО и олигобутандиенгликоль с разной молекулярной массой. Поскольку мольное

соотношение МДИ / этиленгликоль / олигоэфир поддерживалось постоянным на уровне 2:1:1, путем изменения молекулярной массы олигоэфиров от 400 до 4000, концентрация ЖС изменялась от 12% до 58%. Здесь длина жесткого сегмента поддерживалась постоянной, содержание гибких сегментов и молекулярная масса олигоэфиров изменялись вместе. Изменение прочности при растяжении серий ОЭО, ОППО и ОТМО от содержания жестких сегментов представлено на рисунке 1.4. Сравнение прочности при низком содержании гибких сегментов показывает лучшую механическую прочность полиуретан на основе ОТМО. Если исключить низкое значение прочности на разрыв для полиуретана на основе ОЭО-600, то значения прочности на разрыв для серий ОЭО и ОППО будут примерно одинаковыми.

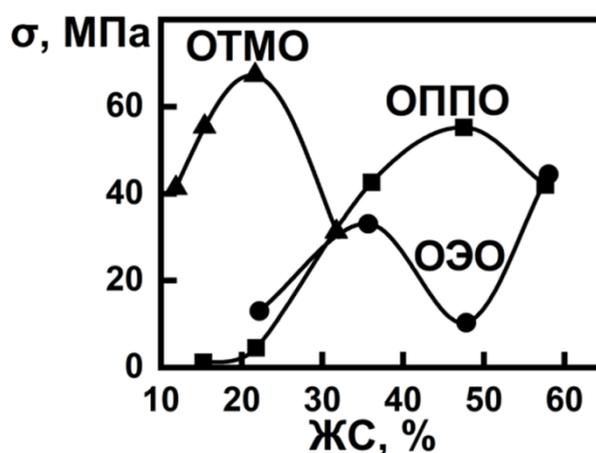


Рисунок 1.4 – Влияние содержания ЖС и молекулярной массы олигоэфира на прочность при растяжении трех серий полиуретанмочевин [39].

Таким образом, влияние содержания жестких сегментов на прочность при растяжении носит неоднозначный характер. Обычно максимум наблюдается при содержании жестких сегментов от 40% до 60%, в зависимости от структуры и морфологии полученного материала.

1.3.5 Влияние внешних факторов на физико-механические свойства (температура, влажность, набухание в пластификаторах)

1.3.5.1 Влияние влажности среды

В целом, литературные данные о поведении полиуретанов и полиуретанмочевин во влажной среде в основном представлены результатами исследования влагопереноса в этих материалах [40-43], анализа возможных изменений структуры [40, 43-44] и температуры стеклования увлажненных полиуретанов [43-44]. Имеются некоторые сведения о сильном

отрицательном влиянии влаги на физико-механические свойства полиуретанов [40]. Исследования проводили на полученных из раствора тонких полиуретановых пленках, корректная оценка изменения при увлажнении механических свойств которых осложнена интенсивным влагообменом с окружающей средой. Сведения о механических свойствах пленок ограничены результатами их механических испытаний до увлажнения [41]. В связи с этим не ясно, в какой степени изменяются при увлажнении механические характеристики различных СПУ и как величина изменения зависит от структуры полимера.

Значительно изменяются при сорбции влаги прочностные и упругие свойства сегментированных полиуретанмочевин (СПУМ) на основе простых олигоэфиров, особенно с олигопропиленоксидными гибкими сегментами. При их увлажнении снижается не только межцепное взаимодействие в гибкой фазе полимера, но и, возможно, частичное разрушение доменов жестких уретанмочевинных блоков. В результате при влажности атмосферы $\varphi=90-100\%$ прочность материала снижается примерно в 2 раза [45].

Что касается влияния влажности на абразивные характеристики полиуретанов и близких к ним по строению полимеров, они отсутствуют вообще. Истирание резин в лабораторных условиях и при эксплуатации происходит, как правило, при различной относительной влажности. До настоящего времени отсутствует единое мнение о влиянии относительной влажности на износостойкость резин. Показано, что изменение относительной влажности воздуха с 10 до 100% приводит к очень незначительному уменьшению интенсивности истирания. Шалламахом установлено значительно большее влияние относительной влажности воздуха на интенсивность истирания резин. Вероятно, это зависит от влияния влаги на свойства припудривающего порошка (в данном случае применяли окись магния) и его адгезии к резине и истирающей поверхности. Уменьшение интенсивности истирания шин с увеличением относительной влажности воздуха наблюдали также Геезинк и Пра, которые объясняли это тем, что с повышением относительной влажности в зоне контакта образуется водная пленка, которая действует подобно смазке [46].

В целом, исследования в данном направлении необходимы для выяснения закономерностей снижения механических характеристик полиуретанов в результате увлажнения и обоснованного выбора рецептуры полиуретановых материалов с позиций возможности их использования во влажной среде.

1.3.5.2 Гидролиз

Полиуретан часто применяется во влажном воздухе и воде. Полиуретаны часто используются в кислотных или щелочных растворах, в нейтральных средах, в том числе эмульсиях или суспензиях. Вода также присутствует в воздухе и поглощается полиуретаном. Гидролиз можно определить, как разложение соединения по реакции с водой, причем вода принимает участие в реакции. Эффект гидролиза усиливается присутствием кислот или щелочей [47]. Механизм гидролитической атаки иллюстрирован на рисунке 1.5.

Ранние работы Ати Р. [48], Магнуса Г. [49] позволили оценить ряд полиуретанов по их устойчивости к влаге. Эти показал, что простые полиэфируретаны в 5–10 раз более устойчивы к гидролизу, чем полиуретаны, полученные из сложных олигоэфиров на основе адипиновой кислоты.

Дальнейшие исследования показали, что поликапролактонуретаны более устойчивы, чем обычные сложноэфирные полиуретаны. Было также обнаружено, что полиуретаны из поликарбонатдиолов более гидролитически устойчивы, чем поликапролактоновые полиуретаны. Это приводит к ряду, где слева направо гидролитическая устойчивость снижается: простой эфир > поликарбонат > капролактон > сложный эфир. Аналогичные результаты получены были и в работе [50] для линейных полиуретанов.

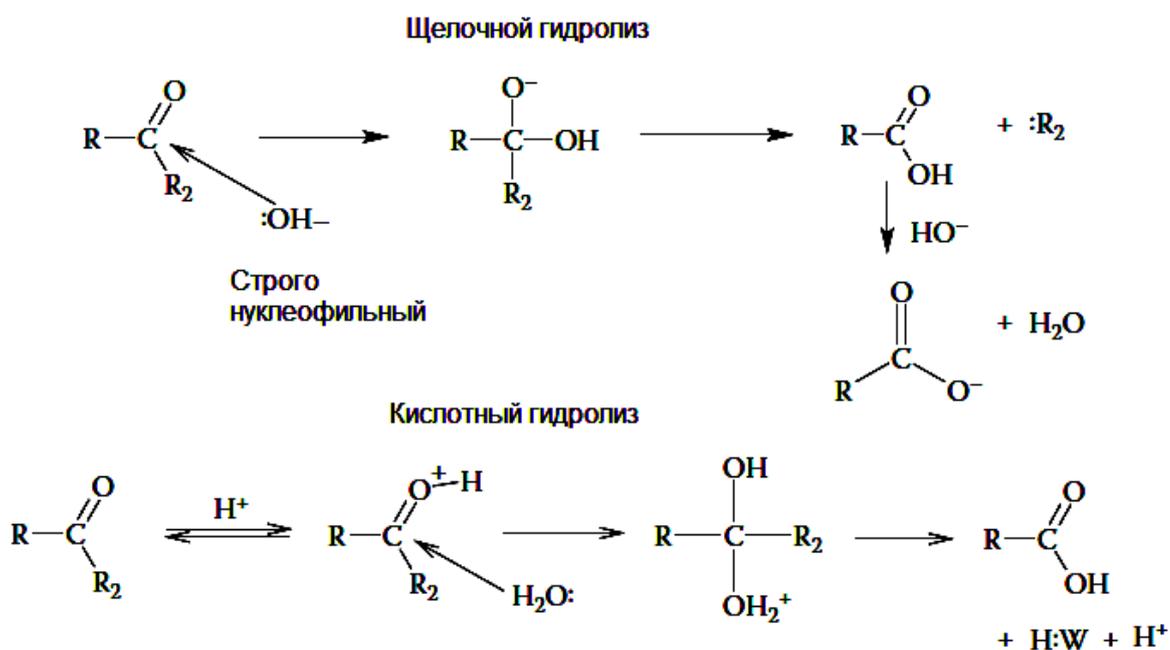


Рисунок 1.5 – Схема гидролиза полиуретанов

Еще большую устойчивость к гидролизу имеют полиуретаны, синтезированные на основе карбоцепных олигомерных диолов [51].

Менее важные особенности влияния строения полимерных цепей полиуретанов на их гидролитическую устойчивость относятся к химической структуре их отдельных фрагментов. Интересные результаты по влиянию тех или иных диизоцианатов на гидролитическую устойчивость модельных ПУ на основе олигоэтиленоксиддиола с молекулярной массой 600 были получены в работе Матушак М., Фриш К. и Риген С. [52]. Как было установлено, наибольшую устойчивость к гидролизу (раствор КОН и изопропилового спирта) проявили образцы, синтезированные на основе гидрированного МДИ, несколько хуже показали себя образцы на основе ксилилендиизоцианата, менее стойким оказался образец на основе толуилендиизоцианата. В работе авторов Гунатиллаке П. и др. [53] также было отмечено, что некоторые заместители с громоздкой структурой позволяют увеличить стабильность ПУ к гидролизу, но технологичность перерабатываемых композиций за счет введения новых компонентов снижается.

В целом, учитывая долговременный опыт использования полиуретановых материалов, работающих в контакте с водой (особенно для покрытий отжимных валов бумажной промышленности) следует признать, что полиуретаны и полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров имеют удовлетворительную стойкость к воде и водным растворам нейтральной реакции.

1.3.5.3 Влияние температуры

Действие низких температур изменяет свойства полиуретановых эластомеров, но деструкции при этом не происходит и изменения носят обратимый характер. Главное изменение заключается в увеличении модуля Юнга при температуре ниже 0 °С, что сопровождается увеличением показателей твердости, сопротивления разрыву, жесткости при кручении и снижением эластичности.

В интервале от +20 до -25 °С наблюдается лишь небольшое увеличение жесткости при кручении, но после этого кривая поднимается более резко. Температура стеклования находится в интервале 30-40 °С. Она зависит от упорядоченности молекулярной структуры; более низкая температура стеклования наблюдается у материалов на основе смешанных олигоадипинатов по сравнению с более часто используемым олигоэтиленгликольадипинатом. Хотя все полиуретаны становятся значительно более жесткими при низких температурах, хрупкость обычно не проявляется, пока температура

не снизится до $-60 - -80$ °С. Температура хрупкости также зависит от типа используемого сложного олигоэфира; смеси олигоэфиров обладают более высокими показателями [6].

При эксплуатации полиуретанов на основе простых и сложных олигоэфиров иногда можно наблюдать еще одно явление – кристаллизацию полиуретана после некоторой выдержки его при умеренно низкой температуре. Полимер, подвергшийся кристаллизации, отличается большей твердостью, а жесткость его приближается к показателям, наблюдающимся при гораздо более низких температурах. Это явление, однако, обратимо и может быть устранено нагреванием или сгибанием образца (детали), в результате чего образуется внутреннее тепло.

В полиуретанах, подвергающихся действию высоких температур, могут происходить два процесса: а) временное ухудшение свойств, вызванное общим ослаблением связей, и б) деструкция – необратимые изменения химической структуры. В первом случае все свойства, за исключением модуля Юнга, меняются в одинаковой степени. Для Вулколлана 30 и Адипрена L100 показатели при $70-80$ °С составляют лишь 50% от величин при комнатной температуре, а при 110 °С они падают до 20% [54]. Аналогичные значения получены и для прочностных свойств и истираемости, так что неизбежен вывод о нецелесообразности эксплуатации полиуретанов при температуре выше 80 °С.

Второй процесс – деструкция – обычно не протекает при температуре ниже $70-80$ °С в сухой среде, так что еще раз подтверждается общее правило: верхний температурный предел эксплуатации полиуретанов равен 80 °С. При температурах выше 80 °С наблюдается постепенное ухудшение свойств [55], прямо пропорциональное температуре.

Полиуретаны на основе простых олигоэфиров по своей природе менее устойчивы к действию высоких температур, чем полиуретаны на основе сложных олигоэфиров. Это объясняется разрывом химических связей в простом эфире из-за окисления при высокой температуре. Этот вывод был подтвержден опытами старения на воздухе и в азоте [56] полиуретанов на основе олигоэтиленгликольадипината и ОТМО. Хотя полиуретаны не рекомендуется эксплуатировать при температуре окружающей среды 130 °С, во многих случаях, например при эксплуатации массивных шин, происходит непрерывное прогибание под нагрузкой, в результате чего из-за относительно высоких потерь при гистерезисе полиуретанов и низкой их теплопроводности материал сильно перегревается. Эта проблема может быть решена выбором соответствующей конструкции детали. В противном случае температура может подняться до такой степени, что сердцевина массивной шины может совершенно расплавиться. Либо, если она сделана из

полиуретанов на основе простых олигоэфиров, произойдет ускоренное старение материала.

1.3.5.4 Пластификация

В ряде случаев вязкость реакционной смеси при синтезе полиуретанов становится чрезмерно высокой (выше 300 Па·с) и для обеспечения возможности переработки соответствующих композиций необходимо ее снижать. Наиболее широко в промышленности эластомеров, в первую очередь резин, используется для этого ввод жидких пластификаторов или легкоплавких мягчителей (под последними понимаются смолы типа инден-кумароновой или канифоли), которые переходят в жидкое состояние при температурах переработки.

Использование пластификаторов в полиуретанах широко известно в первую очередь в оборонной технике, где пластификаторы играют роль высокоэнергетических добавок в композиции твердых ракетных топлив. В этих материалах массовое соотношение между полимером и пластификатором может достигать от 1:1 до 1:4. К сожалению, ввод пластификатора, решая проблемы высокой вязкости, приносит с собой существенное снижение прочностных показателей, особенно сильное для аморфных эластомеров. Так даже при вводе пластификаторов в уже сшитые полиуретановые эластомеры методом набухания заметное снижение прочности до (20–40%) наблюдается уже при 10% набухания, при 20% набухания прочность может снизиться в 2–2,5 раза. Менее сильное снижение прочности наблюдается для сегментированных эластомеров, но в том случае, когда пластификатор не разрушает домены жестких блоков. К такого рода пластификаторам относятся, например, эфиры себациновой или адипиновой кислоты. Для таких же пластификаторов, например, как органические эфиры фосфорной кислоты (трибутилфосфат или трикрезилфосфат) характерна высокая активность к разрушению жестких уретановых или уретанмочевинных доменов в СПУ или СПУМ, синтезированных на основе 2,4-толуилендиизоцианата [5].

В целом использование некоторых пластификаторов в полиуретановых композициях в ограниченном количестве вполне допустимо, в качестве таких компонентов обычно рекомендуют упомянутые выше эфиры себациновой и адипиновой кислоты. Наиболее серьезным негативным фактором, который сопровождает ввод пластификаторов в полиуретановые составы, является, на наш взгляд, ухудшение адгезионных характеристик, связанное с тем, что потенциально поверхности раздела между полиуретаном и материалом субстрата, например, металлом, могут быть

обогащены пластификатором. Это происходит при невысоком термодинамическом сродстве полимера и пластификатора, в некоторых случаях для конкретных пар полиуретан-пластификатор может происходить даже экссуляция пластификатора. Такой эффект, например, был отмечен в системах полиэфируретанмочевина (на основе простого олигоэфира марки полифурит 1000) – дифенилфталат [57]. Как следует из предыдущих заключений, такое обогащение материала пластификатором в зоне поверхности раздела не может не вызывать заметного падения прочности клеевого шва, что и наблюдается на практике. Другое дело, что все вышеупомянутые рассуждения относятся к эластомерам. Для жестких полимеров типа отвержденных эпоксидных смол ввод небольших количеств пластификатора часто улучшает адгезионные свойства, т.к. снижает хрупкость материала и подавляет хрупкое разрушение клеевых соединений [57].

В итоге следует отметить, что использование пластификаторов при разработке эластомеров, к которым предъявляются особые требования к адгезионным характеристикам, следует ограничить.

В целом необходимо отметить, что все приведенные внешние факторы могут оказывать существенное влияние на процессы износа и, поэтому, должны обязательно рассматриваться при анализе абразивного износа в тех или иных условиях.

1.4 Абразивная стойкость – общие представления для полимеров

1.4.1 Общие представления для полимеров

Изнашивание определяется как процесс отделения материала с поверхности твердого тела и (или) увеличения его остаточной деформации при трении, проявляющийся в постепенном изменении размеров и (или) формы тела (ГОСТ 27674-88 «Трение, изнашивание и смазка». Термины и определения).

Износ – это результат изнашивания, выражаемый в установленных единицах (длины, объема или массы). Процесс изнашивания часто описывают его интенсивностью. Не существует единого стандарта для определения интенсивности изнашивания. Используемые единицы зависят от вида изнашивания и природы трибосистемы, в которой оно происходит. Интенсивность изнашивания может быть определена как, например, 1) объем материала, удаленный за единицу времени, с единичного пути трения, за один оборот детали или за одно колебание тела; 2) потеря объема на единицу нормальной силы при единичном пути скольжения ($\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$), которую иногда называют коэффициентом износа; 3) потеря массы за единицу времени; 4) изменение определенного размера за

единицу времени; 5) относительное изменение размера или объема по отношению к тем же изменениям в эталонном материале.

Величина, обратная интенсивности изнашивания, получила название износостойкости. Она является мерой сопротивления тела изнашиванию.

Иногда рассматривается относительная износостойкость с использованием произвольных стандартов. Износостойкость полимеров можно классифицировать по разным категориям в зависимости от механизмов повреждения поверхности. Как правило, от износа к износу полимеров зависит от вклада одного или нескольких из следующих механизмов износа: абразивного, адгезивного и усталостного [58-59]. Абразивный износ возникает в результате удаления материала с поверхности полимера путем проникновения и скольжения острых и твердых неровностей поверхности. Адгезионный износ определяется как разрыв адгезивных соединений между полимером и рабочей поверхностью при контактном сдвиге. Усталостный износ возникает в результате многократного воздействия неровностей встречной поверхности на поверхность полимера, что приводит к распространению трещин.

Выделяют три основных вида изнашивания эластомеров при контакте с твердым основанием [60]:

- 1) абразивный износ под воздействием острых вершин шероховатостей основания;
- 2) усталостный износ под воздействием скругленных вершин шероховатостей основания;
- 3) скатывание и отрыв роликотипных частиц с поверхности эластомера в контакте с относительно гладким основанием.

1.4.2 Механизм абразивного износа

Сущность абразивного изнашивания заключается в резании или пропахивании поверхности более твердыми частицами или неровностями, которые могут быть как внедренными в поверхность контртела, так и находиться в зоне контакта в виде свободных частиц. В первом случае говорят об изнашивании закрепленным, а во втором – свободным абразивом.

При абразивном изнашивании на поверхности появляются царапины, канавки и следы схватывания, а частицы износа, как правило, имеют вид мелких частичек стружки, похожей на стружку, отделяющуюся при металлообработке, но значительно более мелкую. Большинство моделей абразивного изнашивания основаны на геометрическом описании неровностей, поэтому интенсивность изнашивания зависит от формы и угла при

вершине абразивных частиц или неровностей, движущихся по сопрягаемой поверхности. Существует множество абразивных материалов, и природа абразивного изнашивания конкретной трибосистемы зависит в определенной степени от формы присутствия абразива в ней: твердые фазы исходной микроструктуры, загрязнения, попавшие в систему извне, продукты износа контактирующих поверхностей.

При воздействии абразивной частицы на пластичный материал возможна реализация двух различных типов деформирования. Первый из них – возникновение канавок, часто называемое пропахиванием, при котором впереди частицы образуется валик и материал отесняется в стороны, формируя гребни на краях канавки. При этом не происходит удаление материала с поверхности трения. Второй тип деформирования – резание – подобен резанию при механической обработке. В этом случае весь объем материала, отесненный абразивной частицей, удаляется в виде стружки.

Абразивный износ полимеров заключается в процессе резания системой острых выступов (например, шлифовальная шкурка), царапания поверхности этими выступами. Понятие «острый выступ» довольно относительное, так как процесс абразивного износа зависит также от жесткости полимера. Важно, каким способом разрушается материал. Часто абразивный механизм износа проявляется при трении жестких пластмасс по поверхности абразивной шкурки. При этом процесс износа связан с резанием и пропахиванием поверхности зернами шкурки. Внешним проявлением абразивного износа является наличие продольных полос пропахивания на поверхности полимера [61].

В настоящее время предложено несколько механизмов абразивного износа эластомеров, каждый из которых становится преобладающим в том или ином варианте механического воздействия. Однако, в самом общем случае для большинства эластомеров определяющими факторами стойкости к абразивному износу являются их упруго-прочностные характеристики [62]. Так в работе абразивный износ резин, обусловленный отрывом микрочастиц материала в результате механической деструкции, связывается с их модулем и условиями распространения в материале микротрещин, что имеет прямое отношение к его предельной деформативности. Сотрудники группы Гента пришли к выводу, что износ происходит в результате двух процессов: локального механического разрушения (раздир) и общего разложения молекулярной сети до низкомолекулярного материала (размазывания). Отмеченные различия были показаны различными эластомерами. Натуральный каучук с сажей, SBR (стирол-бутадиеновый сополимер) и EPR (этилен-пропиленовый сополимер) были особенно подвержены разрушению и размазыванию, но для натурального каучука и SBR процесс разложения не наблюдался в инертной атмосфере [62]. Это связано с разрывом молекул под действием сил трения с

последующей стабилизацией вновь образованных полимерных радикалов в результате реакции с кислородом, если он присутствует, или с другими молекулами полимера, или с другими макрорадикалами.

Шалламах [63] впервые количественно исследовал износ полимеров эластиков, моделируя процесс износа скольжением острой или тупой иглы по поверхности полимера. Он показал, что элементарный акт разрушения поверхности эластичного полимера определяется перенапряжениями, возникающими позади движущейся иглы. Эти перенапряжения приводят к появлению поперечных полос – так называемого «рисунка Шалламаха».

Также проводились исследования, чтобы выяснить корреляцию между царапинами и износостойкостью полимеров. Фридрих и соавт. [59] пытались найти взаимосвязь между глубиной прореза для царапин и потерей объема материала после одного испытания на царапину. Они предположили, что потеря объема из прореза для царапин после испытания на царапину может быть связана с объемом износа после испытания на износ. Тем не менее, образование царапин в прорезах полимеров во время царапания только способствует пластической деформации на поверхности полимера. Большинство материалов либо сжимаются, либо накапливаются на обеих сторонах прореза для царапин, и из прореза для царапин материал практически не удаляется [64].

Ратнер [65] считает, что модель игла – поверхность полимера характеризует фрикционный механизм износа, а не абразивный. Однако с этим, нельзя согласиться, так как механизм абразивного износа определяется характером взаимодействия на границе раздела полимер – твердое тело и зависит от свойств истираемого тела. Скольжение острой иглы по мягкому высокоэластическому полимеру приводит в основном к фрикционному износу, а скольжение той же иглы по жесткой поверхности пластмассы – к пропахиванию и резанию, т. е. к абразивному износу.

Авторами [66] было исследовано характер износа серии полиуретановых эластомеров литьевого типа в условиях линейного возвратно-поступательного скольжения и истирания и физически сопоставлено с характером, соответствующих царапин. Обнаружено, что износ при скольжении и царапинах в модельных системах регулируются механизмом абразивного износа, который включает растрескивание, вызванное разрывом при растяжении, и удаление материала с поверхности. Устойчивость к царапинам при растрескивании, вызванном разрывом / удалением материала, в модельных системах термопластичных полиуретанов (ТПУ) хорошо коррелирует с их характеристиками абразивного износа, которые затем могут быть связаны со свойствами материала, то есть более высокая прочность при растяжении улучшает сопротивление абразивному износу. С

другой стороны, обнаружено, что на износ при истирании в модельных системах преобладает адгезионно-усталостный механизм и, следовательно, его нельзя сопоставить с характеристиками царапин. Также проводилось измерение повышения температуры модельных систем ТПУ во время износа для дальнейшего понимания наблюдаемого характера износа.

В работе Портнова и др. [67] даны два разных механизма абразивного износа в зависимости от твердости по Шору А. С уменьшением твердости полиуретана интенсивность изнашивания увеличивается, так как меняется механизм изнашивания. У более мягких полиуретанов механизм изнашивания в виде скаток более интенсивный, чем у твердых полиуретанов. В работе [68] также показаны примеры проявления тех или иных механизмов абразивного износа эластомеров в зависимости от твердости с учетом роли коэффициента трения.

Интересно отметить, что многие закономерности, характерные для абразивного износа эластомеров, характерны для такого случая износа как эрозионное и гидроэрозионное изнашивание.

Поведение разных марок полимеров в условиях газоабразивного износа исследовалось многими отечественными и зарубежными учеными [69-79].

Веллингер К. показал, что повышенное сопротивление резин износу связано с рассеянием энергии удара при упругом деформировании резины. Марей А.И. установил, что при износе резин потоком твердых частиц, их износостойкость зависит от эластичности по отскоку и динамического модуля упругости [80].

Исследования Тененбаума М.М. [81] показали, что на формирование газоабразивного износа эластомеров влияют два фактора, обуславливающие снижение активности абразивного действия твердых частиц. Первый фактор – погашение части кинетической энергии удара абразивных зерен при упругом деформировании поверхностного слоя. Второй фактор – деконцентрация контактных напряжений вследствие образования на эластомерных материалах больших по сравнению с металлами плоскостей контакта с абразивными зёрнами.

Отмечается [69], что износ высокоэластичных материалов в потоке абразивных частиц, в зависимости от условий исследования, происходит по усталостному, абразивному и специфическому для этих условий квазихрупкому механизму. Наиболее опасный из них, ограничивающий применение резины как конструкционного материала – квазихрупкий. Он реализуется тогда, когда время удара частиц о резину будет близко ко времени релаксации, которое ответственно за процесс остекления резины, наблюдаемый при критической скорости удара частиц.

В той же работе высказывается предположение, что утомительное разрушение поверхности резины при ушибе частиц является кинетическим процессом зарождения, накопления и развития в деформированном объеме разного рода дефектов и повреждений, наличие которых будет характеризоваться уровнем плотности поглощенной энергии.

Авторами работы [70] изучалась износостойкость резин из различных каучуков общего и специального назначения в воздушном потоке абразивных зерен при высоких скоростях трения частиц абразива по поверхности резины. На основании этой работы был сделан вывод, что в первом приближении износ резин прямо пропорционален ее модулю и обратно пропорционален эластичности резины. При этом авторы установили, что прочность не является фактором, определяющим износостойкость резины, что, как видно, находится в противоречии с выводом Евстратова о прямой взаимосвязи между прочностью и износостойкостью материалов.

Таким образом, при изнашивании закрепленным абразивом часть неровностей оказывает пропахивающее действие, остальные – режущее. Соотношение между этими механизмами зависит от двух факторов: угла атаки частицы и прочности на сдвиг на границе раздела, которая выражается через отношение сдвигового напряжения на границе к пределу текучести при сдвиге материала при пластической деформации. При изнашивании свободным абразивом его частицы легко внедряются в поверхность полимера, и он ведет себя как абразивная шкурка, изнашивающая контртело.

1.4.3 Влияние внешних факторов на интенсивность истирания

Истирание полимеров в различных узлах трения осуществляется при разных механических напряжениях, скоростях скольжения, температуре. Ниже приводятся данные о влиянии перечисленных выше параметров на интенсивность истирания полимеров.

1.4.3.1 Влияние нагрузки

Широко известно, что механизм трения и износа полимеров зависит от приложенной нормальной нагрузки. При высоких нагрузках термическое размягчение полимера и пластическая деформация при взаимодействии неровностей играет доминирующую роль в определении реальной площади контакта. Для многих термопластичных полимеров более ранние эксперименты показали, что коэффициент трения постоянен при высоких нагрузках от 10 до 100 Н [82-83]. В диапазоне относительно более низких нагрузок от 0,02 до 1 Н, когда нагрузка уменьшается, упругая

деформация неровностей поверхности управляет процессом скольжения с последующим увеличением коэффициента трения [84]. То есть влияние приложенной нагрузки на коэффициент трения при скольжении полимера соответствует переходу от упругого контакта к пластическому. Следует отметить, что повышение температуры скольжения из-за приложенной нагрузки может также повлиять на вязкоупругие переходы в полимерах и тем самым на механизм трения. Связь между силой трения F и приложенной нормальной нагрузкой L может быть определена следующим образом:

$$F = \mu L^n \quad (1.1)$$

где μ – коэффициент трения, а n – экспоненциальная постоянная, которая имеет значение 0,8 для полиамида и 0,96 для ацетата целлюлозы (формула 1.1). Было предпринято множество попыток сформулировать зависимость износа от нагрузки.

Изучение влияния контактного давления на износ термопластичных полимеров было интересной темой исследований для многих авторов. Показано, что контактное давление является причиной повышения температуры различных вязкоупругих переходов в полимерах [85]. При низких давлениях, когда нагрев из-за трения невелик, скорость износа полимера пропорциональна приложенному давлению, тогда как при более высоком давлении скорость износа резко возрастает. Авторы объясняют возможность тепловых эффектов на границе раздела, которые достаточно высоки, чтобы вызвать плавление или размягчение скользящей поверхности полимера. При изучении влияния контактного напряжения на коэффициент износа изотропного сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) [86] результаты показали снижение коэффициента износа по мере увеличения контактного напряжения. Показано, что при высоких контактных напряжениях частица износа не сможет легко вырваться из границы раздела и может вернуться к полимерному штифту или действовать как трехкомпонентный износ, и наоборот. В работе [87] показано, что в зависимости от величины приложенной нагрузки может изменяться соотношение между величинами износа более и менее твердых эластомеров, что связывается авторами с изменением условий для появления концентрации напряжения на изнашиваемой поверхности.

1.4.3.2 Влияние скорости скольжения

Как правило, при контакте полимер-металл скорость заключается в увеличении износа полимеров из-за повышения температуры контактной поверхности, возникающей в точках контакта трения. Однако для термопластов существует критическая скорость скольжения, при которой может быть достигнута локальная температура вспышки,

генерируемая на границе раздела, и скорость износа незначительно снижается из-за плавления поверхности и термического размягчения. Эта температура вспышки вызвана адгезионным трением на границе мгновенного контакта. Как правило, невозможно точно измерить температуру вспышки во время работы. Этим можно объяснить сложную зависимость коэффициента трения от скорости скольжения в полимерных трибосистемах по сравнению с металлами. Сильная зависимость коэффициента трения от скорости скольжения наблюдается, когда температура полимера приближается к температуре стеклования [88]. Тем не менее, существенной зависимости от скорости скольжения при более низких температурах нет. На толщину и стабильность полимерной переводной пленки также влияет скорость скольжения.

Ряд исследований, в которых изучалась взаимосвязь между скоростью скольжения и трибологией полимеров показало, что удельная скорость изнашивания при сухом скольжении Дерлина по стали в промежутке скоростей 0,1-0,7 м/с имеет прямолинейную зависимость [89].

1.4.3.3 Влияние температуры

Низкая теплопроводность вязкоупругих материалов, в том числе термопластичных полимеров, является важным ограничением для приложений в условиях скольжения, что изменяет важный результат параметра нагрева при трении в трибологии полимеров. Тепло обычно возникает при трении в результате деформации полимера во время его скольжения по фактической площади контакта. Последовательное образование и разрыв адгезионных связей также является еще одним источником тепловыделения.

При нагревании механические свойства полимера имеют переход из стеклообразного состояния с высокой прочностью и высокой жесткостью в эластичное состояние с более низкой прочностью и меньшей жесткостью. Преобразование энергии трения в тепло является причиной повышения температуры трущейся поверхности полимера, особенно при температуре поверхности контакта точка-точка (T^*). Высокие температуры контакта не ограничиваются высокой относительной скоростью скольжения трущихся поверхностей. Интересным примером является скольжение при относительно низких скоростях скольжения при фреттинге (износ при колебательных движениях). Высокие кратковременные частоты истирания ($<10^{-3}$ с), которые возникают при небольших размерах (точечный контакт) ($<10^{-4}$ м), имеют аналогичный эффект нагрева [90].

Проблема повышения температуры при трении изучалась как аналитически, так и экспериментально. Первый значительный вклад был внесен Блоком, за ним последовало другое новаторское решение Джегера, который получил формулу повышения температуры для скольжения между двумя полубесконечными плоскостями с разными геометрическими конфигурациями (формула 1.2).

$$\Delta T_{max} = 4.2 \times 10^{-4} \frac{\mu F_N \sqrt{v}}{b \sqrt{l}} \quad (1.2)$$

где: μ – коэффициент трения;

F_N – нормальная нагрузка (Н);

v – скорость скольжения (м/с);

l – полудлина тела скольжения, параллельная направлению скольжения (м);

b – полуширина тела скольжения, перпендикулярная направлению скольжения (м).

Допущения, необходимые для расчета температуры с использованием предыдущих моделей, включали различные межфазные свойства, которые обычно неизвестны из-за многих трудностей в их точном определении.

В дополнение к первым вопросам влияние температуры на трение можно рассматривать с помощью механических характеристик полимеров, измеренных при определенных температурах. Для некоторых полимеров была введена корреляция между коэффициентом трения, твердостью и сопротивлением сдвигу [91]. Такая корреляция справедлива только тогда, когда температура не влияет на адгезию.

Таким образом, рассмотрено как приложенная нагрузка, скорость скольжения и температура влияют на интенсивность изнашивания полимеров. В целом необходимо отметить, что все приведенные внешние факторы могут оказывать существенное влияние на процессы износа и, поэтому, должны обязательно рассматриваться при анализе абразивного износа в тех или иных условиях.

1.4.4 Теоретические и эмпирические подходы к описанию взаимосвязи износа эластомеров и их структурных параметров

Предсказать скорость износа с помощью простых уравнений на самом деле не просто из-за изменения механики износа в зависимости от условий эксплуатации, а также свойств материала. На износ эластомеров влияют рабочие переменные, такие как нормальная нагрузка, скорость скольжения, время работы, температура, текстура детали и наличие абразивов [92-97]. С другой стороны, такие свойства материалов, как твердость,

модуль Юнга, прочность на разрыв и удлинение при разрыве, также влияют на общую скорость износа [98-100].

Существует несколько попыток математических моделей и численного моделирования в сочетании с лабораторными экспериментами, чтобы установить взаимосвязь между скоростью износа и вышеупомянутыми параметрами для прогнозирования износа, как указано в литературе [101-102]. Менг и др. проанализировали широкий спектр доступных уравнений для моделирования износа [103] и пришел к выводу, что не существует общего уравнения износа, которое предсказывало бы износ всех материалов. Для полимеров в литературе имеется ограниченное количество моделей износа по сравнению с металлами. Уравнения для анализа моделей износа представлены в таблице 1.1. Общие тенденции в моделировании износа эластомеров состоят в приведении экспериментальных данных в эмпирическое уравнение для большинства случаев. Например, Ратнер и Ланкастер [99] предложили связь между объемом износа полимеров и их механическими свойствами, как показано в уравнении 1, где объем износа прямо пропорционален нормальной нагрузке и коэффициенту трения и обратно пропорционален твердости, прочности на разрыв и удлинению при разрыве. Дальнейшие исследования Будинского [104] и Фукахори [105] показали, что это соотношение не имеет хорошей корреляции для всех полимеров и их композитов; однако в некоторых случаях наблюдается линейная тенденция [106]. Напротив, нелинейная зависимость между объемом износа и приложенной нагрузкой, скоростью скольжения и временем скольжения представлена путем подгонки экспериментальных данных в эмпирические уравнения Льюиса и Ри [107] (уравнения 2 и 3). Как отмечают авторы, основным видом износа был адгезионный износ.

Таблица 1.1 – Уравнения моделей износа

Номер уравнения	Уравнение	Обозначение символов	Ссылка
1	2	3	4
1.	$V = \frac{\mu F}{H\sigma\varepsilon}$	<p>μ – коэффициент трения, F – приложенная нагрузка, H – твердость, σ – предел прочности при растяжении, ε – относительное удлинение при разрыве</p>	[99]

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4
2.	$V = KFvt$	F – приложенная нагрузка, v – скорость скольжения, t – время скольжения	[107]
3.	$\Delta W = KF^a v^b t^c$	F – приложенная нагрузка, v – скорость скольжения, t – время скольжения	[107]
4.	$V = 1.5K \frac{\gamma^{1.775}}{E^{3.225}} F^{1.47} S^{1.25}$	γ – поверхностная энергия, E – модуль упругости, k – теплопроводность, C_p – удельная теплоемкость, S – путь скольжения	[108]
5.	$V = K\mu^{-0.025} F^{1.325} S^{0.35} \sigma^{-1.325}$	μ – коэффициент трения, F – приложенная нагрузка, S – путь скольжения, σ – прочность при растяжении	[110]
6.	$V = 3.59 \times 10^{-18} F^{1.711} v^{1.711} T^{1.024} \alpha^{0.728} F^{0.463} \gamma^{-2.861} \left(\frac{C_p}{K}\right)^{-0.687}$	α – шероховатость контртела	[109]
7.	$V = KF^{1.157} \Omega^{0.458}$	Φ – масса абразивных частиц, Ω – вклад свойств материала	[111]
8.	$\bar{V} = k_4 F^n$	k и n – постоянные, F – нормальная нагрузка	[105]
9.	$V = k F_k^n$	n и k – постоянные, F_k – работа трения	[112]

Уравнение 4, разработанное Каром с сотрудниками [108] показало нелинейное уравнение износа, включающее нормальную нагрузку, скорость скольжения, поверхностную энергию, модуль упругости, температуру и удельную теплоемкость. Вишванатх и соавторы [109] предложили уравнение (см. уравнение 5), рассматривая шероховатость встречной поверхности как дополнительный параметр в уравнении 4, чтобы показать влияние встречной поверхности на скорость износа. Берр [110] провел эксперименты с материалами уплотнительных колец и коррелировал объем износа с работой трения, учитывая коэффициент трения и прочность при разрыве в дополнение к эксплуатационным факторам, представленных в уравнении 5. Уравнения 7, 8 и 9 [105,111-

112] представляют собой эмпирические модели износа, которые показывают, что объем износа косвенно пропорционален приложенной нагрузке или работе трения. Кроме того, Раджеш и др. [111] включены свойства разрушения материала (критическая длина трещины и напряжение разрушения), которые контролируют его разрушение после образования трещин. Панда с сотрудниками [102] предложили уравнение износа, касающееся свойств материала и условий эксплуатации, таких как скорость скольжения и шероховатость поверхности.

Таким образом, рассмотрены теоретические и эмпирические подходы к описанию взаимосвязи износа эластомеров и их физико-механическими свойствами и условиями износа. Описанные уравнения в основном выражают объем износа как функцию условий износа и за редким исключением не включали свойства материалов. Также, эти исследования в основном были сосредоточены на износе полимеров и композитов, скользящих по металлической поверхности, а не на эластомерах. Таким образом, необходима проверка описанных подходов и, возможно, разработка новых уравнений для полиуретановых эластомеров.

1.4.5 Особенности абразивного износа полиуретанов

Наиболее характерным свойством полиуретанов, выделяющим их из ряда других каучукоподобных материалов, является их высокая износостойкость.

Изучение влияния различных факторов на этот показатель представляет очень сложную задачу, так как большое влияние на результаты испытания оказывают характер трущихся поверхностей, наличие воздушных и механических включений, воды, смазки и других примесей. Эти обстоятельства в ряде случаев затрудняют корреляцию лабораторных данных с практическими, полученными в эксплуатационных условиях.

Прежде всего, надо отметить работы эмпирического плана, в которых приводятся отдельные показатели износостойкости полиуретанов.

Евстратов приводит сравнительные данные по износостойкости ряда каучуков и делает вывод, что высокая износостойкость уретановых эластомеров связана с их прочностью [70]. Райт и Камминг [6] считают, что главным фактором, обеспечивающим высокую износостойкость полиуретанов, является их эластичность. В работе [67] показано два разных механизма абразивного износа в зависимости от твердости по Шору А. С уменьшением твердости полиуретана интенсивность изнашивания увеличивается, так как меняется механизм изнашивания. У более мягких полиуретанов механизм изнашивания в виде скаток более интенсивный, чем у твердых полиуретанов.

Под руководством Н.П. Апухтиной проведено исследование зависимости износостойкости трехмерных полиуретанов сложноэфирного типа от структурных параметров (молекулярной массы олигогликоля, природы гликоля, диизоцианата) [113-114]. Установлено, что повышение молекулярной массы олигогликоля приводит к снижению жесткости, прочности, а износостойкость при этом повышается. Применение ароматических диизоцианатов при синтезе полиуретанов позволяет повысить прочность, теплостойкость и износостойкость материалов.

Горохом, Трофимовичем и коллегами проведена серия работ по исследованию износостойкости термопластичных полиуретанов на основе простых и сложных олигоэфиров, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола во взаимосвязи с их структурой и физико-механическими свойствами [115-117]. В работе [115] проведены исследования по установлению особенности износа ряда термопластичных полиуретанов на основе сложного (П6) и простого (Полифурит с молекулярной массой 1000) олигоэфиров, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. Авторы пришли к выводу, что наиболее выгодным структурным состоянием, с точки зрения износостойкости, характеризуются полиуретаны ТПУ-ЗБТ (на основе простого олигоэфира Полифурит, прочность при растяжении 19 МПа, твердость по Шору А 97-99 усл.ед.) и ТПУ-2Т (на основе сложного олигоэфира П6, прочность при растяжении 21 МПа, твердость по Шору А 93-97 усл.ед.). В работе [116] была установлена взаимосвязь триботехнических характеристик полиуретанов (ПУ) с их структурными показателями (концентрацией жестких блоков, видом олигоэфира и др.). Показано, что зависимость интенсивности изнашивания от строения ПУ имеет экстремальный характер. Результаты были получены при изучении процессов трения и изнашивания ПУ по гладкой металлической поверхности [116] и при воздействии абразива [117].

Более важное значение имеют работы, в которых были сделаны попытки связать износостойкость эластомеров полиуретанового типа со структурными характеристиками. Так в работе [118] было исследовано влияние молекулярной массы на характеристики царапин и абразивного износа трех модельных термопластичных полиуретановых (ТПУ) эластомеров. Исследуемые образцы модельных ТПУ были синтезированы так, чтобы они имели разные молекулярные массы, но с одинаковым типом и соотношением жестких и мягких сегментов. В диапазоне исследованных молекулярных масс обнаружено, что увеличение молекулярной массы улучшает предел прочности ТПУ образцов. Изменение молекулярной массы оказывает минимальное влияние на морфологию и поверхностное трение образцов. Также в этой работе показано, что более высокая молекулярная масса

связана с улучшенной устойчивостью к появлению царапин / удалению материала и потере объема при абразивном износе.

В работе Квятковски [119] было изучено влияние химической структуры на стойкость к абразивному износу сегментированных линейных полиуретановых материалов с различными гибкими сегментами. Авторами было установлено, что чем выше содержание гибкой фазы в структуре образца, тем выше износостойкость. Результаты по износостойкости показали, что гибкая фаза на основе сложного олигоэфира является наиболее эффективной в улучшении стойкости к абразивному износу, по сравнению с гибкой фазой на основе простого олигоэфира и поликарбоната.

В статье [87] были получены данные по абразивному износу для полиуретанов, синтезированных на основе поликапролактондиола с молекулярной массой 910 г/моль, изофорондиизоцианата и бутандиола. Как было установлено, для нагрузок, соответствующих стандарту (10 кН) наибольший износ был зафиксирован для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов (41%), а наименьший для образца с минимальным содержанием этих сегментов (31%). Авторы связывали полученные результаты с возможной ролью повышенной концентрации напряжения на поверхности более жесткого образца. Однако, необходимо заметить, что упоминаемый в работе образец с максимальным содержанием жестких сегментов, демонстрировал кривую растяжения, характерную для материалов с вынужденной эластичностью, т.е. не являлся истинным эластомером.

В работе [120] сравнивались два полиуретановых эластомера с твердостью 90 и 80 по Шору А на основе олигоэтиленоксиддиола и МДИ. Как было установлено, для более твердого образца была получена более высокая износостойкость. Данный вывод находился в адекватном соответствии с прочими физико-механическими параметрами (прочность на растяжение и раздир).

В работе Анисимова [121] была установлена взаимосвязь между величиной интенсивности изнашивания термопластичных полиуретанов на основе сложных олигоэфиров, МДИ и бутандиола с соотношением компонентов, использованных при синтезе, и содержанием в полимерной матрице жестких блоков. Наблюдаемый эффект оптимальной концентрации этих блоков в полимерной матрице (40-50%) объяснен совокупным эффектом повышения модуля при росте указанной выше концентрации и одновременным ухудшением стойкости полиуретанов к знакопеременным нагрузкам при повышении хрупкости. Интересно, что аналогичные материалы, исследованные при эрозионном износе [122], показали гораздо более широкий диапазон оптимальной концентрации жестких блоков, что указывает на большую чувствительность абразивного

износа к структурным факторам материала. Результаты, полученные в двух последних работах, позволили решить задачу описания эрозионного износа термопластичных полиуретанов на основе МДИ и некоторых серий этих материалов при абразивном износе.

В целом, характеризуя уровень известных публикаций по абразивному износу полиуретанов, можно сделать вывод, что, хотя данные ряда авторов частично противоречат друг другу, но в основном сходятся в том, что для полиуретанов характерна экстремальная зависимость степени износа от содержания в полимерной матрице жестких сегментов. Сам по себе факт такой зависимости не является уникальной, достаточно упомянуть вопрос зависимости прочностных свойств каучуков от содержания серы в так называемых полуэбонитовых составах [123] или наполненных каучуков от содержания наполнителя [124], когда повышение прочности материала при вводе компонента, снижающего сегментальную подвижность полимерных цепей, всегда заканчивается падением прочности при нарастании проблем повышения хрупкости.

Другое дело, что вопрос точной локализации расположения интервала значений оптимальной концентрации жестких сегментов еще не решен, что особенно характерно для полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа, для которых, кстати, вообще нет сколько-нибудь цельных работ с сопоставлением структуры и абразивных характеристик.

1.4.6 Модификация абразивной стойкости полимеров с использованием наполнителей

Один из методов повышения стойкости к истиранию – это смазывание поверхности материала, который должен подвергаться абразивному воздействию. Поверхностная смазка может быть осуществлена путем наружного нанесения смазки или путем использования внутренних смазочных материалов, которые хорошо известны в данной области техники. Наиболее удобно использовать внутренние смазки, которые находятся внутри эксплуатируемых материалов, и выделяются на трущиеся поверхности в процессе эксплуатации. Такие смазки, как правило, диспергируются в виде дисперсной фазы в полимерном материале. При их эксплуатации обычно имеет место миграция смазки на поверхность (либо в статических или динамических условиях, либо при наступлении истирания). Действие, которое оказывают внутренние смазки, повышая стойкость к истиранию, аналогично действию внешней смазки.

Хорошо известно использование различных антиадгезионных добавок, агентов скольжения, внутренних и внешних смазок в виде смесей или на поверхности полимеров

для уменьшения поверхностного трения и увеличения сопротивления истиранию. Для повышения износостойкости в полимерные материалы могут вводиться наполнители различной природы (органической и минеральной), значительно различающиеся по твердости, а также размерами и формой частиц.

Наиболее полно направление использования внутренних смазок для повышения износостойкости полимерных материалов раскрыто в патентной литературе. Известно, например, о положительном влиянии на износостойкость таких наполнителей как графит или дисульфид молибдена [125].

Интересным направлением для развития литьевых полиуретанов является использование нанонаполнителей. Так в работе [126] были даны результаты исследования влияния ввода в литьевые полиуретаны частиц наноуглеродов, в том числе наноалмазов. В качестве полимерной основы образцов использовался литьевой состав на основе полифурита с молекулярной массой 1027, ТДИ и триметилпропана (или МОСА). Ввод нанонаполнителей различных типов (наноалмазы, фуллерены, углеродные нанотрубки) в диапазоне до 0,5% несколько повысил прочность на растяжение (от 30 до 65%) и на раздир (до 3 раз). Нет сомнений, что для исследованной композиции можно было бы также ожидать и повышения износостойкости. Однако, справедливости ради, необходимо отметить, что опубликованные результаты относятся к аморфному полиуретановому материалу со значительно меньшим уровнем прочностных характеристик относительно известных аналогов сегментированного типа.

Известен способ получения полиуретанов с повышенной стойкостью к истиранию с использованием комбинации добавок: воска (воск лабораторный синтетический НОЕCHST®-С), порошкообразной смазки минерального типа (графит, дисульфид молибдена) и порошкового полигалогенированного полиалкилена (политетрафторэтилен в мелкодисперсной порошкообразной форме). Было обнаружено, что комбинации определенных добавок в небольших количествах позволяют получить полиуретаны с лучшей стойкостью к истиранию, чем те, которые можно получить только с одной из добавок. Также было обнаружено, что требуется меньшая комбинация добавок, чем можно было бы ожидать на основе наблюдаемых результатов для каждой отдельно [127].

Известны уретановые композиции, которые получают отверждением жидких полиуретановых композиций, содержащих несовместимые жидкости, равномерно распределенные в них. Такие дисперсии получают путем включения в неотвержденную уретановую композицию специального диспергирующего агента на основе силоксана и органического сополимера вместе с несовместимыми жидкостями. В патенте описывается широкий спектр несовместимых жидкостей, которые диспергируются в полиуретановом

эластомере за счет использования специального диспергирующего агента силоксанового органического сополимера вместе с несовместимой жидкостью. Утверждается, что такие добавки значительно снижают коэффициенты трения и, тем самым улучшают сопротивление истиранию [128].

Известна добавка, способствующая снижению коэффициента трения и улучшению сопротивления истиранию полиуретановых материалов со следующим составом: дисульфид молибдена (0,2 % масс.) и силиконовая жидкость (0,2 % масс.) и/или углеводород (0,1 % масс.), имеющих точку кипения при атмосферном давлении более 200 °С [129]. Утверждается, что полученный полиуретановый материал демонстрирует пониженное трение с другими материалами, при этом коэффициент трения между эластичным полиуретаном с добавкой и сталью составляет порядка 0,1.

Однако, введение любых органических жидкостей в состав полиуретанов может значительно снижать их прочностные характеристики, поскольку такие жидкости при взаимодействии с полимерами способны играть роль пластификаторов, чье негативное действие на прочность давно известно [57]. Поэтому при разработке перспективных модификаторов полиуретанов необходимо обязательно проверять их влияние на прочностные показатели, иначе ввод таких веществ приведет к значимому снижению основных функциональных свойства материала. Таким образом, ввод жидких модификаторов в полиуретаны без соответствующей проверки является потенциальным недостатком известных патентов.

Таким образом, рассмотрено использование наполнителей для модификации абразивной стойкости полимеров. Основной недостаток рассмотренных способов является потенциальная возможность получения низкопрочных материалов за счет введения добавок, которые могут играть роль пластификаторов, а также длительная технология получения материалов, отличающаяся поэтапным введением компонентов, что значительно увеличивает период изготовления. Другим недостатком известных способов является также сложная технология получения модифицированных материалов, включающая многоэтапный ввод компонентов, что значительно увеличивает период изготовления.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы литьевого типа, синтезированные по следующей методике.

На первой стадии синтеза получаем форполимеры исходя из мольного соотношения (диизоцианата к олигоэфиру), принятого для синтеза (обычно 2,06:1). Для получения форполимера исходные компоненты должны иметь влажность не более 0,03%. Такой уровень содержания влаги достигается при сушке при 80 °С под вакуумом (давление остаточное не более 10 мм. рт. ст.) при перемешивании 4-6 часов. Поэтому олигоэфиры сушили при 80 °С 6 час, а затем проводили непосредственную реакцию олигоэфира с диизоцианатом (1 час при комнатной температуре и 5 час при 80 °С). У полученного форполимера анализировалось содержание изоцианатных групп и сравнивали с рассчитанным теоретическим значением.

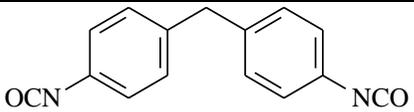
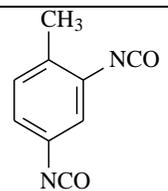
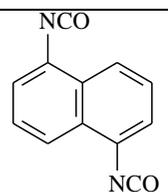
На второй стадии проводилось отверждение форполимера отверждающими смесями на основе исходного олигомера и удлинителя цепи (низкомолекулярный диол или диамин). Перемешивали при 60°С под вакуумом 5 минут. Готовую композицию выливали в предварительно приготовленные металлические формы шелевого типа. Пластины форм перед заполнением очищались, покрывались антиадгезивом и собирались в сборки. Залитые формы отверждались в воздушном термостате при 90 °С 2 суток.

Характеристики исходных компонентов (с их химическими формулами) для синтеза изучаемых полиуретановых и полиуретамочевинных материалов литьевого типа представлены в таблице 2.1. В качестве простых олигоэфиров использованы производные тетрагидрофурана с молекулярной массой 1000 и 2000. В качестве сложных олигоэфир использованы производные гликолей (этиленгликоль, смесь этилен- и бутиленгликоля) с адипиновой кислоты с молекулярной массой 2000. В качестве изоцианатов использованы 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ), получившие наибольшее распространение при синтезе ТПУ. В качестве удлинителя цепи выбраны гликоль 1,4-бутандиол (БД) и диамин 4,4'-метиленбис(2-хлоранилин) (МОСА).

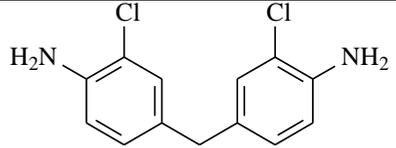
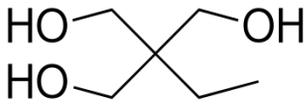
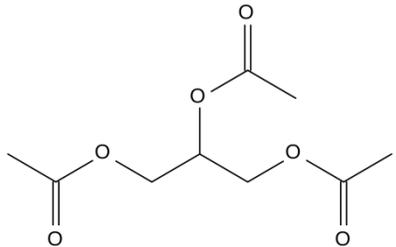
Таблица 2.1 – Характеристики исходных компонентов, которые использовались для синтеза полиуретановых и полиуретамочевинных материалов литьевого типа

Наименование компонента	Обозначение	Молекулярная масса	Назначение	Структурная формула	Характеристика
1	2	3	4	5	6
олиготетраметиле- ноксиддиол	Полифурит	~1000	простой олигоэфир	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$	Гидроксильное число – 54,5- 57,5 мг КОН/ г; кислотное число – 0,1 мг КОН/ г
олигопропиленок- сиддиол	Лапрол	~1000	простой олигоэфир	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_n \text{H}$	Гидроксильное число – 102,0-112,6 мг КОН/ г; кислотное число – 0,08 мг КОН/ г
олигоэтиленгли- кольадипинат	П6 (ОМА)	~2000	сложный олигоэфир	$\text{HO} \left[\underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} (\text{CH}_2)_4 \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} (\text{CH}_2)_2 \text{O} \right]_n \text{H}$	Твердое вещество, не растворимое в воде и хлороформе. Получено конденсацией окиси этилена с адипиновой кислотой

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
олигоэтиленбутилен-гликольадипинат	П-6БА (ОМА)	~2000	сложный олигоэфир	Продукт конденсации (1:1) $\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} (\text{CH}_2)_2 \text{O} \right]_n \text{H}$ + $\text{HO} \left[\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} (\text{CH}_2)_4 \text{O} \right]_n \text{H}$	
4,4'-дифенилметандиизоцианат	МДИ	250	диизоцианат		Тпл.=313 К, Ткип.=430 К ρ=1185 кг/м ³
2,4-толуилендиизоцианат	ТДИ	174	диизоцианат		Тпл.=295 К, Ткип.=393 К ρ=1217 кг/м ³
1,5-нафтилендиизоцианат	НДИ	210	диизоцианат		Тпл.=400 К, Ткип.=588 К
1,4-бутандиол	БД	90	удлинитель цепи	HO—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —OH	Тпл.=303 К, Ткип.=476 К

Окончание таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
4,4'-метиленбис(2-хлоранилин)	МОСА	267	удлинитель цепи		Тпл.= 377-382 К, Ткип.=685 К $\rho=1440 \text{ кг/м}^3$
триметилпропан	ТМП	134	сшивающий агент		Тпл.= 331 К, Ткип.=562 К $\rho=1084 \text{ кг/м}^3$
1,2,3-триацетоксипропан	Триацетин	218	пластификатор		Тпл.= 195 К, Ткип.=532 К $\rho=1155 \text{ кг/м}^3$

2.2 Методики исследования свойств полученных материалов

2.2.1 Методика исследования деформационно-прочностных характеристик композитов

Деформационно-прочностные свойства композитов определяли в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине INSTRON 3365 при комнатной температуре ($25\pm 1^\circ\text{C}$) (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) в соответствии с ГОСТ 270-75. Скорость деформации образцов при растяжении 0.28 с^{-1} (скорость раздвижения зажимов испытательной машины 500 мм/мин). Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной ~ 2.0 мм. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 270-75. За результат испытаний принимали среднеарифметическое результатов пяти-шести параллельных измерений.

2.2.2 Определение сопротивления раздиру

Сопротивление раздиру определяли в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине INSTRON 3365 при комнатной температуре ($25\pm 1^\circ\text{C}$) (Метод С – серповидный образец с глубиной надреза $0,50\pm 0,08$ мм) в соответствии с ГОСТ 262-93 и ASTM D 624. Скорость раздвижения зажимов испытательной машины 500 мм/мин. Серповидные образцы вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной ~ 2.0 мм. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 262-93. За результат испытаний принимали среднеарифметическое результатов пяти-шести параллельных измерений.

2.2.3 Определение температуры стеклования

Температуру стеклования T_g^s определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012/ГОСТ Р 55135-2012 на калориметре DSC 822^e фирмы METTLER TOLEDO при скорости сканирования $0.08\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$ (при этом масса образца составляла от 10 до 20 мг).

2.2.4 Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектры отвержденных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении 1 см^{-1} при помощи приставки НПВО. Для удобства

сравнения спектральные кривые нормировали по полосе при 1600 см^{-1} , характеристической для валентных колебаний С–С арильного кольца.

2.2.5 Метод электронной сканирующей микроскопии

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG (давление водяного пара 60 Па, ускоряющее напряжение 5 кВ, размер пятна 3, детектор GSpD, рабочее расстояние 10 мм).

2.2.6 Методики определения износостойкости композитов

Износостойкость синтезированных композиционных материалов определяли двумя методами.

2.2.6.1 Износостойкость по закрепленному абразиву

Износостойкость по наждачной бумаге исследовали на приборе GT-7012-D (рисунок 2.1). Испытания соответствовали ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85. Для испытаний образцы цилиндрической формы диаметром 16 мм вырезали из прессованных пластин толщиной 3 мм и наклеивали на металлические цилиндры того же диаметра толщиной 6 мм. Образец истирался вдоль продольной оси вращающегося барабана, покрытого наждачной бумагой. Абразивный износ происходит на одной плоской поверхности цилиндрического тестового образца. Наждачную бумагу прикрепляли к поверхности вращающегося цилиндрического барабана, во время испытания образец вращался вокруг своей оси и смещался на свежую поверхность шкурки по вертикальной оси. После пройденного пути прибор автоматически выключался, и измеряли потерю массы образца. Нагрузка на образец составляла 10 Н. Путь, пройденный образцом по наждачной бумаге, составлял 40 метров.

Использовалась наждачная бумага на водостойкой основе KK511X P60 с размером абразивных частиц 250-397 мкм.

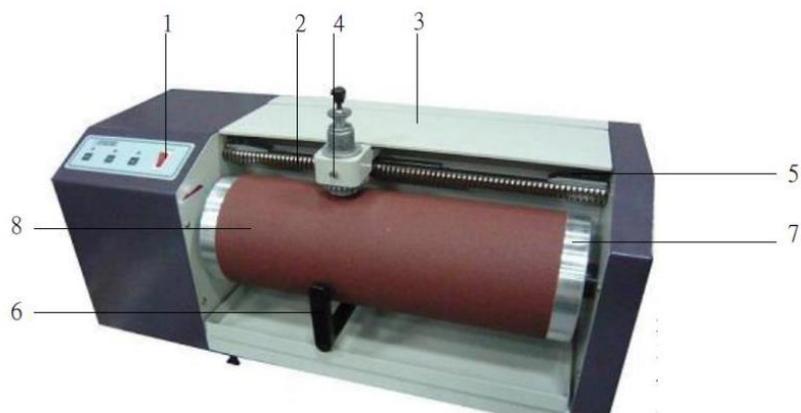


Рисунок 2.1 – Тестер устойчивости к истиранию GT-7012-D: 1–панель управления; 2–направляющая балка; 3–крышка; 4–держатель для образца; 5–регулятор наклона; 6–труба для удаления продуктов износа; 7–барабан; 8–наждачная бумага.

Перед испытанием на абразивный износ образцы предварительно кондиционировали не менее 12 час при температуре $23\pm 3^{\circ}\text{C}$. Перед испытанием образец притирали на шлифовальной шкурке №8 по ГОСТ 13444-85. Количество измерений для каждого образца было не менее пяти, за результат принимали среднее значение изменения массы образца. Перед испытанием образцов истирающую способность каждой прикрепленной на прибор шкурки определяли нахождением для неё фактической величины показателя истирания эталона (по убыли массы эталона). За величину показателя истирания шкурки брали среднее арифметическое значение двух показателей истирания эталона, определенных на прикрепленном куске шкурки. За показания эталона брали величину износа сшитой резины, так как показатели износа резины позволяют определить степень «засаливания» шкурки продуктами износа полиуретанового материала. После каждого испытания для удаления продуктов «засаливания» шкурки, истирались эталонные образцы из сшитой резины. Износ резинового образца после каждого испытания должен оставаться одинаковым, допускалось отклонение $\pm 5\%$ от первоначального значения. Если значение истирания резинового образца превышало $\pm 5\%$ от первоначального значений, то перед следующим измерением образца режущую способность шкурки принимали как новую. Все испытания начинались заново.

2.2.6.2 Методика определения износостойкости в условия сухого трения-скольжения

Износостойкость и коэффициент трения полиуретанов и композитов на их основе в условиях сухого трения вращательного скольжения определяли на машине УМТ-200. Машина трения УМТ-200 предназначена для испытаний на трение и изнашивание металлических и неметаллических материалов. Особенностью машины трения является использование в установке блока узла трения – 1, позволяющего сохранять при работе параллельность трущихся

поверхностей (исследуемого образца и стального индентора), привода – серийно выпускаемого настольного сверлильного станка фирмы Bosh PBD40 – 2, аналогово-цифрового преобразователя – 3, а также персонального компьютера со специальным программным обеспечением (QMLab) для регистрации и дальнейшей обработки полученных экспериментальны данных (рисунки 2.2 – 2.3).

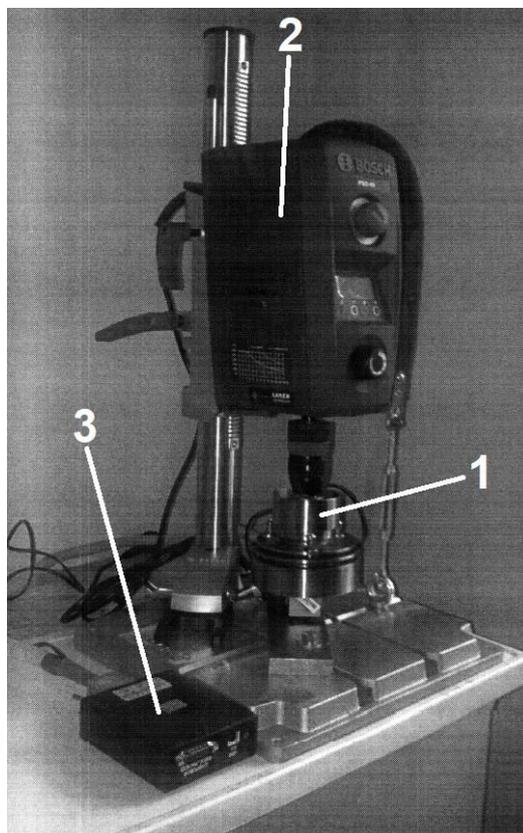


Рисунок 2.2 – Общий вид универсальной машины трения УМТ-200: 1–блок узла трения; 2– настольный вертикально-сверлильный станок BOSH PBD40; 3–модуль аналого-цифрового преобразования QMBoxIO-16.

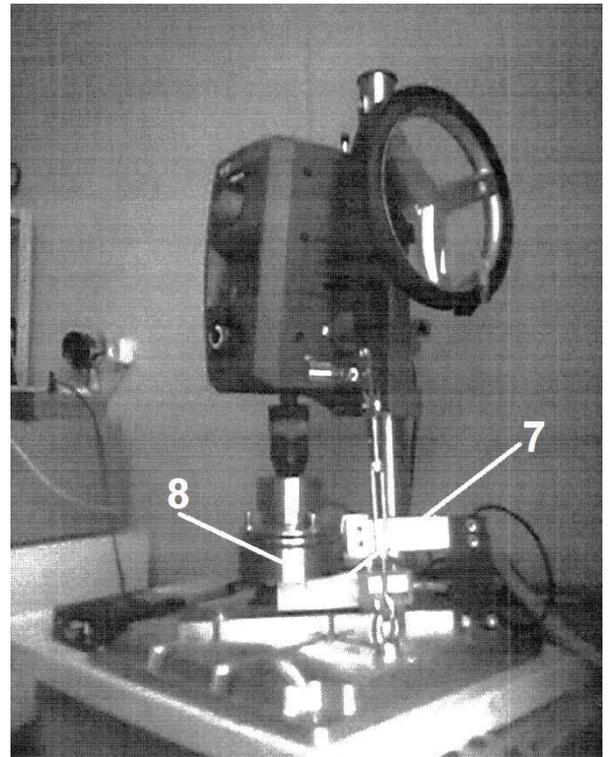
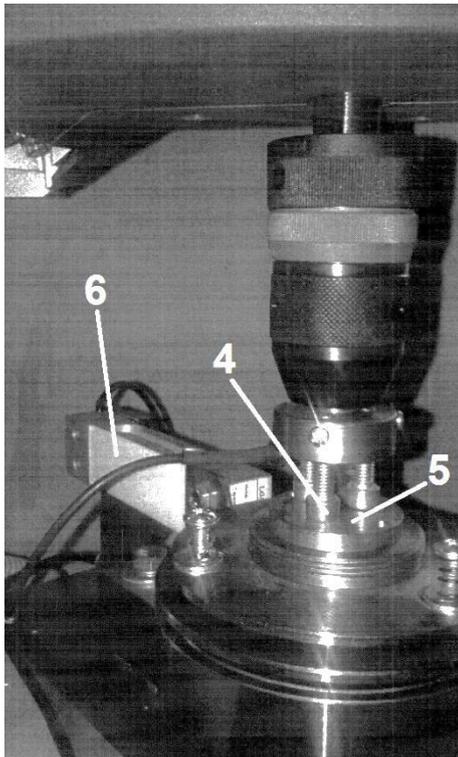


Рисунок 2.3 – Схема рабочей зоны машины трения МТУ-01: 4–металлический индентор; 5–образец; 6–тензодатчик момента трения; 7–тензодатчик силы прижатия; 8–узел трения.

Метод испытаний основан на вращении прижатого с заданным усилием металлического индентора 5 по поверхности образца 6 на узле трения 8. Принцип метода показан на рисунке 2.4.

Скорость вращения металлического индентора 4 регулируется от 200 до 2500 об/мин. В свою очередь, усилие прижима образцов 7 задается от 10 до 50 Н, натяжением при помощи колеса станка. Момент трения и осевая нагрузка регистрируются тензодатчиками 6 и 7, соответственно. Регистрируемые параметры записываются и обрабатываются с использованием персонального компьютера. Износ при трении определялся посредством взвешивания образцов до и после эксперимента на аналитических весах с точностью до 0,0001 г с последующим определением убыли массы испытуемого образца (Δm , %).

Определение коэффициента трения и износостойкости проводили на двух инденторах 6 и 10 класс чистоты поверхности. Коэффициент трения ($K_{тр}$) рассчитывали по формуле 2.1:

$$K_{тр} = F_{тр} / P \quad (2.1)$$

где: $F_{тр}$ – сила трения; P – нормальная нагрузка.

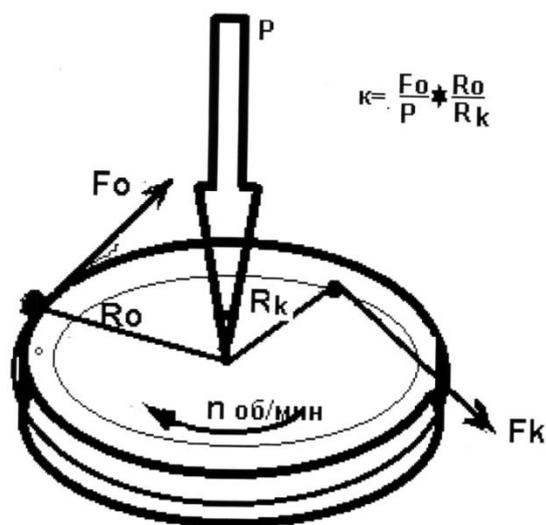


Рисунок 2.4 – Принцип определения коэффициента трения

Определение коэффициента трения полиуретанов и его композитов с индентором 10 класса чистоты поверхности проводили в условиях: время испытания - 20 с, количество испытаний - 5, индентор - сталь 45 конструкционная, класс чистоты поверхности 10 ($R_a < 100$ нм), сечение индентора в виде кольца, диаметры внешний/внутренний (мм) 17/7. Нагрузка 5 кг.

Определение износостойкости в условиях сухого трения вращательного скольжения по стали проводили с помощью индентора (сталь 45) 6 класса чистоты поверхности ($R_a \sim 1,5$ мкм) с кольцевым сечением (диаметры - внешний/внутренний 17/7 мм) с нагрузкой 5 кгс. Количественно износ образцов определяли посредством взвешивания до и после эксперимента на аналитических весах VIBRA HT224RCE с точностью до 0.0001 г с последующим расчетом уменьшения массы по формуле 2.2:

$$\Delta m/t = (m - m_0)/t, \quad (2.2)$$

где: m – масса исследуемого образца до эксперимента, m_0 – масса исследуемого образца после эксперимента, t – время испытаний в ч.

2.2.7 Методика оценки плотности пространственной сетки полимера методом набухания

Определение плотности пространственной сетки сшитых эластомеров проводится обычно с использованием механического метода и методом равновесного набухания. С учетом тех ограничений, которые накладывает методика абразивных испытаний эластомеров, на размеры и форму образцов до и после испытаний для оценки степени изменения плотности пространственной сетки был выбран комплексный способ, сочетающий метод равновесного набухания с определением необходимых параметров с привлечением данных, получаемых при физико-механических испытаниях. Известно, что при определении плотности сетки N_e по уравнению Флори-Ренера (метод равновесного набухания) кроме величин мольного объема

растворителя V_1 , объемной доли полимера в набухшем образце φ_2 и функциональности сетки f (равной 3 для полиуретанов, отверждаемых не по двойным связям) необходимо знать величину параметра Хаггинса термодинамического взаимодействия между полимером и растворителем χ (формула 2.3) [57]:

$$N_e = - \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2}{V_1 \left(\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2\varphi_2}{f} \right)} \quad (2.3)$$

Величина данного параметра известна для ряда систем каучук-растворитель и часто приводится в справочной литературе. Однако для полиуретановых и полиуретанмочевинных эластомеров данный параметр не может иметь постоянное значение для всех типов образцов, т.к. эти материалы могут значительно отличаться друг от друга по химическому строению и, соответственно, по термодинамическому сродству к тому или иному растворителю. Поэтому для выбранных типов эластомеров полиуретанового типа необходимо индивидуальное определение параметра χ .

2.2.7.1 Определение параметра χ для выбранных систем полимер-растворитель

Используют образцы материала эластомера, из которых можно вырубить кольца, имеющие форму, показанную на рисунке 2.5. Для них определяют эффективную плотность сетки по величине модуля растяжения образцов (в виде колец), набухших до величины не менее 150% (объемных).

Готовые кольца взвешивают, определяют размеры и набухают в выбранных растворителях. При достижении величины набухания 150% и выше набухание прекращают, и образцы растягивают на испытательной машине Instron 3565 с использованием специального приспособления, представленного на рисунке 2.5.

Растяжение проводится до величины 50-150%. Определяют параметр S – наклон линейной части графика зависимости силы растяжения от деформации.

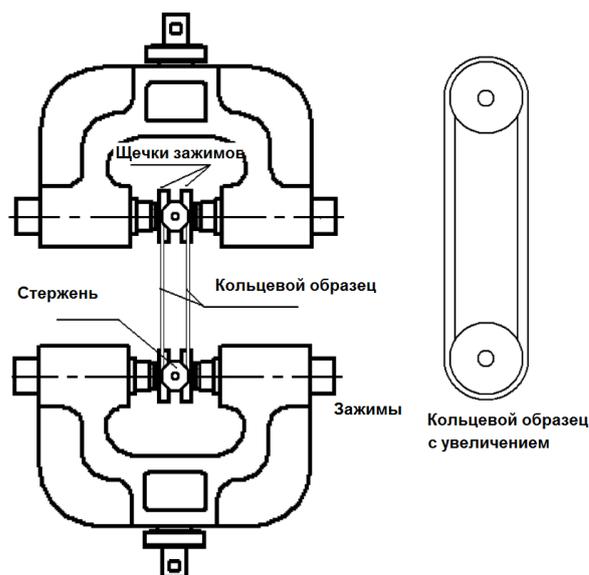


Рисунок 2.5 – Образец для определения модуля набухшего кольца в зажимах разрывной машины

Эффективную плотность сетки N_e определяют, используя уравнение Клаффа-Глэдинга (формула 2.4) [131]:

$$N_e = h_0 S / 3A_0 RT \quad (2.4)$$

где: h_0 – высота (длина) ненабухшего образца;

S – наклон линейной части графика зависимости силы растяжения от деформации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура испытаний;

A_0 – площадь поперечного сечения ненабухшего образца.

Количество параллельных образцов на каждый опыт не менее 3. Набухание образцов эластомера проводят при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Одновременно проводят равновесное набухание образцов этого же материала для определения величины φ_2 – объемной доля полимера в набухшем образце. Полученное значение эффективной плотности сетки N_e используют для определения параметра χ в уравнении Флори-Ренера (формула 2.5):

$$\chi = - \frac{N_e V_1 \left(\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2\varphi_2}{f} \right) + \ln(1 + \varphi_2) + \varphi_2}{\varphi_2^2} \quad (2.5)$$

2.2.7.2 Определение величины равновесного набухания для выбранных систем полимер-растворитель и определение плотности сетки

Для проведения набухания с помощью специальной металлической вырубki из материала эластомера вырезают образцы правильной формы в виде таблеток. Тестируемые образцы погружают примерно в 45 - 50 мл растворителя в стеклянные лабораторные бюксы. С периодичностью 2-3 дня в бюксах меняют растворитель. Для замера изменений веса со временем, погруженные образцы периодически достают из бюкса, при этом избыток растворителя быстро удаляется салфетками из фильтровальной бумаги. Затем образец взвешивают в контрольном сухом бюксе с притертой крышкой, после чего он (образец) немедленно помещается обратно в растворитель. Время, необходимое для каждого измерения сводится к минимуму и составляет примерно 60 секунд. Образцы взвешивают с периодичностью 1 сутки до достижения равновесного набухания (времени, когда вес перестает изменяться), после чего образцы выкладывают на сушику при комнатной температуре в металлические лотки и также взвешивают с периодичностью 1 сутки до полного высыхания (постоянной массы образца).

По полученным результатам рассчитывают степень набухания (Q_p , мас. %) эластомера по уравнению 2.6:

$$Q_p = \frac{m - m_{\text{выс}}}{m_{\text{выс}}} \cdot 100\% = \frac{V_p \rho_2}{m_{\text{выс}}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

где: m и $m_{\text{выс}}$ – соответственно масса набухшего образца и образца после высушивания эластомера, г;

V_p – объем поглощенного растворителя, см³;

ρ_2 – плотность растворителя при температуре проведения эксперимента.

Степень набухания показывает, насколько по сравнению с исходной увеличивается масса образца эластомера в результате поглощения им растворителя. Далее рассчитывается объемная степень набухания по уравнению 2.7 (Q_v – объемная степень равновесного набухания):

$$Q_v = \frac{(Q_p \cdot \rho_1)}{\rho_2}, \text{об. \%} \quad (2.7)$$

где: ρ_1 – плотность эластомера, г/см³;

ρ_2 – плотность растворителя, г/см³;

Q_p – равновесная степень набухания, масс. %.

Плотность образцов эластомера определяют гидростатическим методом по ГОСТ 15139-69. Метод основан на сравнении масс одинаковых объемов испытуемого материала и жидкости

известной плотности (дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью и обеспечивает точность измерения плотности до 0,1%.

Рассчитывают объемную долю полимера φ_2 в набухшем образце по формуле 2.8:

$$\varphi_2 = 100/(Q_v + 100) \quad (2.8)$$

Далее определяют величину плотности сетки по уравнению Флори-Ренера (формула 2.9):

$$N_e = - \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2}{V_1 (\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2\varphi_2}{f})} \quad (2.9)$$

2.2.7.3 Выбор растворителя для использования в методе и анализ полученных результатов

В принципе применение метода равновесного набухания и методов, использующих данных по механическим испытаниям набухших образцов, основано на том допущении, что при достижении определенной степени набухания (обычно более 100%) межцепное взаимодействие в эластомере резко ослабляется и им можно пренебречь [131].

Известно, что в сегментированных эластомерах полиуретанового типа пространственную сетку можно представить как совокупность сеток химических связей, лабильных физических связей (обычно межцепные водородные связи) и относительно стабильных физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов.

Тогда для определения компонентов плотности эффективной сетки сегментированных эластомеров должны использоваться растворители, как не разрушающие жестких доменов, так и разрушающие указанные домены.

Было установлено, что оптимальными растворителями для определения эффективной плотности сетки для эластомера полиуретанового типа на основе простых олигоэфиров являются толуол и трибутилфосфат [132].

Таким образом, по результатам испытаний отдельно величины N_e определяют для образцов, помещенных в толуол и трибутилфосфат. Принимается, что данная величина, определенная для образцов, набухших в трибутилфосфате, характеризует плотность химических связей N_x , а такая же величина, определенная для образцов, помещенных в толуол, характеризует сумму плотностей химических и физических связей $N_\Sigma = N_x + N_\phi$. Тогда $N_\phi = N_\Sigma - N_x$.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ДИИЗОЦИАНАТА И УДЛИНИТЕЛЕЙ ЦЕПИ НА АБРАЗИВНУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН

3.1 Влияние строения диизоцианата и удлинителей цепи на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин

Были исследованы шесть серий образцов сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин.

В качестве основы гибких сегментов использовали два линейных олигоэфира с различной химической структурой: простой олигоэфир на основе олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000) с молекулярной массой 1000; и сложный олигоэфир на основе олигоэтилен-бутиленгликольадипината (П-6БА) с молекулярной массой 2000. Для сегментированных полиуретанов в качестве диизоцианатов использовали дифенилметандиизоцианат (МДИ) и 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ) и 1,4-бутандиол в качестве удлинителя цепи. Для сегментированных полиуретанмочевин в качестве диизоцианата использовали 2,4-толуилنديизоцианат (ТДИ), а в качестве удлинителя цепи – 4,4'-метиленбис(2-хлоранилин) (МОСА). Состав компонентов и содержание жестких сегментов, полученных образцов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав компонентов и содержание жестких сегментов полученных образцов

Серия	Олигоэфир	Диизоцианат	Удлинитель цепи	Содержание ЖС, масс.%
СП-1	П-6БА	ТДИ	МОСА	0÷26
СП-2	П-6БА	МДИ	1,4-бутандиол	0÷25
СП-3	П-6БА	НДИ	1,4-бутандиол	0÷21
ПП-1	Полифурит-1000	ТДИ	МОСА	0÷41
ПП-2	Полифурит-1000	МДИ	1,4-бутандиол	0÷40
ПП-3	Полифурит-1000	НДИ	1,4-бутандиол	0÷34

На рисунках 3.1, 3.2 показаны зависимости прочности материалов от содержания жестких блоков для образцов, полученных на основе простого и сложного олигоэфиров.

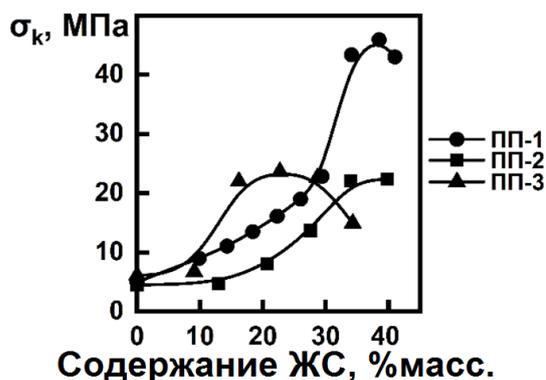


Рисунок 3.1 – Изменение прочности образцов на основе простого олигоэфира от содержания жестких сегментов (ЖС).

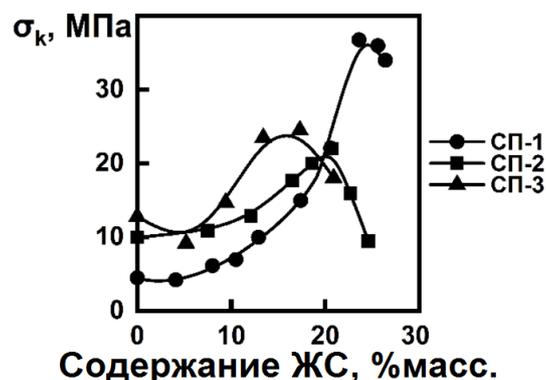


Рисунок 3.2 – Изменение прочности образцов на основе сложного олигоэфира от содержания жестких сегментов (ЖС).

Зависимость прочности от содержания жестких сегментов характеризуется наличием некоторой максимальной величины прочности в области относительно высоких величин содержания жестких сегментов и, начиная с некоторой пороговой величины концентрации жестких сегментов, прочность начинает снижаться. Такую зависимость можно объяснить тем, что с формальной точки зрения прочность представляет собой интегральную характеристику, зависящую как от модуля (первоначальный наклон кривой зависимости напряжение-деформация), так и от критических деформаций. При этом изменение модуля и критических деформаций в зависимости от содержания жестких сегментов носит разнонаправленный характер, что является потенциальной причиной появления экстремумов на кривых зависимостей прочности от содержания жестких сегментов.

Увеличение содержания жестких блоков сопровождается увеличением жесткости за счет увеличения доли образующейся жесткой фазы, что при незначительном снижении деформативности образца приводит к росту прочности. Рост прочности при увеличении содержания жестких блоков ограничивается падением деформативности полимерной матрицы при высоких содержаниях жестких блоков в силу нереализованного фазового разделения.

Повышение доли жестких сегментов в СПУ и СПУМ вызывает последовательное снижение степени объемного износа до достижения области максимальных значений ЖС, где начинает играть роль фактор увеличения износа, связанный с проявлением ухудшения деформационно-прочностных характеристик.

На рисунках 3.3, 3.4 представлено изменение объемного износа от содержания жестких блоков в полиуретановых материалах, синтезированных на основе простого и сложного олигоэфира и различных диизоцианатов.

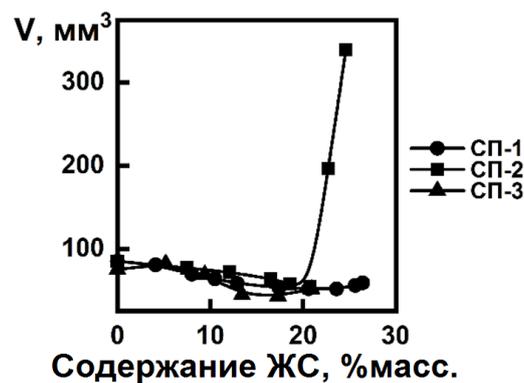
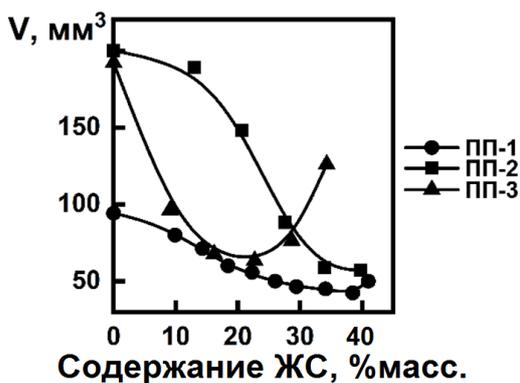


Рисунок 3.3 – Изменение объемного износа образцов на основе простого олигоэфира от содержания жестких сегментов (ЖС).

Рисунок 3.4 – Изменение объемного износа образцов на основе сложного олигоэфира от содержания жестких сегментов (ЖС).

Как видно из рисунков 3.3 – 3.4, объемный износ полиуретановых материалов, синтезированных на основе сложного олигоэфира и диизоцианатов (ТДИ, МДИ, НДИ) с содержанием жестких блоков от 0 до 20%, характеризуется близкими значениями. При средних и низких содержаниях жестких сегментов для СПУМ на основе сложного олигоэфира наблюдается меньшая степень износа, что, на наш взгляд, связано с большей величиной энергии когезии у сложных олигоэфиров по сравнению с простыми. Для полиуретановых материалов, синтезированных на основе сложного олигоэфира и МДИ, с содержанием жестких блоков свыше 20%, наблюдается резкое увеличение объемного износа, что можно связать с проявлением ухудшения равномерности распределения жестких доменов при относительно большом содержании жестких сегментов в процессе фазового разделения, о чем свидетельствует снижение деформативности материала и, далее, его прочности.

С точки зрения достижения оптимальных физико-механических характеристик, под которыми надо понимать максимальный уровень прочности при заданном значении твердости, описанные выше виды полиуретанов (полиуретанмочевин) демонстрируют характерный вид зависимости прочности от твердости, показанный на рисунке 3.5.

Как видно из рисунка 3.5, с точки зрения обеспечения максимальной прочности для высокотвердых эластомеров полиуретаны на основе простых олигоэфиров, для эластомеров со средними значениями твердости полиуретаны на основе сложных олигоэфиров. Такая картина может быть объяснена исходя из общих принципов термодинамической совместимости гибких и жестких сегментов полиуретанов. Высокая степень фазового разделения характерна и для полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров. Это позволяет получать высокую прочность для эластомеров данного типа (СКУ-ПФЛ-100). В то же время полиуретанмочевины на основе сложных олигоэфиров имеют сравнительно меньшие степени фазового разделения (60-80%). Такой эффект приводит к тому, что эластичная фаза таких полимеров содержит определенное количество жестких сегментов, что негативно сказывается на ее температуре

стеклования (она выше на 20-30 градусов, чем у аналогов на основе простых олигоэфиров), а высокий уровень межцепного взаимодействия резко увеличивает вязкость форполимеров (промежуточных олигомерных продуктов синтеза). В совокупности это приводит к худшим механическим характеристикам в области высоких значений твердости.

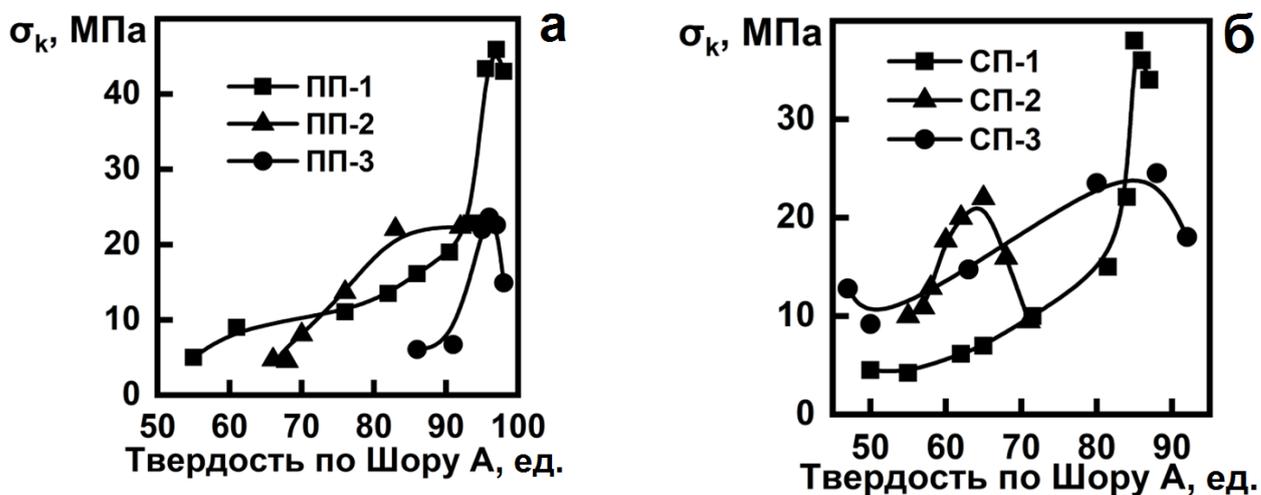


Рисунок 3.5 – Зависимость прочности на разрыв от твердости по Шору А для полиэфируретанов на основе простого олигоэфира полифурит 1000 (а) и полиэфируретанов на основе сложного олигоэфира Пб-БА (б). Для синтеза полиэфируретанов использовались толуилендиизоцианат (ТДИ), дифенилметандиизоцианат (МДИ) и нафтилендиизоцианат (НДИ).

Также с точки зрения применения материалов важно проследить корреляцию объемного износа с твердостью материала, что и представлено на рисунке 3.6. Как видно на графике, при средних значениях твердости 50-85 ед. износостойкость лучше выражена для полиуретанмочевин на основе сложного олигоэфира. При твердости более 85 ед. лучшей износостойкостью обладают полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров, тем более что твердость материала более 85 единиц в системе на основе сложного олигоэфира затруднительно получить в техническом плане (низкое время жизнеспособности).

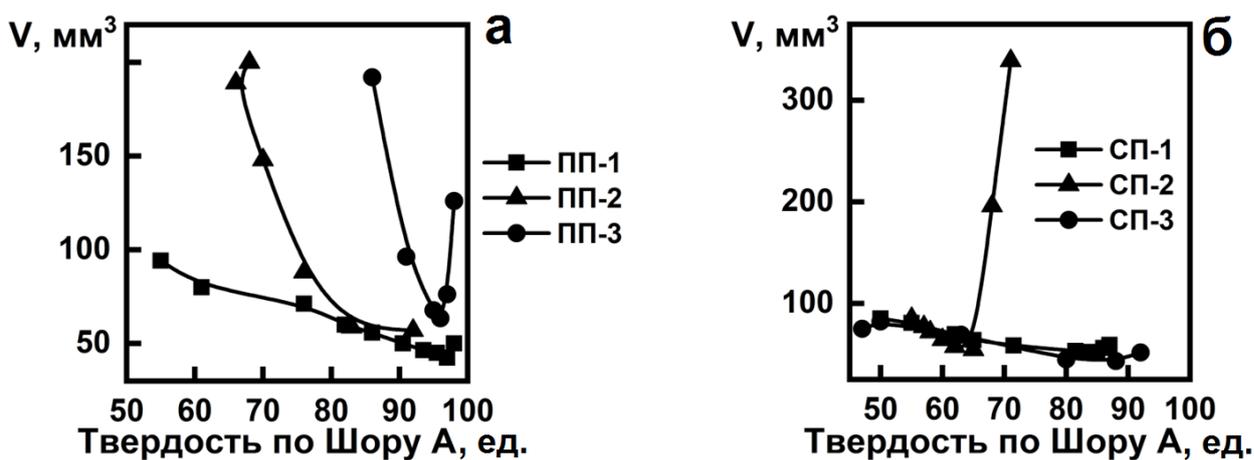


Рисунок 3.6 – Зависимость объемного износа от твердости по Шору А для полиэфируретанов на основе простого олигоэфира полифурит 1000 (а) и полиэфируретанов на основе сложного олигоэфира Пб-БА (б). Для синтеза полиэфируретанов использовались толуилендиизоцианат (ТДИ), дифенилметандиизоцианат (МДИ) и нафтилендиизоцианат (НДИ).

3.2 Взаимосвязь между структурой полимерной цепи и абразивной стойкостью при высоком содержании жестких сегментов

Синтез сегментированных полиуретанмочевинных образцов проводили в две стадии. На первой стадии синтеза проводилась реакция получения форполимера (олигомер с концевыми изоцианатными группами) из диизоцианата и олигомерного диола (с мольным соотношением NCO:ОН=2,06 соответственно). На второй стадии проводилось отверждение форполимера отверждающими смесями на основе исходного олигомера и удлинителя цепи (диамин).

В качестве основы гибких сегментов использовали простой олигоэфир на основе олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000) с молекулярной массой 1000. Для сегментированных полиуретанмочевин в качестве диизоцианата использовали 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), а в качестве удлинителя цепи – 4,4'-метиленис(2-хлоранилин) (МОСА). Смеси форполимеров и исходного диизоцианата готовили для синтеза образцов с высоким содержанием жестких сегментов. Это позволило впервые получить экспериментальные данные для таких систем с содержанием жестких сегментов выше 39%. Молярные доли компонентов и рассчитанное содержание жестких сегментов в структуре полимерных цепей полученных образцов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Мольные соотношения компонентов и содержание жестких сегментов в образцах.

Образец	Форполимер	Полифурит-1000	ТДИ	МОСА	Содержание ЖС, % масс.
1	1.03	1,0	–	–	0
2	1.03	0.9	–	0.1	6.4
3	1.03	0.6	–	0.4	19.2
4	1.03	0.4	–	0.6	26.4
5	1.03	0.1	–	0.9	35.8
6	1.03	–	–	1.0	38.6
7	1.0	–	0.06	1.03	39.6
8	1.0	–	0.12	1.09	40.6
9	1.0	–	0.18	1.15	41.6

На рисунке 3.7 показана зависимость прочности и критической деформации материалов от содержания жестких блоков полученных образцов полиуретанмочевинных материалов.

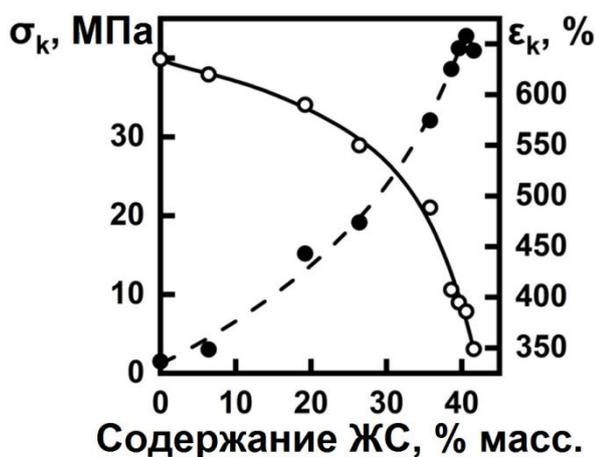


Рисунок 3.7 – Зависимость прочности (●) и критической деформации (○) образцов от содержания жестких сегментов (ЖС)

Зависимость прочности от содержания жестких сегментов характеризуется наличием некоторой максимальной величины прочности в области относительно высоких величин содержания жестких сегментов и, начиная с некоторой пороговой величины концентрации жестких сегментов, прочность начинает снижаться. Такую зависимость можно объяснить тем, что с формальной точки зрения прочность представляет собой интегральную характеристику, зависящую как от модуля (первоначальный наклон кривой зависимости напряжение-деформация), так и от критических деформаций. При этом изменение модуля и критических деформаций в зависимости от содержания жестких сегментов носит разнонаправленный

характер, что является потенциальной причиной появления экстремумов на кривых зависимостей прочности от содержания жестких сегментов.

Увеличение содержания жестких блоков сопровождается увеличением жесткости за счет увеличения доли образующейся жесткой фазы, что при незначительном снижении деформативности образца приводит к росту прочности. Жесткие блоки в полимерной цепи блоксополимеров можно рассматривать как своеобразные усиливающие наполнители, которые повышают модуль материала и, в данном случае, прочность. Однако, при определенной степени наполнения, зависящей от строения указанных блоков, начинает играть стерический фактор, когда степень свободы эластичных сегментов полимерных цепей начинает резко падать, снижая деформативность материала в целом. В этом случае увеличение содержания жестких блоков резко уменьшает деформативность полимерных цепей. В предельном случае материал может проходить точку инверсии, когда вместо эластичной матрицы, наполненной диспергированным жестким наполнителем, система переходит к виду жесткой матрицы с эластичными включениями.

На рисунке 3.8 представлено изменение объемного износа от содержания жестких блоков полученных образцов.

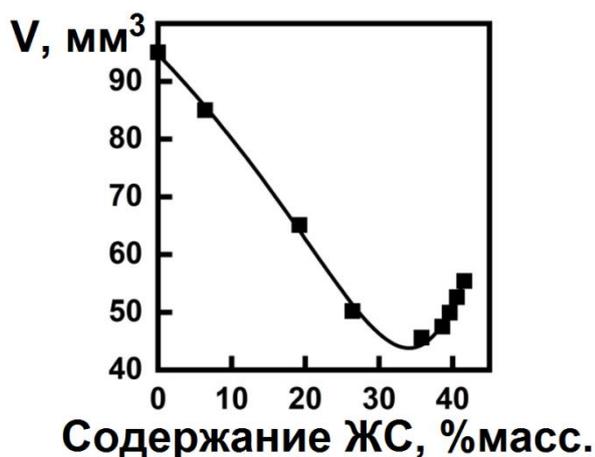


Рисунок 3.8 – Зависимость объемного износа полиуретанмочевинных образцов от содержания жестких сегментов.

Повышение доли жестких сегментов в СПУМ вызывает последовательное снижение степени объемного износа до достижения области критических значений ЖС, где начинает играть роль фактор ухудшения деформационно-прочностных характеристик. В результате функция изменения объемного износа полиуретанмочевинных образцов от содержания жестких сегментов носит экстремальный характер: при увеличении содержания ЖС в исследованных полиуретанмочевинах выше найденного критического значения (35%) приводит к ухудшению их износостойкости.

3.3 Изучение особенностей абразивного износа полиуретанов и полиуретанмочевин

Как указано в литературном обзоре, при абразивном воздействии на уретановые эластомеры в зависимости от твердости эластомеров и условий испытания возможно проявление различных механизмов изнашивания, от усталостного износа до резания или, в крайних случаях, даже до хрупкого разрушения. Однако в любом случае, не смотря на проявление того или иного механизма износа, абразивный износ представляет собой механо-химический процесс разрушения полимера, сопровождающийся соответствующим изменением структуры полимеры. Представляло интерес оценить физические аспекты влияния абразивного износа на структурные параметры исследуемых эластомеров с учетом выбранных условий испытаний.

Была исследована серия ПФД сегментированных полиуретанмочевинных образцов с разным содержанием жестких сегментов.

В качестве основы гибких сегментов использовали простой олигоэфир на основе олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000) с молекулярной массой 1000, в качестве диизоцианата использовали 2,4-толуилendiизоционат (ТДИ), а в качестве удлинителя цепи – 4,4'-метиленбис(2-хлоранилин) (МОСА). Мольные доли компонентов и рассчитанное содержание жестких сегментов в структуре полимерных цепей полученных образцов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Мольные соотношения компонентов и содержание жестких сегментов в образцах.

Образец	Форполимер	Полифурит-1000	МОСА	Содержание ЖС, % масс.
ПФД-1	1.03	0.4	0.6	26.4
ПФД-2	1.03	0.6	0.4	19.2
ПФД-3	1.03	0.8	0.2	11.0

Прежде всего, необходимо отметить, что внешний вид большинства образцов после износа имел довольно схожий характер (см. рисунок 3.9)

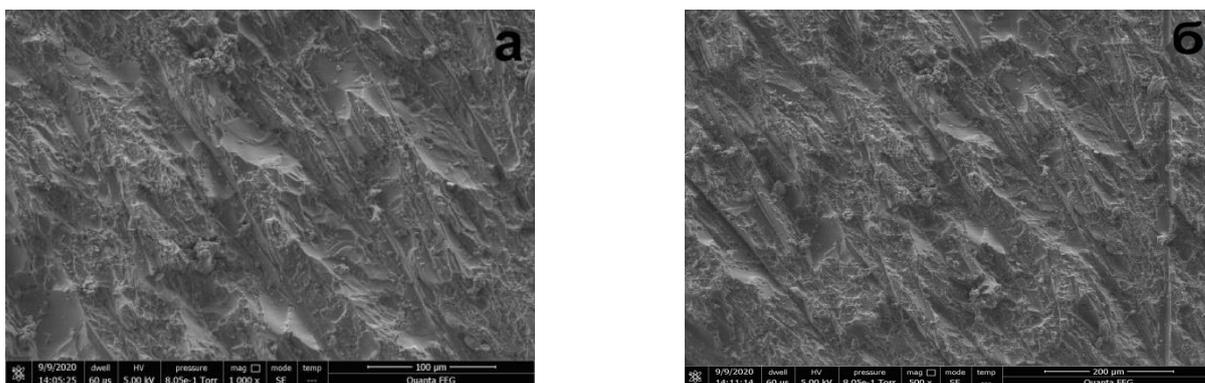


Рисунок 3.9 – Типичная картина поверхности образцов ПФД из полиуретановых эластомеров после абразивного износа (а – ПФД-1, б – ПФД-2)

Наличие характерных полос пропахивания свидетельствовало о превалировании в абразивном износе исследованных материалов механизма резания, характерного, например, для особо твердых резин и пластиков, и коррелирует с данными, приведенными в настоящей главе ранее.

Более детально характер механохимического разрушения был изучен с помощью методов ИК-спектроскопии.

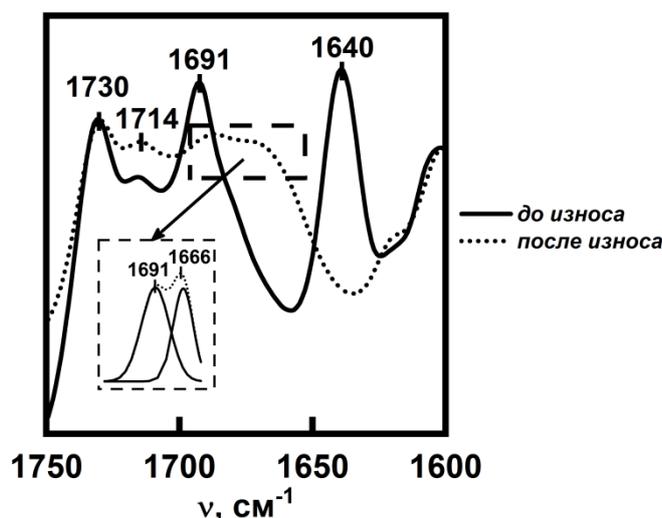


Рисунок 3.10 – Фрагмент ИК-спектров образца ПФД-1 до и после изнашивания.

Так на ИК-спектре образца ПФД-1 (рис. 3.10), выбранного в качестве базового, присутствует полоса поглощения при 1640 см^{-1} , относимая к колебаниям упорядоченных $\text{C}=\text{O}$ групп мочевиновых фрагментов, связанных водородными связями. По данной полосе судят о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах [133]. Кроме того, в исследованных спектрах проявляется полоса при $1729\text{-}1731 \text{ см}^{-1}$, которая относится к поглощению свободного карбонила и полоса при 1714 см^{-1} , относящаяся к поглощению связанных $\text{C}=\text{O}$ групп в составе разупорядоченных уретановых фрагментов, имеющих в гибкой фазе полимера [134-135].

После изнашивания образца (согласно методу, приведенному в главе 2) интенсивность полос поглощения при 1640 см^{-1} резко уменьшается. Это говорит о разрушении надмолекулярных структур, содержащих упорядоченные связанные С=О-группы в мочевиновых фрагментах. С другой стороны, в спектре появляется полоса поглощения при 1666 см^{-1} , что говорит о появлении разупорядоченных С=О-групп в указанных выше фрагментах. Оба этих факта свидетельствуют, что абразивный износ вызывает частичное разрушение жестких блоков [136].

Важным фактором изменения физической структуры материала после износа является повышение температуры стеклования материала после изнашивания. Как было установлено, после изнашивания температура стеклования образца ПФД-1 выросла с -62°C до -55°C . Данное явление связано с ухудшением сегментальной подвижности полимерных цепей эластичной матрицы, которое можно соотнести только с переходом в мягкую фазу жестких сегментов из разрушенных доменов. Таким образом, процесс механохимического разрушения поверхности полиуретанового образца сопровождается заметным снижением уровня фазового разделения за счет разрушения доменов жестких сегментов.

Указанное разрушение структуры полимерных материалов при абразивном износе неминуемо сказывается и на параметрах, характеризующих плотность пространственной сетки эластомеров. Указанные выше образцы СПУМ с разным содержанием жестких сегментов подверглись набуханию в двух растворителях: толуоле и тетрагидрофуране.

Выбор данных растворителей обусловлен разным характером их воздействия на полиэфируретаны. Как было показано в работе [137], толуол при набухании не разрушает домены жестких сегментов и, таким образом, величина равновесного набухания в этом растворителе соответствует плотности сетки, обусловленной как химическими связями, так и стабильной физической сетки, узлы которой обусловлены доменами жестких сегментов. В свою очередь, тетрагидрофуран растворяет указанные домены и величина равновесного набухания полиэфируретановых образцов в этом растворителе соответствует плотности только химической сетки.

Таблица 3.4 – Изменение равновесного набухания исследованных образцов сшитых эластомеров уретанового типа в растворителях после абразивного износа

Образец	Содержание ЖС, % масс.	Величина равновесного набухания, % масс.			
		До испытаний		После испытаний	
		Толуол	Тетрагидрофуран	Толуол	Тетрагидрофуран
ПФД-1	26,4	87	533	89	590
ПФД-2	19,2	122	511	127	570
ПФД-3	11,0	340	793	351	830

Как видно из таблицы 3.4, абразивный износ вызывает однозначное увеличение набухания в выбранных растворителях, что связано с деградацией обеих составляющих плотности пространственной сетки. Более удобно было оценить изменение описываемых параметров в количественном плане с помощью метода, описанного в главе 2. Результаты определения равновесного набухания в толуоле и тетрагидрофуране, а также параметров сетки СПУМ представлены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Результаты определения равновесного набухания образцов серии ПФД в толуоле и параметров сетки

Образец	Содержание ЖС, % масс.	ρ , г/см ³	Q_p , масс.%	Q_v , объём.%	E , МПа	χ	$N_{\Sigma} \cdot 10^4$, моль/см ³
ПФД-1	26,4	1,13	87	113	9,1	0,47	12,2
ПФД-2	19,2	1,13	122	159	5,15	0,45	6,9
ПФД-3	11,0	1,09	340	427	0,80	0,43	1,08

Таблица 3.6 – Результаты определения равновесного набухания образцов серии ПФД в тетрагидрофуране и параметров сетки

Образец	Содержание ЖС, % масс.	ρ , г/см ³	Q_p , масс.%	Q_v , объём.%	E , МПа	χ	$N_x \cdot 10^4$, моль/см ³
ПФД-1	26,4	1,13	533	677	0,86	0,31	1,16
ПФД-2	19,2	1,13	511	649	0,72	0,36	0,97
ПФД-3	11,0	1,09	793	972	0,18	0,44	0,24

Данные, приведенные в таблице 3.7, показывают, что за время, соответствующее стандартному испытанию, плотность химической сетки N_x снижается в диапазоне от 4 до 18%, а плотность физической сетки N_f от 2 до 8%, причем стабильность последней величины повышается для образца с более высоким содержанием жестких сегментов (см. рисунок 3.11). Это находит полное соответствие с данными, полученными в настоящей главе ранее.

Таблица 3.7 – Изменение плотности сетки исследованных образцов серии ПФД до и после абразивного износа

Образец	Содержание ЖС, % масс.	Толуол			Тetraгидрофуран			$N_f \cdot 10^4$, моль/см ³	N_f / N_f^0	
		Q_p , масс.%	Q_v , объём.%	$N_{\Sigma} \cdot 10^4$, моль/см ³	Q_p , масс.%	Q_v , объём.%	$N_x \cdot 10^4$, моль/см ³			
ПФД-1	26,4	до износа	87	113	12,2	533	677	1,16	11,04	
		после износа	89	116	11,7	590	750	0,97	10,73	0,972
ПФД-2	19,2	до износа	122	159	6,9	511	649	0,97	5,93	
		после износа	127	166	6,42	570	724	0,81	5,61	0,946
ПФД-3	11,0	до износа	340	427	1,08	793	972	0,24	0,84	
		после износа	351	441	1,02	830	1017	0,23	0,78	0,928

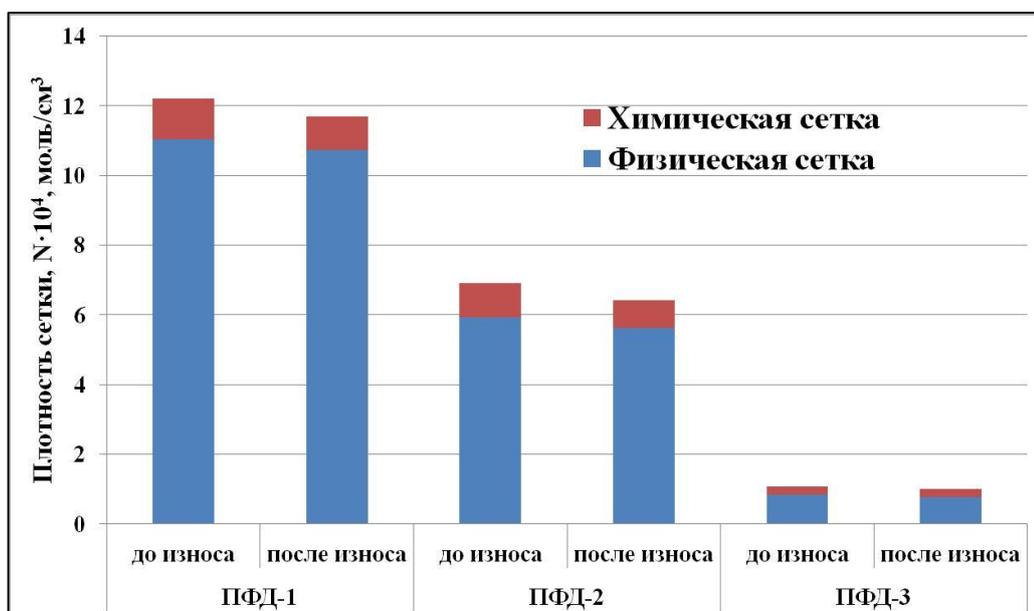


Рисунок 3.11 – Изменение плотности сетки исследованных образцов сшитых эластомеров уретанового типа до и после абразивного износа.

Что касается стабильности плотности химической сетки, то она имеет статистический характер, что объясняется тем, что эта сетка формируется при отверждении сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин по остаточному принципу и сильно зависит от условий проведения синтеза (качество осушки компонентов, точность определения NCO-групп и т.п.).

Но если уменьшение плотности химической сетки не влечет за собой изменения основных физических параметров полимера, то изменение плотности сетки, обусловленной доменами жестких сегментов, такие изменения, как указано выше, может вызывать. При разрушении доменов жестких сегментов эти сегменты неминуемо переходят в эластичную матрицу, что должно сказываться на ее сегментальной подвижности.

Впервые установлено, что зависимость прочности и абразивного износа полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа от содержания жестких сегментов имеет сложную форму с очевидной взаимосвязью обоих этих характеристик. Использование в качестве отвердителя 4,4'-метиленис(2-хлоранилина) позволило получить кроме истинных полиуретанов полиуретанмочевину, которая показала лучшую абразивную стойкость, чем полиуретаны, особенно при использовании простого олигоэфира Полифурит-1000. Среди полиуретанов лучшей абразивной стойкостью обладают образцы, полученные на основе сложного олигоэфира П-6БА и 1,5-нафтилендиизоцианата.

Установлено, что при применении литьевых композиций полиуретанмочевинного типа преимуществом по абразивной стойкости обладают материалы с двухфазной структурой.

Объемный износ полиуретановых материалов литьевого типа, синтезированных на основе сложного олигоэфира и диизоцианатов (ТДИ, НДИ, МДИ) характеризуются близкими значениями.

Объемный износ полиуретановых материалов литьевого типа, синтезированных на основе простого олигоэфира и диизоцианатов (ТДИ, НДИ) характеризуются меньшими значениями по сравнению с материалами, синтезированными на основе диизоцианата МДИ.

Установлено, что изменение объемного износа полиуретанмочевинных материалов литьевого типа от содержания жестких сегментов носит экстремальный характер, при высоких содержаниях указанных сегментов (>35%) дальнейшее повышение такого содержания приводит к ухудшению абразивной стойкости.

Абразивный износ полиуретановых эластомеров сегментированного типа вызывает закономерное снижение плотности их пространственной сетки, причем снижается плотность как сетки химических связей, так и сетки физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Этот процесс сопровождается соответствующими изменениями в физических свойствах исследуемых объектов, фиксируемыми самыми различными методами. Доказано, что плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ ОБЪЕМНОГО ИЗНОСА ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН ОТ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Как указано в литературном обзоре полиуретановые эластомеры на основе сложных олигоэфиров (олигоэтиленгликольадипината, олигоэтиленбутиленгликольадипината) обладают высоким уровнем прочности, износостойкости, устойчивостью к действию полярных растворителей. Учитывая их важность для промышленности, было решено на их основе провести исследование зависимости величины объемного износа сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин от физико-механических характеристик.

В качестве объектов исследования использовали сшитые полиуретаны и полиуретанмочевины на основе олигоэфира П-6БА. В качестве компонентов использовали также ТДИ, МОСА, ТМП и триацетин.

Синтез образцов проводился в две стадии. На первой стадии синтеза, используя ТДИ, синтезировали форполимер СКУ-7Л (БА) с функциональными NCO-группами при мольном соотношении NCO/OH = 2,06. На второй стадии форполимер отверждали либо смесями П-6БА и МОСА (полиуретанмочевинная серия SD), либо смесями П-6БА, ТМП и триацетина в качестве пластификатора (полиуретановая серия SP). При этом соотношение групп NCO/(OH+NH₂) при проведении всех реакций отверждения данных серий поддерживали равным 1.1. Содержание триацетина в образцах серии SP устанавливалось в масс.%. Составы компонентов двух серий образцов (SD и SP) представлены в таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Состав компонентов образцов серии SD (в мольных долях)

Образец	СКУ-7Л	П-6БА	МОСА	σ_k , МПа	ϵ_k , %	H_{hd} , ед.	σ_{tear} , Н/мм	I_v , мм ³
SD-1	1,10	0	1,0	38,9	745	85	79,4	51,9
SD-2	1,10	0,15	0,85	22,1	661	84	57,4	52,1
SD-3	1,10	0,30	0,70	15,0	664	82	46,7	53,0
SD-4	1,10	0,40	0,60	17,9	813	75	48,8	55,2
SD-5	1,10	0,50	0,50	11,7	693	72	58,6	58,5
SD-6	1,10	0,60	0,40	6,1	595	65	29,4	63,9
SD-7	1,10	0,70	0,30	6,2	582	62	18,8	69,5
SD-8	1,10	0,85	0,15	4,2	747	55	14,3	80,8

Таблица 4.2 – Состав компонентов образцов серии SP (в мольных долях)

Образец	СКУ-7Л	П-6БА	ТМП	Триацетин, масс. %	σ_k , МПа	ϵ_k , %	H_{hd} , ед.	σ_{tear} , Н/мм	I_v , мм ³
SP-1	1,13	0,95	0,05	0	3,8	1197	47	34,0	163
SP-2	1,13	0,95	0,05	5	4,2	1464	38	27,2	226
SP-3	1,13	0,95	0,05	10	3,3	864	34	24,4	306
SP-4	1,13	0,95	0,05	20	2,3	1307	25	17,6	452
SP-5	1,13	0,95	0,05	30	1,2	1348	20	14,6	>600
SP-6	1,13	0,95	0,05	40	0,8	1892	17	6,6	>600

При синтезе полиуретановых образцов серии SP низкомолекулярные диолы не использовали, в результате чего все они имели аморфную структуру и относительно более низкий уровень твердости. При синтезе полиуретанмочевинных образцов серии SD в качестве низкомолекулярного удлинителя цепей использовали МОСА, в результате для образцов данной серии была характерна двухфазная структура с повышенным уровнем твердости.

Объемный износ резиноподобных материалов можно связать сразу с тремя физико-механическими характеристиками, как, например, это сделано в формуле Клитеника-Ратнера [59]:

$$I_v = k \frac{1}{H\sigma\epsilon}, \quad (4.1)$$

где: k – константа, σ – прочность на разрыв, ϵ – деформация, H – твердость.

С другой стороны, величина абразивного износа может быть связана с величиной прочности на раздир, как это сделано в указанной выше работе [105] для резин:

$$I_v = k \frac{1}{\sigma_{tear}} \quad (4.2)$$

где: k – константа, σ_{tear} – прочность на раздир.

В настоящей работе были проанализированы оба выражения на адекватность описания зависимости величины абразивного износа от значимых физико-механических факторов. При этом в формулы (4.1), (4.2) подставляли соответствующие значения величин из таблиц 4.1 и 4.2. Согласно формулам (4.1), (4.2) были построены соответствующие графики, обработанные по методу наименьших квадратов.

Как видно из рисунков 4.1 и 4.2, наиболее адекватное описание зависимости абразивного износа от исследованных факторов может быть дано формулой (4.2), связывающей величину износа с прочностью на раздир.

Действительно, коэффициент корреляции для этого выражения составляет 0,97–0,98 в зависимости от типа материала, что значительно выше соответствующих значений для

формулы (4.1).

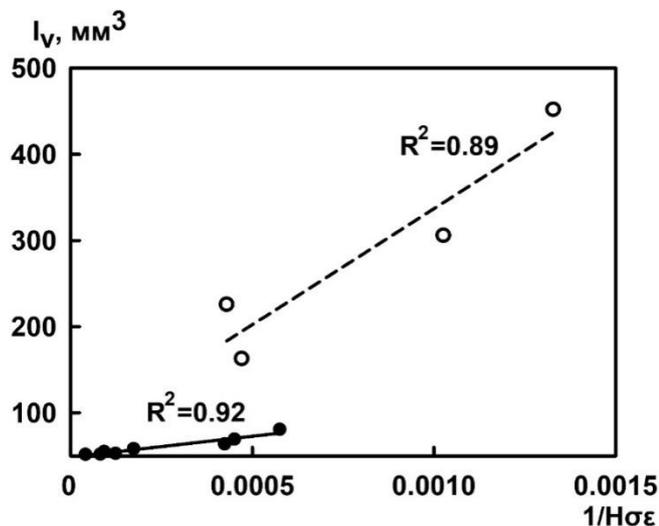


Рисунок 4.1 – Зависимость износа образцов эластомеров от обратного значения произведения прочности, деформации и твердости материала (● – SD, ○ – SP)

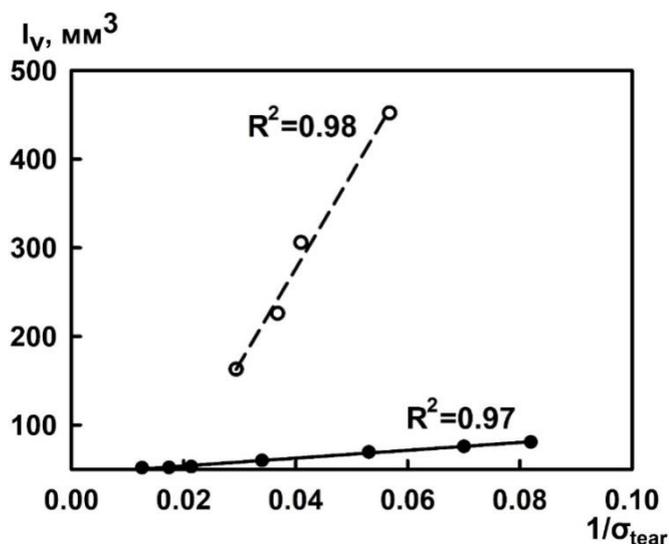


Рисунок 4.2 – Зависимость износа образцов эластомеров от обратного значения прочности на раздир (● – SD, ○ – SP)

Важно было также оценить взаимосвязь величины износа исследованных эластомеров от твердости материала. Известно, что зависимости данного типа имеют неоднозначный характер в зависимости от типа износа, абразивного или эрозионного. С другой стороны, зависимость абразивного износа полиуретановых материалов на основе олигоэфиров от величины твердости по Шору может иметь экстремальный характер с минимумом в области высоких значений твердости. При этом положение точки экстремума определяется приближением двухфазной структуры материала к точке инверсии, когда блоксополимер с эластичной матрицей, наполненной доменами жестких блоков, приобретает структуру с жесткой матрицей,

наполненной доменами эластичных блоков.

Как видно из рисунка 4.3, зависимость величины абразивного износа от их твердости у исследованных эластомеров носит вполне очевидный характер, что можно связать как с соответствующим изменением прочностных характеристик эластомеров по мере увеличения их твердости, так и изменением механизма абразивного износа.

С одной стороны, увеличение уровня твердости исследованных эластомеров связано с появлением в их структуре жесткой фазы в виде доменов жестких блоков, играющих роль усиливающего наполнителя, повышающего уровень прочностных свойств.

С другой стороны, как указано, например, в работе [67], для высокотвердых эластомеров абразивный износ связан в первую очередь с процарапыванием бороздок в полимере зернами абразива, а для низкотвердых эластомеров со скатыванием микрофрагментов материала и соответствующего разрушения в процессе механического воздействия. При этом второй тип разрушения всегда имеет более интенсивный характер.

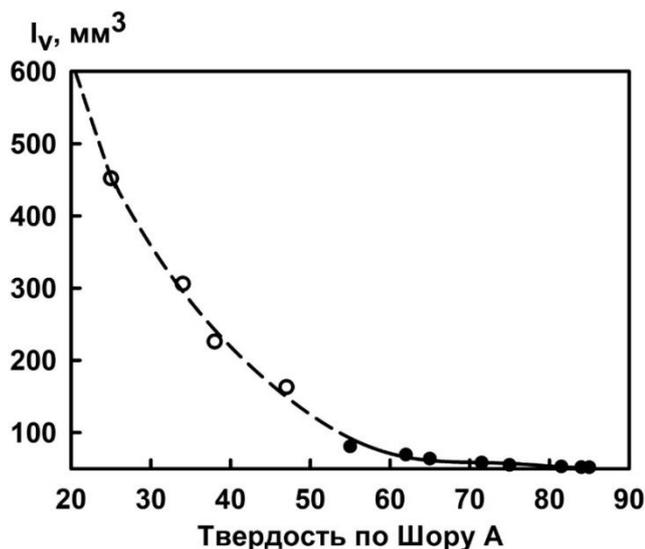


Рисунок 4.3 – Зависимость объемного износа образцов эластомеров от твердости по Шору А (● – SD, ○ – SP)

Для изучения влияния кристаллизации на износостойкость полиуретанов исследования выполнялись с использованием в качестве основы гибких сегментов сложного олигоэфира на основе олигоэтиленгликольадипината (П-6/ОМА-1950) с молекулярной массой 2000 г/моль. В качестве диизоцианата использовали 2,4-толуилendiизоционат, а в качестве удлинителя цепи – 4,4'-метиленис(2-хлоранилин) (МОСА). Мольные соотношения компонентов и содержание жестких сегментов в структуре полимерных цепей полученных образцов приведены в таблице 4.3.

В качестве образцов сравнения были использованы образцы серии ПШБ, синтезированные на основе олигоэфира П6-БА (таблица 4.4).

Таблица 4.3 – Мольные соотношения компонентов при отверждении и содержание жестких сегментов в образцах

Образец	СКУ-7	П6	МОСА	Содержание ЖС, % масс.	ΔH_m , Дж/г	Твердость по Шору А, ед.
СПВ-1	1.1	1.0	-	0	-	93
СПВ-2	1.1	0.8	0.2	6.3	-	97
СПВ-3	1.1	0.6	0.4	11.4	2.05	95
СПВ-4	1.1	0.4	0.6	16.1	21.9	78
СПВ-5	1.1	0.2	0.8	20.4	30.0	84
СПВ-6	1.2	-	1.0	24.5	31.9	88

Таблица 4.4 – Состав компонентов отверждающей смеси для серии ПШБ (в мольных долях)

Образец	СКУ-7Л	П6-БА	МОСА	Содержание ЖС, % масс.
ПШБ-5	1.1	0.4	0.6	15.2
ПШБ-6	1.1	0.5	0.5	12.9
ПШБ-7	1.1	0.6	0.4	10.4
ПШБ-8	1.1	0.7	0.3	8.0
ПШБ-9	1.1	0.85	0.15	4.1

Как было установлено, увеличение содержания исходного олигоэфира в отверждающей смеси приводит к появлению, а затем к усилению эффекта кристаллизации, что отражается в появлении эндотерм на ДСК-термограммах (рисунок 4.4) и увеличении теплового эффекта плавления (значения ΔH_m см. таблицу 4.3).

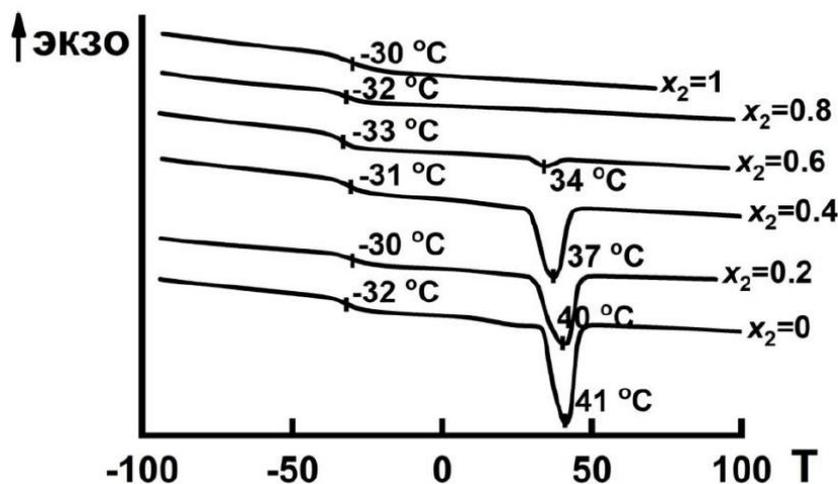


Рисунок 4.4 – ДСК-термограммы серии образцов СПВ

На рисунках 4.5 и 4.6 приведены зависимости прочности, а также величины абразивного износа от твердости по Шору А исследованных серий образцов.



Рисунок 4.5 – Зависимость прочности образцов серии СПВ от твердости по Шору А. Над кривой – нумерация точек на рисунке соответствует номерам образцов серии СПВ. Под точками указано соответствующее молярное содержание МОСА в отверждающей смеси



Рисунок 4.6 – Зависимость объемного износа образцов эластомеров от твердости по Шору А образцов серии СПВ (■) и образцов серии ПШБ (●). Рядом с точками указано соответствующее молярное содержание МОСА в отверждающей смеси

Зависимость прочности образцов от твердости по Шору А (рисунок 4.5) носит экстремальный характер. Образец СПВ-6 с максимальным содержанием жестких сегментов в полимерной цепи и не склоненный к частичной кристаллизации (отсутствие эндотермического эффекта, рисунок 4.4) характеризуется максимальным значением прочности (точка 6) при твердости 88 единиц по Шору А. На левой ветви кривой (точки 4, 5, 6, рисунок 4.5) по мере движения от точки 6 до точки 4 в образцах исследуемой серии и соответствующего снижения твердости, вследствие остающихся стерических препятствий для упорядоченности упаковки макромолекул, образцы менее склонны к кристаллизации, в результате чего величина

прочности снижается по мере падения твердости, что соответствует уменьшению содержания жестких сегментов.

На правой ветви кривой (точки 1, 2, 3, рисунок 4.5) влияние содержания жестких сегментов имеет ограниченный характер, т.к. при невысоких значениях этого параметра появляется возможность упорядоченности упаковки макромолекул, что приводит к кристаллизации образцов (обозначена на рисунке). В результате кристаллизации твердость материалов увеличивается, а прочностные характеристики ухудшаются. Зависимость абразивного износа исследованных полиуретанмочевин от твердости также имеет экстремальный характер. На рисунке 4.6 приведены экспериментальные данные, полученные для серий СПВ и ПШБ. Серия ПШБ была синтезирована на основе сложного олигоэфира Пб-БА. Для образцов данной серии кристаллизация имела незначительный характер, и поэтому зависимость величины износа от твердости определялась только содержанием жестких сегментов. Экспериментальные точки для данной серии сформировали левую ветвь кривой на описываемом графике, при этом минимальный износ наблюдался для образца с максимальным мольным содержанием МОСА в отверждающей смеси (0,6). Для серии СПВ минимальный износ также был получен при использовании максимального количества МОСА в отверждающей смеси (1,0). При снижении содержания МОСА абразивный износ резко возрастает и достигает наибольших значений для закристаллизованных образцов с высокой твердостью, формируя правую ветвь кривой.

Полученные закономерности коррелируют с феноменологическими подходами, численно описывающими зависимость абразивного износа от физико-механических характеристик эластичного материала.

Установлено, что частичная кристаллизация полиуретановых материалов приводит к ухудшению их износостойкости. Обнаруженный эффект увеличения износа полиуретанов при кристаллизации противоречит известной теории износа резин, однако объясняется поведением всего комплекса деформационно-прочностных свойств под действием кристаллизации.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН

Развитие износостойких полимерных материалов наталкивается на необходимость адекватного учета конкретных условий эксплуатации полимерных материалов. И, в первую очередь, необходимо отметить, что такая эксплуатация часто происходит в условиях высокой влажности или вообще в среде водных суспензий или растворов.

Были исследованы три серии образцов сегментированных полиуретанов на основе простого и сложного олигоэфиров (PV, LV и SV соответственно). Они были синтезированы на основе олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000), олигопропиленоксиддиола (Лапрол-1052), олигоэтилен-бутиленгликоль адипината (П-6БА), 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и 4,4'-метиленис(2-хлоранилина) (МОСА).

На первой стадии синтеза, используя ТДИ, синтезировали форполимеры с функциональными NCO-группами: СКУ-ПФЛ-1 на основе полифурита 1000, СКУ-ПФЛ-2 на основе лапрола 1052 и СКУ-7Л на основе П-6БА. Мольное соотношение NCO/OH=2,06 было использовано во всех случаях. На второй стадии форполимеры отверждали смесями исходных олигоэфиров и удлинителя цепи МОСА в соответствии с соотношениями, указанными в таблицах 5.1 – 5.3. При этом соотношение групп NCO/(OH+NH₂) при проведении реакций отверждения поддерживали равным 1,03 и 1,1 для простого и сложного олигоэфира соответственно.

Таблица 5.1 – Состав компонентов образцов серии PV (в мольных долях)

Образец	СКУ-ПФЛ-1	Полифурит 1000	МОСА
PV-1	1,03	0	1,0
PV-2	1,03	0,4	0,6
PV-3	1,03	0,6	0,4
PV-4	1,03	0,9	0,1

Таблица 5.2 – Состав компонентов образцов серии LV (в мольных долях)

Образец	СКУ-ПФЛ-2	Лапрол 1052	МОСА
LV-1	1,03	0	1,0
LV-2	1,03	0,4	0,6
LV-3	1,03	0,6	0,4

Таблица 5.3 – Состав компонентов образцов серии SV (в мольных долях)

Образец	СКУ-7Л	П-6БА	МОСА
SV-1	1,1	0	1,0
SV-2	1,1	0,3	0,7
SV-3	1,1	0,4	0,6
SV-4	1,1	0,8	0,2

Была синтезирована серия образцов PMV сегментированных полиуретанов (СПУ) на основе простого олигоэфира олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000), 1-изоциано-4-[(4-изоцианофенил)метил] бензола (МДИ) и 1,4-бутандиола (1,4-БД).

На первой стадии синтеза, используя МДИ, синтезировали форполимер с функциональными NCO-группами. Мольное соотношение при синтезе составляло NCO/OH=2,2. На второй стадии форполимер отверждали смесями исходного олигоэфира и удлинителя цепи 1,4-БД в соответствии с соотношениями, указанными в таблице 5.4. При этом соотношение групп NCO/OH при проведении реакций отверждения поддерживали равным 1,06. Расчет содержания жестких сегментов (ЖС) был выполнен в соответствии с работой [8].

Таблица 5.4 – Состав компонентов и твердость образцов серии PMV

Образец	Мольные доли			Содержание ЖС, % масс.	Твердость по Шору А, ед.
	Форполимер	Полифурит-1000	1,4-БД		
PMV-1	1,06	0	1,0	39,2	92
PMV-2	1,06	0,4	0,6	27,2	77
PMV-3	1,06	0,6	0,4	20,3	66
PMV-4	1,06	0,9	0,1	8,7	65
PMV-5	1,1	1,0	0	0	65

На рисунке 5.1 представлены изотермы сорбции влаги серий образцов PV, LV, SV. Формы кривых вблизи от начала координат имеют вогнутый участок, что указывает на то, что полученные изотермы относятся к III типу по общепринятой классификации, представленной в работе [138]. Такой тип кривых характерен для сорбции из газовой фазы на твердом сорбенте с малой энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат.

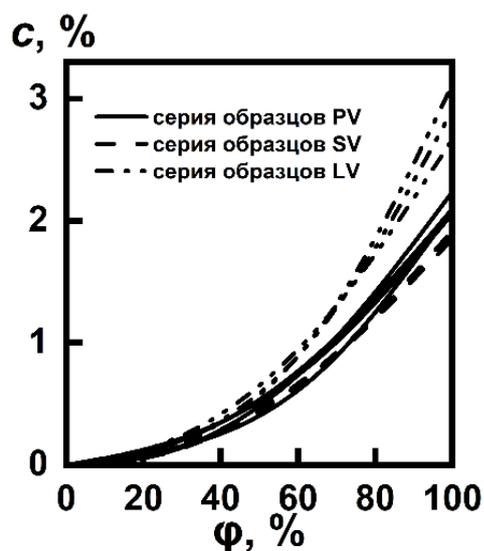


Рисунок 5.1 – Изотермы сорбции влаги серии образцов PV, LV, SV

Различие во влагопоглощении серии образцов LV и PV (в 1,5 раза) при $\phi > 60\%$ может быть связано не только с разной полярностью гибких цепей, обусловленной содержанием в них атомов кислорода. При замене олиготетраметиленоксидных гибких блоков на олигопропиленоксидные снижается степень микрофазового разделения в полиэфируретанмочевине, соответственно повышается количество полярных жестких блоков, растворенных в гибкой фазе полимера, и увеличивается ее объем [137]. Кроме того, в присутствии влаги разрушается часть самоассоциатов мочевиновых групп, локализованных в доменах уретанмочевинных жестких блоков. Увеличение объема, доступного для молекул воды, и количества полярных групп, способных к образованию Н-связей, как показано в работе [39], должно приводить к увеличению влагопоглощения полиуретанового материала.

Результаты испытаний механических характеристик серий образцов PV, LV, SV показали, что увлажнение образцов приводит к снижению прочности материалов (рисунок 5.2), но практически не сказывается на их критической деформации (таблицы 5.4 – 5.6). По мере увеличения содержания гибких сегментов и снижению жестких сегментов в полимерной цепи в сериях образцов PV, LV, SV наблюдается одинаковая картина, сорбция влаги в меньшей степени сказывается на прочности материалов. Так у серии образцов PV для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (PV-1) прочность снижается в 1,6 раз при относительной влажности 100%, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (PV-4) прочность снижается в 1,3 раза. У серии образцов LV для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (LV-1) прочность снижается в 2 раз при относительной влажности 100%, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (LV-3) прочность снижается в 1,06 раза. У серии образцов SV для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (SV-1) прочность снижается в

1,4 раз при относительной влажности 100%, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (SV-4) прочность снижается в 1,1 раза.

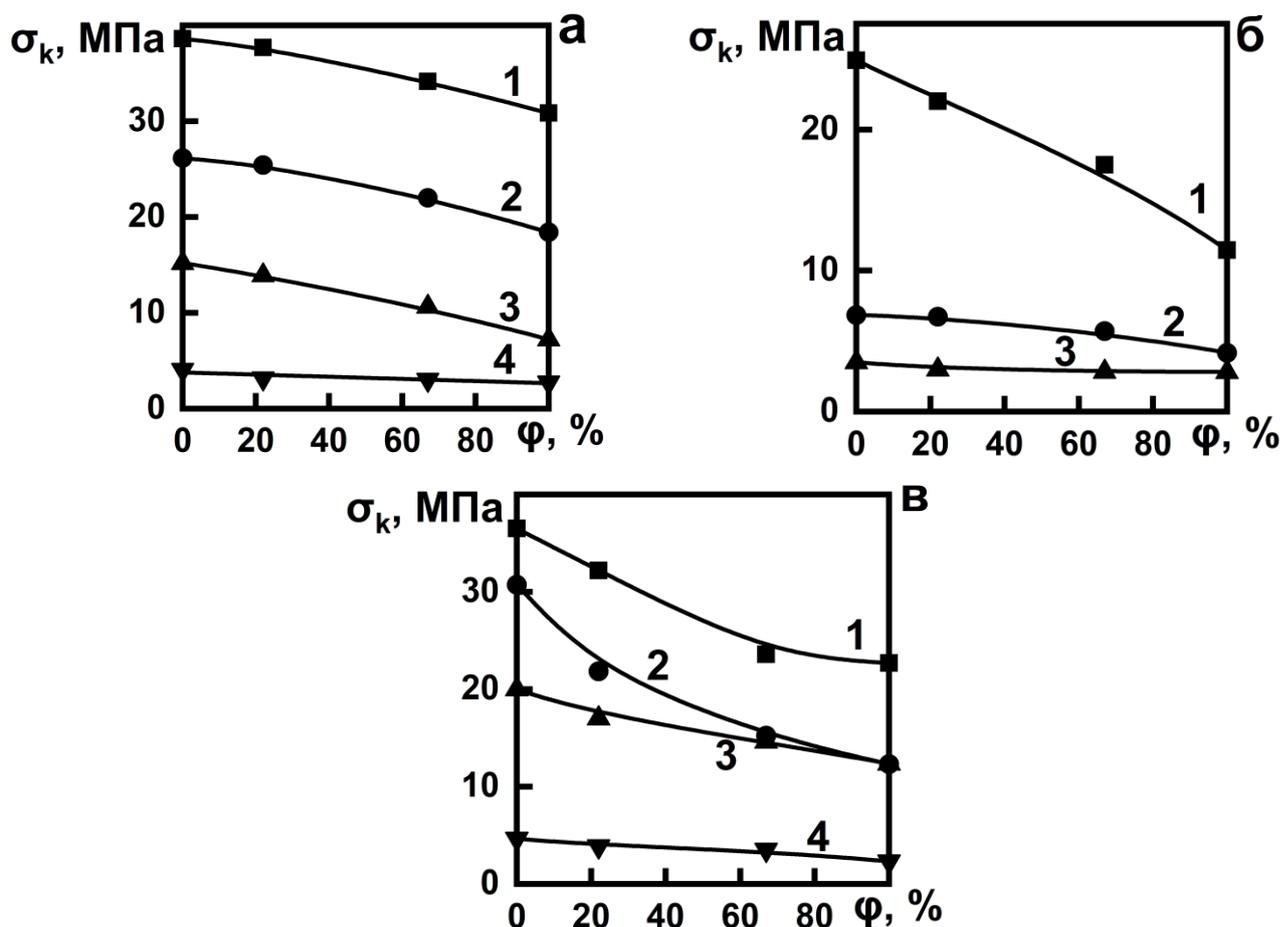


Рисунок 5.2 – Зависимость прочности серий образцов от относительной влажности воздуха:

а) серия PV кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-2, 3 – PV-3, 4 – PV-4;

б) серия LV кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-2, 3 – LV-3;

в) серия SV кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-2, 3 – SV-3, 4 – SV-4.

Таблица 5.5 – Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов серии PV

φ, %	PV-1		PV-2		PV-3		PV-4	
	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %
0	15,3	325	5,5	490	3,0	520	1,1	685
22	15,0	340	5,4	500	2,9	590	1,1	535
67	13,9	325	4,7	480	2,8	485	1,0	545
100	13,2	310	4,3	480	2,8	470	1,0	635

Таблица 5.6 – Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов серии LV

φ, %	LV-1		LV-2		LV-3	
	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %
0	9,4	340	2,5	440	1,3	530
22	10,0	350	2,4	550	1,3	475
67	6,6	340	2,3	510	1,4	445
100	5,2	305	1,9	415	1,1	475

Таблица 5.7 – Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов серии SV

φ, %	SV-1		SV-2		SV-3		SV-4	
	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %	E ₁₀₀ , МПа	ε _к , %
0	4,5	690	3,0	1010	2,4	865	0,70	995
22	4,6	775	2,6	830	2,2	910	0,70	725
67	4,4	645	2,8	755	2,1	815	0,90	835
100	4,1	735	2,7	715	1,9	760	0,86	705

Наблюдаемая картина механического поведения серий образцов PV, LV, SV во влажной среде, вероятно, обусловлена существенными различиями исследуемых материалов по степени влияния доменной структуры и межцепного взаимодействия на их прочность. С уменьшением полярности гибких цепей и ростом вследствие этого микрофазового разделения жестких и гибких блоков в полимере возрастает роль усиливающего наполнителя в формировании прочностных свойств материала (серии образцов PV и SV).

С увеличением полярности гибких блоков и повышением в результате этого растворимости жестких сегментов в гибкой фазе СПУМ влияние межцепного взаимодействия в полимерной матрице на прочность материала усиливается. Соответственно ослабление этого взаимодействия при сорбции воды должно приводить к существенному понижению прочности полиэфируретанов, что и наблюдается в эксперименте. Частичное разрушение самоассоциатов мочевиновых групп в присутствии влаги также является фактором, способствующим снижению прочности эластомера.

На рисунке 5.3 представлены фрагменты ИК-спектров сухих и увлажненных при относительной влажности 100% синтезированных образцов. Видно, что увлажнение образцов оказывает влияние на надмолекулярную структуру синтезированной полиуретанмочевины. Так на всех образцах с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (образцы

PV-1, LV-1, SV-1) присутствует полоса поглощения при 1640 см^{-1} , относимая к колебаниям упорядоченных C=O групп мочевиновых фрагментов, связанных водородными связями и, по мере увеличения содержания гибких сегментов и снижению жестких сегментов (образцы PV-4, LV-3, SV-4) в полимерной цепи в сериях образцов PV, LV, SV данная полоса поглощения исчезает. По данной полосе судят о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах [133]. Кроме того, в исследованных спектрах проявляется полоса при $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$, которая относится к поглощению свободного карбонила и полоса при 1714 см^{-1} , относящаяся к поглощению связанных C=O групп в составе разупорядоченных уретановых фрагментов, имеющих в гибкой фазе полимера [134-135].

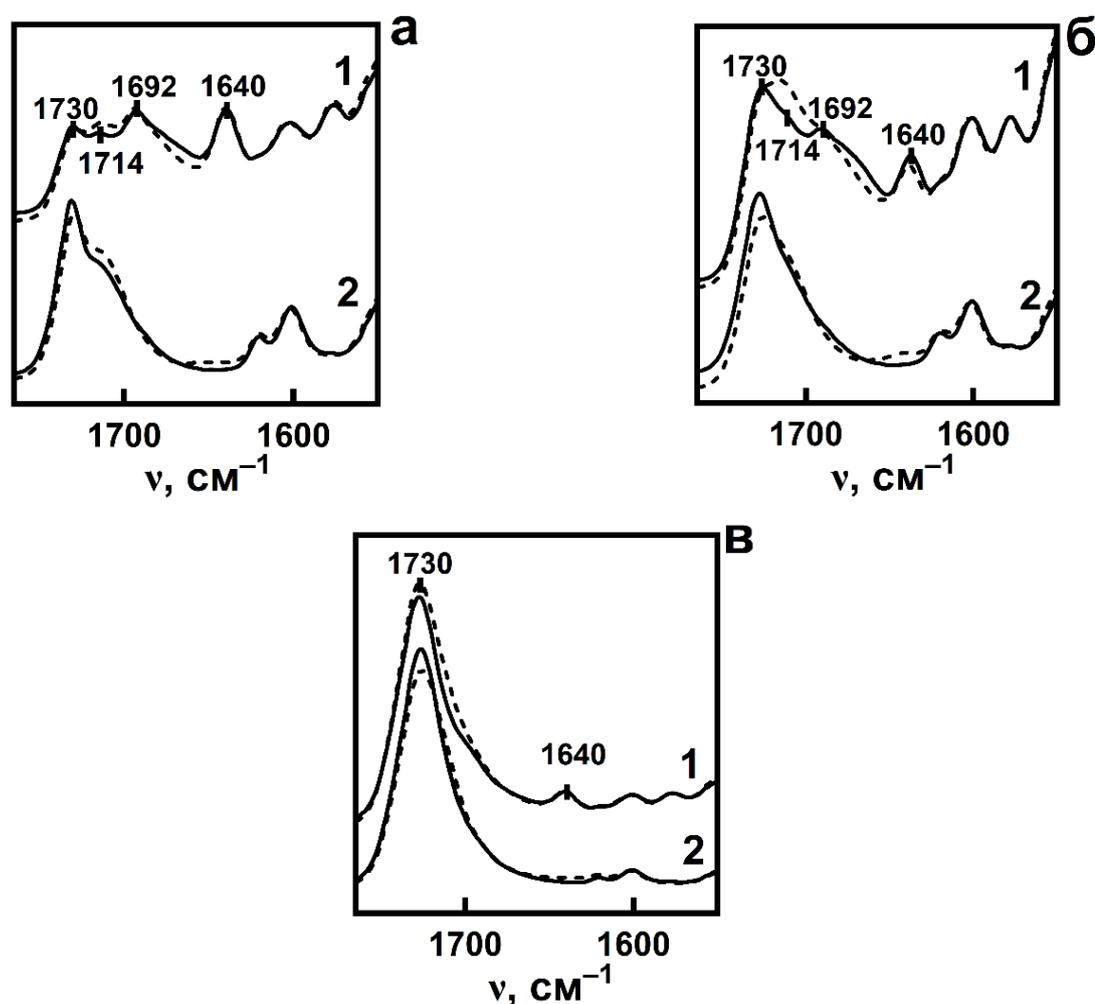


Рисунок 5.3 – Фрагменты ИК спектров сухих (—) и увлажненных (- - - -) образцов при относительной влажности 100%:

- а) серия PV кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-4;
- б) серия LV кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-3;
- в) серия SV кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-4.

На ИК-спектрах всех образцов наблюдается одинаковая картина: интенсивность полос поглощения при 1640 см^{-1} после увлажнения резко уменьшается. Это говорит о разрушении

надмолекулярных структур, содержащих упорядоченные связанные С=О-группы в мочевиновых фрагментах. Соответственно увеличивается интенсивность полосы поглощения при 1714 см^{-1} , что говорит о появлении разупорядоченных С=О-групп в указанных выше фрагментах. Таким образом, можно говорить о том, что увлажнение СПУМ вызывает частичное разрушение жестких блоков [135].

Нарушение надмолекулярной структуры СПУМ при увлажнении и ухудшение их прочностных характеристик сказывается и на износостойкости полиуретанмочевин. На рисунке 5.4 представлены зависимости объемного износа серий образцов PV, LV, SV от относительной влажности воздуха.

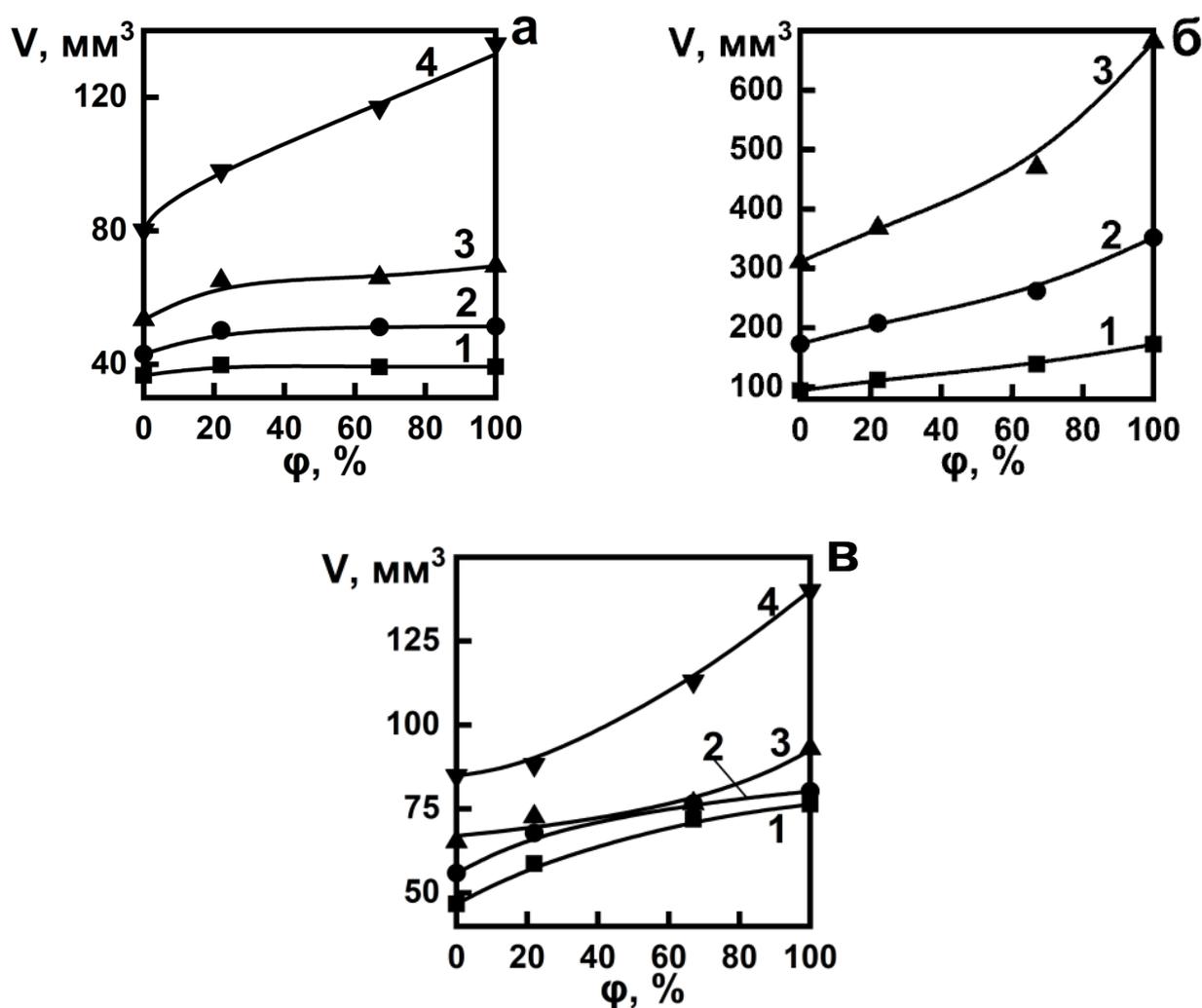


Рисунок 5.4 – Зависимость объемного износа серий образцов от относительной влажности воздуха:

PV (а) кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-2, 3 – PV-3, 4 – PV-4;

LV (б) кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-2, 3 – LV-3;

SV (в) кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-2, 3 – SV-3, 4 – SV-4

Как видно из рисунка 5.4 увлажнение образцов приводит к ухудшению износостойкости материалов (объемный износ увеличивается). По мере увеличения содержания гибких

сегментов и снижению жестких сегментов в полимерной цепи в сериях образцов PV, LV, SV наблюдается одинаковая картина, сорбция влаги в большей степени сказывается на износостойкости материалов. Так у серии образцов PV для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (PV-1) объемный износ увеличивается в 1,07 раз при относительной влажности 100%, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (PV-4) объемный износ увеличивается в 1,7 раза. У серии образцов LV для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (LV-1) объемный износ увеличивается в 1,8 раза при относительной влажности 100%, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (LV-3) объемный износ увеличивается в 2,2 раза. У серии образцов SV для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (SV-1) объемный износ увеличивается в 1,4 раз при относительной влажности 100%, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (SV-4) объемный износ увеличивается в 1,7 раза.

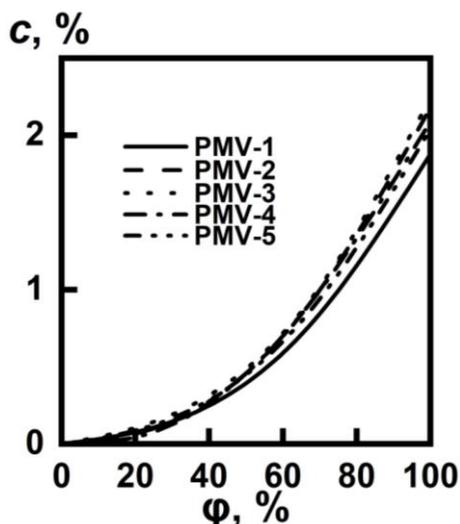


Рисунок 5.5 – Изотермы сорбции влаги образцов серии PMV.

Изотермы сорбции влаги исследованных образцов серии PMV даны на рис. 5.5. Формы кривых вблизи от начала координат имеют вогнутый участок, что указывает на то, что полученные изотермы относятся к III типу по общепринятой классификации, представленной в работе [138]. Такой тип кривых характерен для сорбции из газовой фазы на твердом сорбенте с малой энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат. Как видно из графика, доля сорбированной воды в исследованных образцах достигала примерно 2%.

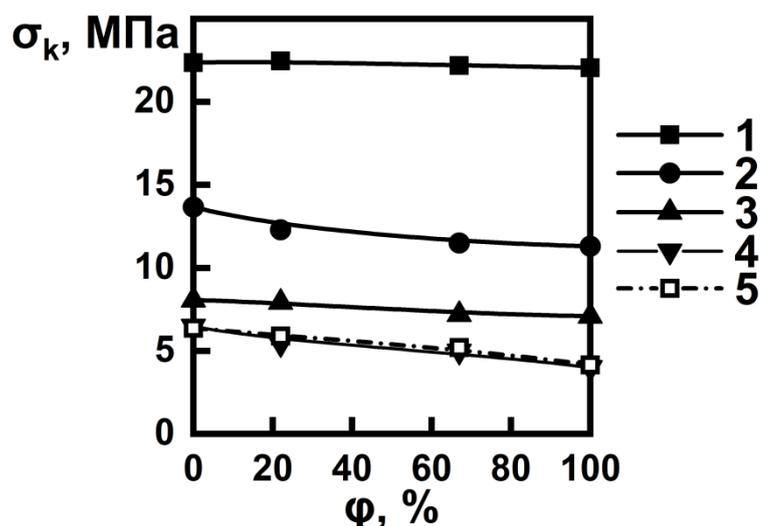


Рисунок 5.6 – Зависимость прочности образцов σ_k серии PMV от относительной влажности воздуха φ (кривые: 1 – PMV-1, 2 – PMV-2, 3 – PMV-3, 4 – PMV-4).

Результаты испытаний механических характеристик образцов PMV показали, что увлажнение образцов приводит к снижению прочности материалов на растяжение (рис. 5.6), но практически не сказывается на их критической деформации (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Физико-механические характеристики сухих и увлажненных образцов серии PMV

φ, %	PMV-1		PMV-2		PMV-3		PMV-4		PMV-5	
	E_{100} , МПа	ε_k , %								
0	6,3	560	2,2	504	1,6	905	1,25	635	1,5	650
22	6,3	580	2,2	545	1,45	805	1,3	600	1,4	515
67	6,0	555	2,2	460	1,4	720	1,3	550	1,3	500
100	5,5	505	2,1	390	1,2	605	1,1	500	1,25	410

Также было отмечено, что величина твердости по Шору при увлажнении практически не меняется. Относительное снижение прочности на растяжении при увлажнении образцов варьируется в диапазоне 10-20%.

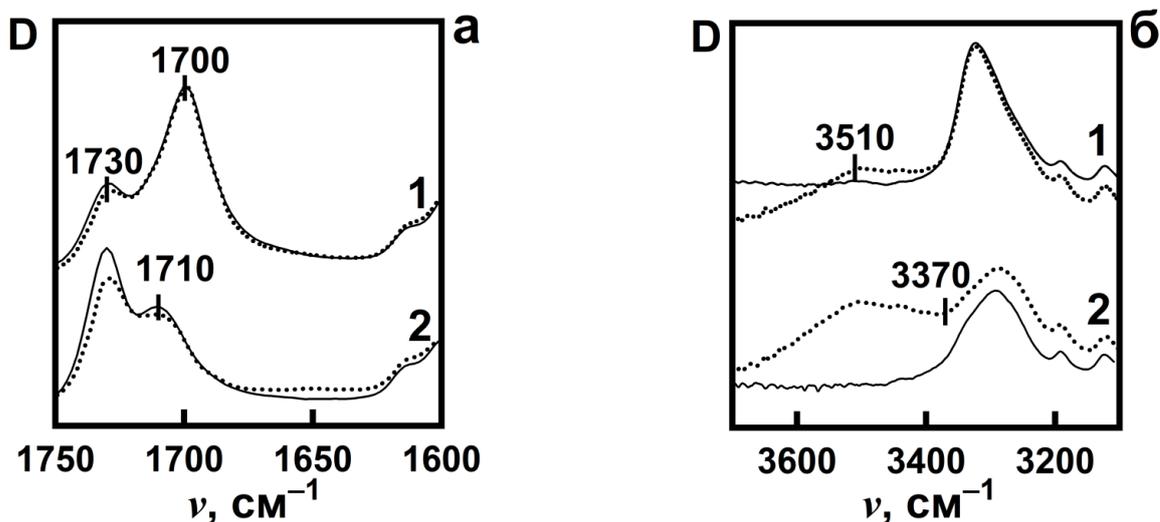


Рисунок 5.7 – Фрагменты ИК-спектров сухих (сплошная линия) и увлажненных (пунктирная линия) образцов при относительной влажности 100% (кривые: 1 – PMV-1, 2 – PMV-4).

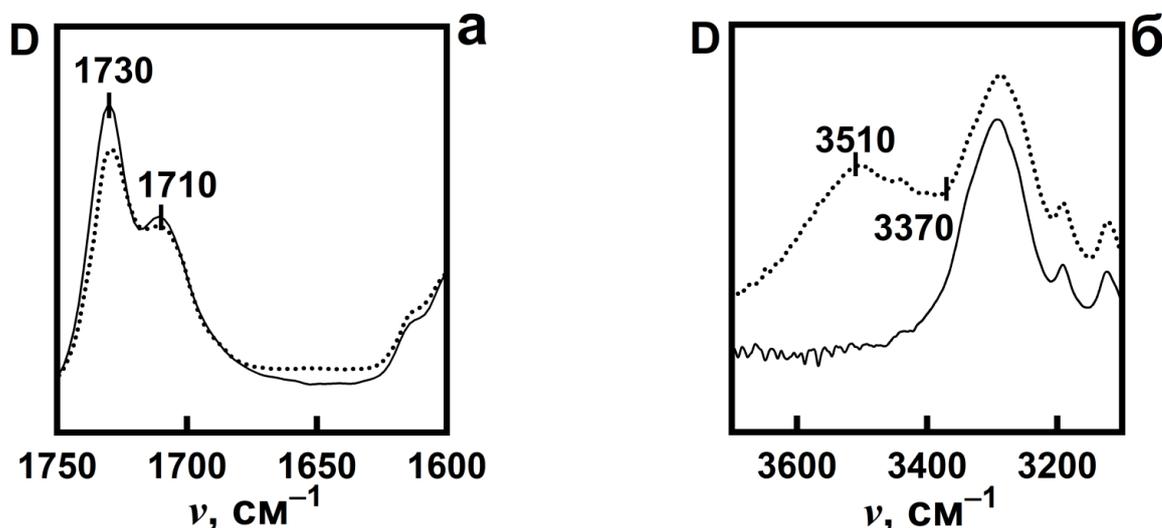


Рисунок 5.8 – Фрагменты ИК-спектров сухого (сплошная линия) и увлажненного (пунктирная линия) образца PMV-5 при относительной влажности 100%.

Фрагменты ИК-спектров сухих и увлажненных при относительной влажности 100% синтезированных образцов даны на рис. 5.7 – 5.8. Из спектра видно, что интенсивность полос при 1710 см^{-1} (водородная связь между карбонилем уретановой связи и NH-группой), а также $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$ (свободные карбонильные группы) понижается. Такое изменение указанных полос не доказывает увеличение межцепного взаимодействия, поскольку увлажнение полимера вызывает не простое увеличение количества водородных связей, но их перераспределение с учетом воздействия молекул воды.

Известно, что молекулы воды, сорбированные полиуретанами, могут быть связаны водородными связями с кислородом как эфирных групп, так и карбониллов. Более того, увлажнение полиуретанов может приводить к образованию в образцах кластеров, состоящих из

трех молекул воды [140]. Их взаимодействие с уретановыми группами может приводить к резкому увеличению содержания в олигомере связанных с водой характерных групп полимера: NH-групп (полоса при $\nu = 3370-3390 \text{ см}^{-1}$ [141]), карбониллов уретановых групп и атомов кислорода простого олигоэфира – $\nu = 3510-3580 \text{ см}^{-1}$, что и наблюдалось в эксперименте (см. рис. 5.7б и рис. 5.8б). Таким образом, приведенные выше изменения в спектрах указывают на разрушение при увлажнении сетки физических связей, обусловленных межцепными водородными связями между уретановыми группами с одной стороны и кислородом простого олигоэфира с другой.

Можно отметить также более сильный подъем интенсивности полосы при $3510-3580 \text{ см}^{-1}$ при увлажнении образцов PMV-4 и PMV-5, что указывает на меньшую стабильность сетки физических связей в полиуретанах с небольшим содержанием жестких сегментов.

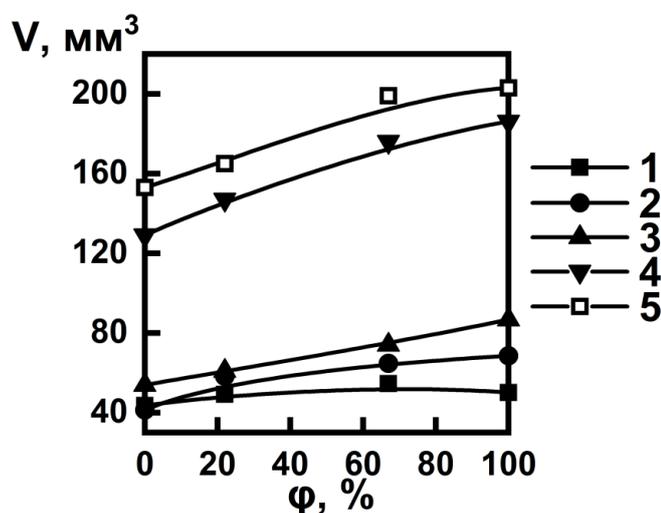


Рисунок 5.9 – Зависимость объемного износа V образцов серии PMV от относительной влажности воздуха ϕ (кривые: 1 – PMV-1, 2 – PMV-2, 3 – PMV-3, 4 – PMV-4, 5 – PMV-5).

Зависимости объемного износа серии образцов PMV от относительной влажности воздуха даны на рис. 5.9. Как видно из представленных данных, увлажнение образцов приводит к ухудшению износостойкости материалов (объемный износ увеличивается). По мере увеличения содержания гибких сегментов и снижения доли жестких сегментов в полимерной цепи в серии образцов PMV сорбция влаги в большей степени сказывается на износостойкости материалов. Так у исследованной серии образцов при увлажнении при относительной влажности 100% для образца с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (PMV-1) объемный износ увеличивается в 1,3 раз, в то время как для образца с большим содержанием гибких сегментов (PMV-4) в тех же условиях объемный износ увеличивается в 1,8 раза, а для образца не содержащего жестких сегментов (PMV-5) объемный износ увеличивается в 1,5 раза.

Такой эффект вполне сопоставим с теми изменениями в межмолекулярном

взаимодействии, которые были обнаружены при анализе спектральных данных. Устойчивость доменной структуры в образцах исследованной серии к действию влаги обеспечила меньшую степень увеличения износа в образцах с повышенным содержанием жестких сегментов.

Как показали эксперименты, несколько более высокое относительное снижение прочности на разрыв высокомодульных образцов (PMV-1) по сравнению с низкомолекулярными (PMV-4, PMV-5) при увлажнении сочетается с большей устойчивостью величины абразивного износа у высокомодульных образцов, что может быть отнесено только к принципиальному изменению механизма износа исследованных эластомеров в зависимости от их упругих свойств, характерного, например, для перехода от жестких резин к мягким [67].

Увлажненные образцы при относительной влажности 100% были высушены над безводным хлоридом кальция и вновь определен объемный износ образцов. Результаты работы представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Изменение объемного износа высушенных увлажненных образцов

Серия образцов	Образец	Объемный износ сухого образца V_0 , мм ³	Объемный износ высушенного увлажненного образца, V^* , мм ³
PV	PV-1	36.7	37.8
	PV-2	43.1	46.3
	PV-3	53.4	55.2
	PV-4	80.2	91.8
LV	LV-1	94.2	112
	LV-2	173	181
	LV-3	311	351
SV	SV-1	46.7	59.8
	SV-2	55.9	57.2
	SV-3	65.2	70.2
	SV-4	212	224
PMV	PMV-1	43.5	46.9
	PMV-2	41.3	48.9
	PMV-3	53.9	56.7
	PMV-4	129	133
	PMV-5	153	155

Таким образом, процесс сорбции влаги уретан-содержащими эластомерами является обратимым, и десорбция воды приводит к восстановлению уровня износостойкости таких материалов до исходного значения.

Таким образом, впервые количественно установлено негативное воздействие относительной влажности воздуха на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа.

Наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира типа

полифурит (СКУ-ПФЛ-100 или его аналоги). Для наиболее распространенных материалов такого рода абразивный износ может увеличиться во влажной среде примерно на 7%. Для полиуретановых материалов на основе сложных олигоэфиров (типа СКУ-7Л) увеличение абразивного износа при увлажнении может достигать 40%. Наименее стойким к действию влаги показал себя материал на основе олигопропиленоксиддиолов, для которого было зафиксировано увеличение абразивного износа во влажной среде до 120%.

Процесс сорбции влаги уретан-содержащими эластомерами является обратимым, и десорбция воды приводит к восстановлению уровня износостойкости таких материалов до исходного значения.

ГЛАВА 6 ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ТРЕНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН

Как указано в литературном обзоре, использование различных антиадгезионных добавок, агентов скольжения, внутренних и внешних смазок в виде смесей или на поверхности полимеров уменьшает поверхностное трение и увеличивает сопротивление истиранию. Учитывая наличие промышленной базы таких наполнителей как стеараты щелочноземельных металлов и дисульфид молибдена, исследование влияния наполнителей на износостойкость полиуретанов решено было выполнить на их основе. Дополнительно в качестве сопутствующей добавки, играющей роль структурного пластификатора, был использован хлорпарафин. В данной главе было исследовано влияния указанных наполнителей на структуру, физико-механические свойства и абразивную износостойкость полиуретановых материалов литьевого типа. Также представлены результаты разработки рецептуры добавок, которые будут входить в состав литьевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию.

6.1 Влияние наполнителя на структуру и абразивный износ полиуретанмочевин

В качестве основы полимерного связующего для изготовления наполненных образцов был выбран уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ, который был получен взаимодействием олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой $M \sim 1000$ (торговая марка Полифурит-1000) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ), при мольном соотношении компонентов соответственно 1:2.06. Массовая доля изоцианатных групп в форполимере составляла 6.5%. В качестве отвердителя использовали ароматический диамин – 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (торговая марка МОСА) в виде расплава. В качестве наполнителей использовали стеарат кальция (размер частиц 5-20 мкм) и дисульфид молибдена (размер частиц 0.1-1 мкм). Предварительно стеарат кальция и дисульфид молибдена сушили при температуре 110 °С до постоянной массы (8-16 часов). Гомогенизация композиций с наполнителями производилась с помощью ультразвуковой ванны.

Соотношения между исходными компонентами композиций представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Составы серий образцов SCU-ST и SCU-DM

Образец	СКУ-ПФЛ-100, моль	МОСА, моль	Модификатор трения	Массовая доля модификатора, ω_m , %
контрольный образец	1.03	1.0	–	–

Окончание таблицы 6.1

Образец	СКУ-ПФЛ-100, моль	МОСА, моль	Модификатор трения	Массовая доля модификатора, ω_m , %
СКУ-СТ-1	1.03	1.0	$(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$	0.4
СКУ-СТ -2	1.03	1.0	$(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$	0.8
СКУ-СТ -3	1.03	1.0	$(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$	1.2
СКУ-ДМ-1	1.03	1.0	MoS_2	0.4
СКУ-ДМ -2	1.03	1.0	MoS_2	0.8
СКУ-ДМ -3	1.03	1.0	MoS_2	1.2

Взаимосвязь свойств наполненных полимерных композиций с концентрацией введенного наполнителя является одной из самых широких тем в материаловедении полимерных материалов. В зависимости от размера частиц (или площади их поверхности) величина эффекта наполнения на функциональные свойства полимеров варьируется. Известно, что для наноразмерных частиц оптимальная величина объемной концентрации наполнителя может быть ниже 0,1%, для микроразмерных наполнителей значение такой концентрации значительно выше [124].

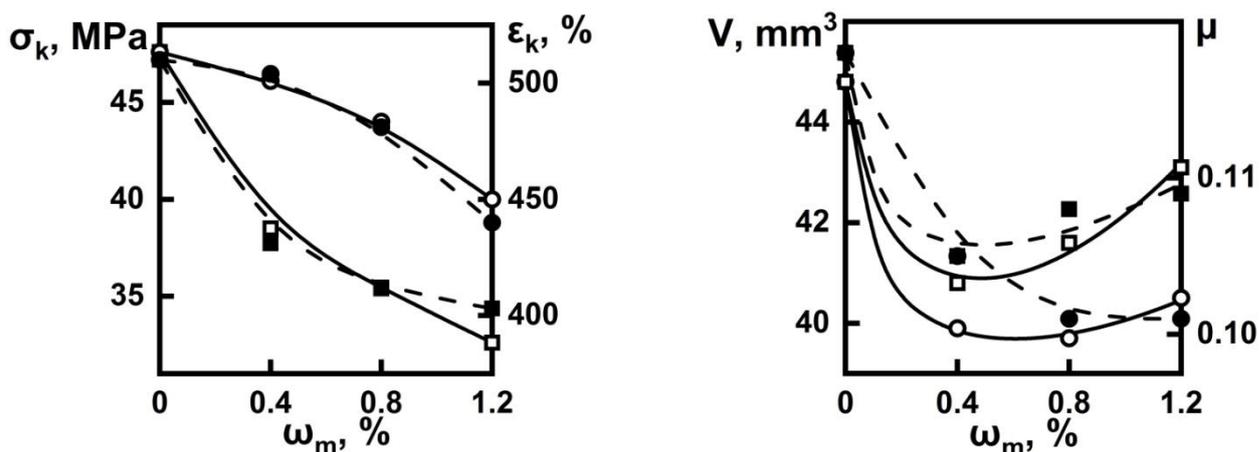


Рисунок 6.1 – Зависимость важнейших свойств образцов серии СКУ-СТ (○, ●) и СКУ-ДМ (□, ■) от содержания наполнителей: а) прочности (—) и относительной деформации при разрыве (----); б) абразивный износ (—) и коэффициента трения (----).

Как видно из результатов испытания важнейших свойств наполненных образцов (рисунок 6.1) введение стеарата кальция и дисульфида молибдена сказалось на них достаточно неоднозначно. По мере роста содержания наполнителя для обоих типов наполнителя наблюдалось ярко выраженное снижение прочности и величины относительной деформации при разрыве. Полученный эффект можно связать с негативным воздействием ввода наполнителя на надмолекулярную структуру образцов.

На представленных микрофотографиях видно (рисунок 6.2), что ввод небольшого количества исследованных наполнителей прежде заметен относительно внешнего вида

поверхности исходных образцов. Введение стеарата кальция затрудняет образование нитевидных надмолекулярных образований в полиуретановой матрице размером примерно 1 микромметр (рисунок 6.2б), характерных для ненаполненного образца (рисунок 6.2а). С другой стороны, ввод дисульфида молибдена приводит к появлению древовидных надмолекулярных структур с характерным размером 200 нанометров (рисунок 6.2в), что можно связать с возможным формированием малопрочных цепочечных образований, характерных для структурирующих наполнителей.

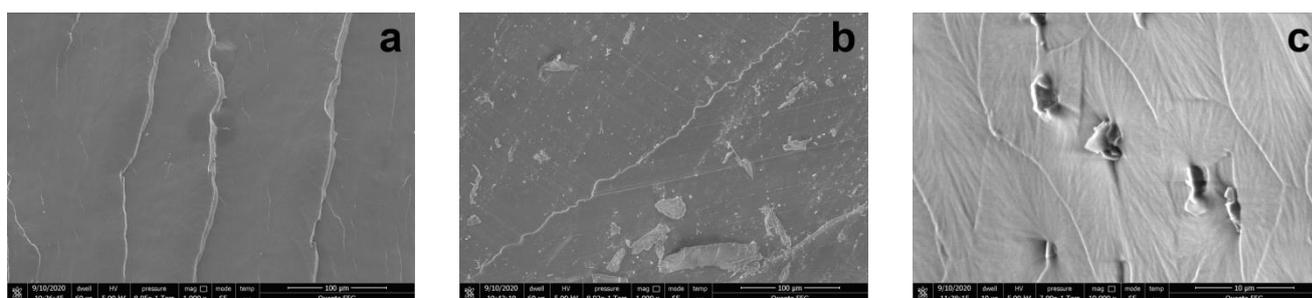


Рисунок 6.2 – Микрофотографии поверхности образцов материалов: контрольный образец (а), СКУ-СТ-1 (b) и СКУ-ДМ (с)

При этом структура поверхности образцов никоим образом не связана с характерными размерами исходных частиц наполнителя (рисунок 6.3). У стеарата кальция размер частиц находился примерно в диапазоне 1-10 микромметров, у дисульфида молибдена 2-10 микромметров.

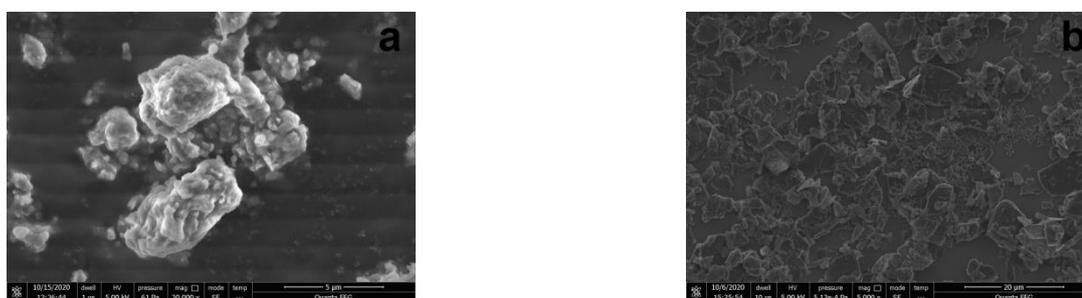


Рисунок 6.3 – Микрофотографии образцов наполнителей: а) стеарат кальция, б) дисульфид молибдена

С другой стороны, ввод наполнителя заметно снижает коэффициент трения в диапазоне примерно до 0,6% масс., после чего наблюдается либо ослабление эффекта снижения коэффициента трения, либо даже некоторое его повышение. В сочетании с уже упомянутым падением прочности и относительной деформации при разрыве на основании известного соотношения между величинами абразивного износа, прочностью на разрыв и относительной деформации при разрыве уже можно было ожидать появления экстремума на зависимости величины абразивного износа от содержания наполнителя, что и было получено на практике

(рисунок 6.16). Но необходимо заметить, что такое ожидание имеет смысл при одинаковом механизме износа.

Рассмотрим возможное изменение механизма износа при введении наполнителей. С химической точки зрения при абразивном износе полимера идут процессы механодеструкции, сопровождающиеся определенными изменениями как в химическом строении полимерных цепей, так и в надмолекулярной структуре.

На рисунке 6.4 представлены фрагменты ИК-спектров синтезированных образцов до и после изнашивания. Видно, что введение модификатора (в исследованном диапазоне концентраций) практически не оказывает влияние на надмолекулярную структуру синтезированной полиуретанмочевины. Так на всех образцах присутствует полоса поглощения при 1640 см^{-1} , относимая к колебаниям упорядоченных С=О групп мочевиновых фрагментов, связанных водородными связями. По данной полосе судят о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах [133]. Стоит отметить, что интенсивность полос поглощения при 1640 см^{-1} практически не зависит от типа модификатора и его количества (до 1,5 масс. %). Кроме того, в исследованных спектрах проявляется полоса при $1729\text{-}1731\text{ см}^{-1}$, которая относится к поглощению свободного карбонила и полоса при 1714 см^{-1} , относящаяся к поглощению связанных С=О групп в составе разупорядоченных уретановых фрагментов, имеющих в гибкой фазе полимера [134-135].

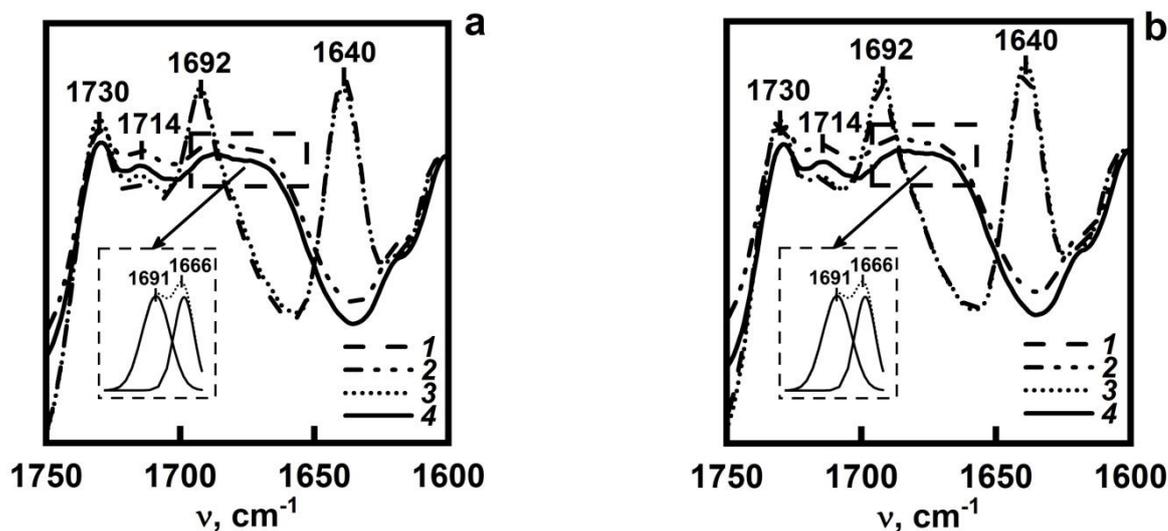


Рисунок 6.4 – Фрагмент ИК-спектров серии образцов SKU-CT (a) и SKU-DM (b) до (кривые 1, 3) и после изнашивания (кривые 2, 4). Спектры 1 и 2 относятся к образцам без наполнителя, а спектры 3,4 к образцам, содержащим 0.8% наполнителя (SKU-CT-2 и SKU-DM-3)

На ИК-спектрах всех образцов наблюдается одинаковая картина: интенсивность полос поглощения при 1640 см^{-1} после изнашивания резко уменьшается. Это говорит о разрушении надмолекулярных структур, содержащих упорядоченные связанные С=О-группы в мочевиновых фрагментах. Соответственно появляется полоса поглощения при 1666 см^{-1} , что говорит о

появлении разупорядоченных С=О-групп в указанных выше фрагментах. Таким образом, можно говорить о том, что абразивный износ вызывает частичное разрушение жестких блоков [135].

Анализ термографических данных (рисунок 6.5, 6.6) показывает, что введение модификаторов не оказывает влияние на температуру стеклования полимера, что согласуется с литературными данными [142].

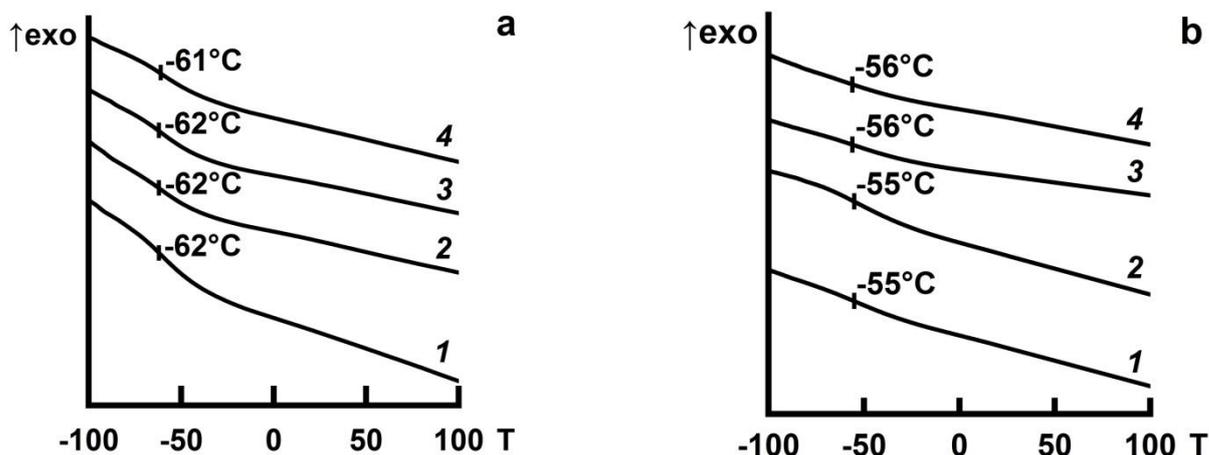


Рисунок 6.5 – ДСК термограммы серии образцов SKU-СТ до (а) и после (б) изнашивания (1 – контрольный образец; 2 – SKU-СТ -1; 3 – SKU-СТ -2; 4 – SKU-СТ -3)

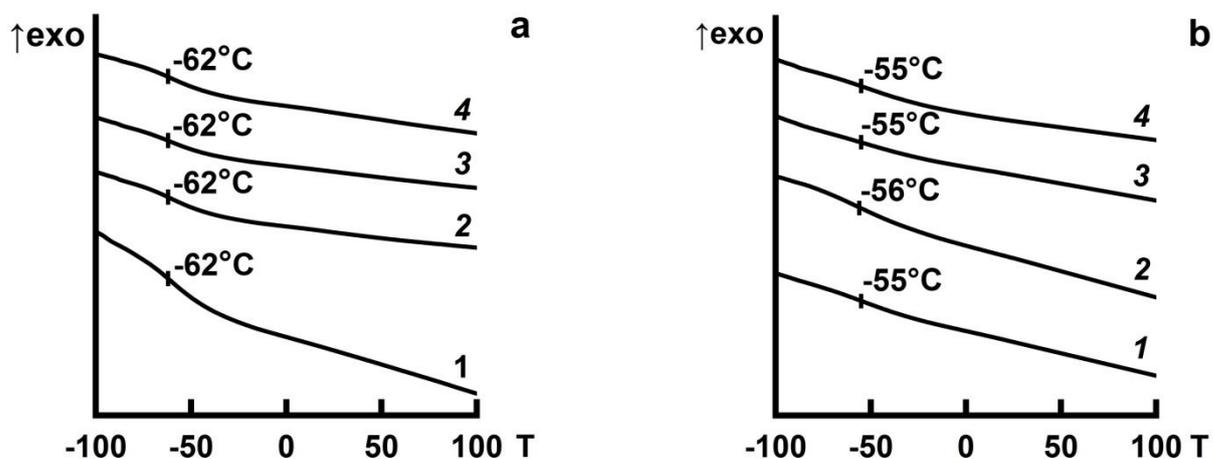


Рисунок 6.6 – ДСК термограммы серии образцов SKU-ДМ до (а) и после (б) изнашивания (1 – контрольный образец; 2 – SKU-ДМ-1; 3 – SKU-ДМ-2; 4 – SKU-ДМ-3)

После абразивного истирания образцы полимеров показывают более высокие данные по температуре стеклования, что коррелирует с приведенными выше данными ИК-спектроскопии, доказывающими снижение степени фазового разделения в исследованных материалах после износа. Действительно, при разрушении упорядоченных жестких блоков имеет место повышение концентрации жестких сегментов полимерных цепей в гибкой фазе материала, что вызывает снижение сегментальной подвижности проходных цепей и, соответственно,

повышение температуры стеклования. С другой стороны, введение наполнителей практически не влияет на стеклование изношенных образцов, что подтверждает отсутствие сколько-либо значимого взаимодействия между использованными наполнителями и полимером, которое бы ограничивало молекулярную подвижность полимерных цепей (что характерно для активных наполнителей).

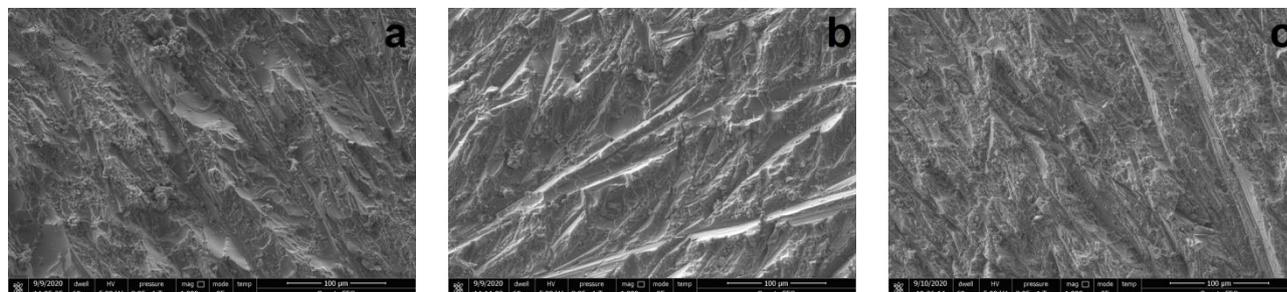


Рисунок 6.7 – Микрофотографии поверхности образцов материалов после износа: контрольный образец (а), SCU-ST-2(б) и SCU-DM-1 (с).

Анализ характера поверхностей исследованных материалов (рисунок 6.7) позволил установить особенности осуществления износа в зависимости от типа наполнителя. Описываемые поверхности характеризуются неглубоким профилем полос пропахивания, обусловленными действием крупных частиц абразива и наличием заметного количества областей с мелкогабаритными дефектами (1-5 микрон). На всех образцах практически не наблюдаются полосы Шалломаха, характерные, например, для резин и мягких типов полиуретанов. При введении наполнителя полосы пропахивания при вводе наполнителя становятся более выраженными, их поверхность более чистая. На наш взгляд, наблюдаемая картина связана с уменьшением прочности образцов при вводе наполнителя.

В целом, как было установлено, ввод небольших количеств наполнителей-модификаторов трения не меняет ни характер изменения ИК-спектров образцов по мере износа, ни сегментальной подвижности полимерных цепей, что говорит о том, что когезионные аспекты абразивного износа полиуретанмочевин остаются при введении наполнителей прежними.

6.2 Оптимизация содержания стеарата кальция с целью повышения абразивной износостойкости полиуретанмочевин литьевого типа

Введение в состав полиуретанмочевин порошкообразных наполнителей, способных играть роль модификаторов трения, оказывает прямое воздействие на их важнейшие характеристики. Как видно из рисунка 6.8, повышение содержания наполнителя в СПУМ ведет к последовательному снижению уровня прочности и критических деформаций при разрыве, что можно объяснить образованием малопрочных агломератов стеарата кальция различного

размера. Такие агломераты являются причиной формирования дефектной структуры материала. При наложении растягивающего напряжения, агрегаты из «слипшихся» микрочастиц легко разрушаются и начинают действовать как концентраторы напряжений.

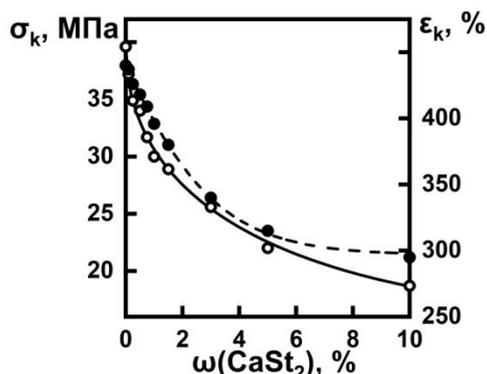


Рисунок 6.8 – Изменение прочности (—) и критической деформации (---) полученных материалов от содержания стеарата кальция.

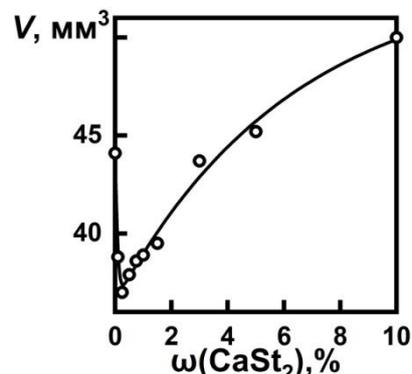


Рисунок 6.9 – Изменение объемного износа полученных материалов от содержания стеарата кальция.

На рисунке 6.9 видно, что изменение объемного износа от содержания стеарата кальция характеризуется экстремальной зависимостью. Введение стеарата кальция в состав от 0.1 до 0.25 % масс. приводит к снижению объемного износа, при этом минимум наблюдается при содержании стеарата кальция 0.25 % масс. Это можно объяснить тем, что такое небольшое количество порошкообразного наполнителя оказывает незначительное влияние на прочностные характеристики материала и играет роль внутренней смазки. Дальнейшее увеличение содержания стеарата кальция приводит к возрастанию объемного износа материала и при содержании стеарата кальция 5-10 % масс. объемный износ становится выше по сравнению с материалом без модификатора. Это связано с тем, что введение большего количества порошкообразного наполнителя приводит к резкому ухудшению деформационно-прочностных характеристик материала и нарушению надмолекулярной структуры полимерной матрицы, что в свою очередь приводит к снижению когезионной прочности.

6.3 Разработка добавок – модификатора трения

В ходе предварительных экспериментов по изготовлению образцов полиуретанов и полиуретанмочевин, содержащих дисперсные модификаторы трения, было установлено, что их использование в исходном виде, в котором они поставляются производителями, вызывает появление технологических затруднений, связанных с необходимостью достижения полной гомогенизации наполненных композиций на том оборудовании, которое традиционно используется для приготовления литьевых полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций. Использование лабораторных мешателей типа ЛМ (ЛМ-1 и ЛМ-5) с относительно

большим зазором между лопастями рамной мешалки и корпусом (5-10 мм) делает практически невозможным гомогенизацию рабочих композиций, содержащих комкующиеся дисперсные наполнители, за штатное время смешения (20-30 минут). В связи с этим было принято решение использовать в качестве указанных модификаторов заранее приготовленные пасты на основе смесей порошкообразных и жидковязких модификаторов. В этом случае гомогенизация порошкообразных наполнителей выделялась в отдельную стадию технологического процесса, проводимую в специализированном оборудовании. Приготовление паст для исследованных композиций проводилось на шаровой лабораторной мельнице МЛ-1М. Это позволило резко сократить затраты времени на изготовление наполненных композиций.

6.3.1 Модификатор трения – смесь стеарата кальция и хлорпарафина

В качестве модификатора предлагается использовать пасту, состоящую из хлорпарафина марки ХП-52 и распределённых в нем в виде дисперсной фазы порошкообразных модификаторов трения типа стеаратов щелочноземельных металлов с содержанием последних в пасте 40 % объемных, что соответствует 36-37 % мас.

Полученный модификатор вводится в уретансодержащий форполимер перед приготовлением реакционной смеси, что упрощает технологию получения материалов и уменьшает период их изготовления.

В качестве основы полиуретанового материала использовали уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ (ТУ 38.103137-78) на основе простого олигоэфира олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой 1000 (торговая марка Полифурит-1000) и 2,4-толуиленизоцианата, отверждаемый 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (продукт МОСА).

Перед синтезом форполимера влагу в олигоэфире удаляли при температуре 80 °С в условиях перемешивания в течение 8 ч при вакууме ~ 0.2 кПа. Синтез форполимера проводился при температуре 80°С в условно-герметичном реакторе при перемешивании (6-7 часов), при мольном избытке диизоцианата по отношению к олигомерному диолу 2.06.

При отверждении полученного форполимера МОСА вводилась в реакционную смесь в виде расплава, при этом температура реакционной смеси поддерживается в диапазоне 60-65°С, температура расплава в диапазоне 110-120°С. При этом мольное соотношение химически активных групп $NCO/(OH+NH_2)$ при проведении всех реакций отверждения поддерживали равным 1.03.

После смешения форполимера и МОСА (в течение 50-60 секунд) готовая реакционная смесь выливалась в металлические формы, которые переносили на отверждение при термостатировании (24 часа при 90 °С).

Перед введением расплава МОСА дополнительно к форполимеру добавляли 1 % масс. хлорпарафина марки ХП-52 (ТУ 20.14.13-555-05763441-2017), стеарата кальция (ТУ 2232-002-57149839-07), стеарата магния (ТУ 6-09-129-75) и перемешиваем полученную смесь до полной гомогенизации (5-10 минут).

Предварительно получаем смесь хлорпарафина марки ХП-52 и стеарата кальция в виде пасты с содержанием 40 % объемных (37 % мас.) стеарата кальция. Смешение компонентов проводили в шаровой мельнице МЛ-1М в течение 4 ч. Полученная паста – «модификатор трения 1», в дальнейшем используется для ввода в реакционную смесь.

Перед введением расплава МОСА дополнительно к форполимеру добавляем 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 % масс. модификатора трения 1 и перемешиваем полученную смесь до полной гомогенизации (5-10 минут).

Предварительно получаем смесь хлорпарафина марки ХП-52 и стеарата магния в виде пасты с содержанием 40 % объемных (36 % мас.) стеарата магния. Смешение компонентов проводили в шаровой мельнице МЛ-1М в течение 4 ч. Полученная паста – «модификатор трения 2», в дальнейшем используется для ввода в реакционную смесь.

Перед введением расплава МОСА дополнительно к форполимеру добавляем 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 % масс. модификатора трения 2 и перемешиваем полученную смесь до полной гомогенизации (5-10 минут).

Составы полученных образцов представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Составы образцов примеров, % масс.

Образец	хлорпарафин марки ХП-52	стеарат кальция	стеарат магния	модификатор трения 1	модификатор трения 2
1	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0
3	0	1	0	0	0
4	0	0	1	0	0
5	0	0	0	0,25	0
6	0	0	0	0,50	0
7	0	0	0	1,0	0
8	0	0	0	2,0	0
9	0	0	0	0	0,25
10	0	0	0	0	0,5
11	0	0	0	0	1,0
12	0	0	0	0	2,0

Таблица 6.3 – Результаты сравнительных испытаний прототипа и заявленного модификатора трения для улучшения сопротивления истиранию.

Образец	Условная прочность, σ , МПа	Относительная критическая деформация, ε , %	Условный модуль при деформации 100 %, E_{100} , МПа	Остаточная деформация, $\varepsilon_{ост.}$, %	Сопротивление истиранию, V , мм ³ (ГОСТ 23509-79)
1	42,6	470	10,8	0-1	59,2
2	46,8	480	12,6	1-2	45,9
3	38,3	435	10,9	5	39,0
4	39,5	415	12,4	4	40,7
5	40,5	425	11,4	2-3	38,2
6	38,8	400	11,6	2	36,5
7	41,0	455	11,6	3	37,1
8	39,4	420	11,2	5	39,3
9	33,9	335	12,5	2-3	46,0
10	30,6	320	12,0	4	48,2
11	30,5	330	11,8	1-2	49,2
12	30,0	320	11,5	4	49,8

Как видно из таблицы 6.3 введение модификаторов трения приводит к улучшению износостойкости композиционных материалов, что, на наш взгляд, связано с проявлением эффекта внутренней смазки вводимых компонентов. Введение компонентов, способных играть роль модификаторов трения (стеаратов металлов и хлорпарафина марки ХП-52), по отдельности менее эффективно, чем введение смесей. Использование таких смесей дает синергический эффект и значительно улучшает сопротивление истиранию. Согласно результатам лучшими характеристиками обладает материал, в который вводится «модификатора трения 1» в количестве 0,5 % масс. Полученный материал имеет ряд преимуществ:

- прочность получаемого материала остается на достаточно высоком уровне, обеспечивающем его работоспособность (прочность не менее 38,8 МПа), что не хуже соответствующего показателя для аналогичного материала СКУ-ПФЛ-100 (36-39 МПа по ТУ 38.103137-78);

- обладает повышенным сопротивлением истиранию (величина потери объема при стандартном испытании по ГОСТ 23509-79 снижается от 59,2 мм³ до 35,0 мм³).

Таким образом, модификатор для повышения абразивной стойкости литевых полиуретановых материалов включает порошкообразные наполнители типа стеаратов щелочноземельных металлов и хлорпарафин ХП-52, причем содержание в модификаторе стеарата щелочноземельного металла составляет 40 % объемных, что соответствует 36-37 % масс., а содержание модификатора составляет 0,5 % от массы полиуретана.

6.3.2 Модификатор трения – смесь стеарата кальция и силиконовая жидкость ПМС-350

В качестве модификатора предлагается использовать пасту, состоящую из силиконовой жидкости ПМС-350 и распределённых в нем в виде дисперсной фазы порошкообразных модификаторов трения типа стеаратов щелочноземельных металлов с содержанием последних в пасте 60 % мас.

Полученный модификатор вводится в уретансодержащий форполимер перед приготовлением реакционной смеси, что упрощает технологию получения материалов и уменьшает период их изготовления.

В качестве основы полиуретанового материала использовали уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ (ТУ 38.103137-78) на основе простого олигоэфира олиготетраметиленоксиддиола с молекулярной массой 1000 (торговая марка Полифурит-1000) и 2,4-толуилендиизоцианата, отверждаемый 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (продукт МОСА).

Перед синтезом форполимера влагу в олигоэфире удаляли при температуре 80 °С в условиях перемешивания в течение 8 ч при вакууме ~ 0.2 кПа. Синтез форполимера проводился при температуре 80°С в условно-герметичном реакторе при перемешивании (6-7 часов), при мольном избытке диизоцианата по отношению к олигомерному диолу 2.06.

При отверждении полученного форполимера МОСА вводилась в реакционную смесь в виде расплава, при этом температура реакционной смеси поддерживается в диапазоне 60-65°С, температура расплава в диапазоне 110-120°С. При этом мольное соотношение химически активных групп $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$ при проведении всех реакций отверждения поддерживали равным 1.03.

После смешения форполимера и МОСА (в течение 50-60 секунд) готовая реакционная смесь выливалась в металлические формы, которые переносили на отверждение при термостатировании (24 часа при 90 °С).

Перед введением расплава МОСА дополнительно к форполимеру добавляли 0,5 % мас. ПМС-350 (ГОСТ 13032-77) и перемешиваем полученную смесь до полной гомогенизации (5-10 минут).

Предварительно получаем смесь ПМС-350 (ГОСТ 13032-77) и стеарата кальция (ТУ 2232-002-57149839-07) в виде пасты с содержанием 60%мас. стеарата кальция. Смешение компонентов проводили в шаровой мельнице МЛ-1М в течение 4 ч. Полученная паста – «модификатор трения», в дальнейшем используется для ввода в реакционную смесь.

Составы полученных образцов представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 – Составы образцов примеров, % мас.

Образцы	Полиметил- силоксан ПМС-350	стеарат кальция	модификатор трения
1	0	0	0
2	0,5	0	0
3	0	0,5	0
4	0	0	0,25
5	0	0	0,50
6	0	0	1,0
7	0	0	2,0

Таблица 6.5 – Результаты сравнительных испытаний прототипа и заявленного модификатора трения для улучшения сопротивления истиранию.

Примеры	Условная прочность, σ , МПа	Относительная критическая деформация, ϵ , %	Условный модуль при деформации 100 %, E_{100} , МПа	Остаточная деформация, $\epsilon_{ост.}$, %	Сопротивление истиранию, V , $мм^3$ (ГОСТ 23509- 79)
1	42,6	470	10,8	0-1	43,0
2	40,8	480	10,7	1-2	23,4
3	38,3	435	10,6	5	38,4
4	40,5	425	10,7	2-3	34,2
5	38,8	400	10,6	2	24,8
6	38,3	455	10,6	3	19,2
7	37,9	420	10,2	5	32,4

Как видно из таблицы 6.5 введение модификаторов трения приводит к улучшению износостойкости композиционных материалов. Введение компонентов, способных играть роль модификаторов трения (стеарат кальция и ПМС-350), по отдельности менее эффективно, чем введение их смесей. Согласно результатам, лучшими характеристиками обладает материал, в который вводится «модификатора трения» в количестве 0,5 % мас. Полученный материал имеет ряд преимуществ:

- прочность получаемого материала остается на достаточно высоком уровне, обеспечивающем его работоспособность (прочность не менее 38,8 МПа), что не хуже соответствующего показателя для аналогичного материала СКУ-ПФЛ-100 (36÷39 МПа по ТУ 38.103137-78);

- обладает повышенным сопротивлением истиранию (величина абразивного износа при стандартном испытании по ГОСТ 23509-79 снижается от 35,0 $мм^3$ у прототипа до 29,5 $мм^3$).

Получены данные, показывающие особенности проявления механизма абразивного износа полиуретанмочевин в условиях введения в них наполнителей, играющих роль модификаторов трения. Установлено, что тип износа при вводе небольших количеств наполнителей не

изменяется. При этом ввод наполнителя разнонаправлено действует на факторы, напрямую влияющие на степень абразивного износа (коэффициент трения между полимерным материалом и абразивной поверхностью и прочность материала). Наличие такой картины явления предопределяет появление экстремальной зависимости объемной степени износа от количества введенного модификатора. Установлено, что оптимальное содержание модификаторов находится обычно в диапазоне менее 1% масс. (например, 0.25 % масс стеарата кальция для исследованных уретансодержащих эластомеров). Оптимизация состава модификаторов и их содержания в исследованных материалах позволяет снизить абразивный износ в 2-2,5 раза. Предложено новое направление создания модификаторов трения на основе паст, сочетающих минеральный наполнитель и структурный пластификатор.

Разработана рецептура модификаторов трения, которые могут вводиться в состав полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа для повышения их абразивной износостойкости (Патент № 2779254).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установлена взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с их абразивной износостойкостью. Установлено, что при применении литьевых композиций полиуретанмочевинного типа преимуществом по абразивной стойкости обладают материалы с двухфазной структурой; при этом минимальный уровень абразивного износа исследованных полимеров наблюдается при содержании жестких сегментов в цепи 20-25 % масс. для материалов на основе сложных олигоэфиров и 30-35 % масс. для материалов на основе простых олигоэфиров, что связано с разным вкладом в прочностные свойства когезионного взаимодействия.

2. Установлено, что при средних значениях твердости 50-85 ед. по Шору А износостойкость лучше выражена для полиуретана на основе сложного олигоэфиров и нафтилендиизоцианата, а также для полиуретанмочевин на основе сложных олигоэфиров. При твердости более 85 ед. по Шору А лучшей износостойкостью обладают полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров. Полученный факт объясняется тем, что для более полярных уретансодержащих эластомеров на основе сложных олигоэфиров наиболее важную роль в обеспечении прочностных свойств и абразивной стойкости играет вклад межцепного или когезионного взаимодействия, а для менее полярных аналогов на основе простых олигоэфиров фактор фазового разделения, когда достигается большее содержание жестких сегментов, оказывающих усиливающее действие.

3. Установлено, что изменение объемного износа полиуретанмочевинных материалов литьевого типа от содержания жестких сегментов носит экстремальный характер, при высоких содержаниях указанных сегментов (>35 % масс.) дальнейшее повышение такого содержания приводит к ухудшению абразивной стойкости.

4. Абразивный износ полиуретановых эластомеров сегментированного типа вызывает закономерное снижение плотности их пространственной сетки, причем снижается плотность как сетки химических связей, так и сетки физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Этот процесс сопровождается соответствующими изменениями в физических свойствах исследуемых объектов, фиксируемыми самыми различными методами. Доказано, что плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

5. Установлено, что абразивный износ изученных полиуретановых материалов с высокой степенью адекватности описывается как функция прочности на раздир, что может быть использовано при необходимости прогнозирования абразивного износа подобных материалов.

6. Установлено, что частичная кристаллизация полиуретановых материалов приводит к ухудшению их износостойкости. Обнаруженный эффект увеличения износа полиуретанов при кристаллизации объясняется резким ухудшением как деформационных, так и прочностных свойств эластомеров под действием кристаллизации.

7. Впервые количественно установлено воздействие относительной влажности воздуха на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Доказано, что механизм воздействия влаги на абразивные свойства соответствует временной пластификации эластомеров водой. Установлено, что наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира типа полифурит.

8. Установлены особенности абразивного износа полиуретанов в условиях введения в них наполнителей, играющих роль модификаторов трения. Разработаны смесевые модификаторы на основе стеаратов кальция и структурных пластификаторов, позволяющие улучшить абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа в 1,5-2 раза.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Изучение абразивного износа эластомеров уретанового типа в условиях проявления усталостного механизма износа, характерного для эластомеров с пониженной твердостью. Перспективным направлением работы является использование полученных результатов в промышленности. Проведенные исследования направлены на получение высокоэффективных литьевых составов уретанового типа с повышенной стойкостью к абразивному износу. На действующих производствах двух пермских предприятий (ООО «Эластопласт» и ООО «ТехМашПолимер») проведена экспериментальная проверка модификаторов трения, разработанных в ходе выполнения диссертационной работы. Результаты испытания подтвердили высокий уровень их эксплуатационных свойств, что позволяет использовать данные продукты для повышения износостойкости литьевых полиуретанов и полиуретанмочевин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс, Дж.Х. Химия полиуретанов: пер. с англ. / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
2. Бюист Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ. / Дж.М. Бюист. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
3. Ефимов, В.А. Синтез и свойства N-гидроксиэтилзамещенных амидов и гидразидов дикарбоновых кислот, мочевины и семикарбазидов / В.А. Ефимов, Ф.В. Багров, Н.И. Кольцов // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 355 – № 6. – С. 768-773.
4. Липатов, Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1970. – 279 с.
5. Керча, Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов / Ю.Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 1979. – 224 с.
6. Райт, П. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
7. Любартович, С.А. Реакционное формование полиуретанов / С.А. Любартович, Ю.Л. Морозов, О.Б. Третьяков. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
8. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции : сборник статей : перевод с англ. / под ред. акад. А.А. Баландина и проф. А.М. Рубинштейна. – М. : Мир, 1965. – 419 с.
9. Белова, Н.А. Влияние третичных аминов на реакции образования уретанов / Н.А. Белова, С.В. Богатков, С.С. Медведь // Журнал органической химии. – 1982. – Т. 18. – № 10. – С. 2121–2127.
10. Стороженко, П.А. Оловоорганические соединения в промышленном катализе. I. Процессы (пере) этерификации / П.А. Стороженко, А.В. Веселов, А.А. Грачев, Н.И. Кирилина, В.И. Ширяев // Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 190-202.
11. Стороженко, П.А. Оловоорганические соединения в промышленном катализе. II. Процессы образования полиуретанов / П.А. Стороженко, К.Д. Магдеев, А.А. Грачев, Н.И. Кирилина, В.И. Ширяев // Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20. – № 3. – С. 203-215.
12. Farkas, A. Triethylenediamine – a new bicyclic intermediate and catalyst for making polyurethane foam / A. Farkas, G. A. Mills, W. E. Erner, J. B. Maerker // Industrial & Engineering Chemistry. – 1959. Vol. 51. – № 10. – P. 1299-1300.
13. Farkas, A. The catalytic effects of 1, 4-diaza [2.2. 2] bicyclooctane for isocyanate reactions / A. Farkas, K.G. Flynn // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – Vol. 82. – № 3. – P. 642-645.

14. Лазурин, Е.А. Достижения в области получения уретановых латексов / Е.А. Лазурин, В.Т. Самородов, Г.Н. Спиридонова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 66 с.
15. Kogon, I. Chemistry of Aryl Isocyanates. The Influence of Metal Carboxylates on the Aryl Isocyanate-Ethyl Carbanilate Reaction / I. Kogon // The Journal of Organic Chemistry. – 1961. – Vol. 26. – № 8. – P. 3004-3005.
16. Prisacariu, C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects / C. Prisacariu. – New York: Springer Science & Business Media, 2011. – 280 p.
17. Sonnenschein, M.F. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends / M.F. Sonnenschein. – New York: John Wiley & Sons, 2014. – 432 p.
18. Smith, T.L. Elastomers: Strength and Extensibility in simple Tension / T.L. Smith // Encyclopedia of Materials Science and Engineering. – 1986. – P. 1341-1343.
19. Smith, T.L. Strength of elastomers. A perspective / T.L. Smith // Rubber Chemistry and Technology. – 1978. – Vol. 51. – № 2. – P. 225-252.
20. Smith, T.L. Elastic modulus, network structure and ultimate tensile properties of single phase polyurethane elastomers / J. E. Mark and J. Lal Eds // Elastomer and Rubber Elasticity. Washington: ACS Symposium series, № 19. – 1982. – 419 p.
21. Smith, T.L. Strength and extensibility of elastomers / T.L. Smith // Rheology – Theory and Applications. – 1969. – Vol. 5. – P. 127-221.
22. Smith, T.L. Tensile strength of polyurethane and other elastomeric block copolymers / T.L. Smith // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1974. – Vol. 12. – № 9. – P. 1825-1848.
23. Smith, T.L. Diisocyanate linked polymers. III. Relationships between the composition and ultimate tensile properties of some polyurethane elastomers / T.L. Smith, A.B. Magnusson // Journal of Applied Polymer Science. – 1961. – Vol. 5. – № 14. – P. 218-232.
24. Данилов, В.А. Полиуретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров и гидроксилсодержащих соединений / В.А. Данилов, В.М. Козлов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского Университета. – 2004. – № 2. – С. 9-12.
25. Saunders, J.H. Properties of Flexible Urethane Foams / J.H. Saunders, S. Steingiser, P.G. Gemeinhardt, A.S. Morecroft, E.E. Hardy // Industrial & Engineering Chemistry Chemical and Engineering Data Series. – 1958. – Vol. 3. – № 1. – P. 153-161.
26. Bayer, O. Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan“ / O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, E. Windemuth // Angewandte Chemie. – 1950. – Vol. 62. – № 3. – P. 57-66.
27. Saunders, J.H. The relations between polymer structure and properties in urethans / J.H. Saunders // Rubber Chemistry and Technology. – 1960. – Vol. 33. – № 5. – P. 1259-1292.

28. Axelrod, S.L. Cast urethane elastomers from polypropylene glycols / S.L. Axelrod, K.C. Frisch // *Rubber Age*. – 1960. – Vol. 88. – № 3. – P. 465.
29. Черкасова, Л.А. Влияние структуры жесткого блока на свойства уретановых термоэластопластов сложноэфирного типа / Л.А. Черкасова, Е.А. Сидорович, Н.П. Апухтина, А.И. Марей // *Уретановые эластомеры*. – 1971. – С. 123-131.
30. Валуев, В.И. Зависимость свойств уретановых эластомеров от структуры исходных сложных полиэфиров / В. И. Валуев, Р.А. Шляхтер, Д.Ш. Короткина, М.Г. Зимица, К.С. Лифшиц, Н. П. Апухтина // *Уретановые эластомеры*. – 1971. – С. 53-56.
31. Saunders, J. H. Polyurethanes: chemistry and technology / J.H. Saunders, K.C. Frisch. – New York: Interscience Publishers, 1962. – 280 p.
32. Pandya, M.V. Effect of diisocyanate structure on viscoelastic, thermal, mechanical and electrical properties of cast polyurethanes / M.V. Pandya, D.D. Deshpande, D.G. Hundiwale // *Journal of applied polymer science*. – 1986. – Vol. 32. – № 5. – P. 4959-4969.
33. Knaub, P. New linear polyurethaneureas based on polyoxytetramethylene, aliphatic diisocyanates, and aromatic diamines / P. Knaub, Y. Camberlin // *Journal of applied polymer science*. – 1986. – Vol. 32. – № 6. – P. 5627-5645.
34. Pigott, K.A. Development of Cast Urethane Elastomers for Ultimate Properties / K.A. Pigott, B.F. Frye, K.R. Allen, S. Steingiser, W.C. Darr, J.H. Saunders // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1960. – Vol. 5. – № 3. – P. 391-395.
35. Hepburn, C. Polyurethane elastomers, 2nd ed. / C. Hepburn. – New York: Elsevier, 1992. – 457 p.
36. Petrović, Z. S. Study of the effect of soft-segment length and concentration on properties of polyetherurethanes. II. The effect on mechanical properties / Z. S. Petrović, J. Budinski-Simendić // *Rubber chemistry and technology*. – 1985. – Vol. 58. – № 4. – P. 701-712.
37. Ferguson, J. Influence of chemical structure on the rheological properties of polyurethane fibres with varying hard segment concentrations / J. Ferguson, D. Patsavoudis // *Rheological Acta*. – 1974. – Vol. 13. – P. 72-77.
38. Ferguson, J. Chemical structure-physical property relationships in polyurethane elastomeric fibres; property variations in polymers containing high hard segment concentrations / J. Ferguson, D. Patsavoudis // *European Polymer Journal*. – 1972. – Vol. 8. – № 3. – P. 385-396.
39. Takahara, A. Microphase separated structure, surface composition and blood compatibility of segmented poly (urethaneureas) with various soft segment components / A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi // *Polymer*. – 1985. – Vol. 26. – № 7. – P. 987-996.
40. Разумовский, Л.П. Особенности сорбционно-диффузионных процессов в сегментированных полиэфируретанах / Л.П. Разумовский, Л.А. Иорданский, Е.В. Золотова, А.В.

Трезова, О.Г. Фортунов, Г.Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1991. – Т. 33. – № 5. – С. 989-996.

41. Jeong, H.M. Temperature sensitive water vapour permeability and shape memory effect of polyurethane with crystalline reversible phase and hydrophilic segments / H.M. Jeong, B.K. Ahn, B.K. Kim // *Polymer International*. – 2000. – Vol. 49. – № 12. – P. 1714-1721.

42. Schneider, N.S. Sorption and diffusion of water in a rubbery polyurethane / N.S. Schneider, L.V. Dusablon, L.A. Spano, H.B. Hopfenberg, F. Votta // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1968. Vol. 12. – № 3. – P. 527-532.

43. Kanapitsas A. Molecular mobility and hydration properties of segmented polyurethanes with varying structure of soft and hard chain segments / A. Kanapitsas, P. Pissis, J.L. Gomez Ribelles, M. Monleon Pradas, E.G. Privalko, V.P. Privalko // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Vol. 71. – № 8. – P. 1209-1221.

44. Pissis, P. Water effects in polyurethane block copolymers / P. Pissis, L. Apekis, C. Christodoulides, M. Niaounakis, A. Kyritsis, J. Nedbal // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1996. – Vol. 34. – № 9. – P. 1529-1539.

45. Терешатов, А.В. Влияние химического строения гибких блоков на механические свойства полиэфируретанмочевин во влажной среде / А.В. Терешатов, В.В. Федченко, Э.Н. Терешатова, М.А. Макарова, В.В. Терешатов // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1547-1550.

46. Бродский, Г.И. Истирание резин / Г.И. Бродский, В.Ф. Евстратов, Н.Л. Сахновский, Л.Д. Слюдиков. – М.: Химия, 1975. – 238 с.

47. Clemitson, I. Castable polyurethane elastomers / I. Clemitson. – London, New York: CRC Press, Boca Raton, 2008. – 250 p.

48. Athey, R.J. Technical Trade Information on Adiprene Water Resistance of Liquid Urethane Vulcanizates / R.J. Athey. – Wilmington (DE): DuPont, 1965. – 8 p.

49. Magnus, G. Stability of Urethane Elastomers in Water, Dry Air and Moist Environments / G. Magnus, R.A. Dunleavy, F.E. Critchfield // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1967. – P. 1328–1337.

50. Schollenberger, J. Thermoplastic Polyurethane Hydrolysis Stability / J. Schollenberger, F.D. Stewart // *Elastoplastics*. – 1971. – Vol. 3. – P. 28-56.

51. Kang, J. Hydrolytically Stable Polyurethanes / J. Kang, J.P. Kennedy // *Journal of polymer science. Part A: Polymer chemistry*. – 2015. – Vol. 53. – P. 1-4.

52. Matuszak, M.L. Hydrolysis of Linear Polyurethanes and Model Monocarbarnates / M.L. Matuszak, K.C. Frisch, S.L. Reegen // *Journal of polymer science: Polymer Chemistry Edition*. – 1973. – Vol. 11. – P. 1683-1690.

53. Gunatillake, P.A. Polyurethane Elastomers Based on Novel Polyether Macrodiols and MDI: Synthesis, Mechanical Properties, and Resistance to Hydrolysis and Oxidation / P.A. Gunatillake, G.F. Meijs, E. Rizzardo, R.C. Chatelier, S.J. Mccarthy, A. Brandwood, K. Schindhelm // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1992. – Vol. 46. – P. 319-328.
54. Athey, R.J. Adiprene L-100, A Liquid Urethane Elastomer / R.J. Athey, J.G. DiPinto, J.M. Keegan // *Du Pont Bulletin*. – 1965. – Vol. 7.
55. Smith, F.M. Properties of elastomers up to 550° F / F.M. Smith // *Rubber World*. – 1959. – Vol. 139. – № 4. – P. 533.
56. Singh, A. Thermal Stability of Polyester vs. Polyether-Based Urethans / A. Singh, L. Weissbein, J.C. Mollica // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1969. – Vol. 42. – № 2. – P. 648-657.
57. Wypych, G. Handbook of Plasticizers, 3th edition / G. Wypych. – Toronto: ChemTec Publishing, 2017. – 870 p.
58. Laux, K.A. Wear behavior of polyaryletherketones under multi-directional sliding and fretting conditions / K.A. Laux, H.J. Sue, A. Montoya, T. Bremner // *Tribology Letters*. – 2015. – Vol. 58. – № 3. – P. 1-13.
59. Friedrich, K. Scratch resistance of high performance polymers / K. Friedrich, H.J. Sue, P. Liu, A.A. Almajid // *Tribology International*. – 2011. – Vol. 44. – № 9. – P. 1032-1046.
60. Agic, A. Kinetic Parameters Estimation for Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers / A. Agic // *Journal of Elastomers and Plastics*. – 2006. – № 38. – P. 105–118.
61. Бартнев, Г. М. Трение и износ полимеров / Г.М. Бартнев, В.В. Лаврентьев. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
62. Gent, A.N. Mechanisms of rubber abrasion / A.N. Gent, C.T.R. Pulford // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1983. – Vol. 28. – № 3. – P. 943-960.
63. Schallamach, A. Friction and abrasion of rubber / A. Schallamach // *Wear*. – 1958. – Vol. 1. – № 5. – P. 384-417.
64. Jiang, H. Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers / H. Jiang, R. Browning, H.J. Sue // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – № 16. – P. 4056-4065.
65. Ратнер, С.Б. Сопоставление истирания резин и пластмасс / С.Б. Ратнер // *Фрикционный износ резин : сборник статей*. – 1964. – С. 31-45.
66. Xiao, S. Physical correlation between abrasive wear performance and scratch resistance in model polyurethane elastomers / S. Xiao, K.A. Laux, H. Wang, F. Hu, H.-J. Sue // *Wear*. – 2019. – Vol. 418. – P. 281-289.
67. Портнов, С.В. Основные виды износа современных конструкционных полиуретанов / С.В. Портнов, Л.В. Подколызина, С.Н. Яковлев // *Сборка в машиностроении, приборостроении*. – 2016. – № 12. – С. 40-44.

68. Sato, S. Dry sliding friction and Wear behavior of thermoplastic polyurethane against abrasive paper / S. Sato, T. Yamaguchi, K. Shibata, T. Nishi, K. Moriyasu, K. Harano, K. Hokkirigawa // *Biotribology*. – 2020. – Vol. 23. – P. 100130(1-7).
69. Бартенева, Г.М., Пенкин Н.С. Релаксационная природа и закономерности износа резин в потоке абразивных частиц / Г.М. Бартенева, Н.С. Пенкин // *Трение и износ*. – 1980. – Т. 1. – № 4. – С. 584-594.
70. Евстратов, В.Ф. Зависимость износостойкости протекторных резин от типа полимера / В.Ф. Евстратов, Г.Н. Буйко, Н.М. Арензон, Л.А. Смирнова, Н.Л. Сахновский, В.А. Григоровская, А.Г. Шварц // *Фрикционный износ резин : сборник статей*. – 1964. – С. 141-161.
71. Пенкин, Н.С. Энергетический подход к оценке износостойкости высокоэластичных материалов в потоке твердых частиц / Н.С. Пенкин // *Трение и износ*. – 1981. – Т. 2. – № 3. – С. 459-465.
72. Пенкин, Н.С. Основные закономерности термокинетики износа эластомеров в потоке абразивных частиц / Н.С. Пенкин, Н.Н. Голощапов // *Трение и износ*. – 1989. – Т. 10. – № 4. – С. 585-591.
74. Голощапов, Н.Н. Мольная плотность поглощенной энергии и ее связь с основными механическими свойствами и интенсивностью газоабразивного износа эластомеров / Н.Н. Голощапов, Н.С. Пенкин // *Трение и износ*. – 1989. – Т. 10. – № 2. – С. 206-213.
75. Гаркунов, Д.Н. Триботехника / Д.Н. Гаркунов. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.
76. Палласе, А.Я. О механизме эрозионного износа эластомеров / А.Я. Палласе // *Труды Таллинского политехнического института. Серия А*. – 1989. – № 690. – С. 35-45.
77. Пенкин, Н.С. Гуммированные детали машин / Н.С. Пенкин. – М.: Машиностроение, 1977. – 200 с.
78. Tilly, G.P. Erosion caused by impact of solid particles / G.P. Tilly // *Treatise on Materials Science & Technology*. – 1979. – Vol. 13. – P. 287-319.
79. Пенкин, Н.С. Износ деталей оборудования в абразивных средах и проблемы повышения их износостойкости гуммированием / Н.С. Пенкин // *Трение и износ*. – 1982. – Т. 3. – № 3. – С. 459-466.
80. Марей, А.И. Определение износа резин в потоке абразивного зерна / А.И. Марей, П.В. Извозчиков // *Фрикционный износ резин : сборник статей*. – 1964. – С. 216-222.
81. Тененбаум, М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию / М.М. Тененбаум. – М.: Машиностроение, 1976. – 271 с.
82. Bowers, R.C. Frictional behavior of polyethylene, polytetrafluoroethylene, and halogenated derivatives / R.C. Bowers, W.C. Clinton, W.A. Zisman // *Lubrication Eng.* – 1953. – Vol. 9. – № 8. – P. 204-209.

83. Shooter, K.V. The frictional properties of plastics / K.V. Shooter, D. Tabor // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1952. – Vol. 65. – № 9. – P. 661.
84. Rees, B.L. Static friction of bulk polymers over a temperature range / B.L. Rees // Research. – 1957. – Vol. 10. – P. 331-338.
85. Kar, M.K. Micromechanism of wear at polymer-metal sliding interface / M.K. Kar, S. Bahadur // Wear. – 1978. – Vol. 46. – № 1. – P. 189-202.
86. Barbour, P.S.M. The influence of contact stress on the wear of UHMWPE for total replacement hip prostheses / P.S.M. Barbour, D.C. Barton, J. Fisher // Wear. – 1995. – Vol. 181. – P. 250-257.
87. Ding, C. The comprehensive effect of tensile strength and modulus on abrasive wear performance for polyurethanes / C. Ding, Z. Xing, Z. Wang, Z. Qin, J. Wang, X. Zhao, X. Yang // Tribology International. – 2022. – Vol. 169. – P. 107459(1-9).
88. Vinogradov, G.V. Effect of temperature on friction and adhesion of crystalline polymers / G.V. Vinogradov, G.M. Bartenev, A.I. El'kin, V.K. Mikhaylov // Wear. – 1970. – Vol. 16. – № 3. – P. 213-219.
89. Ainbinder, S.B. Friction of polymeric materials. 4. Effect of temperature and relative sliding velocity on the coefficient of friction of elastomers / S.B. Ainbinder, E.L. Tyunina // Polymer Mechanics. – 1974. – Vol. 10. – № 6. – P. 905-910.
90. Kalin, M. Comparison of different theoretical models for flash temperature calculation under fretting conditions / M. Kalin, J. Vižintin // Tribology International. – 2001. – Vol. 34. – № 12. – P. 831-839.
91. Ludema, K.C. The friction and visco-elastic properties of polymeric solids / K.C. Ludema, D. Tabor // Wear. – 1966. – Vol. 9. – № 5. – P. 329-348.
92. Hakami, F. Developments of rubber material wear in conveyor belt system / F. Hakami, A. Pramanik, N. Ridgway, A.K. Basak // Tribology International. – 2017. – Vol. 111. – P. 148-158.
93. Wu, Y.P. A comparative study on wear behavior and mechanism of styrene butadiene rubber under dry and wet conditions / Y.P. Wu, Y. Zhou, J.L. Li, H.D. Zhou, J.M. Chen, H.C. Zhao // Wear. – 2016. – Vol. 356. – P. 1-8.
94. Lv, X.R. Effect of swelling nitrile rubber in cyclohexane on its ageing, friction and wear characteristics / X.R. Lv, H.M. Wang, S.J. Wang // Wear. – 2015. – Vol. 328. – P. 414-421.
95. Petrica, M. Abrasive wear mechanisms and their relation to rock properties / M. Petrica, E. Badisch, T. Peinsitt // Wear. – 2013. – Vol. 308. – № 1-2. – P. 86-94.
96. Popov, V.L. Generalized master curve procedure for elastomer friction taking into account dependencies on velocity, temperature and normal force / V.L. Popov, L. Voll, S. Kusche, Q. Li, S.V. Rozhkova // Tribology International. – 2018. – Vol. 120. – P. 376-380.

97. Ratia, V. Effect of abrasive properties on the high-stress three-body abrasion of steels and hard metals / V. Ratia, V. Heino, K. Valtonen, M. Vippola, A. Kemppainen, P. Siitonen, V.-T. Kuokkala // *Tribologia-Finnish Journal of Tribology*. – 2014. – Vol. 32. – № 1. – P. 3-18.
98. Archard, J.F. Contact and rubbing of flat surfaces / J.F. Archard // *Journal of Applied Physics*. – 1953. – Vol. 24. – № 8. – P. 981-988.
99. Lancaster, J.K. Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties / J.K. Lancaster // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Conference Proceedings*. – 1968. – Vol. 183. – № 16. – P. 98-106.
100. Ashrafizadeh, H. Erosive and abrasive wear resistance of polyurethane liners / H. Ashrafizadeh, A. McDonald, P. Mertiny // *Aspects of polyurethanes*. – 2017. – Vol. 6. – P. 131-153.
101. Abdelbary, A. Wear of polymers and composites / A. Abdelbary. – New York: Elsevier, 2014. – 243 p.
102. Panda, S. An analytical model of mechanistic wear of polymers / S. Panda, M. Sarangi, S.K. Roy Chowdhury // *Journal of Tribology*. – 2018. – Vol. 140. – № 1. – P. 011609(1-11).
103. Meng, H.C. Wear models and predictive equations: their form and content / H.C. Meng, K.C. Ludema // *Wear*. – 1995. – Vol. 181. – P. 443-457.
104. Budinski, K.G. Resistance to particle abrasion of selected plastics / K.G. Budinski // *Wear*. – 1997. – Vol. 203. – P. 302-309.
105. Fukahori, Y., Yamazaki H. Mechanism of rubber abrasion part 3: how is friction linked to fracture in rubber abrasion? / Y. Fukahori, H. Yamazaki // *Wear*. – 1995. – Vol. 188. – № 1-2. – P. 19-26.
106. Harsha, A.P. Three-body abrasive wear behaviour of polyaryletherketone composites / A.P. Harsha, U.S. Tewari, B. Venkatraman // *Wear*. – 2003. Vol. 254. – № 7-8. – P. 680-692.
107. Rhee, S.K. Wear equation for polymers sliding against metal surfaces / S.K. Rhee // *Wear*. – 1970. – Vol. 16. – № 6. – P. 431-445.
108. Kar, M.K. The wear equation for unfilled and filled polyoxymethylene / M.K. Kar, S. Bahadur // *Wear*. – 1974. Vol. 30. – № 3. – P. 337-348.
109. Viswanath, N. Development of an equation for the wear of polymers / N. Viswanath, D.G. Bellow // *Wear*. – 1995. – Vol. 181. – P. 42-49.
110. Burr, B.H. An equation for the abrasive wear of elastomeric O-ring materials / B.H. Burr, K.M. Marshek // *Wear*. – 1982. – Vol. 81. – № 2. – P. 347-356.
111. Rajesh, J.J. Dimensional analysis for abrasive wear behaviour of various polyamides / J.J. Rajesh, J. Bijwe // *Tribology Letters*. – 2005. – Vol. 18. – № 3. – P. 331-340.
112. Pal, K. Influence of fillers on NR/SBR/XNBR blends. Morphology and wear / K. Pal, S.K. Pal, C.K. Das, J.K. Kim // *Tribology International*. – 2010. – Vol. 43. – № 8. – P. 1542-1550.

113. Апухтина, Н.П. К вопросу о сопротивлении истиранию уретановых эластомеров / Н.П. Апухтина, Л.В. Можухина, А.И. Марей // Синтез и физико-химические свойства полимеров : сборник научных трудов. – 1973. – Вып. 12. – С. 123–127.
114. Апухтина, Н.П. О сопротивлении истиранию литьевых уретановых эластомеров сложнэфирного типа / Н.П. Апухтина, Л.В. Можухина, А.И. Марей // Уретановые эластомеры. – 1971. – С. 141-146.
115. Горох, А.П. Об износостойкости термопластичных полиуретанов / А. П. Горох, А. Н. Трофимович, Ю. М. Завьялов // Трение и износ. – 1980. – Т. 1. – № 5. – С. 908-910.
116. Трофимович, А.Н. Роль структурного фактора при оценке износостойкости полиуретанов / А.Н. Трофимович, В.Н. Анисимов, В.Н. Кураченков, В.В. Страхов, М.П. Летуновский, С.Ф. Егоров // Трение и износ. – 1987. – Т. 8. – № 3. – С. 494-499.
117. Кураченков, В.Н. Об износостойкости полиуретанов при абразивном воздействии / В.Н. Кураченков, С.А. Кижаяев, М.П. Летуновский, В.В. Страхов, В.Н. Анисимов, С.Ф. Егоров // Трение и износ. – 1990. – Т. 11. – № 2. – С. 347-351
118. Xiao, S. Effect of molecular weight on scratch and abrasive wear behaviors of thermoplastic polyurethane elastomers / S. Xiao, H.J. Sue // Polymer. – 2019. – Vol. 169. – P. 124-130.
119. Kwiatkowski, K. The abrasive wear resistance of the segmented linear polyurethane elastomers based on a variety of polyols as soft segments / K. Kwiatkowski, M. Nachman // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – № 12. – P. 705(1-13).
120. Junik K. et al. Impact of the hardness on the selected mechanical properties of rigid polyurethane elastomers commonly used in suspension systems / K. Junik, G. Lesiuk, M. Barcikowski, W. Włazejewski, A. Niemiec, M. Grobelny, K. Otczyk, J.A.F.O. Correia // Engineering Failure Analysis. – 2021. – Vol. 121. – P. 105201(1-15).
121. Анисимов, В.Н. Полимерные композиционные материалы с повышенной износо- и абразивостойкостью на основе блок-сополиуретанов : дисс. ... д-ра техн. наук : 05.17.06 / Анисимов Владимир Николаевич. – Днепропетровск, 2014. – 314 с.
122. Семенец, А.А. Разработка абразивостойких материалов на основе термопластичных полиуретанов : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Семенец Александр Анатольевич. – Днепропетровск, 2004. – 185 с.
123. Лабутин, А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков / А.Л. Лабутин. – Л: Химия, 1982. – 214 с.
124. Wypych, G., Handbook of fillers, 4th edition / G. Wypych. – Toronto: ChemTec Publishing, 2016. – 1033 p.

125. Панина, С.В. Износостойкость композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненных микрочастицами графита и дисульфида молибдена / С.В. Панина, Л.А. Корниенко, Т. Нгуен Суан, Л.Р. Иванова, М.А. Полтаранин, С.В. Шилько // Трение и износ. – 2014. – Т. 35. – № 4. – С. 444-452.

126. Шумилов, Ф.А. Композиты на основе литевых полиуретанов, модифицированных частицами нанокремнезема : дисс. ... канд. хим. наук 1.4.7 / Шумилов Филипп Александрович. – Санкт-Петербург, 2021. – 149 с.

127. Патент № 4206102 Соединенные Штаты Америки, МПК C08L75/04. Method of producing polyurethanes with increased resistance to abrasion : № 723376 : заявл. 15.09.1976 : опубл. 03.06.1980 / J. W. Britain, George J. Schexnayder ; заявитель Mobay Chemical Corporation. – 5 с.

128. Патент № 4011189 Соединенные Штаты Америки, МПК C08L75/04. Urethanes modified with siloxanes : № 602933 : заявл. 08.08.1975 : опубл. 08.03.1977 / J. W. Keil ; заявитель Dow Corning Corporation – 8 с.

129. Патент № 2951053 Соединенные Штаты Америки, МПК F16C33/201. Method Elastic polyurethane composition and method for making samens : № 565555 : заявл. 17.02.1955 : опубл. 30.08.1960 / R. F. Gottfried, U. Jurgen ; заявитель Mobay Chemical Corporation. – 3 с.

130. Cluff, E.F. A new method for measuring the degree of crosslinking in elastomers / E.F. Cluff, E.K. Gladding, R. Pariser // Journal of Polymer Science. – 1960. – Vol. 45. – № 146. – P. 341-345.

131. Терешатов, В.В. Влияние низкомолекулярных жидкостей на физическую сетку и вязкоупругие свойства сшитых аморфных полидиенуретанов / В.В. Терешатов, В.Ю. Сеничев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 1888-1895.

132. Терешатов В.В. Два типа физической сетки в сшитых сегментированных полиуретанах / В.В. Терешатов, Э.Н. Терешатова, Е.Р. Волкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 1881-1887.

133. Queiroz, D.P. ATR-FTIR studies of poly (propylene oxide)/polybutadiene bi-soft segment urethane/urea membranes / D.P. Queiroz, M.N. de Pinho, C. Dias // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P. 4195-4200.

134. Лю, Н. Влияние концентрации катализатора на структуру и свойства полиуретанмочевинных эластомеров, получаемых методом реакционного формования / Н. Лю, Ж. Пан, Д. Ван, Ш. Ин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1994. – Т. 36. – № 5. – С. 828-832.

135. Fuensanta, M. Structural characterization of polyurethane ureas and waterborne polyurethane urea dispersions made with mixtures of polyester polyol and polycarbonate diol / M.

Fuensanta, J.A. Jofre-Reche, F. Rodríguez-Llansola, V. Costa, J.I. Iglesias, J.M. Martín-Martínez // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 112. – P.141-152.

136. Ning, L. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly (urethane urea) copolymer / L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kang // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – № 15. – P. 4405-4409.

137. Терешатова, Э.Н. О выборе растворителей для определения параметров сетки сегментированных полиуретанов / Э.Н. Терешатова, В.В. Терешатов, В.П. Бегишев, М.А. Макарова // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1992. – Т. 34. – № 8. – С. 22-26.

138. Baer, E. *Engineering design for plastics* / E. Baer. – New York: Renihold. Pub. Corp., 1964. – 1202 p.

139. Терешатов, В.В. Аномалии термического и механического поведения пластифицированных полиуретанмочевин / В.В. Терешатов, М.А. Макарова, Э.Н. Терешатова // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2004. – Т. 46. – № 12. – С. 2019-2027.

140. Терешатов, В.В. Исследование взаимодействия атмосферной влаги с полиэфируретанами методом Фурье ИК-спектроскопии / В.В. Терешатов, В.Ю. Сеничев, М.А. Макарова, М.С. Федосеев // *Аэрокосмическая техника и высокие технологии – 2007: сборник трудов конференции*. – 2008. – С. 273-275.

141. Карякин, А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. – М.: Наука, 1973. – 176 с.

142. Roldugin, V.I. Thermodynamic analysis of the glass transition temperatures of the polymer-hybrid nanoparticles systems / V.I. Roldugin, O.A. Serenko, E.V. Getmanova, N.A. Karmishina, S.N. Chvalun, A.M. Muzafarov // *Doklady Physical Chemistry*. – 2013. Vol. 449. – № 2. – P. 83-87.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2779254

МОДИФИКАТОР ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛИУРЕТАНОВ

Патентообладатель: *Погорельцев Эдуард Владимирович (RU)*

Авторы: *Сеничев Валерий Юльевич (RU), Погорельцев
Эдуард Владимирович (RU)*

Заявка № **2021115009**

Приоритет изобретения **25 мая 2021 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **05 сентября 2022 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **25 мая 2041 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b80077e14e40f0a94eedbd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.03.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов





ООО «ТехМашПолимер»

Юридический адрес: Россия, 614056, г. Пермь, ул. Соликамская, 273
 Почтовый адрес: Россия, 614056, г. Пермь, а/я № 26
 Тел./Факс: (342) 263-16-08; 290-73-71; 270-00-64
 E-mail: zakaz@tmpolimer.ru Сайт: tmpolimer.ru
 ИНН 5906056971 КПП 590601001 Р/с № 407 028 108 495 001 118 48
 в Волго-Вятском банке ПАО «Сбербанк» БИК 042202603
 К/с № 301 018 109 000 000 006 03

«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ООО «ТехМашПолимер»
 Рудаков Б.М.
 2023г

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Погорельцева Эдуарда Владимировича

На предприятии ООО «ТехМашПолимер» в период с 1.10.2022 по 01.02.2023 выполнены работы по испытанию полиуретанового состава с введенными модификаторами трения «ХСТ» и «ХДМ», изготовленных с использованием научных результатов диссертационного исследования сотрудника «Института технической химии УрО РАН» Погорельцева Э.В.

Пастообразные добавки «ХСТ» и «ХДМ» были введены в полиуретановый состав ТМП-201 в количестве 0,5 % масс. Изготовленная партия состава ТМП-1 (ТМП-16/2022) была использована для формования серии изделий «насадка загрузочных желобов» для шаровой мельницы МШЦ 22 ZX11251871 (п. 17/2022 и 18/2022). Изготовление изделий проходило в штатном режиме, внешний вид изделий не изменился. Изготовление образца спутника показало, что физико-механические характеристики материала (прочность при растяжении 32 МПа, критические деформации при растяжении 450%) остались в рамках требования соответствующих технических условий (ТУ 22.29.29-001-15762649-2017).

При эксплуатации срок службы изделия составил 160 рабочих циклов для «ХСТ» и 140 часов для «ХДМ» при штатном уровне 90 циклов.

Введение добавок не требует проведения дополнительных изменений в технологической линии производства и не влияет на основные физико-механические характеристики полученного изделия.

Зам.директора

Лыков С.А.

Менеджер

Змеев П.А.

Общество с ограниченной
ответственностью
«Производство Эластопласт»
ООО «Эластопласт»
ИНН 5916013705,
КПП 590801001;
614034 г. Пермь, ул. Фадеева, 3а



р/с 40702810802500060556 в
ТОЧКА ПАО БАНКА "ФК ОТКРЫТИЕ";
к/с 30101810845250000999;
БИК 044525999



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Эластопласт»

Ничкова Е.В.

» _____ 2023г

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы на соискание учёной степени кандидата технических наук младшего научного сотрудника «Института технической химии УрО РАН» Погорельцева Эдуарда Владимировича на тему: «Формирование структуры и абразивная износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа»

Комиссия в составе:

Федосеев Н.А. (председатель комиссии),

Борисова Т.Ю. (член комиссии),

Ничков Р.Н. (член комиссии),

подтверждает, что результаты диссертационного исследования Погорельцева Э.В. были использованы при проектировании составов полиуретановых композиций для повышения износостойкости конечных изделий.

Председатель комиссии

Члены комиссии

тел/факс: (342) 288-44-45
e-mail: elastoplast@perm.ru



бухгалтерия: (342) 288-44-45 доб. 6
www.elastoplast.pro