

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

КАЗАНЬ – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук
Сеничев Валерий Юльевич

Официальные оппоненты:

Хименко Людмила Леонидовна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», заведующий кафедрой технологии полимерных материалов, порохов;

Сазонов Олег Олегович, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», доцент кафедры технологии синтетического каучука.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Защита диссертации состоится «20» сентября 2023 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А – 330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте: <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=464513>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, ученый совет и на e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п. 28 положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан « » июня 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Использование полимерных материалов для машиностроения дает ряд очень существенных преимуществ: обеспечение высокой износостойкости, повышение долговечности, возможность эксплуатации в агрессивных средах. В то же время остро стоит проблема защиты полимерных изделий от абразивного износа, что стимулирует разработку и создание эффективных методов повышения их абразивостойкости.

Прогнозирование износостойкости полимерных материалов, особенно полиуретановых эластомеров, затруднено, в основном из-за большого разнообразия их свойств. Тем не менее, такое прогнозирование возможно путем выявления причинно-следственных связей между абразивным износом и физико-механическими свойствами материала.

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, 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.

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, физико-механическими свойствами эластомеров и их 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 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**:

- исследование взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа и относительной влажности воздуха с их абразивной износостойкостью;
- установление количественных взаимосвязей между физико-механическими свойствами полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа и абразивным износом;
- разработка путей повышения абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа.

Объектами исследования являлись полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы литьевого типа. В качестве основы гибких сегментов использовали линейные олигоэфиры с различной химической структурой: простые олигоэфиры на основе олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000) с молекулярной массой 1000 и на основе олигопропиленоксиддиола (Лапрол-1052) с молекулярной массой 1000; а также сложные олигоэфиры на основе олигоэтилен-бутиленгликольадипината (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-толуилендиизоцианат (ТДИ). В качестве удлинителей цепи использовали 1,4-бутандиол для полиуретанов и 4,4'-метиленбис(2-хлоранилин) (МОСА) для полиуретанмочевин.

Методология и методы исследования. В ходе проведения исследований использовались современные методы исследования, такие как: растровая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, дифференциально-сканирующая калориметрия. Оценку плотности пространственной сетки исследуемых образцов проводили методом равновесного набухания. Применены стандартные методы определения физико-механических свойства, сопротивления раздиру и триботехнических (износостойкость, коэффициент трения) характеристик исследованных материалов.

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 % мас. 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 (№ гос. 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 8 статей, 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 патент Российской Федерации, 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, научная новизна работы, приведены практические результаты, полученные в работе, описаны структура и краткое содержание диссертации. Представлены сведения об апробации и публикации основных результатов исследований.

Глава 1 включает обзор научной и технической литературы по теме диссертационной работы. Показано, что полиуретановые материалы занимают важное место в современной промышленности. Это обусловлено сочетанием таких свойств, как высокая удельная прочность и жесткость, высокая износостойкость, переменные в широком диапазоне показатели тепло- и электропроводности, устойчивость к действию агрессивных сред, ионизированного излучения.

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 или наполненных каучуков от содержания наполнителя.

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.

В Главе 2 приведены объекты исследований и методики изучения их строения, физико-механических и трибологических характеристик.

В качестве объектов исследования выбраны полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы литьевого типа, полученные форполимерным методом.

Деформационно-прочностные характеристики исследованных материалов определяли на испытательной машине INSTRON 3365 при комнатной температуре ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) в соответствии с ГОСТ 37-2013. Сопротивление раздиру определяли на испытательной машине INSTRON 3365 при комнатной температуре ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) в соответствии с ГОСТ 262-93 и ASTM D 624. Оценку плотности пространственной сетки исследуемых образцов проводили методом равновесного набухания. 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 $0.08 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$. ИК-спектры отвержденных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении 1 см^{-1} при помощи приставки НПВО. 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). 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.

В Главе 3 рассмотрены результаты по влиянию строения диизоцианата и удлинителей цепи на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин.

В качестве основы гибких сегментов использовали линейные олигоэфиры с различной химической структурой: простые олигоэфиры Полифурит-1000 и Лапрол-1052; а также сложный олигоэфир П-6БА. Для сегментированных

полиуретанов в качестве диизоцианатов использовали МДИ и НДИ, а в качестве удлинителя цепи – 1,4-бутандиол. Для сегментированных полиуретанмочевин в качестве диизоцианата использовали ТДИ, а в качестве удлинителя цепи – МОСА.

Как видно из рис. 1, 2, объемный износ полиуретановых материалов, синтезированных на основе сложного олигоэфира 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 прочности.

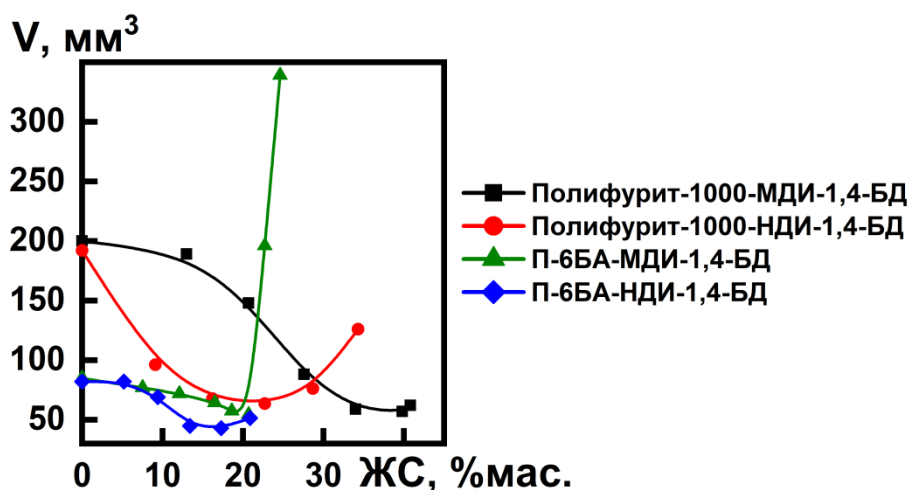


Рис. 1 – Зависимость объемного износа от содержания жестких сегментов полиуретановых материалов

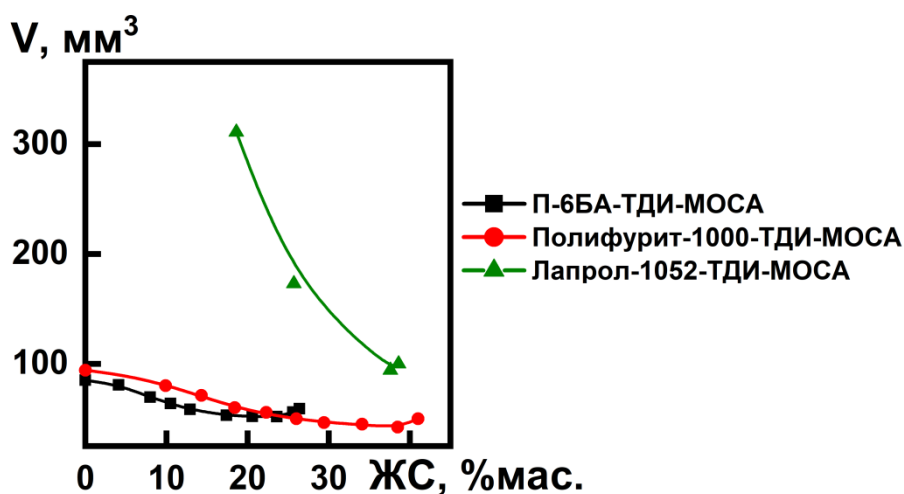


Рис. 2 – Зависимость объемного износа от содержания жестких сегментов полиуретанмочевинных материалов

Была получена и охарактеризована корреляция объемного износа с твердостью исследованных материалов. Как видно на рис. 3, при средних значениях твердости 50-85 ед. износостойкость лучше для полиуретана на основе сложного олигоэфира и НДИ, а также для полиуретанмочевин на основе сложного олигоэфира. При твердости более 85 ед. лучшей износостойкостью обладают полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров.

Для более полярных полимеров на основе сложных олигоэфиров вклад межцепного или когезионного взаимодействия более ярко выражен на относительно мягких составах (твердость по Шору А менее 70 единиц), что обуславливает их повышенные прочностные свойства и износостойкость по сравнению с аналогами на основе простых олигоэфиров. Для менее полярных полимеров на основе простых олигоэфиров больший вклад может внести фактор фазового разделения, когда достигается большее содержание жестких блоков, оказывающих усиливающее воздействие.

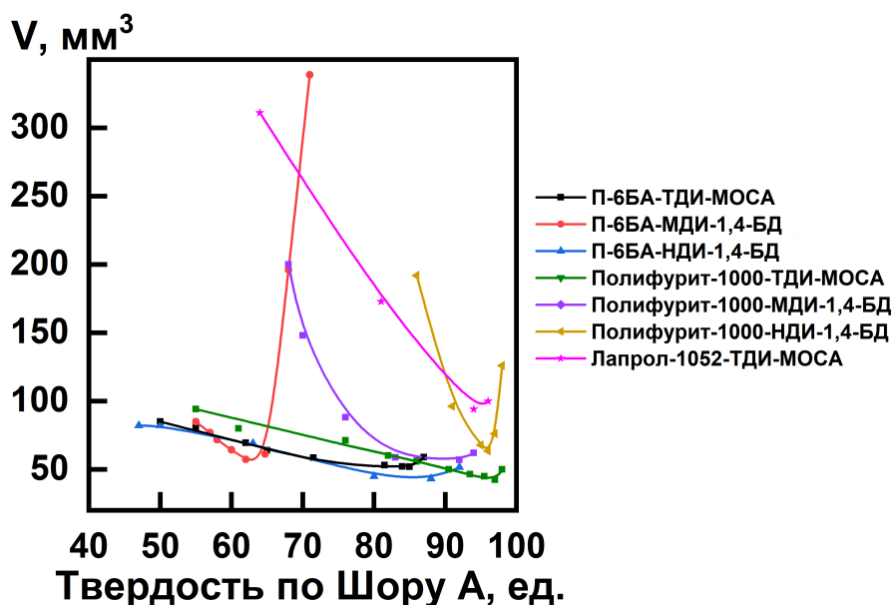


Рис. 3 – Зависимость объемного износа полиуретановых и полиуретанмочевинных образцов от твердости по Шору А

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 сегментированных полиуретанмочевинных образцов ПФД с разным содержанием ЖС (% мас.): 11.0, 19.2 и 26.4. В качестве основы гибких сегментов использовали простой олигоэфир Полифурит-1000, в качестве диизоцианата использовали ТДИ, а в качестве удлинителя цепи – МОСА.

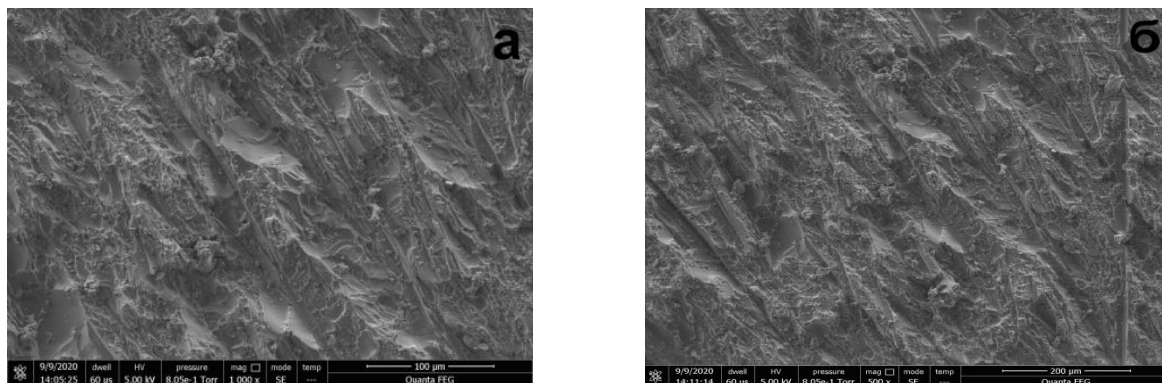


Рис. 4 – Вид поверхности образцов полиуретановых эластомеров серии ПФД после абразивного износа с содержанием ЖС: а – 26.4 %мас., б – 19.2 %мас.

Внешний вид большинства образцов после износа имел довольно схожий характер (см. рис. 4). Наличие характерных полос пропахивания свидетельствовало о превалировании в абразивном износе исследованных материалов механизма резания и коррелировало с данными, приведенными в настоящей главе ранее.

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

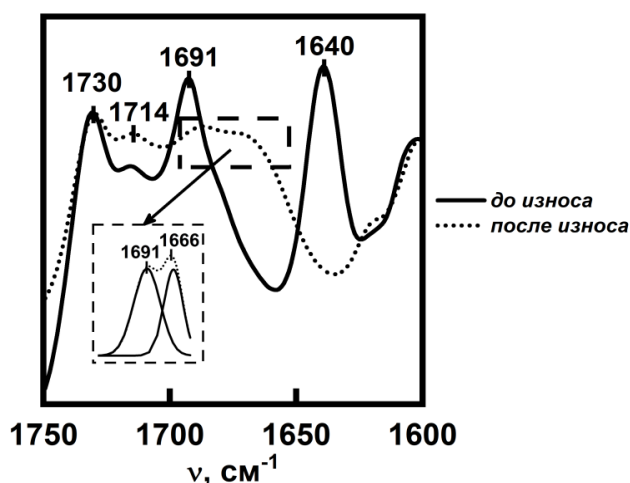


Рис. 5 – Фрагмент ИК-спектров образца серии ПФД с содержанием ЖС 26.4 % мас. до и после изнашивания

Так на ИК-спектре образца серии ПФД с содержанием ЖС 26.4 % мас. (рис. 5), 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. 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.

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 $\text{C}=\text{O}$ -группы в мочевиновых фрагментах. 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.

Важным фактором изменения физической структуры материала после износа является повышение температуры стеклования материала после изнашивания. Как было установлено, после изнашивания температура стеклования образца с содержанием жестких сегментов 26,4 % мас. выросла с $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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. Указанное изменение 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. По полученным данным величин равновесного набухания (Q_v) были установлены величины общей плотности пространственной сетки в образцах N_{Σ} , и составляющих последней: плотности химической сетки N_x и плотности физической сетки N_{ϕ} , обусловленной доменами жестких сегментов.

Как видно из таблиц 1 и 2, абразивный износ вызывает однозначное увеличение набухания в выбранных растворителях, что связано с деградацией обеих указанных составляющих плотности пространственной сетки.

Таблица 1 – Результаты определения равновесного набухания образцов серии ПФД в толуоле и параметров сетки

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

Таблица 2 – Результаты определения равновесного набухания образцов серии ПФД в тетрагидрофуране и параметров сетки

Содержание ЖС, %мас.	ρ , г/см ³	Q_v , об.%	E , МПа	χ	$N_x \cdot 10^4$, моль/см ³	$N_{\phi} \cdot 10^4$, моль/см ³
26,4	1,13	677	0,86	0,31	1,16	11,04
19,2	1,13	649	0,72	0,36	0,97	5,93
11,0	1,09	972	0,18	0,44	0,24	0,84

Данные, приведенные на рис. 6, показывают, что за время, соответствующее стандартному испытанию, плотность химической сетки N_x снижается в диапазоне от 4 до 18%, а плотность физической сетки N_{ϕ} от 2 до 8%, причем стабильность последней величины повышается для образца с более высоким содержанием жестких сегментов.

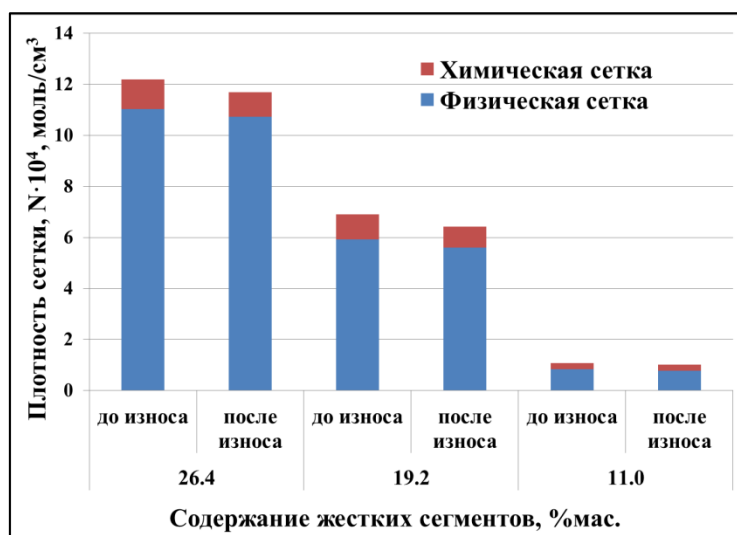


Рис. 6 – Плотности пространственной сетки (и ее составляющих) исследованных образцов серии ПФД до и после абразивного износа

В Главе 4 рассмотрены результаты зависимости величины объемного износа полиуретанов и полиуретанмочевин от физико-механических характеристик.

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

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 (серия образцов SD), либо смесями П-6БА, ТМП и триацетина (серия образцов SP).

На адекватность описания зависимости величины абразивного износа от значимых физико-механических факторов были проанализированы различные выражения. Среди наиболее значимых зависимостей была проанализирована формула Клитеника-Ратнера:

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

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

Также была проверена формула, включающая величину прочности на раздир:

$$I_v = k \frac{1}{\sigma_{tear}} \quad (2)$$

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

Согласно формулам (1), (2) были построены соответствующие графики, обработанные по методу наименьших квадратов.

Наиболее адекватное описание зависимости абразивного износа от исследованных факторов может быть дано формулой (2). Коэффициент корреляции для формулы (2) составлял 0,97–0,98 в зависимости от типа материала. В то же время для формулы (1) такой коэффициент находился на

уровне 0,89-0,92, что совершенно недостаточно для проведения качественного прогноза (рис. 7).

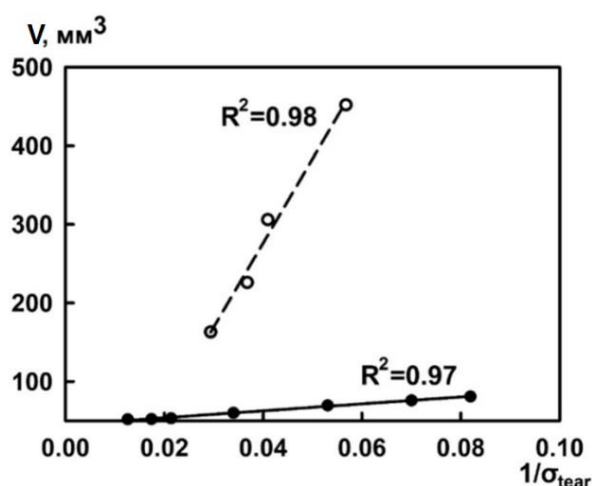


Рис. 7 – Зависимость износа образцов эластомеров серий SD и SP от обратного значения прочности на раздир (● – SD, ○ – SP)

Для изучения влияния кристаллизации на износостойкость полиуретанов исследования выполнялись на серии образцов СПВ с использованием сложного олигоэфира П-6. В качестве диизоцианата использовали ТДИ, а в качестве удлинителя цепи – МОСА. В качестве образцов сравнения были использованы образцы, синтезированные на основе олигоэфира Пб-БА (серия образцов ПШБ).

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 (рис. 8) и увеличении теплового эффекта плавления (см. значения ΔH_m).

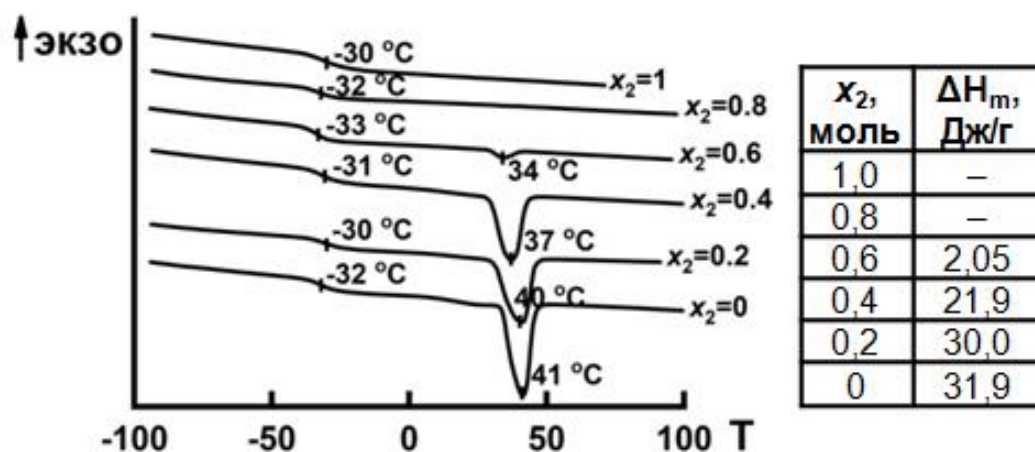


Рис. 8 – ДСК-термограммы серии образцов СПВ

Зависимость прочности образцов от твердости по (рис. 9) носит экстремальный характер. Образец с содержанием МОСА 1,0 мольных долей с максимальным содержанием жестких сегментов в полимерной цепи и не склоненный к частичной кристаллизации (отсутствие эндотермического эффекта, рис. 8) характеризуется максимальным значением прочности (точка 6) при твердости 88 единиц по Шору А. На левой ветви кривой (точки 4, 5, 6,

рис. 9) 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.



Рис. 9 – 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 мольное содержание МОСА в отверждающей смеси



Рис. 10 – Зависимость объемного износа образцов эластомеров от твердости по Шору А образцов серии СПВ (■) и образцов серии ПШБ (●). Рядом с точками указано соответствующее мольное содержание МОСА в отверждающей смеси

На правой ветви кривой (точки 1, 2, 3, рис. 9) 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 прочность ухудшается. Зависимость абразивного износа исследованных полиуретанмочевин от твердости также имеет экстремальный характер. На рис. 10 приведены экспериментальные данные, полученные для серий СПВ и ПШБ. 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 для серии образцов на основе П-6 резко возрастает и достигает наибольших значений для закристаллизованных образцов с высокой твердостью.

В Главе 5 рассмотрены результаты по влиянию относительной влажности воздуха на износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин.

Были исследованы серия сегментированных полиуретановых на основе олигоэфира Полифурит-1000, МДИ и 1,4-бутандиола с переменным содержанием жестких сегментов и три серии сегментированных полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров Полифурита-1000 и Лапрола-1052, сложного олигоэфира П-6БА, диизоцианата ТДИ и удлинителя цепи МОСА с переменным содержанием жестких сегментов.

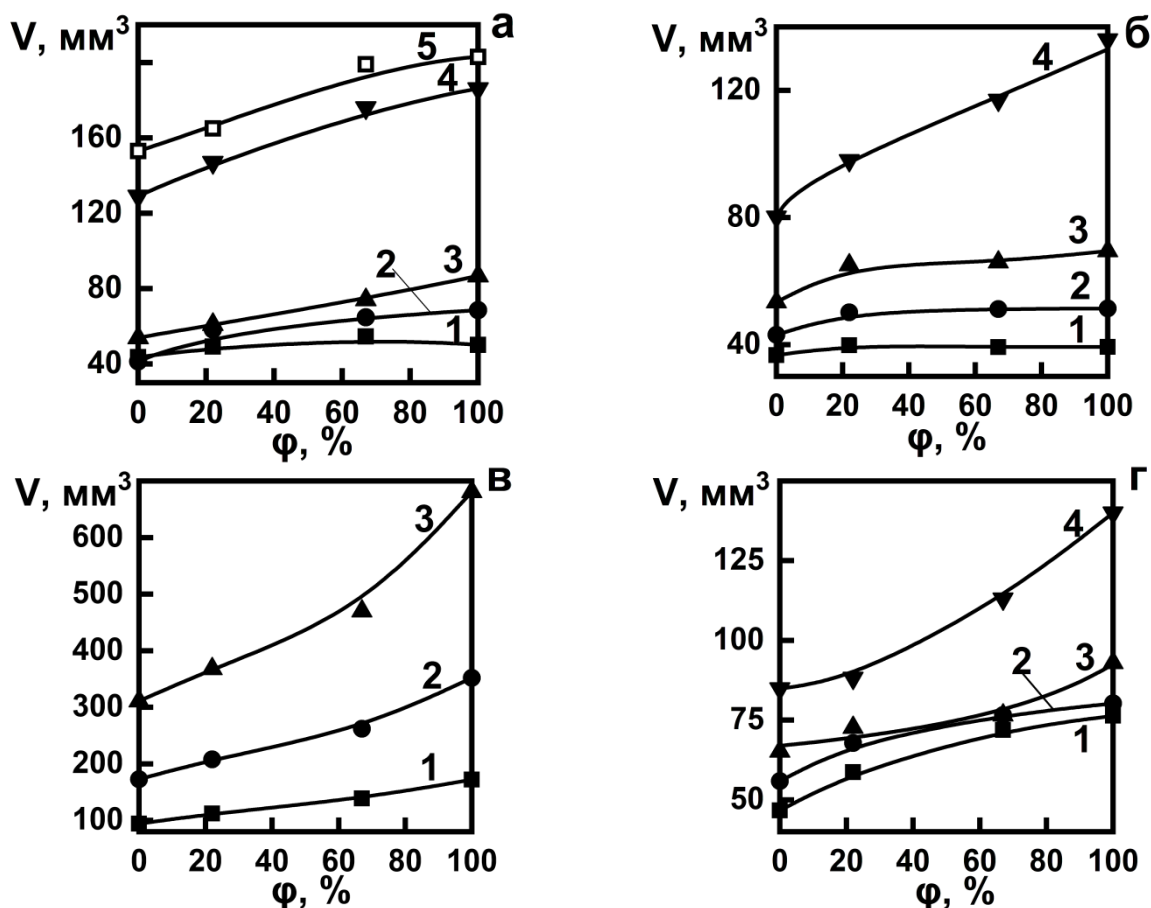


Рис. 11 – Зависимость объемного износа полиуретановых (а) и полиуретанмочевинных (б, в, г) образцов на основе различных олигоэфиров с переменным содержанием жестких сегментов (ЖС) в полимерной цепи от относительной влажности воздуха:

- а) Полифурит-1000-МДИ-1,4-бутандиол, содержание ЖС в % мас., кривые: 1 – 39.2 %, 2 – 27.2 %, 3 – 20.3 %, 4 – 8.7%, 5 – 0 %;
- б) Полифурит-1000-ТДИ-МОСА, содержание ЖС в % мас., кривые: 1 – 38.6 %, 2 – 26.4 %, 3 – 19.2 %, 4 – 6.4 %;
- в) Лапрол-1052-ТДИ-МОСА, содержание ЖС в % мас., кривые: 1 – 37.6 %, 2 – 25.7 %, 3 – 18.6 %;
- г) П-6БА-ТДИ-МОСА, содержание ЖС в % мас., кривые: 1 – 24.2 %, 2 – 18.0 %, 3 – 15.8 %, 4 – 6.2 %

Как видно из рис. 11 увлажнение образцов приводит к ухудшению износостойкости материалов. Наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые и

полиуретанмочевинные материалы на основе простого олигоэфира Полифурит-1000. Для материалов такого рода абразивный износ может увеличиться во влажной среде примерно на 5-7 %. Для полиуретановых материалов на основе сложного олигоэфира П-6БА увеличение абразивного износа при увлажнении может достигать 40%. Наименее стойким к действию влаги показал себя материал на основе олигопропиленоксидполиолов, для которого было зафиксировано увеличение абразивного износа во влажной среде до 120%. Такой эффект может быть связан с относительной неустойчивостью доменной структуры в таких полимерах из-за наличия в гибких цепях боковой метильной группы.

Также было показано, что процесс сорбции влаги уретансодержащими эластомерами является обратимым и десорбция воды приводит к восстановлению уровня износостойкости таких материалов до исходного значения.

В Главе 6 рассмотрены результаты по улучшению абразивной износостойкости полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа путем введения в состав различных добавок.

Исследование влияния наполнителей на износостойкость полиуретанов было выполнено при использовании в качестве основного объекта полиуретанмочевинной композиции СКУ-ПФЛ-100 на основе Полифурита-1000, ТДИ и МОСА с содержанием жестких сегментов 35.8 % мас. В качестве наполнителей использовали стеараты щелочноземельных металлов и дисульфид молибдена. Дополнительно в качестве сопутствующей добавки, играющей роль структурного пластификатора, были использованы хлорпарафин ХП-470 и силиконовые жидкости (ПМС-200, ПМС-300, ПМС-350).

На рис. 12 представлены микрофотографии типичных модификаторов: стеарата кальция и дисульфида молибдена, ниже показаны снимки поверхности наполненных композиций в сравнении с исходным материалом (рис. 13).

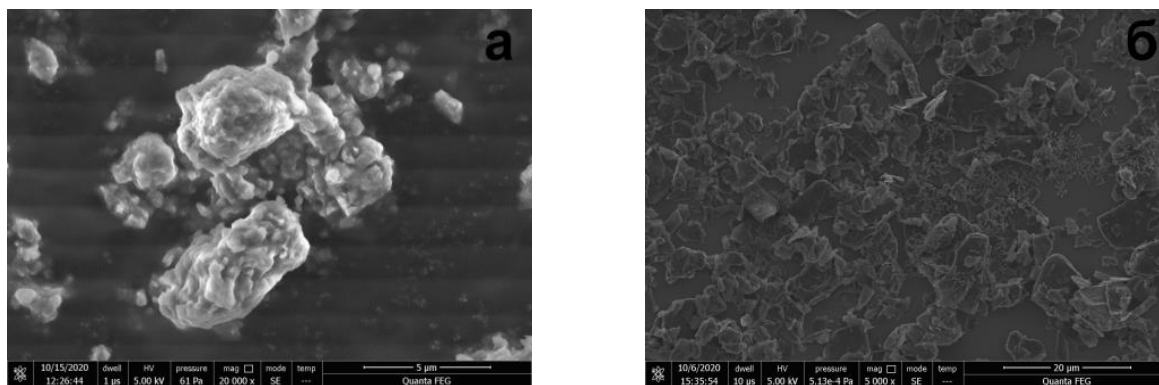


Рис. 12 – Микрофотографии образцов наполнителей: а) стеарат кальция, б) дисульфид молибдена

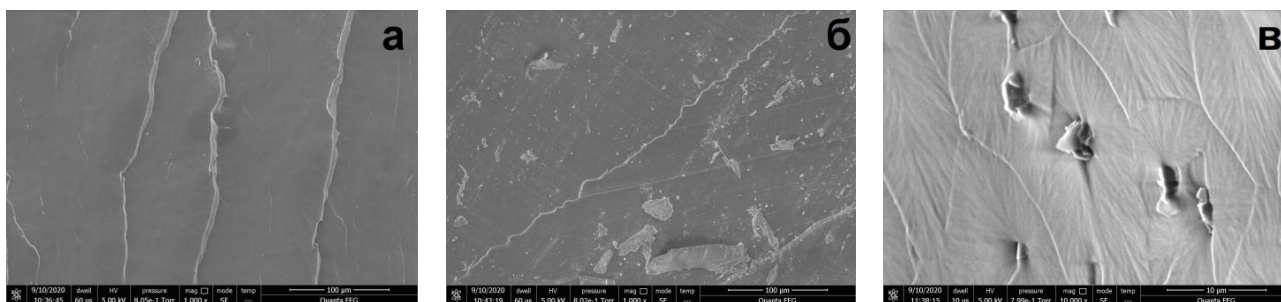


Рис. 13 – Микрофотографии поверхности образцов СКУ-ПФЛ-100: а – образец без добавки, б – добавка 0,5% стеарата кальция, в – добавка 0,5% дисульфид молибдена

Как видно из рис. 14, введение таких наполнителей практически не поменял характер картины износа поверхности, только полосы пропахивания стали выглядеть более рельефно, что можно связать с более быстрой релаксацией участков поверхности материала после механического воздействия. В целом зоны поверхности изношенного материала рядом с полосами пропахивания имеют менее разрушенный характер.

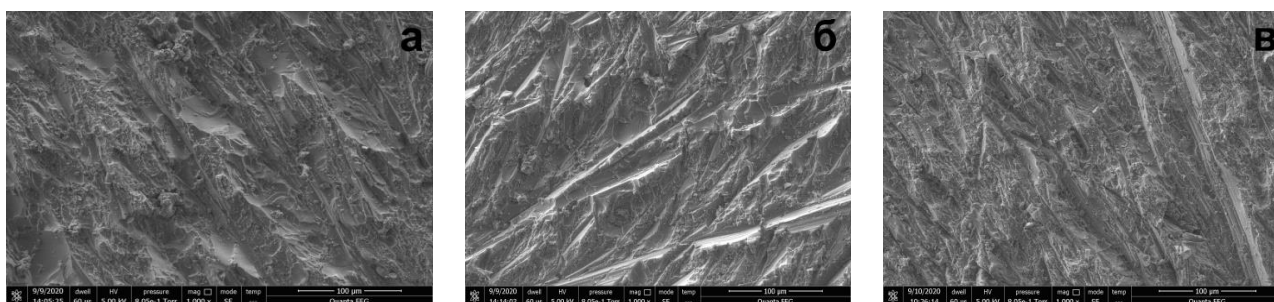


Рис. 14 – Микрофотографии поверхности образцов СКУ-ПФЛ-100 после износа: а – образец без добавки, б – добавка 0,5% стеарата кальция, в – добавка 0,5% дисульфид молибдена

Как видно из рис. 15, ввод таких модификаторов разнонаправлено действует на факторы, напрямую влияющие на степень абразивного износа (коэффициент трения между полимерным материалом и абразивной поверхностью и прочность материала). Видно, что ввод даже несколько более 1 % наполнителя приводит к падению прочности на 20-45% и снижению уровня критических деформаций при растяжении на 10-20%.

Такая картина явления предопределяет появление экстремальной зависимости объемной степени износа от количества введенного модификатора (рис. 16). Установлено, что оптимальное содержание модификаторов находится обычно в диапазоне менее 1% мас. (например, 0.5 % мас. стеарата кальция для исследованных уретансодержащих эластомеров).

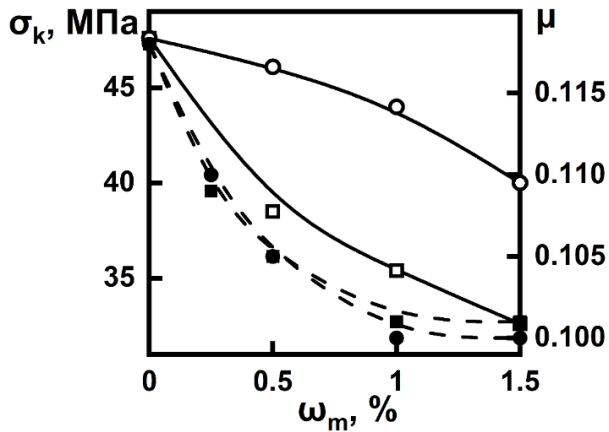


Рис. 15 – Зависимость прочности (—) образцов СКУ-ПФЛ-100 и коэффициента трения (----) от содержания наполнителей: стеарата кальция (○, ●) и дисульфида молибдена (□, ■)

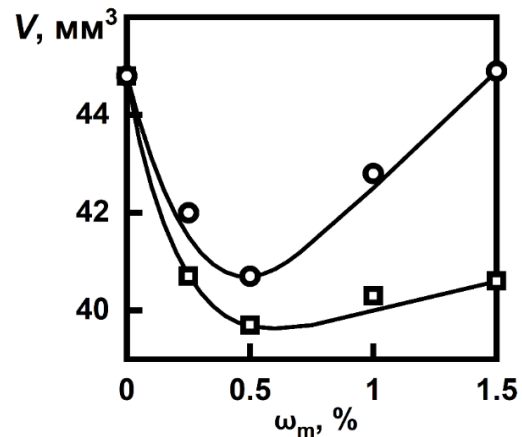


Рис. 16 – Зависимость объемного износа образцов СКУ-ПФЛ-100 от содержания наполнителей: стеарата кальция (○) и дисульфида молибдена (□)

Для модификаторов на основе стеарата кальция и дисульфида молибдена удалось добиться снижения объемного износа на уровне 15-20%. Еще более сильное снижение абразивного износа было достигнуто на смесях стеаратов и силиконовых жидкостей (18-22 мм³ для смесей стеарата кальция и ПМС-200 и 16-19 мм³ для смесей стеарата кальция и ПМС-350) (см. рис. 17).

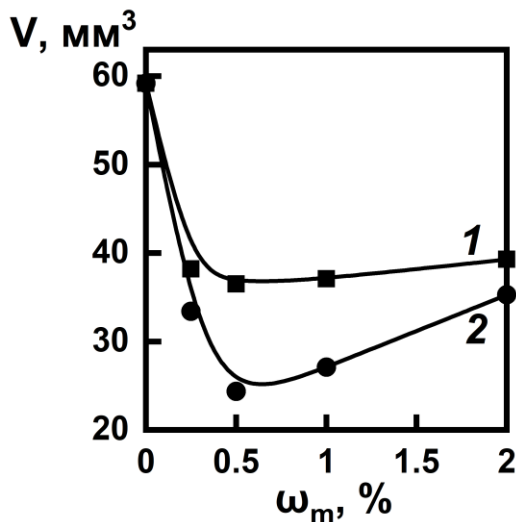


Рис. 17 – Зависимость объемного износа образцов СКУ-ПФЛ-100 от содержания модификатора трения: 1 – паста на основе стеарата кальция и хлорпарафина; 2 – паста на основе стеарата кальция и ПМС-350

Разработан состав добавки – модификатор трения на основе стеарата кальция и хлорпарафина, который улучшает абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа в 1,5-2 раза. (Патент № 2779254).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Впервые установлена взаимосвязь между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с их абразивной износостойкостью. Установлено, что при применении

литевых 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 % мас. для материалов на основе сложных олигоэфиров и 30-35 % мас. 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% мас.) 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций

1. Сеничев, В.Ю. Влияние относительной влажности воздуха на износостойкость полиуретанмочевин с разным содержанием жестких сегментов в полимерной цепи / В.Ю. Сеничев, **Э.В. Погорельцев**, А.И. Слободинюк // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2023. – № 1. – С. 13-19.

2. Сеничев, В.Ю. Взаимосвязь абразивной стойкости уретансодержащих эластомеров и их строения / В.Ю. Сеничев, **Э.В. Погорельцев** // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 14. – С. 9-13.

3. Сеничев, В.Ю. Влияние наполнителей на абразивный износ сегментированной полиуретанмочевины / В.Ю. Сеничев, **Э.В. Погорельцев**, А.И. Слободинюк, М.А. Макарова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – № 3. – С. 16-20 (Senichev, V.Yu. The influence of fillers on abrasive wear of segmented polyurethane urea / V.Yu. Senichev, **E.V. Pogorel'tsev**, M. A. Makarova, A. I. Slobodinyuk // Polymer Science, Series D. – 2021. – Vol. 14. – № 3. – P. 467-469).

4. Сеничев, В.Ю. Взаимосвязь абразивного износа уретансодержащих эластомеров с их физико-механическими свойствами / В.Ю. Сеничев, **Э.В. Погорельцев**, А.И. Слободинюк, М.А. Макарова // Материаловедение. – 2021. – № 2. – С. 25-28 (Senichev, V.Yu. Relationship between abrasive wear of urethane-

containing elastomers and their physical and mechanical properties / V.Yu. Senichev, **E.V. Pogorel'tsev**, A.I. Slobodinyuk, M.A. Makarova // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – Vol. 12. – № 4. – P. 1100-1103).

5. Сеничев, В.Ю. Прогнозирование содержания NCO-групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных диолов с неустановленной молекулярной массой / В.Ю. Сеничев, **Э.В. Погорельцев** // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 12. – С. 20-24.

6. Senichev, V.Y. The relationship between abrasive wear behavior and chemical structure of polyurethane urea elastomers / V.Yu. Senichev, **E.V. Pogoreltsev** // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1399. – № 4. – P. 044006(1-6).

7. Senichev, V.Yu. Abrasive resistance of polyetherurethane ureas / V.Yu. Senichev, **E.V. Pogorel'tsev** // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2094. – № 4. – P. 042077(1-6).

8. Senichev, V.Yu. An effect of fillers on the structure and abrasive wear of polyurethane urea / V.Yu. Senichev, **E.V. Pogorel'tsev**, A.I. Slobodinyuk, D.M. Kiselkov, M.A. Makarova // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1031. – P. 80-87.

Патент

9. Патент № 2779254 Российская Федерация, МПК C08L 75/04 (2006.01), C08K 5/02 (2006.01), C08K 5/098 (2006.01). Модификатор износостойкости полиуретанов: № 2021115009 : заявл. 25.05.2021 : опубл. 05.09.2022 / Сеничев В.Ю., **Погорельцев Э.В.** ; заявитель Погорельцев Эдуард Владимирович. – 9 с.

Тезисы докладов

10. **Погорельцев, Э.В.** Влияние упруго-прочностных свойств полиуретанов и полиуретанмочевин на их износостойкость / Э.В. Погорельцев, В.Ю. Сеничев // Техническая химия. От теории к практике: сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 57.

11. **Погорельцев, Э.В.** Износостойкость полиуретанмочевинных материалов литьевого типа / Э.В. Погорельцев, В.Ю. Сеничев // Физикохимия полимеров и процессов их переработки: сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 117.

12. **Погорельцев, Э.В.** Формирование повышенной износостойкости полиэфируретанмочевины с использованием модификатора трения / Э.В. Погорельцев, В.Ю. Сеничев // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение: сборник тезисов докладов. – 2020. – С. 171-173.

13. **Погорельцев, Э.В.** Влияние строения диизоцианата и удлинителей цепи на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин / Э.В. Погорельцев, В.Ю. Сеничев. DOI: 10.32460/ishmu-2021-9-0049 // IX Информационная школа молодого ученого: сборник научных трудов. – 2021. – Вып. 9. – С. 444-453.

14. **Погорельцев, Э.В.** Влияние относительной влажности воздуха на износостойкость полиуретанмочевин / Э.В. Погорельцев, В.Ю. Сеничев // Техническая химия. От теории к практике: сборник тезисов докладов. – 2022. – С. 99.