

УДК 620.178.16:621.893:678.664

Властивості поліуретанових термопластів на основі сумішей складних полієфірів

В.М. Анісімов

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет“
8, просп. Гагаріна, Дніпропетровськ, 49005, Україна

Розглянуто взаємозв'язок будови із міцнісними, деформаційними, реологічними і триботехнічними характеристиками поліуретанових термопластів на основі сумішей складних полієфірів. Встановлено істотну зміну властивостей у всьому концентраційному діапазоні та визначено оптимальний склад композицій.

Ключові слова: термопластичний поліуретан, складний полієфір, фізико-механічні характеристики, текучість розплаву, інтенсивність зношування.

Вступ

Термопластичні поліуретани (ТПУ), які з'явилися на світовому ринку понад п'ятдесят років тому, знаходять все більше практичне застосування у промисловості. Щорічний приріст їх світового виробництва становить 3–5 %, за рахунок стрімкого розширення асортименту [1–4].

Раніше було встановлено, що основними характеристиками, які визначають властивості термопластичних поліуретанів, є їхня молекулярна маса та концентрація жорстких сегментів у макромолекулі [5–7]. Регулюванням цих параметрів на стадії синтезу можна отримувати матеріали із заданими експлуатаційними характеристиками [8, 9]. Однак за промислових умов цей підхід трудомісткий та дорогий. Тому на сьогодні основним способом отримання композиційних матеріалів на основі термопластичних поліуретанів є їх модифікація на стадії переробки у виробі. Запропоновано формування поліуретанової матриці проводити шляхом змішування матеріалів, що мають різний хімічний склад на рівні полієфірної

складової. При цьому наявність в інгредієнтах полімерної суміші жорстких сегментів однієї хімічної будови, що формуються з 4,4'-дифенілметандізоціанату (МДІ) та 1,4-бутандіолу (БД), дає змогу отримувати двох- і багатокомпонентні системи високої сумісності з новим комплексом властивостей.

Мета роботи

Метою цієї роботи є встановлення взаємозв'язку будови поліуретанових термопластів на основі сумішей складних полієфірів із міцнісними, деформаційними, реологічними та триботехнічними характеристиками.

Об'єкти і методики досліджень

Як об'єкти дослідження обрано термопластичні поліуретани, синтезовані у ВАТ «Полімерсинтез» (м. Володимир, Росія).

У відповідності з рекомендаціями [5–7] обрано термопластичні поліуретани з концентрацією жорстких сегментів ($\varphi_{ж}$) 30–60 % мас. у макромолекулі і молекулярною масою зі значеннями показника

Таблиця. Фізико механічні характеристики вихідних поліуретанових термопластів

№ п/п	Найменування показника	ТПУ на основі ПБГА ₅₀₀	ТПУ на основі ПЕГА ₂₀₀₀	ТПУ на основі ПЕБГА ₂₀₀₀
1	Густина, кг/м ³	1100	1230	1160
2	Твердість за Шором, шкала А, ум. од	85,1	90,2	84,2
3	Умовна міцність при розтязі, f_D , МПа	19	34	29
4	Умовне напруження при подовженні, f_{300} , МПа	10	45	10
5	Відносне видовження при розриві, ε_p , %	660	850	675
6	Залишкове видовження, ε , %	150	50	85
7	Температура релаксаційних переходів, К	450	463	438
8	Ступінь кристалічності, S_k/S_d , % об.	7	3	2

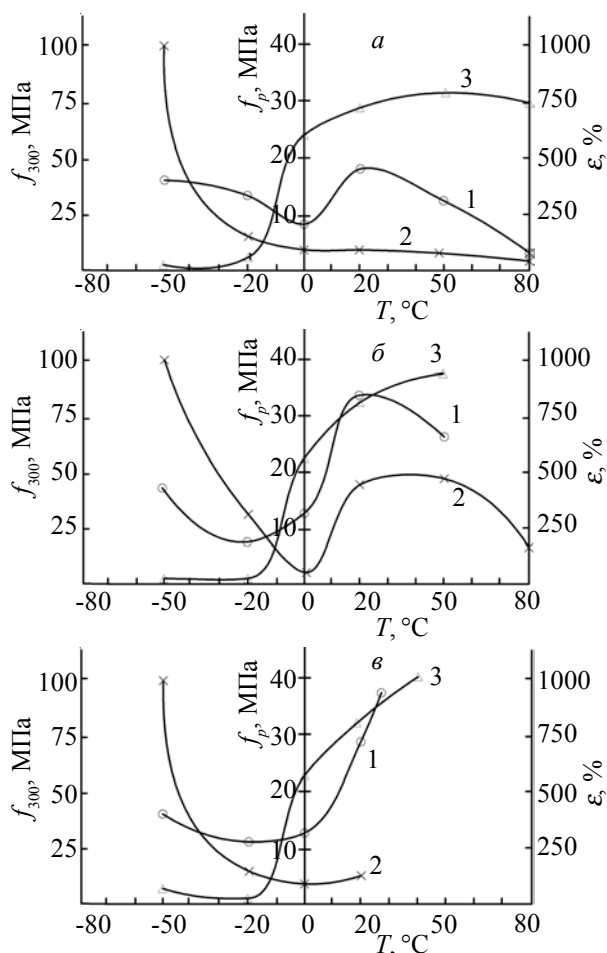


Рис. 1. Фізико-механічні характеристики вихідних поліуретанів – умовна міцність при розтязі (1), умовне напруження за 300 %-вого подовження (2), відносне видовження при розриві (3) за різних температур на основі: ПБГА₅₀₀ (а); ПЕГА₂₀₀₀ (б) і ПЕБГА₂₀₀₀ (в)

характеристичної в'язкості $[\eta] = 0,8\text{--}1,0$ дл/г. Це ТПУ на основі полібутиленглікольадипінату молекулярної маси 500 (ПБГА₅₀₀), бутандіолу та діізоціанату зі співвідношенням ПБГА₅₀₀:БД:МДІ=1,0:1,5:2,5; ТПУ на основі поліетиленглікольадипінату молекулярної маси 2000 (ПЕГА₂₀₀₀), бутандіолу та діізоціанату зі співвідношенням ПЕГА₂₀₀₀:БД:МДІ=1:4:5 а також ТПУ на основі поліетиленбутиленглікольадипінату молекулярної маси 2000 (ПЕБГА₂₀₀₀), бутандіолу та діізоціанату зі співвідношенням ПЕБГА₂₀₀₀:БД:МДІ=1:3:4. Основні фізико-механічні характеристики вихідних ТПУ наведено в таблиці.

Бінарні суміші ТПУ різного складу отримували механічним змішуванням вихідних матеріалів у розплаві на термопластавтоматах за тиску 80–100 МПа і температури 180–190 °С.

Фізико-механічні характеристики сумішей поліуретанів визначали, згідно з ГОСТ 270-75, на універсальній машині ТТ-ДМ-4 «Instron». Твердість досліджуваних

матеріалів визначали на приладі ТМ-2, згідно з ГОСТ 263-75. Текучість розплаву визначали на приладі ИИРТ-М за навантаження 0,216 МПа і температури 180–190 °С. Визначення втомно-міцнісних властивостей ТПУ за динамічного навантаження проводили на машині МРС-2, згідно з ГОСТ 261-53, за частоти 500 циклів за хвилину.

Вивчення триботехнічних характеристик ТПУ проводили на дисковій машині тертя за схемою «диск-пальчиковий зразок» за швидкості (V) 0,4 м/с і питомого навантаження (P) 0,2 МПа [10].

Дослідження на газоабразивне зношування здійснювали на відцентровому прискорювачі ЦУК-3М. Геометричні та кінематичні параметри прискорювача регламентовані ГОСТ 23.201-78 «Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов и покрытий на газоабразивное изнашивание с помощью центробежного ускорителя». Дослідження здійснювались за кутів атаки (α) 15, 30, 45, 60 і 90°. Швидкість потоку частинок абразиву становила 76 м/с. Як абразивний матеріал використовували річковий пісок з розмірами зерен до 1 мм і відносним вмістом води не більше 0,15 %.

Обробку результатів досліджень здійснювали на ЕОМ за допомогою пакета прикладних програм Matchcad 7 pro.

На рис. 1 подані основні фізико-механічні характеристики: умовна міцність при розтязі (f_p), умовне напруження при подовженні (f_{300}) та відносне видовження при розриві (ϵ_r) вихідних поліуретанів за температур від -50 до +80 °С.

Поведінка вихідних поліуретанових систем за низьких (мінусових) температур зумовлена перш за все температурою склування мікрофаз гнучких сегментів. Аналіз кривих, зображених на рис. 1, показує, що для всіх вихідних матеріалів характерна наявність одного чіткого низькотемпературного переходу за $T = -20$ °С, який відповідає температурі склування мікрофаз гнучких сегментів, та, як мінімум, одного переходу за температур 20–30 °С, який відповідає температурі плавлення кристалічних областей мікрофаз гнучких сегментів. Причому, чим більша молекулярна маса полієфірної складової, тим менше помітний перехід в області плюсових температур, отже нижчий ступінь фазового розділення і ширший температурний інтервал їх переробки. Отримані результати повністю узгоджуються із практичним досвідом переробки вихідних поліуретанових систем високопродуктивним методом лиття під тиском.

Властивості поліуретанових термопластів на основі сумішей складних полієфірів ПБГА₅₀₀ і ПЕГА₂₀₀₀

Оцінюючи фізико-механічні характеристики вихідних поліуретанів на основі ПБГА₅₀₀ і ПЕГА₂₀₀₀ (таблиця), можна відмітити істотну різницю практично за всіма показниками, особливо відрізняються значення f_p і f_{300} .

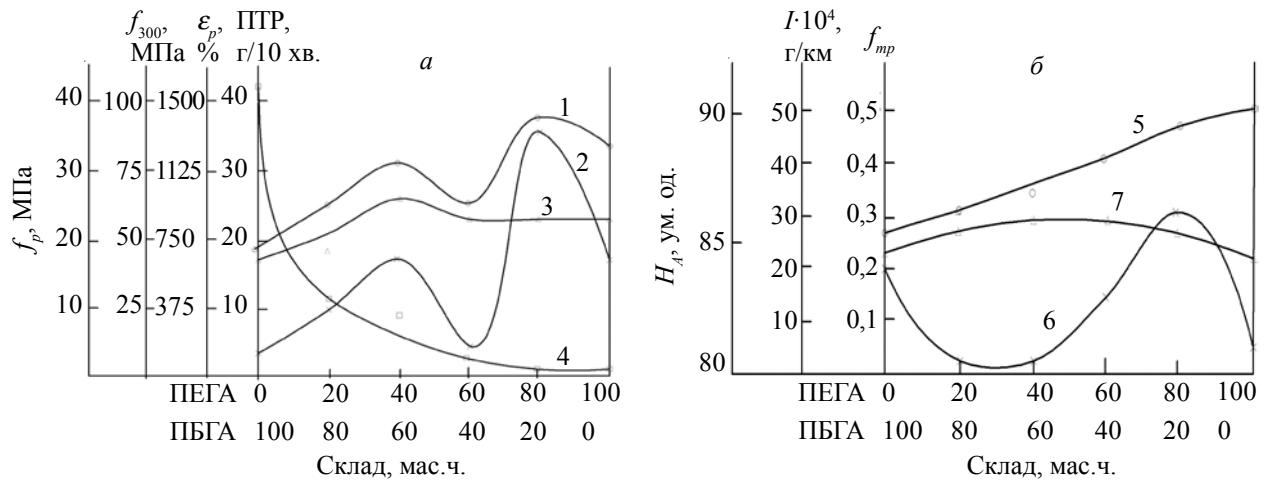


Рис. 2. Залежності умовної міцності при розтязі (1) умовного напруження за 300 %-вого подовження (2), відносного видовження при розриві (3), показника текучості розплаву (4), твердості за Шором (5), інтенсивності зношування (6), коефіцієнта тертя (7) сумішей термопластичних поліуретанів на основі складних поліефірів ПБГА₅₀₀ і ПЕГА₂₀₀₀ від складу

За незначної кількості ТПУ в суміші на основі ПЕГА₂₀₀₀ (до 40 мас.ч.) спостерігається (рис. 2) закономірне зростання значень міцнісних показників. Так, f_p зростає у 2 і f_{300} – в 4 рази, а ϵ_p – із 660 до 1000 %. Неістотно зростає твердість, а коефіцієнт тертя залишається практично незмінним. У цій же області відмічається стрімке зниження інтенсивності зношування (більше, ніж у 5 разів) і показника текучості розплаву (ПТР). Незважаючи на стрімке зниження ПТР до 8÷10 г/10 хв, реологічні властивості сумішей цієї області залишаються на високому рівні і матеріали придатні для переробки всіма відомими способами.

За подальшого зростання частки ТПУ в суміші на основі ПЕГА₂₀₀₀ до 60 мас.ч. відмічається різке зниження міцнісних показників практично до рівня вихідного ТПУ на основі ПБГА₅₀₀. Продовжується спад ПТР до критичних значень 2,5–3,0 г/10 хв. та стрімке зменшення інтенсивності зношування.

Область із вмістом ТПУ у суміші 80 мас.ч. на основі ПЕГА₂₀₀₀ характеризується максимальними значеннями умовної міцності при розтязі 38 МПа та умовним напруженням при подовженні 88 МПа, прогнозованими значеннями твердості, практично незмінною величиною відносного видовження при розриві ≈ 900 %. Однак ТПУ такого складу характеризуються критично низькими реологічними характеристиками (ПТР=2 г/10 хв.) і триботехнічними характеристиками (мінімальною зносостійкістю та максимальним коефіцієнтом тертя).

Дослідження абразивної стійкості сумішей ТПУ на основі складних поліефірів ПБГА₅₀₀ і ПЕГА₂₀₀₀ показали, що для них характерна наявність екстремальної залежності інтенсивності газоабразивного зношування від співвідношення вихідних матеріалів (рис. 3). Криві, які відповідають найбільшій інтенсивності

абразивного зношування, отримані за $\alpha = 30^\circ$ (крива 2). Менші значення інтенсивності абразивного зношування відповідають $\alpha = 15^\circ$ (крива 1). Далі у порядку зниження інтенсивності зношування розташовуються криві, характерні для значень $\alpha = 45^\circ$ (крива 3), $\alpha = 60^\circ$ (крива 4) та $\alpha = 90^\circ$ (крива 5). Для ряду композицій спостерігається перехід до ділянок з мінусовими величинами інтенсивності зношування. Такі аномалії, вірогідно, є наслідком вкорінення абразивних частинок у тіло полімеру, про що свідчить поява темної смужки на його поверхні. Максимальна стійкість до абразивного зношування спостерігається в широкому концентраційному діапазоні з оптимумом ПБГА₅₀₀:ПЕГА₂₀₀₀=60:40–40:60 (мас.ч.). Це стосується

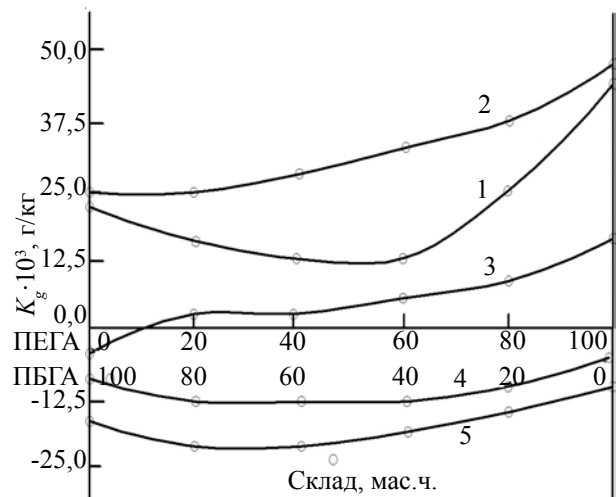


Рис. 3. Залежність інтенсивності абразивного зношування бінарних сумішей термопластичних поліуретанів на основі складних поліефірів ПБГА₅₀₀ та ПЕГА₂₀₀₀ від складу за кутів атаки: 15° (1); 30° (2); 45° (3); 60° (4) та 90° (5)

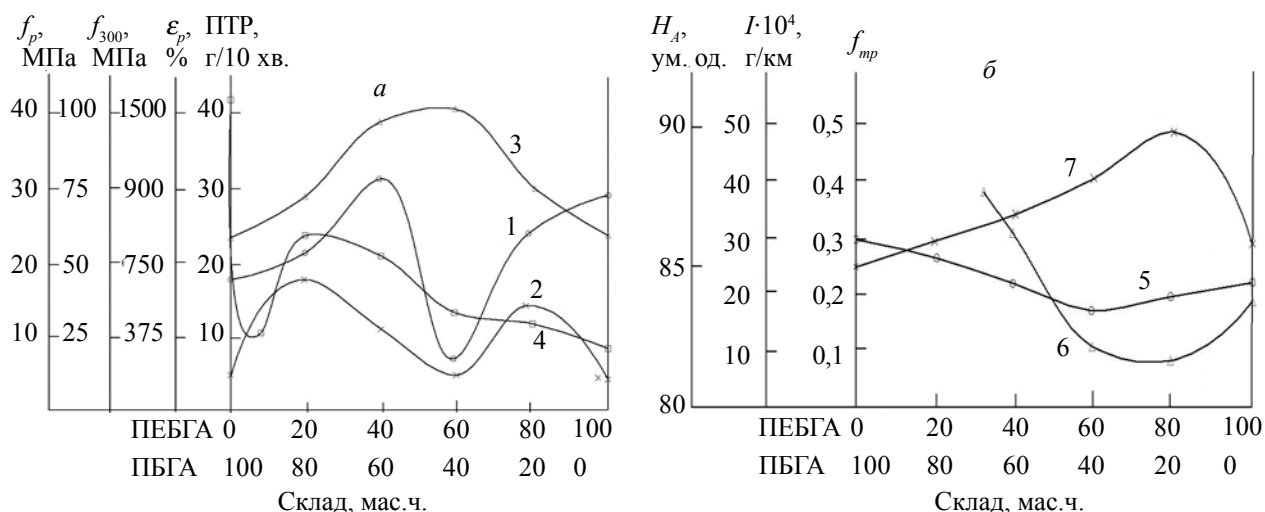


Рис. 4. Залежність умовної міцності при розтязі (I) умовного напруження за 300 %-вого подовження (2), відносного видовження при розриві (3), показника текучості розплаву (4), твердості за Шором (5), інтенсивності зношування (6), коефіцієнта тертя (7) сумішей термопластичних поліуретанів на основі складних поліефірів ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀ від складу

кривих зношування, отриманих за всіх кутів атаки.

Отже, з погляду міцнісних, триботехнічних і реологічних характеристик, оптимальні властивості мають суміші ТПУ на основі ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀ складу ПБГА₅₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=60:40. Саме у цій області відмічається зростання міцнісних характеристик, мінімум триботехнічних характеристик зі збереженням високих реологічних властивостей.

Властивості поліуретанових термопластів на основі сумішей складних поліефірів ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀

ТПУ на основі ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀ у вихідному стані мають дуже близькі значення густини, твердості, а також одного рівня міцнісні характеристики (таблиця), однак у результаті змішування за різних концентрацій, як і попередні бінарні суміші, вони виявляють зміну деформаційно-міцнісних і триботехнічних характеристик у широкому діапазоні. Так, за незначного вмісту ТПУ у суміші на основі ПЕБГА₂₀₀₀ (до 20 мас.ч.) спостерігається стрімке зростання значень умовної міцності при розтязі, умовного напруження при подовженні та величини відносного видовження (рис. 4). Значення твердості і коефіцієнта тертя змінюються неістотно. Незважаючи на стрімке зниження показника текучості розплаву, матеріал, як і раніше, зберігає відмінні реологічні характеристики.

За збільшення частки ТПУ у суміші на основі ПЕБГА₂₀₀₀ (до 40 мас.ч.) спостерігається подальше зростання величини міцності при розтязі і відносного видовження у 1,5–2,0 рази у порівнянні з вихідним ТПУ на основі ПБГА₅₀₀ (рис. 4). Однак слід відзначити незначне зниження величини умовного напруження при подовженні.

В концентраційній області за співвідношення ПБГА₅₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=60:40 спостерігається істотне зниження міцнісних характеристик у 3–4 рази зі

збереженням на високому рівні деформаційних.

Із подальшим збільшенням частки ТПУ у суміші на основі ПЕБГА₂₀₀₀ умовна міцність при розтязі стрімко зростає, величина відносного видовження зменшується, а умовне напруження при подовженні проходить через черговий максимум в області концентрацій зі значеннями ПБГА₅₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=20:80. Незважаючи на подальше зниження показника текучості розплаву, він, як і раніше, залишається на високому рівні (≈ 10 – 15 г/10 хв), що свідчить про гарні реологічні характеристики композицій. У цій же області відмічається максимальне значення коефіцієнта тертя. Кореляції інтенсивності зношування з

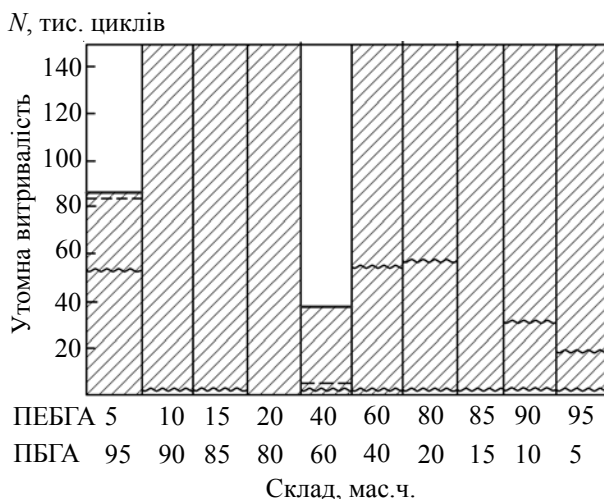


Рис. 5. Утомна витривалість сумішей термопластичних поліуретанів на основі ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀ від складу: ———— – руйнування; ———— – тріщина; ~~~~~ – утворення петлі

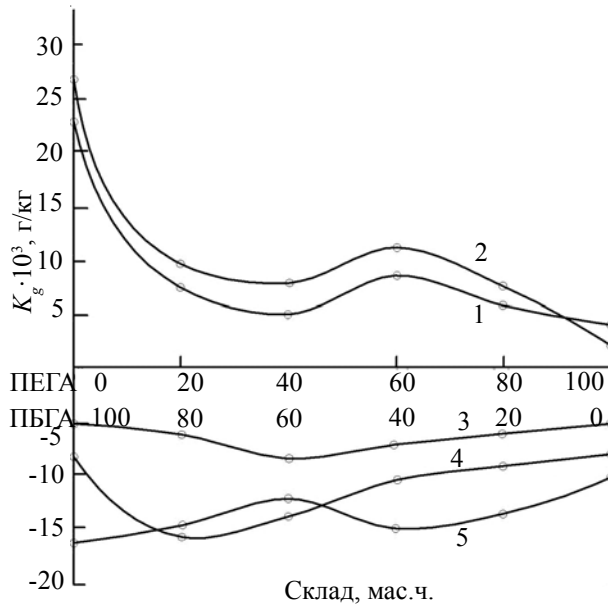


Рис. 6. Залежність інтенсивності абразивного зношування бінарних сумішей термопластичних поліуретанів на основі складних поліефірів ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀ від складу за кутів атаки: 15 (1); 30 (2); 45 (3); 60 (4) та 90° (5)

концентрацією вихідних компонентів і міцнісними характеристиками встановити не вдалося, оскільки більша частина зразка не руйнувалася в результаті випробувань.

Динамічні випробування на втомну міцність бінарних сумішей ТПУ на основі ПБГА₅₀₀ і ПЕБГА₂₀₀₀ (рис. 5) повністю корелюють з результатами, поданими на рис. 4. Так низькі значення f_p та f_{300} у суміші складу ПБГА₅₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=40:60 і при динамічних випробуваннях на циклічну міцність вже після першої

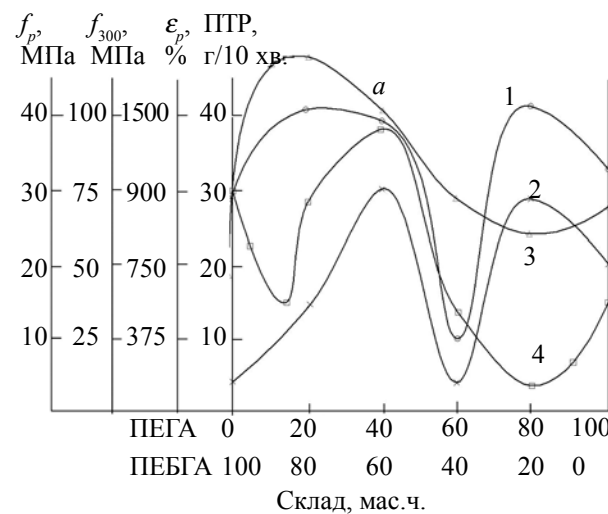


Рис. 7. Залежність умовної міцності при розтязі (1), умовного напруження за 300 %-ого подовження (2), відносного видовження при розриві (3), показника текучості розплаву (4), твердості за Шором (5), інтенсивності зношування (6), коефіцієнта тертя (7) сумішей термопластичних поліуретанів на основі складних поліефірів ПЕБГА₂₀₀₀ і ПБГА₂₀₀₀ від складу

тисячі циклів спричиняють появу петлі, через п'ять тисяч циклів спостерігається поява тріщини втомленості, а після сорока тисяч циклів матеріал руйнується. В той же час за максимальних значень міцнісних характеристик (відповідно за співвідношень 80:20 та 20:80) після 150 тисяч циклів деформування вони навіть не утворюють петлі.

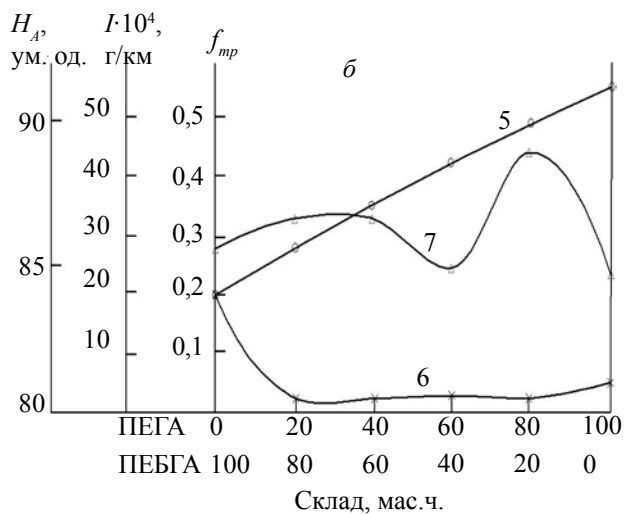
Залежність інтенсивності абразивного зношування суміші такого складу аналогічна попередній (рис. 6). Максимальна стійкість до абразивного зношування спостерігається в концентраційному діапазоні із оптимумом ПБГА₅₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=80:20+60:40 (мас.ч.).

Отже, з погляду міцнісних, динамічних і реологічних характеристик оптимальні властивості мають суміші ТПУ на основі ПБГА₅₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀ складу 80:20–60:40 (мас.ч.). За триботехнічними характеристиками, матеріали цієї бінарної суміші рекомендується використовувати тільки як абразивостійкі.

Властивості поліуретанових термопластів на основі сумішей складних поліефірів ПЕБГА₂₀₀₀ і ПБГА₂₀₀₀

ТПУ на основі ПЕБГА₂₀₀₀ і ПБГА₂₀₀₀ у вихідному стані мають однакову молекулярну масу поліефірної складової, але відрізняються значеннями фізико-механічних характеристик.

Розглядаючи зміну міцнісних характеристик від складу ТПУ цих сумішей можна констатувати, що їхній характер повністю відповідає попереднім двом системам. На рис. 7 можна виділити дві концентраційні області, де спостерігаються максимальні значення величин умовної міцності при розтязі та умовного напруження при подовженні. Це суміші із масовим співвідношенням ПЕБГА₂₀₀₀:ПБГА₂₀₀₀=20:80–40:60 і ПЕБГА₂₀₀₀:ПБГА₂₀₀₀=80:20. Причому, значення міцності при розтязі збільшується в 1,5 раза, а умовне напруження при подовженні – в 1,5–7,5 разів у



порівнянні із вихідними матеріалами. Відносно видовження при розриві за співвідношення ПЕГА₂₀₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=20:80 збільшується у 2,0–2,5 рази, а потім стрімко зменшується і в концентраційній області ПЕГА₂₀₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=100:0–60:40 має значення, близькі до вихідних полімерів. Як і в попередніх випадках, відмічається стрімке зниження міцнісних і деформаційних характеристик сумішей зі складом ПЕГА₂₀₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=60:40. Міцність при розтязі знижується в 4 рази, а напруження при подовженні – в 7,5 рази.

При зміні складу суміші ТПУ у всьому концентраційному діапазоні твердість матеріалів монотонно збільшується, інтенсивність зношування стрімко зменшується вже при введенні 20 мас.ч. ТПУ на основі ПЕГА₂₀₀₀ (майже в 10 разів) і продовжує зберігати мінімальні значення у всьому концентраційному діапазоні, закономірності зміни коефіцієнта тертя зберігаються (рис. 7).

Показник текучості розплаву має максимальні значення (до 38 г/10 хв.) у концентраційній області за співвідношення ПЕГА₂₀₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=20:80–40:60 та мінімальні (до 4 г/10хв.) за співвідношення ПЕГА₂₀₀₀:ПЕБГА₂₀₀₀=80:20.

Література

1. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.И. Структура и свойства полиуретанов. - Киев, Наук. думка. - 1970. - 280 с.
2. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. - Л.:Химия, 1973. - 304 с.
3. Бюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: Пер. с англ. / Под ред. Ф.А. Шутова. М.: Химия, 1982. - 238 с.
4. Данильченко Д.О., Хорольський М.С., Данильченко О.П. // Хім.. промисловість України. - 2001. - № 6. - С. 56-58.
5. Анисимов В.Н., Кураченко В.Н., Трофимович А.Н. и др. // Проблемы трения и изнашивания. - 1988. - Вып. 33. - С. 90-94.
6. Летуновский М.П., Анисимов В.Н., Страхов В.В. и др. // Пласт. массы. - 1987. - № 3. - С. 23-24.
7. Анисимов В.Н., Семенец А.А., Летуновский М.П., Страхов В.В. // Физ.-хим. механика материалов. - 2002. - № 1. - С. 79-82.
8. Анисимов В.Н., Тихая Л.С. // Вопр. химии и хим. технологии. - 2002. - № 5. - С. 29-31.
9. Sementsov A.A., Anisimov V.N. // J. of Friction and Wear. - 2010. - **31**, № 3. - Р. 208-213.
10. Тищенко Г.П., Кураченко В.Н., Анисимов В.Н. и др. Совершенствование методов исследования физико-химических свойств полимерных материалов и защитных покрытий: обз. инф. - М.: НИИТЭХИМ, 1985. - Вып. 12/242. - 36 с.

Надійшла до редакції 20 жовтня 2011 р.

Свойства полиуретановых термопластов на основе смесей сложных полиэфиров

V.N. Anisimov

ГВУЗ „Украинский государственный химико-технологический университет“
8, пр. Гагарина, Днепропетровск, 49005, Украина

Рассмотрена взаимосвязь строения с прочностными, деформационными, реологическими и триботехническими характеристиками полиуретановых термопластов на основе смесей сложных полиэфиров. Установлено существенное изменение свойств во всем концентрационном диапазоне и определен оптимальный состав композиций.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, сложный полиэфир, физико-механические характеристики, текучесть расплава, интенсивность изнашивания.

Properties of thermoplastic polyurethanes based on mixtures of complex polyesters

V.N. Anisimov

DVNZ «Ukrainian State Chemical Technology University»
8, av.Gagarina, Dnipropetrovsk, 49005, Ukraine

The relationship of structure with strength, deformation, rheological and tribological characteristics of thermoplastic polyurethanes based on mixtures of complex polyesters is considered. A significant change of properties throughout all the concentration range is fixed and the optimum composition is determined.

Key words: thermoplastic polyurethane, polyester, mechanical characteristics, the fluidity of the melt, the wear rate.