

УДК 620.178.16:621.893:678.664

В.М. АНІСІМОВ, Н.М. ЄВДОКИМЕНКО

**ВЛАСТИВОСТІ СУМІШІ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ:
СИНТЕЗОВАНОГО З ОЛІГОЕТЕРУ ТА ОЛІГОЕСТЕРУ**

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” м. Дніпропетровськ

Розглянуто вплив співвідношення компонентів суміші на рівень деформаційно-міцнісних, реологічних і триботехнічних властивостей поліуретанових композицій. Виявлено суттєвий вплив величини молекулярної маси олігоестеру на характер залежності властивостей суміші від співвідношення вихідних компонентів термопластичних поліуретанів. Розроблено суміші з оптимальним співвідношенням компонентів, що забезпечує достатні механічні та триботехнічні властивості термопластичних поліуретанів.

Вступ

Сучасний розвиток техніки тісно пов'язаний із прогресом в галузі розробки нових полімерних композиційних матеріалів. Полімерні матеріали, в основному, використовуються як конструкційні матеріали — матеріали з високим рівнем деформаційно-міцнісних, реологічних і триботехнічних характеристик. Актуальність вивчення композиційних матеріалів, в першу чергу, визначається економічними факторами: дефіцитом чорних і кольорових металів, необхідністю зниження трудоемності та енерговитрат при виробництві, можливістю перероблення полімерів на високопродуктивному обладнанні. Конструкційні пластики здатні замінити бронзу та інші кольорові сплави у машинобудуванні (підшипники ковзання, зубчасті колеса, ущільнення та ін.). Застосування полімерних композитів дає низку переваг: зменшення маси деталей, зниження коефіцієнта тертя, високу зносостійкість, довговічність, можливість експлуатації в агресивному середовищі та при підвищеній температурі [1].

Останнім часом широке застосування у машинобудуванні знаходять поліуретани (ПУ) з унікальним поєднанням властивостей: високим рівнем міцності і еластичності, мастило-, бензостійкості, стійкості до ударних навантажень та вібрації [2]. Можливість варіювання у широкому діапазоні фізико-механічних характеристик композицій шляхом зміни складу і структури вихідних компонентів суміші полімерів роблять ПУ незамінними практично у всіх галузях промисловості. На практиці необхідно враховувати, що поліуретани на основі олігоестерів мають вищий рівень фізико-механічних характеристик, стійкість до світло-та термоокисної деструкції, кращі технологічні властивості, до того ж ціна

поліуретанів на основі олігоестерів нижча, ніж у поліуретанів на основі олігоетерів. У свою чергу, поліуретани на основі олігоетерів мають підвищену морозостійкість та гідролітичну стійкість. Крім того, вони більш стійкі до дії мікроорганізмів [3]. У даній роботі зроблена спроба розробити суміші з промислових марок крупнотоннажних ПУ шляхом пошуку оптимального складу та структури.

Мета роботи

Метою даної роботи є встановлення взаємозв'язку властивостей полімерної суміші з будовою поліуретанового термопласту.

Об'єкти і методики досліджень

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

У відповідності з рекомендаціями [4–6] обрані термопластичні поліуретани з концентрацією жорстких сегментів у макромолекулі $\phi_{\text{ж}}=30\text{--}60\text{ мас.}\%$ та молекулярною масою зі значеннями показника характеристичної в'язкості $[\eta]=0,8\text{--}1,0\text{ дЛ/г}$. Це ТПУ на основі олігоестерів: олігобутиленглікольадипінату молекулярної маси близької до 500 (ОБГА₅₀₀), бутандіолу та діізоціанату із співвідношенням ОБГА₅₀₀:БД:МДІ=1:1,5:2,5 (ТПУ ОБГА₅₀₀); олігоетиленглікольадипінату молекулярної маси близької до 2000 (ОЕГА₂₀₀₀), бутандіолу та діізоціанату із співвідношенням ОЕГА₂₀₀₀:БД:МДІ=1:4:5 (ТПУ ОЕГА₂₀₀₀) і олігоетиленбутиленглікольадипінату молекулярної маси близької до 2000 (ОЕБГА₂₀₀₀), бутандіолу і діізоціанату із співвідношенням ОЕБГА₂₀₀₀:БД:МДІ=1:3:4 (ТПУ ОЕБГА₂₀₀₀), а також ТПУ на основі олігоетеру олігоокситетраметилгліколю молекулярної маси близької до 1000 (ООТМГ₁₀₀₀),

Фізико механічні характеристики вихідних поліуретанових термопластів

Показник	Олігомери ТПУ			
	ОБГА ₅₀₀	ОЕГА ₂₀₀₀	ОЕБГА ₂₀₀₀	ООТМГ ₁₀₀₀
Густина, кг/м ³	1100	1230	1160	1110
Твердість за Шором, шкала А, умовн. од.	85,1	90,2	84,2	92
Умовна міцність при розтязі (f_p), МПа	19	34	29	31
Модуль пружності при розтязі (E_p), МПа	10	45	10	15
Відносне видовження при розриві (ϵ_p), %	660	850	675	700
Температура розм'якшення за Віка, °C	177	190	165	160
Ступінь кристалічності (C_k), об. %	6,5	3,0	2,0	2,5

бутандіолу і діізоціанату зі співвідношенням ООТМГ₁₀₀₀:БД:МДІ=1:2:3 (ТПУ ООТМГ₁₀₀₀). Основні фізико-механічні характеристики вихідних ТПУ наведено у таблиці.

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

Фізико-механічні характеристики сумішей поліуретанів визначали згідно з ГОСТом 270-75 на універсальній машині ТТ-ДМ-4 "Instron". Твердість матеріалів, які досліджувались, визначали на приладі ТМ-2 згідно з ГОСТом 263-75. Текучість розплаву визначали на приладі ИИРТ-М при навантаженні 21,2 Н і температурі 180°C та 190°C.

Вивчення триботехнічних характеристик ТПУ виконували на дисковій машині тертя за схемою "диск-пальцевий зразок" при швидкості $V=0,4$ м/с та питомому навантаженні $P=0,2$ МПа [7].

Обробка результатів досліджень здійснювалась на ЕОМ за допомогою пакета прикладних програм Matchcad 7 pro.

Властивості суміші поліуретанових термопластів: синтезованого з олігоестеру ОБГА₅₀₀ та з олігоестеру ООТМГ₁₀₀₀

Оцінюючи фізико-механічні характеристики вихідних поліуретанів (таблиця), можна відмітити несуттєву різницю практично за всіма показниками.

Інший характер змінення міцнісних, реологічних і триботехнічних властивостей спостерігається у бінарних сумішей даних полімерів (рис. 1). Так при незначному вмісті у суміші ТПУ на основі ООТМГ₁₀₀₀ (до 20 мас.%) спостерігається незначне зростання (на 15–20%) міцнісних і деформаційних характеристик, однак помітне погіршення триботехнічних характеристик (максимальне значення інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя).

При подальшому зростанні у суміші частки ТПУ на основі ООТМГ₁₀₀₀ (до 40 мас.%) спостерігається різке падіння міцності при розтязі (у 4 рази) і модуля пружності (у 3 рази) при практично незмінному значенні відносного видовження. У цьому ж концентраційному діапазоні відзначається

ся стрімке покращення триботехнічних характеристик.

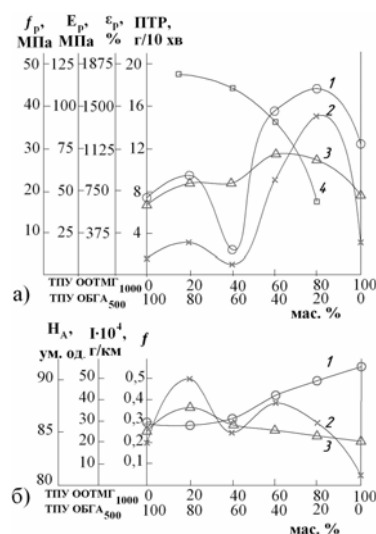


Рис. 1. Вплив співвідношення ТПУ на основі олігоестеру ООТМГ₁₀₀₀ з олігоестером ОБГА₅₀₀ на рівень властивостей суміші: 1а — умовна міцність при розтязі (f_p); 2а — модуль пружності при розтязі (E_p); 3а — відносне видовження при розриві (ϵ_p); 4а — показник текучості розплаву ПТР (180°C); 1б — твердість за Шором (H_A); 2б — інтенсивність зношування (I); 3б — коефіцієнт тертя (f)

При подальшому зростанні у суміші частки ТПУ на основі ООТМГ₁₀₀₀ (до 80 мас.%) значення міцності при розтязі збільшується більше ніж у 7 разів, а модуль пружності — більше ніж у 15 разів, відносне видовження — у 1,3 рази. У цьому ж концентраційному діапазоні спостерігається зниження коефіцієнта тертя, максимальні значення інтенсивності зношування у сполученні з максимальною твердістю. Незважаючи на стрімке зниження показника текучості розплаву до 7 г/10 хв, реологічні характеристики сумішей даної області залишаються на високому рівні, і матеріали здатні легко перероблятися усіма відомими способами.

Таким чином, з точки зору міцнісних, деформаційних і триботехнічних характеристик, оптимальні властивості мають суміші ТПУ на основі олігоестеру ОБГА₅₀₀ з олігоестером ООТМГ₁₀₀₀

такого складу:

$$\text{ОЕГА}_{500}:\text{ООТМГ}_{1000}=20:80 \text{ (мас.\%)}$$

Властивості суміші поліуретанових термопластів: синтезованого з олігоестеру ОЕГА_{2000} та з олігоетеру ООТМГ_{1000}

Якщо оцінювати фізико-механічні характеристики вихідних ТПУ (таблиця), то можна відмітити несуттєву різницю практично за всіма показниками, за винятком величини модуля пружності при розтязі (розрізняється у 3 рази).

Незважаючи на складний характер міцнісних і деформаційних залежностей, на рис. 2 можна чітко виділити концентраційну область $\text{ОЕГА}_{2000}:\text{ООТМГ}_{1000}=40:60-60:40$ (мас.%), де спостерігається максимум значень умовної міцності при розтязі $f_p=52$ МПа (зростання у 1,7 рази), модуля пружності $E_p=94$ МПа (зростання у 2–5 разів), відносного видовження при розриві (зростання у 1,2–1,5 разів). Однак в даній області відзначається зростання інтенсивності зношування (майже у 4 рази) і коефіцієнта тертя (у 1,6 разів). Кореляції щодо взаємозв'язку із твердістю не встановлено.

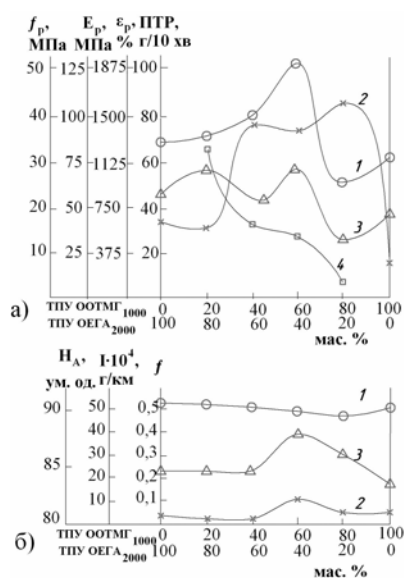


Рис. 2. Вплив співвідношення ТПУ на основі олігоетера ООТМГ_{1000} з олігоестером ОЕГА_{2000} на рівень властивостей суміші: 1а — умовна міцність при розтязі (f_p); 2а — умовне напруження при 300% подовженні (f_{300}); 3а — відносне видовження при розриві (ε_p); 4а — показник текучості розплаву ПТР (190°C); 1б — твердість за Шором (H_A); 2б — інтенсивність зношування (I); 3б — коефіцієнт тертя (f)

Незважаючи на стрімке зниження показника текучості розплаву до 27–33 г/10 хв, реологічні характеристики сумішей даної області залишаються на високому рівні, і матеріали здатні легко перероблятися усіма відомими способами.

Таким чином, з точки зору міцнісних і деформаційних характеристик оптимальні властивості мають суміші ТПУ на основі олігоестеру ОЕГА_{2000} та олігоетеру ООТМГ_{1000} наступного концентраційного діапазону: $\text{ОЕГА}_{2000}:\text{ООТМГ}_{1000}=40:60-60:40$ (мас.%).

Як триботехнічні матеріали, рекомендується використовувати полімерні суміші з граничними концентраціями, тобто: $\text{ОЕГА}_{2000}:\text{ООТМГ}_{1000}=40:60$ або $\text{ОЕГА}_{2000}:\text{ООТМГ}_{1000}=60:40$ (мас.%).

Властивості суміші поліуретанових термопластів: синтезованого з олігоестеру ОЕБГА_{2000} та з олігоетеру ООТМГ_{1000}

Оцінюючи фізико-механічні характеристики вихідних ТПУ (таблиця), можна відзначити їх практичну схожість.

Незважаючи на складний характер міцнісних і деформаційних залежностей, на рис. 3 можна чітко виділити широку концентраційну область $\text{ОЕБГА}_{2000}:\text{ООТМГ}_{1000}=40:60-80:20$ (мас.%), де спостерігається максимум значень умовної міцності при розтязі $f_p=44$ МПа (зростання у 1,6 разів), модуля пружності $E_p=68-78$ МПа (зростання у 5–6 разів), відносного видовження при розриві $\varepsilon_p=1200-1400\%$ (зростання у 1,7–2,0 рази). У даному діапазоні, незважаючи на мінімальні значення інтенсивності зношування, коефіцієнт тертя має максимальні показники. Кореляції щодо взаємозв'язку із твердістю не встановлено.

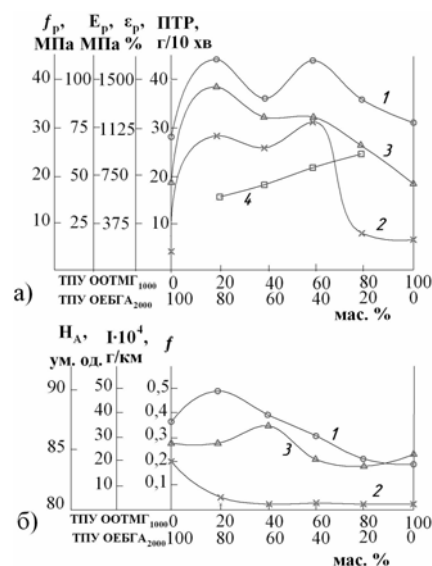


Рис. 3. Вплив співвідношення ТПУ на основі олігоетеру ООТМГ_{1000} з олігоестером ОЕБГА_{2000} на рівень властивостей суміші: 1а — умовна міцність при розтязі (f_p); 2а — модуль пружності при розтязі (E_p); 3а — відносне видовження при розриві (ε_p); 4а — показник текучості розплаву ПТР (190 °C); 1б — твердість за Шором (H_A); 2б — інтенсивність зношування (I); 3б — коефіцієнт тертя (f)

Реологічні характеристики сумішей даної області мають значення ПТР=16–24 г/10 хв і залишаються на високому рівні.

Таким чином, з точки зору міцнісних і деформційних характеристик, оптимальні властивості мають суміші ТПУ на основі олігоестеру ОЕБГА₂₀₀₀ з олігоетером ООТМГ₁₀₀₀ наступного діапазону концентрацій: ОЕБГА₂₀₀₀:ООТМГ₁₀₀₀=40:60–80:20 (мас.%).

Покращення властивостей поліуретанових термопластів на основі сумішей олігоетерів з олігоестерами, на наш погляд, досягається оптимізацією фазового розділення за рахунок того, що гнучка фаза має бімодальне молекулярно-масове розподілення, а суміші — задовільну сумісність.

У якості триботехнічних матеріалів рекомендується використовувати полімерні суміші із граничними концентраціями, тобто ОЕБГА₂₀₀₀:ООТМГ₁₀₀₀=40:60 або ОЕБГА₂₀₀₀:ООТМГ₁₀₀₀=80:20 (мас.%).

Висновки

1. Властивості термопластичних поліуретанів на основі олігоетерів та олігоестерів з різною молекулярною масою характеризуються суттєвим зростанням (у рази) рівня міцнісних та деформційних характеристик.

2. Оптимальний рівень характеристик мають суміші ТПУ такого складу (мас.%):

ОБГА₅₀₀:ООТМГ₁₀₀₀=20:80;

ОЕГА₂₀₀₀:ООТМГ₁₀₀₀=40:60–60:40;

ОЕБГА₂₀₀₀:ООТМГ₁₀₀₀=40:60–80:20.

3. Одержані закономірності дозволяють прогнозувати склад бінарної суміші з оптимальним рівнем властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы. Свойства и применение. Справочник. — Л.: Химия, 1982. — 316 с.
2. Анисимов В.Н., Тихая Л.С. Опыт применения термопластичных полиуретанов в промышленности // Вопросы химии и химической технологии. — 2002. — № 5. — С.29-31.
3. Термопластичный полиуретан «Витур»: каталог—справочник / авт.-состав. В. Страхов. — Владимир, Российская Федерация: Транзит-Икс, 2002. — 17 с.
4. Влияние молекулярной массы на трение и изнашивание термопластичных полиуретанов / Анисимов В.Н., Кураченко В.Н., Трофимович А.Н. и др. // Проблемы трения и изнашивания. — 1988. — Вып.33. — С.90-94.
5. Влияние концентрации жестких блоков на износостойкость и модуль упругости термопластичных полиуретанов / Летуновский М.П., Анисимов В.Н., Страхов В.В. и др. // Пластические массы. — 1987. — № 3. — С.23-24.
6. Влияние концентрации жестких блоков на деформационно-прочностные характеристики и абразивостойкость термопластичных полиуретанов / В.Н. Анисимов, А.А. Семенец, М.П. Летуновский, В.В. Страхов // Физико-химическая механика материалов. — 2002. — № 1. — С.79-82.
7. Совершенствование методов исследования физико-химических свойств полимерных материалов и защитных покрытий: обзорная информация / Тищенко Г.П., Кураченко В.Н., Анисимов В.Н. и др. — М.: НИИТЭХИМ, 1985. — Вып. 12/242. — 36 с.

Надійшла до редакції 5.07.2012