

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ПЕРМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи



Сеничев Валерий Юльевич

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ И АБРАЗИВОСТОЙКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
Член-корреспондент РАН,
доктор технических наук,
профессор
Стрельников В.Н.

Пермь-2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1 СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	16
1.1 Особенности синтеза полиуретановых эластомеров	16
1.2 Фазовое строение и свойства полиуретановых эластомеров.....	21
1.3 Влияние структуры полиуретановых эластомеров на их физико-механические свойства	23
1.4 Влияние внешних факторов на свойства полиуретановых эластомеров.....	40
1.5 Абразивная стойкость полиуретановых эластомеров.....	48
1.6 Описание деформационного поведения полиуретановых эластомеров исходя из их топологической структуры.....	56
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	71
2.1 Объекты исследования.....	71
2.2 Методики подготовки образцов для исследования.....	77
2.3 Методики исследования свойств полученных материалов	77
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С РАЗНОРОДНЫМИ ЖЕСТКИМИ И ЭЛАСТИЧНЫМИ СЕГМЕНТАМИ	86
3.1 Исследование полиуретанов на основе простых олигоэфиров со смешанными гибкими сегментами.....	87
3.2 Исследование полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров и олигодиендиолов	92
3.3 Исследование полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров, синтезированных с использованием псевдофорполимеров.....	97
3.4 Влияние пластификации на свойства полиуретановых эластомеров.....	100
3.4.1 Влияние набухания в пластификаторах на свойства сшитых полиуретанмочевин.....	100
3.4.2 Влияние бинарного пластификатора на механическое поведение полибутадиенуретанмочевины.....	106
3.4.3 Влияние бинарного пластификатора на структуру и свойства полиуретанмочевины со смешанными полибутадиеновыми и полиэфирными гибкими блоками.....	109
3.5 Влияние влажности на деформационно-прочностные свойства полиуретановых эластомеров.....	114

3.5.1 Исследование взаимодействия атмосферной влаги с полиэфируретанами методом ИК-Фурье спектроскопии.....	114
3.5.2 Влияние сорбции влаги на механические свойства сегментированных полиэфируретанов с уретанмочевинными и уретановыми жесткими блоками...	118
3.5.3 Влияние пластификации на устойчивость физико-механических свойств полиэфируретана во влажной среде.....	121
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПОВЫШЕННОЙ АБРАЗИВНОЙ СТОЙКОСТЬЮ.....	128
4.1 Исследование влияния строения жестких сегментов полиуретановых эластомеров и их содержания на абразивную стойкость.....	128
4.2 Особенности влияния дизайна полимерных цепей полиуретанмочевинных эластомеров на их абразивную стойкость.....	131
4.3 Исследование физических аспектов абразивного износа полиуретановых эластомеров.....	134
4.4 Особенности износостойкости полиуретановых эластомеров на основе сложных олигоэфиров.....	138
4.5 Взаимосвязь величины абразивного износа полиуретановых эластомеров с другими их параметрами.....	144
4.6 Исследование влияния влажности на износостойкость полиуретановых эластомеров.....	145
4.7 Разработка композиций полиуретановых эластомеров с модификаторами трения.....	159
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ МОРОЗОСТОЙКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ.....	171
5.1 Сравнительное исследование полиуретановых эластомеров на основе олигодиендиолов и олигоэфиров.....	172
5.2 Морозостойкие полиэфируретаны с высокой устойчивостью к действию влаги	174
5.3 Пластифицированные морозостойкие полиуретановые эластомеры.....	176
5.4 Разработка пластифицированных полиуретановых эластомеров.....	181
5.5 Разработка морозостойкого связующего на основе простых олигоэфирдиолов	199
ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА ОБОБЩЕННОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ.....	201

6.1 Описание процесса деформирования аморфных сшитых эластомеров (на примере серии полибутадиенуретановых эластомеров).....	202
6.2 Описание процесса деформирования аморфных сшитых пластифицированных эластомеров полибутадиенуретанового типа, набухших в пластификаторах (или растворителях).....	208
6.3 Описание процесса деформирования аморфных сшитых эластомеров уретанового типа в условно-равновесных условиях.....	219
6.4 Описание процесса деформирования сегментированных эластомеров полиэфируретанового типа в условно-равновесных условиях.....	231
6.5 Описание процесса деформирования сегментированных эластомеров полиэфируретанового типа на основе простых полиэфиров при постоянной скорости растяжения.....	241
6.6 Описание процесса деформирования сегментированных эластомеров полиэфируретанового типа на основе сложных полиэфиров при постоянной скорости растяжения.....	253
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	258
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	260
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	293
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	294
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	295

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БД	–	1,4-бутандиол
ВС	–	водородные связи
ГМДИ	–	1,6-диизоцианатогексан
ДАБКО	–	триэтилендиамин-(1,4-ди-азо-[2,2,2]-бициклооктан)
ДБДИ	–	4,4'-дибензил диизоцианат
ДБФ	–	дибутилфталат
ДМДИ	–	3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат
ДПДИ	–	4,4-дифенилизопропилидендиизоцианат
ДСК	–	дифференциальная сканирующая калориметрия
ДЭГС	–	диэтилгексилсебацинат
ЖС	–	жесткие сегменты
ИК	–	инфракрасный
ИФДИ	–	изофорондиизоцианат, или 5-изоцианато-1-(изоцианатометил)-1,3,3-триметилциклогексан
МДИ	–	4,4'-метилендифенилдиизоцианат
М	–	молекулярная масса
ММР	–	молекулярно-массовое распределение
МОСА	–	4,4'-метиленбис(2-хлоранилин)
МФР	–	микрофазовое разделение
НДИ	–	1,5-нафтилендиизоцианат
Н ₁₂ МДИ	–	4,4'-дициклогексилметан диизоцианат
НПВО	–	нарушенное полное внутреннее отражение
ОППО	–	олигопропиленоксиддиол
ОТМО	–	олиготетраметилоксиддиол
ПБУ	–	полибутадиенуретан
ПДУЭ	–	полидиенуретанэпоксид
ПДЭС	–	полидиэтилсилоксан
ПМС-350	–	полиметилсилоксановая жидкость
ППО	–	полипропиленоксид
ПТМО	–	политетраметилоксид
ПУЭ	–	полиуретановые эластомеры
СВМПЭ	–	сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СПБУМ	–	сегментированная полибутадиенуретанмочевина

СПУ	– сегментированные полиуретаны
СПУМ	– сегментированные полиуретанмочевины
ТБФ	– трибутилфосфат
ТГФ	– тетрагидрофуран
ТДИ	– 2,4-толуилендиизоционат
ТМ	– трансформаторное масло
ТМП	– триметилпропан
C_1, C_2	– структурные параметры Муни-Ривлина
C_{HS}	– концентрация жестких сегментов
C_h	– Концентрация водородных связей
C_p	– удельная теплоемкость
E	– модуль упругости
E_i	– параметр i -го релаксационного элемента с размерностью напряжения
E_{100}	– условный модуль, напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon=100\%$
F	– приложенная нагрузка
K_f	– степень изменения прочности эластомера
L	– нормальная нагрузка
L^{-1}	– обратная функция Ланжевена
N_e, N_c	– эффективная плотность сетки
N_x	– плотность химической сетки
N_ϕ	– плотность физической сетки, обусловленной доменами жестких сегментов
N_Σ	– суммарная плотность сетки, обусловленной доменами жестких сегментов и поперечными химическими связями
T_g	– температура стеклования
T_g^s	– температура стеклования гибкой фазы
T_m	– температура плавления
T_b	– температура кипения
T_h	– температура размягчения
Q_p	– равновесная степень набухания массовая
Q_v	– равновесная степень набухания объемная
V	– объемный износ
V_1	– мольный объем растворителя
W	– потенциальная энергия деформации

W	– функция трансформации
f_p	– истинная прочность
k	– константа Больцмана
v	– скорость
ΔA_c	– свободная энергия эластичности
α	– коэффициент нерастяжимости
γ_s	– поправочный коэффициент растяжимости
ε_k	– относительная критическая деформация при разрыве
η	– динамическая вязкость
λ	– степень удлинения
μ	– коэффициент трения
ν	– число свободно соединенных гауссовых цепей
ν	– волновое число
ξ	– циклический ранг
ρ	– плотность
σ	– напряжение
σ_k	– условная прочность
τ_i	– время релаксации i -го релаксационного элемента
φ	– функциональность сетки
φ_2	– объемная доля полимера в набухшем образце
χ	– параметр Хаггинса

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

В настоящее время полиуретаны входят в число пяти наиболее широко производимых видов полимеров. Одним из наиболее востребованных классов полимерных материалов, выпускаемых из полиуретанов, стали эластомеры, которые во многих сферах применения заняли лидирующее положение по отношению к резинам, изготавливаемым обычно на основе диеновых каучуков. В состав полиуретановых эластомеров (ПУЭ) включают также эластомеры на основе полиуретанмочевин, строение которых характеризуется наличием как уретановых, так и мочевиновых групп, но чьи физические характеристики и поведение весьма близки к полиуретанам.

Широкое применение ПУЭ обусловлено уникальным сочетанием в них высокого уровня прочности и эластичности, масло- и бензостойкости, ударо- и виброустойчивости. Однако развитие современной экономики ставит новые задачи для материаловедов как теоретического, так и практического значения. Особенно остро стоит ситуация в горнодобывающей промышленности, для которой экономически важно увеличить межремонтный пробег оборудования. Использование полиуретанов в машиностроении также диктует необходимость повышения прочностных характеристик данных материалов. Поэтому разработка научных основ получения полиуретановых эластомеров с повышенным уровнем функциональных характеристик является актуальной научно-технической проблемой и имеет большое практическое значение для использования в народном хозяйстве.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее важные ПУЭ представляют собой весьма сложные в физическом смысле материалы. Они характеризуются наличием различных фаз, развитой надмолекулярной структурой и различными топологическими характеристиками. На первом этапе развития материаловедения полиуретанов наибольший упор делался на изучение роли структурных элементов их полимерных цепей в формировании всего комплекса функциональных характеристик таких материалов. На этом этапе большой вклад в теорию и практику материаловедения полиуретанов сделали работы отечественных ученых, прежде всего ленинградской, киевской и казанской школы (работы Липатова Ю.С, Апухтиной Н.П., Кирпичникова П.А., Зиминной Л.А. и др.), позволившие разработать основы химии и технологии многих современных полимерных материалов на основе полиуретанов. На втором этапе указанного развития, по мере развития самых разнообразных приложений

материалов на основе полиуретанов, появились новые центры изучения полиуретанов: в Перми и Волгограде, возглавляемые профессорами Хардиным А.П. и Терешатовым В.В., в Черногоровке (под руководством профессора Бадамшиной Э.Р.) и в Москве (в целом ряде вузов).

В дальнейшем большее значение приобрело направление исследования двухфазных полиуретанов, особенно актуальное для полиуретановых эластомеров. Были исследованы взаимосвязи содержания жесткой фазы и упруго-прочностных характеристик таких полиуретанов, получили развитие материалы на основе новых олигомеров. В целом нынешний уровень развития материаловедения полиуретанов является результатом работ широкого круга исследователей разных стран мира. Данная работа является развитием трудов профессора Терешатова В.В., сфера научных интересов которого охватывала как материаловедение полиуретанов и композитов на их основе, так и физико-химические основы пластификации полимеров и набухания полимерных сеток.

Несмотря на очевидное развитие полимерного материаловедения в области полиуретанов, все еще актуальным является решение большого количества проблем качественных и количественных взаимосвязей "состав–структура–свойства". Особенно остро указанные выше проблемы характерны для литевых эластомеров, свойства которых сильно зависят от условий синтеза.

Среди наиболее важных частных проблем материаловедения полиуретанов необходимо выделить в первую очередь абразивный износ эластомеров. Теоретическая основа данного направления полимерного материаловедения была заложена еще в 1950-1960-х годах при изучении абразивной стойкости резин (труды А. Шалламаха, В.Ф. Евстратова, С.Б. Ратнера и др.). Абразивный износ полиуретанов был исследован в работах Н.П. Апухтиной, К. Квятковски, В.Н. Анисимова. Для некоторых полиуретанов найдены были частные зависимости абразивного износа от состава компонентов и условий отверждения. Однако, для двухфазных полиуретановых эластомеров сложилась ситуация наличия противоречивых результатов по износостойкости полиуретанов, полученных различными авторами (Квятковски и Анисимов).

Кроме того, прогнозирование предельных характеристик разрабатываемых материалов невозможно без какого-либо численного учета их деформационного поведения, принимая во внимание особенности его изучения в условиях испытаний с постоянной скоростью деформирования. Поэтому отдельное внимание было уделено разработке численного метода оценки деформационного поведения полиуретановых эластомеров с использованием концепции перестраивающихся сеток Тобольского и элементов теорий высокоэластичности и вязкоупругости.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке научного подхода к созданию новых рецептур высокопрочных и абразивостойких композиций из сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин, установление закономерностей, связывающих состав и строение указанных материалов с их деформационно-прочностными и технологическими характеристиками.

Для достижения цели в работе были поставлены и решены следующие научные и практические задачи:

- 1) анализ состояния данной проблемы и тенденции дальнейшего ее развития;
- 2) исследование взаимосвязи между структурой и физико-механическими свойствами полиуретановых эластомеров литьевого типа;
- 3) изучение общих закономерностей формирования деформационно-прочностных характеристик ПУЭ в том числе: с низким уровнем температурного предела диапазона высокоэластичности и в условиях действия пластификатора и влаги;
- 4) исследование взаимосвязей между структурой, физико-механическими свойствами полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа и их абразивной износостойкостью;
- 5) научное обоснование выбора оптимальных значений параметров структурной организации полиуретановой матрицы на основе изученной взаимосвязи «состав–структура–свойства» с учетом технологических параметров их переработки;
- б) разработка численного метода описания изменения напряжения в сшитых полиуретановых эластомерах при простом растяжении, в том числе при постоянной скорости.

Научная новизна полученных результатов заключается в разработке и теоретическом обосновании научного подхода к получению полиуретановых эластомеров, обладающих ценными практическими свойствами.

1. Впервые установлены закономерности регулирования свойств сшитых полиуретановых эластомеров сегментированного типа за счет переменного термодинамического сродства между жесткими и мягкими сегментами. Показано, что, изменяя это сродство (в том числе с помощью пластификатора), можно в широких пределах регулировать как физико-механические характеристики указанных материалов, так и их морозостойкость.
2. Разработан численный подход для анализа влияния вязкоупругих свойств сшитых уретановых эластомеров на их деформационное поведение. В подходе используется

концепция перестраивающихся сеток Тобольского с тем отличием, что в качестве основы узлов таких сеток рассматриваются межцепные водородные связи.

3. Установлена степень влияния структурных фрагментов, затрудняющих межцепное донорно-акцепторное взаимодействие, на прочностные свойства литьевых полиуретановых эластомеров. На основе изофорондиизоцианата получены полиуретановые эластомеры с «рыхлой» надмолекулярной структурой, способной к упрочнению во время растяжения, что положительно сказалось на уровне их прочностных свойств.
4. Впервые 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.
5. Впервые изучено влияние относительной влажности воздуха на абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Установлено, что ослабление абразивной стойкости при увлажнении полиуретанов связано с физическим взаимодействием полимер-вода по механизму временной пластификации.
6. Впервые было доказано на количественном уровне, что в процессе абразивного изнашивания литьевых полиуретановых эластомеров происходит разрушение сетки физических связей, обусловленных наличием доменов жестких сегментов.
7. Впервые был разработан метод оценки плотности пространственной сетки сшитых эластомеров с использованием методики растяжения кольцевых образцов, набухших в выбранных растворителях. В зависимости от типа выбранного растворителя метод позволяет получить данные, как для плотности химической сетки, так и плотности физической сетки, обусловленной доменами жестких сегментов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты исследований позволили сформировать систему теоретических представлений о методах получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров.

Предложен научно обоснованный подход к созданию высокопрочных морозостойких полиуретановых эластомеров путем подбора оптимального строения жестких и эластичных сегментов в полимерной цепи для реализации повышенного фазового разделения.

Исследована зависимость физико-механических свойств полиуретановых эластомеров от содержания пластификаторов и влажности. Предложены способы повышения стабильности указанных свойств во влажной среде.

Разработаны общие способы повышения абразивной стойкости ПУЭ 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.

Разработан метод расчета зависимости напряжения от деформации сшитых эластомеров со сложным фазовым строением, позволяющий моделировать деформационное поведение полиуретановых эластомеров.

Техническая новизна и практическое значение работы подтверждены восемью патентами на изобретение

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. Калориметрические исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012/ГОСТ Р 55135-2012 на калориметре DSC 822° 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. Оценка изменения масс образцов при увлажнении или набухании проводилась на аналитических весах 1 класса фирмы Ohaus с точностью до 0,0001г.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты изучения взаимосвязи прочностных свойств и абразивного износа полиуретановых эластомеров и их химического строения;
- Результаты исследования взаимосвязи абразивного износа полиуретановых эластомеров и влажности, установление механизма действия увлажнения на износ;

- Результаты изучения взаимосвязи абразивного износа полиуретановых эластомеров и концентрации модификаторов трения;
- Результаты исследования по повышению морозостойкости эластомеров на основе полиэфируретанов;
- Численный метод расчета зависимости напряжения от деформации для сшитых эластомеров с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия;
- Результаты исследования физико-химических, трибологических и технологических свойств синтезированных олигомеров, сшитых эластомеров на их основе.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Изложенные в диссертации результаты исследований относятся к физико-химическим аспектам процессов, происходящих в полимерных материалах на стадии синтеза и изготовления полимерных материалов, прогнозированию взаимосвязей состав-свойства указанных материалов, отверждению олигомеров и физико-химическим основам технологии синтетических полимеров. Таким образом, отраженные в диссертации научные положения соответствуют областям исследования специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Работа выполнена в лаборатории полимерных материалов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 124022200003-8).

Отдельные разделы работы выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-00101, 13-03-96000, 15-03-02221, 16-43-590647, 17-03-00119, 19-43-590005, 20-43-596010, Программы Президиума РАН №9 «Арктика».

Внедрение результатов исследования

Внедрение результатов работы на предприятии ООО «ТехМашПолимер» позволило повысить уровень важнейших характеристик серийно изготавливаемых составов полиуретанового типа ТМП-201 и ТМП-203 (ТУ 2253-001-72188469-2015) со значительным увеличением срока службы изделий, экономический эффект составил 16,3 млн.руб. (Акт №18 от 09.08.2024 в Приложении 1).

Внедрение результатов исследования на предприятии ООО «Эластопласт» позволило повысить уровень прочностных свойств серийно изготавливаемых составов полиуретанового типа ЭП СКУ ПТ-74 (ТУ 22.29.29-011-2406306-2017) марок 1, 2 и 3 на 15-17%.

Разработанный с участием Сеничева В.Ю. модификатор износостойкости (патент РФ 2802663) используется на предприятии для изготовления изделий с повышенным уровнем требований к абразивному износу, экономический эффект составил 12,8 млн.руб. (Акт от 16.08.2024 в Приложении 2).

Внедрение результатов работы на предприятии АО «Концерн «МПО-Гидроприбор» позволило успешно выполнить задачи НИР шифр «Эластомер-ЭЛ» в части оценки сохраняемости основных физических свойств полиуретанового эластомера после проведенных испытаний (Акт от 24.04.2024 в Приложении 3).

Личный вклад соискателя

Диссертация является обобщением результатов исследований, выполненных автором, под его руководством или с его определяющим участием. Основные идеи и положения диссертации разработаны соискателем. Экспериментальные данные были получены либо непосредственно соискателем, либо сотрудниками и аспирантами возглавляемой им научной лаборатории. В последнем случае вклад соискателя состоял в постановке научной задачи, составлении протокола исследования, обсуждения результатов, координации и руководстве экспериментами, а также в подготовке результатов работ к публикациям. С активным участием соискателя были подготовлены и опубликованы главы в двух монографиях, посвященные различным аспектам полимерного материаловедения

Отдельные работы выполнены при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-00101, 13-03-96000, 15-03-02221, 16-43-590647, 17-03-00119, 19-43-590005, 20-43-596010, Программы Президиума РАН №9 «Арктика».

Апробация результатов диссертации

Основные результаты научных исследований докладывались и обсуждались на Международных научно-практических конференциях: IV Международная научно-техническая конференция "Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии" (Дзержинск, 2023 г.); XVIII Международная научно-практическая конференция "Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения" (Нальчик, 2022 г.); Conference on Applied Physics, Information Technologies and Engineering» (APITECH-III-2021) (Красноярск, 2021 г.); MIST: Aerospace-III 2020: «Передовые технологии в аэрокосмической отрасли, машиностроении и автоматизации» (Красноярск, 2020 г.); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.); XII International scientific and practical conference, «Modern scientific potential», 2016; Всероссийская конференция с международным участием «Техническая

химия. От теории к практике», (Пермь, 2016, 2019, 2022 гг.); XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2018 г.).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 122 научной публикации, включая 48 статей в ведущих отечественных и зарубежных журналах, из них 45 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Опубликовано 8 патентов, 2 главы в монографиях, 13 статей в сборниках и 57 тезисов докладов на российских и зарубежных конференциях

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, 6 глав результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 296 страниц машинописного текста, 73 таблицы и 121 рисунок. Список цитируемых источников содержит 381 наименование.

ГЛАВА 1 СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА УРЕТАНСОДЕЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Особенности синтеза полиуретановых полимеров

К полиуретанам относят большой класс полимеров, которые содержат уретановые группы $-\text{NHCOO}-$. Прочие фрагменты полимерных цепей могут сильно отличаются по химической природе, что и обеспечивает данному классу исключительное разнообразие по проявляемым свойствам. Отдельной группой класса полиуретанов считают полиуретанмочевины, в последних кроме уретановых групп содержатся также и мочевиновые группы $-\text{NHCONH}-$.

Так получилось, что в первую очередь получили развитие именно полиуретаны. В начале 1930-х годов в Германии (концерн I.G.Farbenindustrie) начались работы по созданию полимерных материалов, содержащих азот в полимерных цепях, в уже в 1937 году были синтезированы первые полиуретановые эластомеры. Первое применение таких композиций нашло в области жестких и эластичных пеноматериалов [1]. Особенностью Германии явилось наличие больших запасов фосгена, который был накоплен для возможного применения в качестве боевого отравляющего газа. Именно эти запасы позволили Германии быстро продвинуться в области технологии полиуретанов после Второй мировой войны.

На основе полиуретанов было налажено производство самых разных по свойствам материалов, как жестких, так и эластичных [2]. Позднее, в 1950-х годах, к полиуретанам добавились полиуретанмочевины, отличающиеся по своим инженерным свойствам от полиуретанов только в некоторых деталях, в основном технологического характера.

Несколько отличается технология переработки полиуретанов и полиуретанмочевин. Более широкий круг технологий характерен для полиуретанов: литье, экструзия, прессование, напыление. Для полиуретанмочевин широкое распространение получило только литьевая технология. На основе полиуретановых эластомеров наиболее ценные полимерные эластичные материалы, используемые во многих отраслях промышленности [3-7]. Полиуретаны и полиуретанмочевины широко начинают использоваться в медицине в качестве имплантов, покрытия ран, рассасывающихся материалы и элементов ортопедических изделий [8-12].

Широкие возможности получения самых разнообразных материалов на основе полиуретановых эластомеров (ПУЭ) обусловлены их химическим строением и исключительными возможностями регулирования последнего [13]. Варьирование количества и структуры химических групп, находящихся между уретановыми звеньями, изменение

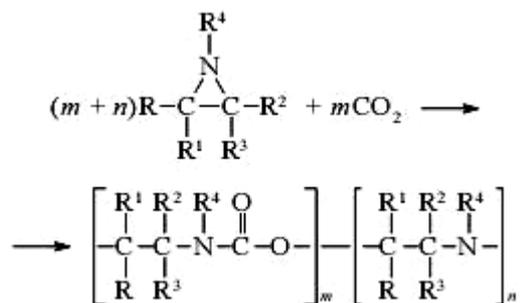
степени сшивания, регулирование температурного режима изготовления – все это позволяет получать весь спектр возможных эластомерных материалов от полужестких продуктов для износостойких покрытий до самых мягких для герметиков.

Наибольшее применение в синтезе ПУЭ получила реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии изоцианатов с полиолами [1], в качестве которых могут использоваться олигоэфиры с концевыми ОН-группами или низкомолекулярные гликоли. Синтез полиуретанов протекает, например, по следующей схеме:



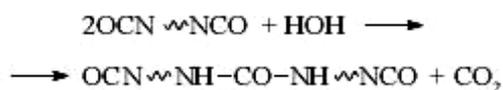
При этом исходные диизоцианаты и бисхлорформаты получают при взаимодействии фосгена с низкомолекулярными диаминами и гликолями. Использование диизоцианатов, как будет показано ниже, позволяет получать ПУЭ с наиболее ценными свойствами: повышенной прочностью и твердостью, низким абразивным износом.

Необходимо отметить, что в последние годы большой интерес вызывает поиск путей безизоцианатного синтеза полиуретанов, что могло бы резко снизить токсичность используемых в производстве ПУЭ исходных и промежуточных продуктов. Среди таких путей кроме приведенного наряду выше метода поликонденсации можно отметить сополимеризацию азиридинов с CO_2 [2]:

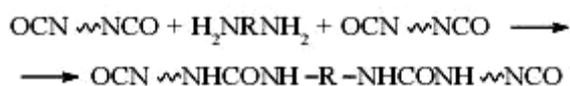


Однако необходимо отметить, при синтезе полиуретанов указанным способом исчезает возможность формирования в полимерной цепи высокой концентрации жестких сегментов, что необходимо для получения высокопрочных эластомеров.

Одним из самых факторов при синтезе ПУЭ является использование так называемых реакций удлинения цепи. В этих реакциях используются, как правило, уретановые олигомеры с терминальными изоцианатными группами, получаемые в результате взаимодействия диизоцианатов и исходных олигомерных диолов при мольном соотношении 2:1. При реакции такого уретанового олигомера, например, с водой происходит удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиновые связи:

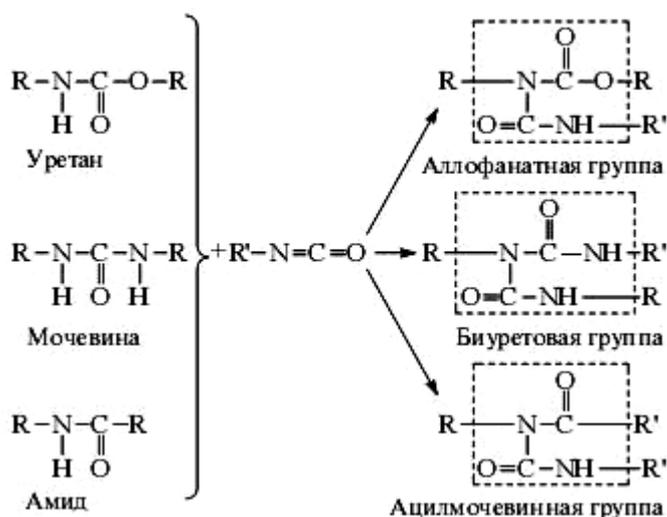


Удлинение цепи с образованием мочевиновых групп происходит также при взаимодействии аналогичных олигомеров с диаминами:



Таким способом получают, например, полиуретанмочевины, в полимерной цепи которых чередуются уретановые и мочевиновые группы [14-17]. Удлинителями цепи при этом называются низкомолекулярные соединения (диамины и диолы), приводящие к удлинению макромолекул.

При получении полиуретановых материалов на основе уретановых олигомеров с терминальными изоцианатными группами, которые обычно называются форполимерами, в процессе синтеза могут образовываться также и другие функциональные группы за счет тех или иных побочных реакций, показанных на схеме ниже [14]:



При необходимости синтеза ПУЭ с пространственной сеткой химических связей вместо диолов и диизоцианатов используют обычно полиолы с 3, 4 или большим числом гидроксильных групп или полиизоцианаты. Также для синтеза ПУЭ возможно

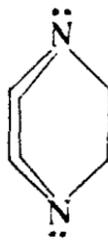
использование полифункциональных соединений, содержащих, например, амидные группы [18].

Влияние катализаторов. При синтезе ПУЭ катализаторы обычно используют в том случае, когда предполагается получение полимерных материалов аморфного типа. В этом случае наличие катализаторов обеспечивает необходимые соотношения между скоростями реакций, проходящих, например, между изоцианатами и различными полиолами. Это особенно важно в том случае, когда используют полиолы первичными и вторичными гидроксильными группами, обладающими различной активностью. Более широко катализаторы используются в производстве пенополиуретанов, при синтезе которых наличие правильно подобранной каталитической системы обеспечивает формирование пены с заданным уровнем характеристик.

В качестве катализаторов наиболее чаще всего используют третичные амины и металлоорганические соединения. Третичные амины обычно используют для катализа как реакций диизоцианатов с полиолами, так и водой; их эффективность возрастает по мере увеличения основности амина и уменьшения стерических затруднений [19-20]. Более избирательным характером действия обладают оловоорганические соединения, которые реакцию воды с изоцианатами ускоряют хуже, чем реакцию полиолов с изоцианатами [21-22]. В катализе полиуретанов (обычно при изготовлении мягких и жестких пен) широко используются смеси третичных аминов и оловоорганических соединений, что позволяет достигать необходимого баланса между скоростями линейного роста цепи и пенообразования. Более редко в синтезе полиуретанов используют окислы и соли металлов, в том числе ацетилацетонаты железа и других переходных металлов, щелочные соли карбоновых кислот и алкоголяты щелочных металлов. Как правило, такие соединения имеют меньшую активность, но при организации производства некоторых материалов их использование оправдано по экономическим причинам.

Интересно отметить влияние кислот и оснований на реакции уретанообразования. Считается, что кислоты несколько ускоряют линейный рост цепи, но замедляют поперечное сшивание. Такой эффект позволяет использовать, например, *n*-нитробензоилхлорид в качестве стабилизатора полиуретановых форполимеров. Это предотвращает увеличение их вязкости форполимеров и увеличивает срок хранения [16].

Основания ускоряют все реакции изоцианатов. Каталитическая эффективность оснований повышается с увеличением основности [23,24]. Среди таких катализаторов наиболее известен продукт ДАБКО, или триэтилендиамин(1,4-ди-азо-[2,2,2]-бициклооктана), широко применяемый в производстве эластичных пен:



Также в катализе полиуретанов можно использовать действие ионов металлов [25]. Интересно, что некоторые соли металлов (свинца, кобальта и цинка) [26] способствуют образованию аллофонатных связей или тримеризации изоцианатов в изоцианураты.

Как уже выше было указано, в производстве ПУЭ катализаторы используются в весьма ограниченном масштабе. Более того, необходимо учитывать возможные последствия нежелательного попадания в сырье для синтеза примесей, которые могут иметь каталитическое действие (частично растворимые в олигоэфирах соединения металлов, образующиеся при проведении синтеза в стальных неэмалированных реакторах).

Двухстадийный или одностадийный синтез. Существующие схемы синтеза ПУЭ делятся на одностадийные и двухстадийные. Согласно процедуре одностадийного синтеза все реактивы, диизоцианат, олигомерный диол и удлинитель цепи (низкомолекулярный диол или диамин) смешиваются вместе в требуемых стехиометрических соотношениях. Согласно процедуре двухстадийного синтеза на первой стадии идет взаимодействие олигомерного диола и диизоцианата; образуется форполимер или олигомер с терминальными изоцианатными группами. На второй стадии указанный выше форполимер взаимодействует с олигомерными диолами или их смесями с низкомолекулярными диолами или диаминами.

Побочные реакции. Известно, что при синтезе полиуретанов и полиуретанмочевин, когда в результате реакции диизоцианатов с соединениями, содержащими NH- или OH- группы, образуются уретановые или мочевиновые группы, возможно появление дополнительных реакций при условии избыточного (по сравнению с эквимолярным) содержания диизоцианатов. Активные изоцианатные группы диизоцианатов способны реагировать с указанными уретановыми или мочевиновыми группам, что приводит к образованию биуретовых и аллофонатных групп. Такие реакции характерны для двухстадийного типа синтеза при проведении первой стадии процесса при повышенных температурах [27]. В контексте такого синтеза образование биуретовых и аллофонатных групп в целом является нежелательным, поскольку сопровождается снижением количества свободных изоцианатных групп в системе, повышением вязкости и, в крайнем случае, может вызывать преждевременное сшивание композиции. В лабораторных условиях предотвратить такие реакции сравнительно просто регулированием температуры, однако при синтезе

форполимеров в больших объемах подавление побочных реакций может стать серьезной проблемой при недостаточной управляемости температуры теплоносителя в рубашке смесителя или образовании застойных зон в смесителе. С другой стороны, образование биуретовых и аллофонатных групп является обязательным в том случае, когда необходимо, чтобы в конечном материале образовалась сетка химических связей. Наличие такой сетки определяет возможность дополнительного регулирования физико-механических свойств полиуретанов и полиуретанмочевин, особенно в направлении снижения остаточных деформаций при разрыве.

1.2 Фазовое строение и свойства полиуретановых эластомеров

Известно, что полиуретановые эластомеры могут иметь как однофазную аморфную, так и двухфазную структуру. Наличие мягкой фазы в эластомерах предопределено тем, что они должны представлять собой в температурной области применения высокоэластичные материалы. Жесткая фаза в таких эластомерах образуется при отверждении как результат фазового разделения обычно менее полярных гибких сегментов и более полярных жестких сегментов. Для ПУЭ двухфазная структура обычно образуется при использовании в синтезе низкомолекулярных удлинителей цепей: диолов или диаминов [28].

Жесткая фаза в ПУЭ образуется обычно в виде нанодисперсного наполнителя, гомогенно распределенного в эластичной матрице. Она состоит из доменов жестких сегментов и играет роль усиливающего наполнителя, что положительно сказывается на прочности эластомеров без ощутимых потерь в деформативности [29].

Схема строения типичных макромолекул ПУЭ представлена на рисунке 1.1, а их структура на различных уровнях – на рисунке 1.2.

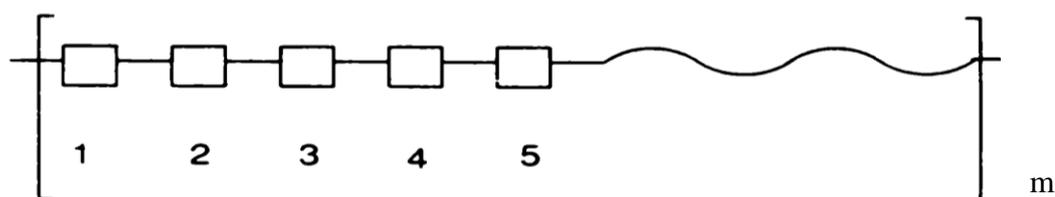


Рисунок 1.1 – Схема элементарного звена макромолекулы полиуретанового полимера:

□ – фрагмент удлинителя цепи;

— – фрагмент диизоцианата;

~~~~~ – фрагмент олигомерного диола

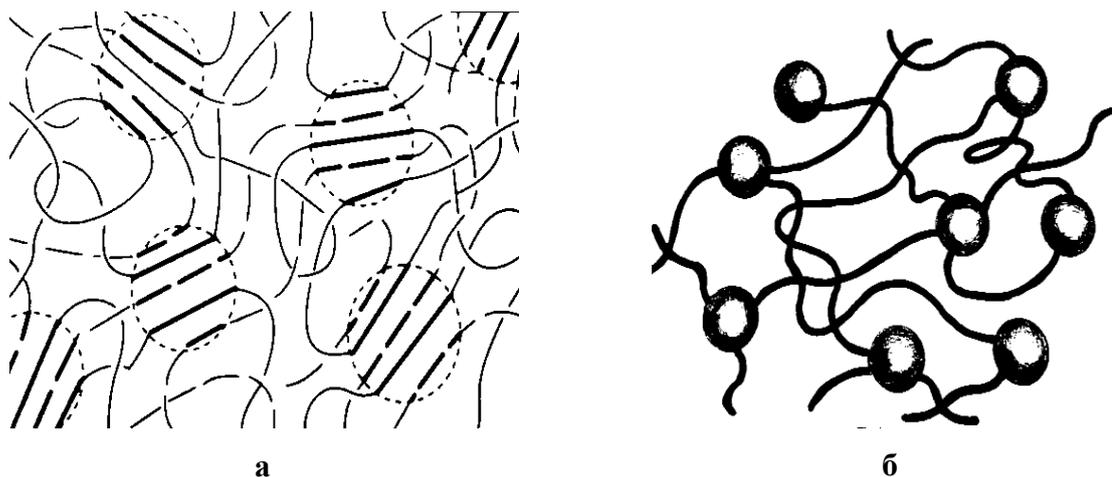


Рисунок 1.2 – Структура полиуретановых эластомеров:  
**а** – самоорганизация макромолекул, **б** – топологическая структура

Для ПУЭ характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, связанное с наличием в их структуре полярных групп протондонорного или протонакцепторного типа, способных к образованию большого количества водородных связей. Современными физическими методами доказано, что жесткие и эластичные блоки таких ПУЭ как полиуретаны или полиуретанмочевины частично или полностью несовместимы. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что уретановые и уретанмочевинные сегменты в ПУЭ объединяются с образованием жесткой фазы доменов (обычно с размером 5–15 нм). Содержание жесткой фазы в ПУЭ обычно составляет 20–40 %. По степени завершенности процесса разделения фаз ПУЭ можно расположить в ряд: ПУЭ на основе олигодиендиолов > ПУЭ на основе простых олигоэфирдиолов > сложноэфирные ПУЭ.

Жесткие сегменты ПУЭ построены из фрагментов диизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи (диаминов в полиуретанмочевинах и диолов в полиуретанах). На модельных соединениях, являющихся структурными аналогами жестких сегментов ПУЭ показано, например, что сегменты из 4,4'-МДИ и 1,4-бутандиола имеют температуру стеклования  $T_g = 109\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{пл} = 248\text{ }^\circ\text{C}$ , из 4,4'-МДИ и этиленгликоля  $T_g = 139\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{пл}$  выше температуры разложения [30].

Среди наиболее значимых работ последних лет в области фазовой организации полиуретановых эластомеров можно отметить статьи международных групп исследователей, в которых даны результаты изучения сегментальной динамики таких полимеров, степени фазового разделения мягкой и жесткой фазы, а также кристаллизации [31-33].

Таким образом, ПУЭ сегментированного типа представляют собой блок-сополимеры с чередующимися гибкими олигоэфирными и жесткими уретановыми блоками с характерной двухфазной структурой.

### 1.3 Влияние структуры полиуретановых эластомеров на их физико-механические свойства

В целом полиуретановые полимеры представляют собой широкий класс полимеров, свойства которых варьируются в зависимости от длины и концентрации жестких и гибких сегментов от жестких пластиков до очень мягких эластомеров. ПУЭ сегментированного типа представляют собой высококачественные технологические материалы, сочетающие высокую эластичность с высокой прочностью и стойкостью к износу. Отнесение этих материалов к эластомерам подразумевает наличие у них способности к обратимым деформациям. Обратимость растяжения обеспечивается у эластомеров наличием пространственной сетки. В ПУЭ такая сетка может быть обусловлена наличием как химических, так и физических поперечных связей. В сегментированных ПУЭ роль узлов физической сетки играют домены жестких сегментов. Наличие у этих доменов эффектов стеклования и плавления придает механическому поведению ПУЭ высокую зависимость от температуры.

Структура ПУЭ имеет определенные отличия от свойств обычных эластомеров, например на основе натурального каучука. Так жесткие домены не являются точечными поперечными связями и могут занимать очень большой объем. Именно это обеспечивает указанным доменам роль активного усиливающего наполнителя. А возможность деформирования жесткой фазы, что может проявляться при высоких напряжениях, позволяет получать эффект упрочнения эластомеров при высоких степенях растяжения.

Прочность эластомеров при растяжении зависит, прежде всего, от структурных параметров, среди которых надо отметить жесткость и деформативность, определяемую во многом дефектностью материала. В первом приближении разрушение полимера является растянутым во времени процессом, сопровождающимся постепенным разрывом полимерных цепей в плоскости разрушения [34–36]. Важное значение в анализе указанного процесса имеет рассмотрение образования и развития микротрещин. Обычно при механическом нагружении полимера трещина образуется вблизи дефекта структуры (воздушный пузырек, инородная частица или поверхностная трещина). В аморфных эластомерах цепи весьма подвижны, что позволяет трещинам быстро образовываться и легко расти. Поэтому прочность таких материалов обычно невысока. Добавление наполнителей в эластомер (желательно активных, т.е. имеющих хорошую адгезию к полимерной матрице) увеличивает прочность. Такой эффект происходит в основном за счет диссипации энергии деформирования у частиц наполнителя. Эти частицы наполнителя могут не только замедлять рост трещины, но даже останавливать ее рост.

Жесткие домены более эффективны как наполнители по сравнению с частицами твердых, например, минералов, т.к. они равномерно распределены по всему объему образца и могут сами деформироваться. Пластическое деформирование жестких доменов задерживает образование микротрещин и снижает концентрацию напряжений.

Установлено, что усиливающая роль жестких доменов становится особенно заметной, если их объемное содержание превышает 20%, а размер меньше 100 нм [34]. Также важно отметить, что этот эффект весьма зависит от температуры и скорости растяжения, что указывает на его релаксационный характер [35–38].

Стоит отметить, что многие полиуретановые материалы с сегментированной структурой могут также быть химически сшиты с помощью высокофункциональных добавок, таких как полиизоцианаты, полиолы или другие реактивы. Следовательно, появляется вопрос, каким образом сшивание влияет на микрофазовое разделение и конечные физико-механические свойства эластомеров. Можно легко понять, что если сшивание существует или проводится прежде, чем проходит микрофазовое разделение, тогда это может вызывать значительные ограничения молекулярной мобильности, снижая уровень микрофазового разделения. Уилкс и его группа показали, например, что если дикумилпероксид добавлять как агент сшивания в СПУ на основе сложных полиэфиров, то степень микрофазового разделения явно уменьшается, причем эта степень зависит от уровня содержания перекиси [39]. Схожие проблемы были подняты в работе [40]. В работе Киселева и Ролдугина было показано, каким образом степень химического сшивания влияет на фазовую организацию полиуретана и степень регулярности образующихся надмолекулярных образований [41]. Как и следовало ожидать, образование поперечных химических связей вносит негативный вклад в формирование регулярной надмолекулярной структуры. Аналогичные эффекты обсуждались также и в работе [42], в которой исследовали влияние на свойства полимочевин небольших отклонений содержания изоцианатов в реакционной смеси.

Интересным вариантом развития представлений об оптимальной структуре полиуретановых эластомеров является направление так называемых супрамолекулярных структур, для которых характерно образование увеличенного количества межсегментных водородных связей, в том числе водородных связей повышенной устойчивости. Утверждается, что такие полимеры имеют значительно более высокий потенциал улучшения деформационно-прочностных характеристик и их можно использовать для создания иерархических эластомеров, в том числе с функцией памяти формы [43-45].

**Влияние химического строения эластичных сегментов.** Синтез ПУЭ начинается с выбора исходного компонента – олигомерного полиола. Такие полиолы могут представлять собой карбоцепные олигомеры, простые или сложные олигоэфиры с терминальными гидроксильными группами. Очевидно также, что все факторы, связанные с сегментальной подвижностью полиолов, такие как температура стеклования или температуры плавления и способность к кристаллизации при деформации, влияют на механические свойства. Также ясно, что молекулярная масса используемого полиола определяет размер эластичных сегментов конечных эластомеров и, соответственно, влияет на их деформативность.

Обычно считают, что для изготовления эластомеров желательно иметь среднюю молекулярную массу эластичного сегмента от 1000 до 4000 (или  $180 \div 300$  ангстрем) [46]. Более высокие молекулярные массы могут вызывать повышенную склонность к кристаллизации. Этому процессу, правда, можно во многом избежать путем использования сополимеров для снижения регулярности структуры [47].

Итак, при росте молекулярной массы эластичных сегментов, прежде всего, должно происходить уменьшение модуля, увеличение относительного удлинения при разрыве, а также снижение температуры стеклования. При этом на физико-механических свойствах ПУЭ должно еще сказываться число метиленовых групп в олигоэфире и наличие в нем боковых цепей, которые потенциально должны снижать прочность. Рост молекулярной массы олигомерного полиола также уменьшает количество межмолекулярных связей в конечных эластомерах, поскольку эти связи обусловлены обычно взаимодействиями типа водородных связей между протонодонорными группами в уретановых и мочевиновых группировках, образующихся на концах полиола, и протоноакцепторными группами, что могут быть распределены по всей полимерной цепи (например, эфирные или сложноэфирные группы) [46].

Действительно, как показано в работе Петровича [48], высокая когезия между эфирными и уретановыми группами способствует прочности материала. В ПУ на сложных полиэфирах энергия связи между эфирными группами в цепи больше в олигомерах на основе полиэтиленадипинатов или полибутиленадипинатов, чем на основе поликапролактондиола из-за большего расстояния между эфирными группами в последнем [49]. Однако, слишком высокая концентрация гибких эфирных групп приводит к появлению очень слабых эластомеров. Простые полиэфиры обычно имеют более низкую температуру стеклования и более слабую силу межцепного притяжения, чем сложные полиэфируретаны, поэтому на их основе могут получаться ПУ с ухудшенными механическими свойствами. Это связано с более сильной водородной связью между NH и карбонильной группой сложного эфира, по сравнению с водородной связью между уретановой NH-группой и кислородом простой

эфирной группы. Надо отметить, конечно, что данный вывод относится только к аморфным полиуретанам. Аналогичный вывод был сделан в работе [50], в которой даны результаты исследования эластомеров на основе простых и сложных олигоэфиров, а также толуилендиизоцианата. В качестве простого олигоэфира брали олигопропиленоксиддиол (ОППО), сложного – гибридный олигоэфир, полученный при сополимеризации метил-ε- и ε-капролактона. Модуль упругости полиуретана на основе ОППО составлял 9,1–12,2 МПа, а на сложном олигоэфире 18,5–24,3 МПа. Подобные выводы были также получены и в работе [51].

Влияние молекулярной массы сложного олигоэфира типа олигоэтиленгликольадипината на начальные свойства полиуретановых эластомеров показано в работах [52,53]. При хранении эластомеров на основе олигоэфиров с большей молекулярной массой была замечена медленная кристаллизация. При наименьшей молекулярной массе (1385) способность к кристаллизации была наименьшей, но эластичность и прочность на разрыв также были невысоки. В диапазоне молекулярной массы олигоэфира от 2160 до 4680 механические свойства эластомеров на их основе не изменялись, а в диапазоне от 1180 до 2160 прочность на разрыв увеличивалась, как и удлинение при разрыве.

В работе [54] было показано, что увеличение молекулярной массы сложного олигоэфира на основе адипиновой кислоты и смеси этилен- и пропиленгликоля от 1200 до 3200 вызывает заметное снижение модуля и величины напряжения при удлинении 100, 200 и 300 %.

В работе [55] было изучено влияние молекулярной массы простого олигоэфира типа ОППО на механические свойства полиуретанмочевин. Установлено, что прочность при растяжении и модуль снижаются при большем молекулярном весе. С уменьшением молекулярного веса олигоэфира повышается истираемость и падает эластичность. В работе [56] были изучены полиуретаны на основе олигоэфира на базе адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и различных триолов. В работе подразумевалось использование для получения сшитой структуры олигоэфиров триметилопропана, что привело к получению сильно перешитых образцов. Расчетная оценка концентрации узлов образующейся химической сетки соответствовала  $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>, что для аморфных эластомеров в несколько превышает оптимальный уровень. Сделанный авторами вывод, что использование олигоэфиров, синтезированных с использованием глицерина (т.е. олигоэфиров с тремя функциональными ОН-группами), обеспечивает полиуретанам на их основе повышенную прочность, объяснялся, на самом деле, низкими прочностными свойствами образцов на

основе триметилпропана. В целом максимальная прочность у описанных материалов не превышала 1,9 МПа, что характерно для аморфных полиуретанов с неоптимальным значением плотности химической сетки.

В статьях группы Нахеед [57, 58] даны результаты исследования эластомеров на основе поликапролактона,  $H_{12}$ МДИ и 1,2 этандиола. Было установлено, что при повышении молекулярной масса поликапролактона кристалличность конечных эластомеров значительно возрастает, что совсем неудивительно, учитывая подобные данные для других полиэфируретанов.

В работе Зенитовой и Бакировой по результатам сравнительного анализа полиуретанов на основе сложных олигоэфиров был сделан вывод, что эластомеры на основе олигоэтиленадипинатдиола по деформационно-прочностным показателям превосходят таковые на основе олигоэтиленбутиленадипинатдиола. В свою очередь, свойства последних выше по сравнению с аналогом, полученном на основе олигобутиленадипинатдиола. Наблюдаемое различие, по мнению авторов, обусловлено различиями в концентрации сложноэфирных фрагментов, склонных к интенсивным физическим взаимодействиям [59].

Хорошо известно, что высокомолекулярные симметричные алифатические простые полиэфиры и сложные полиэфиры имеют температуру плавления в диапазоне 40-60 °С [60,61]. Для предотвращения кристаллизации связующих и обеспечения лучшей эластичности системы в области температурного диапазона эксплуатации предлагается использовать более низкомолекулярные олигомерные диолы с молекулярной массой 2000 и менее.

Однако, стоит отметить, что хотя такие низкомолекулярные эластичные сегменты не кристаллизуются при температуре окружающей среды, при растяжении они могут показать кристаллизацию, усиливающую материал. Например, наличие обратимой кристаллизации, обусловленной растяжением, было замечено у растянутых образцов для материалов на основе ОТМО [62].

В работе [63] установлено, что наличие боковых метильных групп в полимерных цепях простых олигоэфиров препятствует достижению высокой степени фазового разделения, что сказывается не только на возможности достижения высокого модуля, но и прочности. Также на фазовое разделение влияет и соотношение между первичными и вторичными гидроксильными группами, а также симметричность молекулы исходного диола.

Как отмечено в литературе, СПУ, приготовленные с использованием олигомеров с большей молекулярной массой, обычно показывают лучшее микрофазовое разделение из-за более низкого вклада энтропии смешения [64]. Они также часто показывают очень хорошие

деформационные свойства, по сравнению с гомологичными ПУ, синтезированными с использованием олигомеров с более низкой молекулярной массой [65-67]. Возможное объяснение для этого поведения может быть дано, используя известное ММР олигомеров с ЭС. У простых полиэфиров ММР обычно более узкое ввиду специфики синтеза. Обычные алифатические простые олигоэфиры (ОТМО, ППО, полиэтиленоксиды) готовятся полимеризацией с открытием кольца циклических простых эфиров [60,61]. Поликапролактоны (ПКЛ) также производятся подобным образом полимеризацией с открытием кольца  $\epsilon$ -капролактона [68]. Сложные олигоэфиры готовятся путем пошаговых реакций конденсации [69,70]. В этих реакциях полидисперсность полученных олигомеров представляла собой типичное гауссовое распределение [71,72] с величиной ( $M_w/M_n$ ) близкой к 2.0. Таким образом, эти олигомеры содержат заметные количества как низко, так и высокомолекулярных олигомеров. Присутствие низкомолекулярных олигомеров обычно ведет к большему микрофазному смешению в СПУ [67,72-77]. Аналогичный эффект был показан и на примере сложных олигоэфиров. Кроме того, степень фазового разделения снижается при переходе от первичных гидроксильных групп к вторичным [78].

В работе [79] серия сегментированных ПУ с содержанием жестких сегментов (ЖС) 14 и 20 % вес. была синтезирована с использованием симметричного парафенилендиизоцианата, гидроксил функциональных ОТМО олигомеров с  $M \sim 1000, 2000, 2900,$  и  $3500$  г/моль и бутандиола (БД). В данной работе было показано, что микрофазовое разделение во всех сополимерах улучшается с ростом молекулярной массы у эластомеров на основе ОТМО. Все сополимеры, исключая те, что были на основе ОТМО-1000, показали частичную кристаллизацию эластичной матрицы. ЖС сегрегировались в длинные нитевидные домены с переплетенной текстурой. Значения прочности сополимеров росли с ростом молекулярной массы ОТМО и содержания ЖС. Положительное влияние роста молекулярной массы олигомерного диола на микрофазовое разделение и физико-механические характеристики было показано также для эластомеров на основе полипропиленоксида [80] и полидиметилсилоксана [81].

Интересные результаты были получены в работах, связанных с внедрением в строение эластичных сегментов новых химических фрагментов. Так в работе [82] было показано, что амидные группы в полимерных цепях полиуретанов ослабляют межмолекулярное взаимодействие между жесткими и мягкими сегментами, что способствует регулярности доменов жестких сегментов и улучшению прочностных свойств. В работе [83] было установлено, что в состав полимерных цепей полиуретанов можно внедрять фуразановые фрагменты. В работе [84] была изучена возможность использования в полиуретанах изосорбида, полиола, синтезированного из крахмала. Полученные эластомеры

демонстрировали неплохие механические характеристики, однако их температуры стеклования превышали 50 °С.

Также на фазовое разделение влияют и такие факторы как строение используемых прекурсоров. Так, например, использование 4,4-дициклогексилметандиизоцианата с различным содержанием транс-транс изомера позволило получить образцы полиуретанов на основе сложных полиэфиров с различным содержанием жесткой фазы [72]. Применение бисфенола А в качестве частичной замены бутандиола для полиэфируретанов показало так же пример влияния ухудшения фазового разделения при снижении сегментальной подвижности полимерной цепи [85,86].

**Применение смешанных эластичных сегментов.** По сравнению с обычными ПУ на основе простых или сложных полиэфиров, одним из недостатков ПУ на основе полидиэтилсилоксана (ПДЭС) и полиизобутилена (ПИБ) являются малые прочности и величины разрывного удлинения, о чем сообщали различные группы [87-90]. Группа Купера [88] приписала такое поведение экстремально высокой несовместимости между сегментами уретановыми (или мочевиными) и ПДЭС, которая, по их предположению, может вести к уменьшению "межфазной адгезии" между эластичной и жесткой фазами. Согласно их предположению в работе [91] была рассчитана энергия взаимодействия мочевины-силоксан и составила 7,5 кДж/моль. Такая низкая энергия взаимодействия очень слабая по сравнению с аналогичными значениями ВС для системы мочевиная группа- кислород простой эфирной группы (29,4 кДж/моль) или для системы уретан-простой эфир (23,6 кДж/моль) [92]. Был сделан вывод, что отсутствие межсегментных ВС в ПДЭС-мочевинных и ПДЭС-уретановых сополимерах, которые ведут к отличному МФР, может давать негативный вклад в их предельные деформационные свойства по сравнению с их полиэфирными гомологами. Возможно, причиной такого эффекта является слабый перенос энергии между жесткой и эластичной фазами, которые могут иметь очень резкую поверхность раздела.

Чтобы улучшить прочностные и механические свойства ПУ на основе ПДЭС или ПИБ различные исследователи использовали дополнительные эластичные сегменты, такие как ОТМО [93-96], ППО [96-98] или поли(этилен адипат) [98] в различных соотношениях в течение синтеза ПУ. Деформационные свойства СПУ на основе гомологов ПДЭС и РЕО получали, используя в качестве диизоцианата НМДИ и различные диаминовые удлинители цепи [96]. Как оказалось, низкие деформационные свойства образцов на ПДЭС (по сравнению с ПЭО) сочетаются с повышенным значением модуля Юнга. Возможной причиной улучшенной прочности ПУ на основе ПЭО могла также быть кристаллизация матрицы, индуцированная растяжением.

Детальное изучение влияния введения смесевых ЭС на основе ППО на морфологию и свойства ПДЭС-мочевинных сополимеров было проведено в работе [97]. Сегментированные полимочевинные сополимеры на основе ПДЭС-3200 и ПДЭС-7000 были модифицированы ППО олигомерами с  $M \sim 450$  или 2000 г/моль. Полученные результаты предполагают ограниченное межсегментное смешение и образование градиентной интерфазы, особенно в сополимерах, содержащих ППО-2000. Модифицированные сополимеры также показали яркое улучшение деформационных свойств, например величины разрывного удлинения, выросло примерно с 200 % до 600 %.

**Влияние структуры жестких сегментов.** Ранее было отмечено, что использование во время синтеза полиуретанов и полиуретанмочевин таких компонентов как низкомолекулярные диолы и диамины приводит к образованию жестких сегментов, которые могут выделяться в отдельную фазу в силу значительного различия в полярности по сравнению с гибкими сегментами. В настоящем разделе отметим только влияние именно структуры жестких сегментов и, соответственно, тех компонентов, из которых они образуются. Так, диизоцианаты с симметричным строением образуют кристаллические жесткие сегменты, при синтезе полиуретанов на их основе получаются материалы с повышенной прочностью. Пример влияния того как структура диизоцианата влияет на предел прочности при растяжении, модуль и твердость эластомеров дан в работе [99]. Для наиболее распространенных диизоцианатов можно сделать следующий ряд по возрастанию прочности эластомеров в системах 1,4-бутандиол/олигоэфир/ диизоцианат:

4,4-дифенилизопропилидендиизоцианат (ДПДИ)— 3,3'-диметил-4,4'-дифенилдиизоцианат (ТОДИ)— НДИ—ТДИ—3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат (ДМДИ)—*n*-фенилендиизоцианат—МДИ. Очевидно, что диизоцианаты с метильными заместителями (ТДИ, ДМДИ и ДПДИ) дают эластомерам более низкий модуль аналоги без заместителей.

В работе [100] было изучено влияние ТДИ, МДИ, ГДИ и изофорондиизоцианата (ИФДИ) на свойства полиуретанов типа сложный олигоэфир/диизоцианат / 1,4-бутандиол. Наибольшая прочность была характерна для образцов с ТДИ, далее в порядке снижения уровня прочности следовал ИФДИ, затем МДИ и, наконец, ГДИ. Наибольшее относительное удлинение при разрыве составило 900 % для ТДИ и ИФДИ, немного меньшее для ГДИ (800 %), а для МДИ только 195 %. При этом наибольшее значение модуля наблюдалось для образца с МДИ, далее следовали ГДИ, ИФДИ и ТДИ. Аналогичные результаты для алифатических и алициклических диизоцианатов получены были Кнаубом и Кемберлином [101].

Интересные результаты дали также исследования, в которых при синтезе полиуретанов использовали ДБДИ. Вращение вокруг центральной связи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  в ДБДИ позволяет выравнять последовательные ароматические кольца и, следовательно, кристаллизацию внутри соответствующих ЖС [49,102-104]. Эластомеры, синтезированные с использованием ДБДИ, показали по сравнению с аналогами на МДИ более высокий уровень жесткости и прочности, но с более низким восстановлением деформации при циклических испытаниях, что было объяснено различиями в жесткой фазе при пластичном течении.

Отдельным фактором, рассматривавшимся исследователями, являлась симметричность используемых диизоцианатов. Как, впрочем, и ожидалось, ПУ на основе симметричных диизоцианатов и мочевиновых ЖС показали более лучшее МФР и повышенную кристалличность [105,106].

Для такого симметричного диизоцианата как нафтилендиизоцианат удалось получить термопластичные эластомеры с повышенной термостабильностью на основе ОТМО различной молекулярной массы и бутандиола [107].

Влияние различных диольных удлинителей цепи на свойства полиуретанов было рассмотрено в работе [108] для систем МДИ / олигоэфир. Как показали результаты экспериментов, использование 1,4-бутандиола приводит к получению высокой прочности и хорошей эластичности, но меньшей остаточной деформации при сжатии в сравнении с этиленгликолем и бис(2-гидроксиэтиловым) эфиром гидрохинона. Для подобных эластомеров также была построена следующая последовательность по мере повышения прочности эластомеров: 1,3-пропандиол—1,6-гексаметилендиол—1,5-пентандиол—этандиол—1,4-бутандиол [109]. В принципе такой порядок для разных серий полиуретанов может меняться, но различия обычно не очень велики [16].

Влияние структуры удлинителей цепи на механические свойства СПУ были изучены также группой Присакариу [110]. В их исследовании ПУ были приготовлены на основе дибензилдиизоцианата и полиэтилен адипата ( $M \sim 2000$  г/моль), где этиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол и 1,6-гександиол были использованы как удлинители цепи при постоянстве содержания жестких сегментов (примерно  $32 \pm 1$  % мас.). Был исследован эффект нечетности числа метиленовых групп в удлинителе цепи на механические свойства полиуретанов. ПУ эластомеры на основе удлинителей цепи с четным числом метиленовых групп показали лучшие механические свойства по сравнению с теми, что имеют нечетное число метиленовых групп. Этот эффект был приписан лучшей упаковке жестких сегментов у уретанов с четным числом метиленовых групп во фрагменте, соответствующим удлинителю цепи.

В работе [111] положительный эффект четности был обнаружен не только для прочности и критического удлинения, но и для сопротивления истирания. Цепь ПУ, удлиненная "четными" диолами, принимает наименьшую энергию полностью вытянутой конформации, что благоприятствует образованию водородных связей и, следовательно, более высокому кристаллическому порядку. По мнению авторов это объясняет, почему материалы на основе бутандиола и высших диолов имеют лучшие эластомерные свойства. Аналогичные наблюдения были сделаны Борном [112] для модельных полиуретанов, удлиненных алифатическими диолами или диаминами.

В работах [113-115] был сделан анализ использования в полиуретанах на основе ОТМО таких возможных удлинителей цепи как неопентилгликоль и бисфенол А. Установлено, что их использование приводит к резкому увеличению температуры стеклования (до  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  для неопентилгликоля), что резко ограничивает возможности их применения в технически значимых материалах.

В работе [116] исследовали такие диолы как триэтиленгликоль и 3,6-дитио-1,8-октандиол в сравнении с 1,6-гександиолом. И, если триэтиленгликоль, как и ожидалось, вызвал при введении в полиуретан на основе ОТМО с молекулярной массой 1400 и гексаметилендиизоцианата падение прочностных характеристик эластомера, то у аналогичного полиуретана на основе 3,6-дитио-1,8-октандиола деформационно-прочностные свойства остались на том же уровне, а вот термостойкость возросла за счет, по мнению авторов, повышенного уровня межмолекулярного взаимодействия, обусловившего рост кристалличности.

В работе [117] были изучены полиуретаны на основе ОТМО, бутандиола и целого ряда диизоцианатов. Как было установлено, образцы полиуретанов на основе диизоцианатов асимметричного типа или объемного строения демонстрировали меньшую степень фазового разделения и худшие механические свойства.

Влияние структуры диаминов на свойства полиуретанмочевин обсуждалось также в работах [118-120]. Авторы считают, что ароматические диамины как удлинители могут быть расположены в следующем порядке по мере уменьшения прочности на разрыв соответствующих эластомеров: 3,3'-диметилбензидин > 3,3'-дихлорбензидин > 3,3'-дихлор, 4,4'-диаминодифенилметан > бензидин > парафенилендиамин [99]. Аналогично диолам диамины также показывали различия в своем влиянии на свойства конечных полиуретанмочевин в зависимости от четности числа  $\text{CH}_2$ -групп в цепи [121-123].

***Влияние содержания жестких сегментов.*** Если рассматривать проблему влияния концентрации жестких и гибких сегментов на упруго-прочностные свойства полиуретанов и

близких к ним по строению полимеров с упрощенной механистической позиции, то можно предполагать, что график такой зависимости должен отражать монотонное увеличение прочности по мере роста уровня содержания жестких сегментов. В действительности, однако, имеет место более сложная картина. Для эластомеров, при синтезе которых использовались низкомолекулярные удлинители цепи в небольшом количестве, фазовое разделение может не реализоваться, тогда материал остается аморфным, а его упруго-прочностные свойства будут определяться в первую очередь плотностью сетки химических связей. В дальнейшем, при росте содержания жестких сегментов в полимерной системе и реализующемся фазовом разделении в материале будет происходить рост количества жесткой фазы, играющей роль наполнителя, который должен сопровождаться повышением модуля. Если при этом деформативность материала не сильно меняется, то рост модуля будет сопровождаться повышением прочности. Однако по мере приближения системы к точке инверсии фаз (когда система эластичная матрица с жестким наполнителем должна перейти в систему жесткая матрица с эластичными фрагментами) начинает нарастать вероятность проявления эффектов резкого ухудшения деформативности материала, что может вызывать снижение уровня прочности.

Для реальных материалов полиуретанового типа часто зависимость прочности от содержания жестких сегментов проходит через максимум, который часто имеет место при содержании жестких сегментов от 40 % до 60 %, в зависимости от структуры и морфологии. На рисунке 1.3 представлено влияние концентрации жестких сегментов на величину прочности при растяжении для трех серий полиуретанов на базе МДИ, бутандиола и ОТМО [124]. Серии А, Б и В были синтезированы с использованием ОТМО разной молекулярной массой: 650 (А), 1000 (Б) и 2000 (В). Составы на основе ОТМО-650 и ОТМО-1000 не кристаллизовались, в то время как ОТМО-2000 кристаллизовался. Максимум на кривой зависимости  $\sigma=f(C_{НС})$  находился для исследованных серий при 50 % жестких сегментов (ЖС) для серии А и примерно при 60 % ЖС для серий Б и В. В работе было отмечено, что в полимерах, где гибкие сегменты имели большую молекулярную массу, жесткие сегменты имеют большую длину, что сказывается на транзите точки инверсии фаз в сторону больших содержаний эластичных сегментов (серия В). В целом серия В имела лучшие физико-механические характеристики, что авторы объясняли частичной кристаллизацией длинных гибких сегментов. В целом, однако, можно считать, что в исследованном диапазоне молекулярных масс олигомера ОТМО высокая прочность может быть достигнута за счет применения любого из использованных трех олигодиолов, но при разном содержании жестких сегментов.

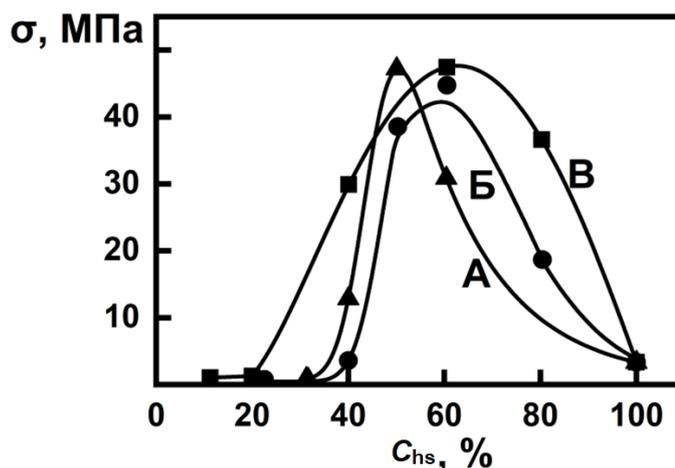


Рисунок 1.3 – Влияние концентрации жестких сегментов  $C_{нс}$  на прочность эластомеров на основе МДИ, БД и олигоэфиров ОТМО с молекулярной массой: 650 (А), 1000 (Б) и 2000 (В)

В работах [125,126] было исследовано влияние содержания жестких сегментов на свойства полиуретанмочевин на базе олигоэфиров Адипрен L-100 или Адипрен L-42, отличающихся друг от друга по молекулярной массе. При синтезе были использованы МДИ и 1,3-пропилендиамин. Величина  $C_{нс}$  менялась в диапазоне от 29 % до 68 % для серии I с Адипрен L-100 и от 19 % до 68 % для серии II с Адипрен L-42.

Как было установлено, истинная прочность образцов серии I с увеличением содержания жестких сегментов просто растет, а у серии II был отмечен максимум при  $C_{нс} \approx 30\%$ . Значимых различий в значении истинной прочности при заданном значении  $C_{нс}$  у обеих серий не было отмечено.

В работе [127] были приведены результаты исследования полиуретанов на основе МДИ, этиленгликоля и простых олигоэфиров, в качестве которых были использованы ОППО, ОТМО и олигоэтиленоксиддиол (ОЭО) с разной молекулярной массой. Мольное соотношение МДИ/этиленгликоль/олигоэфир поддерживалось на уровне 2:1:1, молекулярная масса олигоэфиров варьировалась в диапазоне от 400 до 4000,  $C_{нс}$  изменялась от 12 % до 58 %. Таким образом, длина жесткого сегмента в эксперименте поддерживалась постоянной. На рисунке 1.4 представлены зависимости содержания жестких сегментов на прочность для исследованных серий. При низком содержании гибких сегментов большее значение прочности было отмечено образца на основе ОТМО. Значения прочности для серий ОЭО и ОППО оказались близкими.

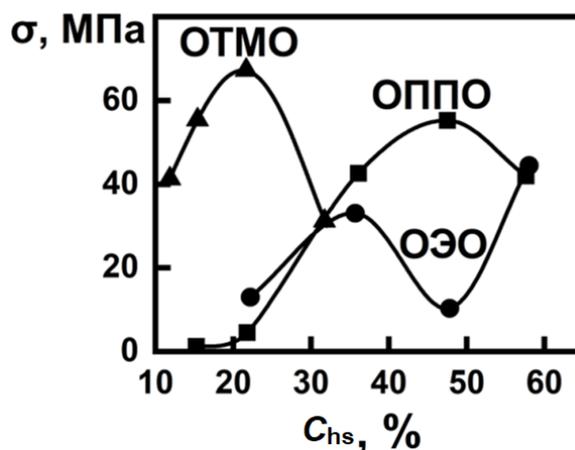


Рисунок 1.4 – Влияние содержания жестких сегментов на прочность при растяжении образцов полиуретанмочевин трех серий [127]

В работе [128] показано, что для серии образцов на основе ОТМО, БД и МДИ максимум прочности при растяжении для серии ОТМО 1000 находится приблизительно при 62 % эластичных сегментов. Для серии ОТМО 2000 максимум был найден при 59 % эластичных сегментов и для ОТМО 2900 при 73 %. На наш взгляд такой эффект может быть обусловлен частичной кристаллизацией, которая имеет более продвинутый характер при увеличении молекулярной массы полифурита. В работе [129] для образцов серий на основе МДИ / БД и поли(этилен адипат), поли(этилен-со-1,4-бутилен-адипат)а и поликапролактона с  $M \sim 2000$  максимальный предел прочности при растяжении был найден у всех трех серий на уровне 60 % содержания эластичных сегментов (ЭС). Немного отличающиеся данные были получены для образцов на основе поликапролактондиола, бутандиола и МДИ (и ГМДИ). А вот для СПУ на основе полибутадиена максимум прочности был обнаружен при 75 % ЭС. Глубокие изменения в форме кривых растяжения происходили между 58 % и 68 % ЭС, что было отнесено к инверсии фаз. Интересно, что для таких систем как ПИБ/МДИ/БД низкие прочности для некоторых образцов исследователи связывали с слишком высокой термодинамической несовместимостью компонентов, которая может приводить к структурной неоднородности.

Интересно, что для систем с аналогичной несовместимостью на основе силиконово-мочевинных сополимеров зависимость прочности от содержания жестких сегментов имела линейный характер [130-132]. Такой характер этой зависимости авторы связали с малой прочностью силиконовой матрицы и очень сильными водородными связями в жестких сегментах.

В зависимости от относительных объемных долей, соединенность большого масштаба каждой или обеих фаз может вести к развитию "суперструктур", т.е. надмолекулярных

образований на уровне большем, чем уровень доменов [133-137]. Вообще корреляционная длина или общий масштаб отдельного домена может иметь типичные размеры порядка 5-15 нанометров. Однако, если ЖС обладает подходящей симметрией, при кристаллизации возможно образование сферолитных текстур. Таким образом, зарождение первых нескольких жестких доменов может переходить локально в истинную кристаллическую область, которая может продвигать дальнейшую вторичную кристаллизацию других ЖС. Это ведет к образованию суперструктур, которые имеют ясную структурную анизотропию на мультимикронном уровне с признаками сферолитов.

В некоторых работах различных групп также отмечали сферолитные текстуры, развивающиеся в СПУ с кристаллизуемыми эластичными сегментами [138,139], в том числе на основе сегментированных сложных полиэфиров [140-142], и прочих олигомеров [143,144]. В итоге, СПУ часто показывают хорошо определяемые суперструктуры на основе их скелетных составов, которые могут сильно влиять на их деформационное поведение, как и на другие свойства. В настоящее время полной информации о влиянии образования суперструктур на деформационное поведение СПУ и СПУМ еще не накоплено, эта проблема является предметом дальнейших исследований.

Необходимо отметить, что такое интересное направление развития полиуретанов как полиуретаны на основе растительного сырья связано с использованием олигомерных диолов с углеводородными цепями [145-147]. Эластомеры такого типа имеют весьма ограниченное применение, т.к. ввиду значительно более слабого межцепного взаимодействия имеют гораздо более низкие прочностные свойства. К тому же, особенности строения некоторых олигомерных диолов (переменное содержание гидроксильных групп) не дает возможность синтезировать материалы с более-менее регулярной структурой.

***Регулирование плотности сетки.*** При синтезе полиуретановых эластомеров наряду с образованием и ростом продольных молекулярных цепей образуются, как правило, и поперечные химические связи. Их образование обычно определяется либо наличием избытка NCO-групп, который задается предварительно, либо использованием в составе полифункциональных компонентов, например полиолов.

В первом случае поперечные химические связи образуются за счет реакции избыточных NCO-групп с активным водородом уретановых или мочевиновых групп с образованием соответственно аллофонатных или биуретовых связей. Во втором случае образование узла разветвления определяется строением используемого полифункционального соединения, т.е. при применении триола образуются узлы трехфункциональной сетки, а при использования тетраола – четырехфункциональной.

Химизм данного процесса известен уже давно [1] и в настоящее время вызывает довольно ограниченный интерес.

Проблема влияния плотности химической сетки на основные механические свойства эластомеров имеет большой срок давности. Наибольшее количество публикаций по данной проблематике относится к прошлому веку [1,50,53,148,149]. В последние годы указанная проблема представляла определенный интерес в отношении композиций на основе аморфных полиуретанов, поскольку для этих полимеров составляла очевидное направление оптимизации компонентного состава [150-152]. Как нетрудно было догадаться, увеличение мольного соотношения NCO/OH для полиуретанов или NCO/(OH+NH<sub>2</sub>) вызывает повышение модуля и уменьшение величины критических деформаций при разрыве. Поскольку скорости изменения этих величин не равны друг другу, практически для каждой композиции полиуретановых эластомеров должен находиться оптимум с точки зрения, например, достижения максимального уровня прочности.

Однако, для сегментированных эластомеров такого рода оптимизация в значительной мере осложняется влиянием образования химической сетки на процесс фазового разделения. Так, в работе группы Спатиса [153] показано, что, например, при увеличении соотношения NCO/OH в полиуретане на основе полиэтиленадипата, МДИ и бутандиола зафиксирован подъем температуры стеклования, что свидетельствует об уменьшении степени фазового разделения. Данный вывод подтверждается также данными ИК-спектроскопии.

Очевидно, что использование варьирования избытка NCO-групп для полиуретановых эластомеров, в которых содержится жесткая фаза должно иметь ограниченный характер и ни в коей мере не ориентироваться на формальное увеличение модуля. Рост избытка NCO-групп может не только вызвать резкое ухудшение времени жизнеспособности (что характерно для полиуретанмочевин), но и вызвать серьезный спад деформативности материала, что в свою очередь может привести и к ухудшению прочностных свойств. Таким образом, проблему оптимизации свойств ПУЭ с помощью регулирования плотности сетки химических связей можно отнести к направлениям с невысоким уровнем актуальности.

С другой стороны, необходимо отметить, что в научном плане проблема численного описания зависимости возникающего при деформировании эластомеров уретанового типа напряжения и плотности сетки еще не решена. Эта проблема еще осложнена тем, что очевидный вклад в указанное напряжение вносит составляющая, обусловленная доменами жестких сегментов [154,155]. Учитывая то, что ПУЭ часто эксплуатируются в весьма жестких условиях внешних механических воздействий, то для дальнейшего развития науки об этих материалах решение описанной проблемы будет весьма актуальным.

**Пластификация.** Пластификация является широко используемым приемом, принятым в резиновой промышленности для снижения вязкости перерабатываемых резиновых смесей. В качестве пластификаторов при этом используют органические жидкости, термодинамически совмещающиеся с каучуками, или легкоплавкие смолы, которые при температурах переработки также находятся в жидком состоянии (канифоль и ее эфиры, инден-кумароновая смола и проч.). В производстве полиуретанов использование пластификаторов носит более частный характер, поскольку задачу снижения вязкости реакционных смесей часто можно решить рецептурными методами, варьируя соотношения между компонентами. В некоторых случаях, однако, использование пластификаторов в полиуретановых материалах носит более функциональный характер, и ввод этих компонентов не соответствует выполнению требований оптимизации физико-механических или технологических характеристик. Более того, соотношение между полимером и пластификатором часто может смещаться в сторону преобладания пластификатора, возникает проблема значительного ухудшения прочностных характеристик полимерного связующего. Уже при вводе 10% пластификатора снижение прочности может достигать 20-40% (при использовании набухания) и выше, если пластификатор вводится в состав реакционной смеси.

Более стабильными при пластификации ведут себя сегментированные ПУЭ, но в том случае, когда домены жестких блоков пластификатором не разрушаются. Малая склонность к такого рода воздействиям характерна для эфиров дикарбоновых кислот. В качестве пластификаторов с высокой активностью к разрушению жестких доменов в ПУЭ можно отнести эфиры фосфорной кислоты [154].

Другим серьезным фактором, сопровождающим пластификацию составов ПУЭ, является ухудшение прочности адгезионной связи между полимером и подложкой, что особенно важно при изготовлении изделий с закладными металлическими или неметаллическими деталями (например, отжимные валы с эластичным полиуретановым слоем). Такой эффект может быть обусловлен не только снижением прочности самого эластомера, но возможной миграцией пластификатора на поверхность раздела между полиуретаном и материалом субстрата, что может быть обусловлено, например, невысоким термодинамическом сродством полимера и пластификатора, когда может наблюдаться даже эффект экссудации [154].

Осознанный учет всех аспектов действия пластификаторов на конечные свойства полиуретанов и полиуретанмочевин является залогом успешной модернизации ряда используемых широко композиций для получения ПУЭ. Ввод относительно небольших количеств пластификатора (2-5% мас.) может способствовать сохранению заданного уровня

прочностных свойств при резком улучшении технологичности материала. Для жестких полимеров типа, например, реактопластов ввод небольших количеств пластификатора часто не только повышает прочность самого материала, но и улучшает адгезионные свойства в силу заметного снижения хрупкости материала [156].

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.

Аморфные полиуретановые эластомеры на основе сложных олигоэфиров обладают большим уровнем прочности, износостойкости, устойчивости к действию растворителей, чем полиуретаны на основе простых олигоэфиров (олиготетраметиленоксидиола 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. Существует устойчивое общее мнение, что для простого олигоэфира оптимальным значением молекулярной массы при построении рецептур литьевых составов является 1000, а для сложного олигоэфира – 2000.

Установлено, что материалы, полученные при использовании ароматических диаминов в качестве удлинителей цепи, обладают несколько более высоким уровнем прочностных свойств по сравнению с алифатическими диаминами и диолами. Также на уровень таких свойств оказывают влияние стерические факторы, отражающие потенциальные возможности образования как более сильных, так и менее сильных межцепных физических связей

Необходимо признать, что влияние содержания жестких сегментов на физико-механические свойства уретановых эластомеров при растяжении носит неоднозначный характер. И если при повышении концентрации жестких сегментов модуль эластомеров закономерно возрастает, то аналогичная зависимость прочности имеет обычно экстремальный характер, при этом максимум наблюдается при содержании жестких сегментов от 40 % до 60 %, в зависимости от структуры и морфологии полученного материала.

#### **1.4 Влияние внешних факторов на свойства полиуретановых эластомеров**

**Влияние влажности.** Известно, что при контакте ПУЭ с водой или влажной средой имеет место определенная абсорбция воды, сопровождаемая некоторыми структурными изменениями, в том числе сегментальной подвижности [157-162]. Имеются отрывочные данные о том, что поглощение влаги ухудшает в целом физико-механические свойства полиуретанов [157,158]. Более детально описано взаимодействие с влагой сегментированных полиуретанмочевин. Так при увлажнении эластомеров данного типа на основе ОППО отмечено частичное разрушение доменов жестких сегментов, что вызвало падение прочности материала в два раза при относительной влажности атмосферы выше 90% [162]. Также в работах [163,164] было установлено, что молекулы воды повышают сегментальную подвижность полимерных цепей, что сопровождается снижением энергетических барьеров.

Интересно, что в литературе отсутствуют данные о влиянии влажности на абразивные характеристики ПУЭ. Для резин такого рода исследования проводились, и полученные данные имели противоречивый характер. С одной стороны отмечалось, что при повышении влажности воздуха абразивный износ резин несколько снижается, что связывается с уменьшением трения между абразивом и резиной [165,166], с другой стороны, очевидно, что данные, полученные для каучуков с невысоким межмолекулярным взаимодействием, вряд ли будут находить соответствие с аналогичными данными для высокополярных полимеров.

**Гидролиз.** Эксплуатация ПУЭ в воде и водных средах может сопровождаться гидролизом. Особенно гидролиз ускоряется в растворах кислот или щелочей [167]. Примерный механизм этого процесса показан на рисунке 1.5. В работах [168,169] было установлено, что полиуретаны на основе сложных олигоэфиров в 5-10 раз менее устойчивы к гидролизу по сравнению с аналогами на базе простых олигоэфиров.

Впоследствии было показано, что полиуретаны на основе сложных олигоэфиров можно разделить на более узкие группы по устойчивости к гидролизу, наиболее стойкими оказались полиуретаны на основе поликарбонатдиолов, несколько хуже проявили себя поликапролактоновые аналоги [170]. А среди ПУЭ в целом наибольшая гидролитическая стабильность характерна для полиуретанмочевин на основе карбоцепных олигомерных диолов [171].

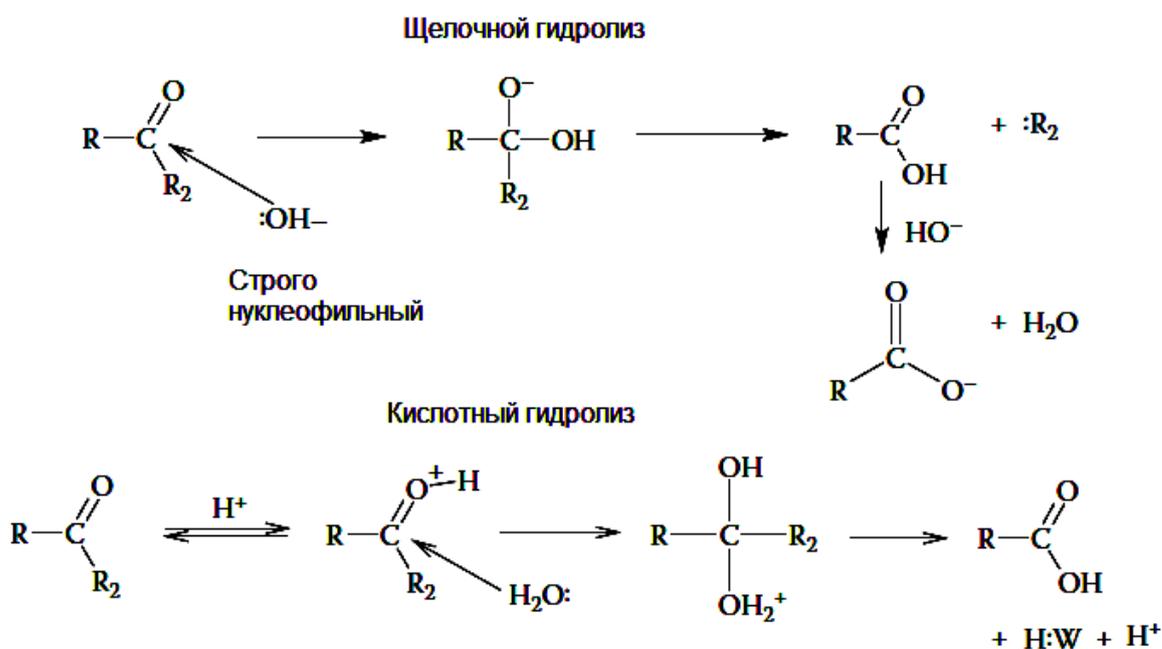


Рисунок 1.5 – Схема реакций, протекающих при гидролизе полиуретанов

В ряде работ приводятся данные по влиянию тех или иных структурных различий полиуретанов гидролитическую устойчивость. Так было установлено, что для модельных полиуретанов на основе простого олигоэфира наилучшая гидролитическая стабильность была характерна для образцов на основе гидрированного МДИ, далее шли образцы на базе ксилитендиизоцианата и ТДИ [172]. Вывод о пользе применения заместителей с громоздкой структурой для снижения гидролиза был также отмечен в работе [173].

Весь опыт использования материалов полиуретанового типа за последние пятьдесят лет говорит о том, что для применений, связанных с эксплуатацией в водных средах с

нейтральной реакцией, использование простых олигоэфиров является наиболее экономически обоснованным, для кислых и щелочных сред предпочтительнее использовать карбоцепные диолы.

**Температура.** При понижении температуры ПУЭ, как и все полимеры, испытывают влияние эффекта снижения сегментальной подвижности. Увеличивается модуль, твердость, снижается деформативность. Эти изменения носят обычно монотонный характер, но по мере приближения к температуре стеклования скорость изменения указанных выше параметров увеличивается. Обычно для ПУЭ температуры стеклования находятся в следующих пределах: от 0 до -30 °С для образцов на основе сложных олигоэфиров, от -20 до -55 °С на основе простых олигоэфиров и ниже -60 °С на основе карбоцепных диолов. При понижении температуры ПУЭ ниже температуры стеклования они в определенном интервале они еще не проявляют хрупкость, материал способен к обратимым деформациям. Но при достижении температуры хрупкости, которая обычно ниже температуры стеклования на 40-50°, все эластомеры теряют способность к обратимым деформациям. Частично снизить температуру хрупкости можно, используя вместо индивидуальных олигоэфиров их смеси, т.е. использовать тот же прием, который давно применяется для снижения склонности полиуретанов к кристаллизации [174].

Кристаллизация, кстати, ПУЭ является довольно распространенным эффектом, имеющим обычно негативный характер. В практике он обычно приводит к резкому увеличению жесткости материала и потере деформативности. Временно такую кристаллизацию можно устранить при выдержке на повышенных температурах. Для снижения склонности эластомеров к кристаллизации обычно используют все меры, направленные на повышение разупорядоченности структуры, например, эту склонность можно понизить, используя сополимеры с нерегулярной структурой. Для синтеза ПУЭ с пониженной склонностью к кристаллизации используют схожие приемы, так, например, при получении некристаллизующихся сложных полиэфируретанов применяют олигоэфир П-бБА, синтезируемый на основе адипиновой кислоты и двух диолов (этиленгликоль и бутандиол).

При повышении температуры в ПУЭ, прежде всего, ослабляются физические связи между соседними полимерными цепями. Это вызывает снижение жесткости и падение прочности. При дальнейшем росте температуры можно ожидать также появления эффектов, связанных с частичным разрушением доменной структуры, но обычно эти эффекты накладываются еще на эффекты химической деструкции, которые становятся значимыми уже в области 80-90 °С. На практике известно, например, что у Вулколлана 30 и Адипрена L100 прочность падает приблизительно вдвое при росте температуры от 20 °С до 80 °С, а

при 110 °С приблизительно в 5 раз [175]. Считается, что температурная деструкция практически не протекает при температуре ниже 80 °С в сухой среде [176].

Потенциально более устойчивы к действию высоких температур полиуретаны на основе сложных олигоэфиров чем аналоги на основе сложных олигоэфиров. Это объясняется термостойкостью химических связей в простом эфире [177]. Возможности улучшить термостойкость полиуретанов считают ограниченными, однако некоторые возможности такой модификации уже используемых материалов имеются, например, увеличить плотность химической сшивки [178] за счет оптимизации избытка NCO-групп при отверждении или корректировки строения жестких блоков [107, 179].

***Влияние механического воздействия и ориентации.*** Было замечено, что напряжение при измерении циклических деформаций при заданном удлинении во втором и последующих циклах, как правило, ниже, чем в первом. Этот эффект называется размягчением при напряжении или эффектом Муллинса. Этот эффект наблюдается также в наполненных резинах [180]. Объяснение этого явления в саженаполненных резинах включает нарушение или отсоединением "пред-напряженных" цепочек от поверхности частиц наполнителя в первом цикле. В последующих циклах эти отдельные цепи не будет поддерживать напряжение, что приводит к наблюдаемому размягчению. Размягчения под напряжением особенно сильно проявляется в СПУМ. Ёкояма [181] связал этот эффект с нарушением ВС во время растяжения. С другой стороны, Бонарт разработал концепцию ориентации молекул и неоднородной передачи силы через матрицу [182]. Концепция неоднородной передачи усилия или "силовых прядей" предполагает из-за сложной и несовершенной морфологии существование вытянутых и разгруженных цепей (рисунок 1.6).

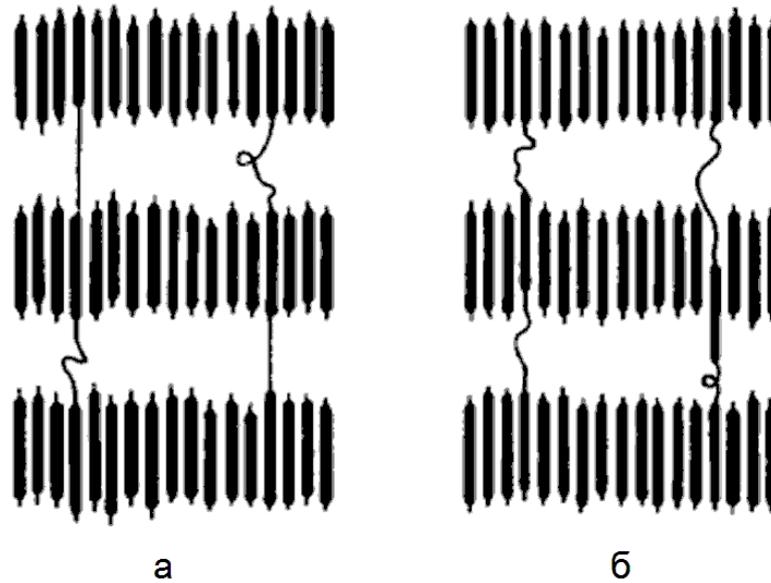


Рисунок 1.6 – Схема процесса гомогенизации напряжения согласно Бонарту [121].  
Растянутые цепи в первом цикле (а) растяжения вызывают переформатирование жестких доменов (б)

После первого растяжения некоторые цепочки несут высокие локальные напряжения. Поскольку цепи проходят через несколько жестких доменов, предварительно растянутые цепи вызывают вытягивание ЖС из некоторых доменов до гомогенизации передачи напряжения, т.е. в результате имеет место пластическая деформация жестких доменов. Высокие напряжения необходимы для удлинения прерастянутых цепей, в то время как при повторе работают только энтропийные силы или раскручивание участвующих эластичных сегментов.

Энтропийные сокращающие силы в эластомере возникают из снижения конформационной энтропии за счет разматывания цепей из более или менее свернутых клубков молекул. В статистической теории высокоэластичности предполагается, что энтропия растяжения равномерно распределена в сетке, когда система находится в состоянии равновесия. Для того, чтобы доказать существование силовых прядей Бонарт и сотр. [183] изучили кристаллизацию ЭС на основе олиготетраметиленоксиддиола (ОТМО) при растяжении и последующем охлаждении до  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Было установлено, что цепи, которые кристаллизовались под напряжением, имеют более высокие температуры плавления, чем закристаллизованные нерастянутые цепи. При растяжении образцы сначала охлаждают для того, чтобы вызвать кристаллизацию, а затем нагревают в ДСК, получают в итоге два пика; один из них соответствует кристаллам нерастянутых цепей, а другой растянутым цепям. При

дальнейшем растяжении может быть измерено отношение энтальпий плавления порций, кристаллизующихся в нерастянутых и растянутых условиях.

Дополнительным фактором, влияющим на деформационное поведение ПУ, является ориентация. Эстес и др. [184] изучили ориентацию эластичных и ЖС с использованием ИК-дихроизма. Он доказал, что для эластомеров на основе полибутадиендиола, МДИ и бутандиола углеводородные сегменты легко ориентируются под приложенным напряжением, и возвращаются к неориентированному состоянию, когда напряжение снимается. Жесткие домены ориентируются примерно в той же степени, что и мягкая фаза, но, как правило, остаются в частично ориентированной конформации после удаления приложенного напряжения. Когда снимается нагрузка эластичные домены релаксируют до почти изотропного состояния, в то время как жесткая фаза остается пластически деформированной. Неустраняемая деформация жесткой фазы приводит к росту размягчения под напряжением. Более детально ориентация жестких сегментов была изучена в работах группы Бонарта [183,185-187], в которых был предложен гипотетический механизм ориентации ЖС, связанный с существованием двух моментов, действующих на ЖС: 1) континуумный механический и 2) молекулярный механический. В ламеллярных доменах эти два момента, как правило, ведут к повороту ЖС в противоположных направлениях. Континуумные механические силы возникают из-за эффекта окружающей матрицы на ЖС. Они доминируют при низких удлинениях, вплоть до  $\sim 100\%$ . При этих удлинениях ЭС имеют форму спиралей, где не так много концентраций напряжений на отдельных цепях. Доминирующим фактором для передачи усилия является основная упругости матрицы, которая, как правило, деформируется аффинно, так что домены деформируются псевдо-аффинно. При более высоких удлинениях некоторые ЭС растягиваются и молекулярно-механическая передача силы становится доминирующей. В результате это оказывает негативное влияние на ламеллярные области, в которых жесткие сегменты ориентированы в поперечном направлении, с большим диаметром в направлении растяжения.

Ориентация эластомеров уретанового типа также рассматривалась в работах [188-191]. В работе Шибаяма и сотр. [189-191] предложена была модель, основанная на рассмотрении деформации сферолитов. Согласно этой модели сферолиты деформируются в направлении растяжения. Вклад положительно ориентированных ламелей в направлении растяжения становится доминирующим. Так как жесткие сегменты выровнены перпендикулярно к продольной оси пластин, ЖС предполагают негативную ориентацию. При высоких деформациях сферолиты разбиваются на мелкие кусочки, в результате чего идет положительная ориентация жестких и эластичных сегментов. Тем не менее, были обнаружены также ПУ системы, в которых сферолитная структура наблюдается при только

положительной ориентации ЖС при растяжении [191]. Эти ПУ системы были основаны на МДИ, ЭС-поли (диметилсилоксан) и ОТМО и этиленгликоль в качестве удлинителя цепи. Наблюдаемое несоответствие с предложенной моделью объясняется низкой когезионной силой, которая связывает жесткие домены сегмента, что ведет, таким образом, к более упругой деформации суперструктур, менее разрушающихся при растяжении.

Интересным приложением температурных свойств полиуретановых эластомеров является использование в практических целях эффекта кристаллизации и плавления частично кристаллических эластомеров в области положительных температур. Такие материалы с эффектом памяти формы уже находят свое применение в медицине для изготовления, например, имплантов [192]. Детальный обзор этих материалов на основе полиуретанов дан в обзоре исследователей из Черногловки [193]. Наиболее просто такие материалы можно получить на основе полиуретанов, однако они вполне доступны при использовании синтеза полиуретанмочевин [193,194].

Влияние скорости деформирования. Анализ литературных данных показывает поразительное разнообразие величины скорости испытания образцов полиуретановых эластомеров, использованной теми или иными исследователями. Так, например, можно установить, что испытания при постоянной скорости растяжения проводили при одиннадцати значениях скорости, в том числе: 3, 5, 10, 12.7, 14, 18, 20, 25, 36, 50, 100, и 500 (мм/мин). Кроме того, механические испытания многих составов выполнены на образцах пленок, морфология которых может существенно отличаться от образцов блочного типа, получаемых без использования растворителей. Как правило, для одних и тех же композиций образцы пленок имеют более высокие значения прочности и критических деформаций.

На рисунке 1.7 можно видеть график зависимости напряжения от степени растяжения в координатах Муни-Ривлина для образцов сшитого аморфного полиуретана в широком диапазоне скоростей растяжения (от 0.018 до 18.2 мин<sup>-1</sup>), приведенный в работе [195]. Образец полиуретана (Solithane 50/50) был изготовлен из касторового масла и ТДИ без применения удлинителей цепей. Как видно, прочность эластомера сильно зависит от скорости. При изменении скорости на три порядка прочность возрастает примерно в два раза.

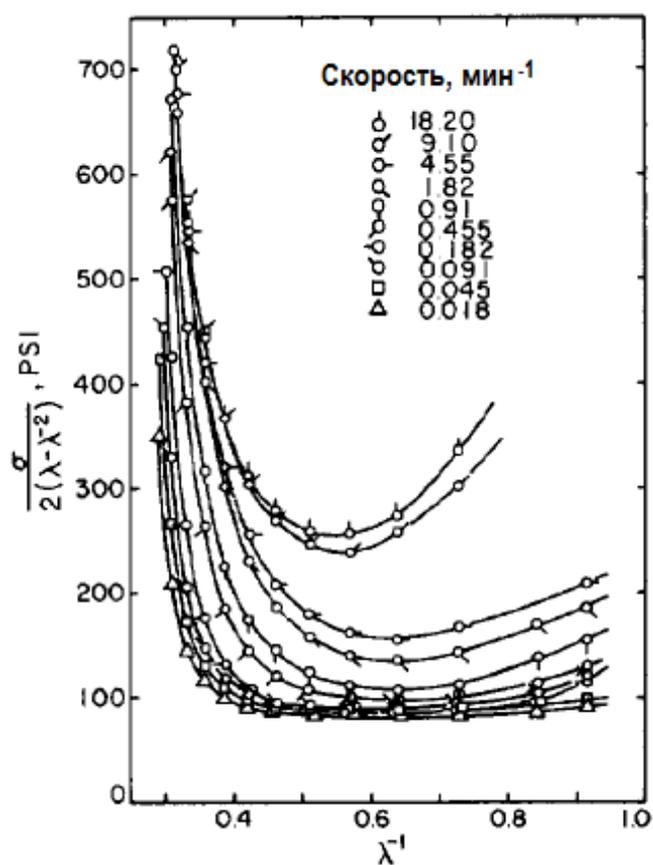


Рисунок 1.7 – Уравнение Муни-Ривлина для образца Solithane 50/50 при  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T_g = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

На рисунке 1.8 можно также видеть вид кривых напряжение-деформация, типичный для аморфных эластомеров [196]. Рост скорости испытания вызывает последовательный рост прочности, в то время как зависимость от скорости критического значения деформации не носит столь однозначный характер.

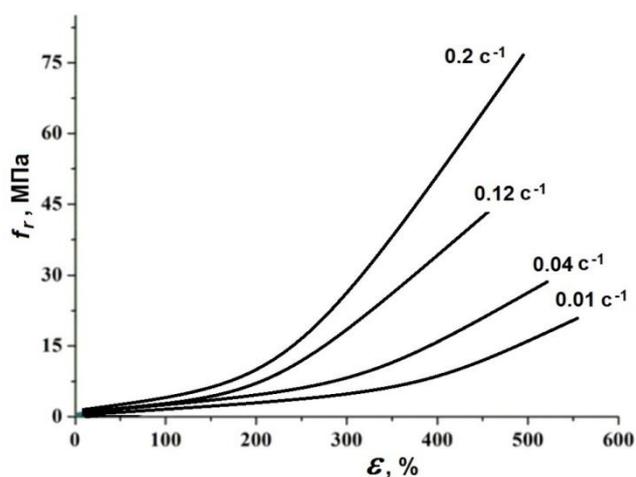


Рисунок 1.8 – График зависимости истинного напряжения от деформации для поли (L- молочной кислоты) при различных скоростях растяжения [196]

Таким образом, полиуретановые эластомеры являются материалом, весьма чувствительным к действию внешних факторов. Во многом это обусловлено их молекулярной и надмолекулярной структурой, характеризующейся высоким уровнем межмолекулярных взаимодействий типа водородных связей, наличием доменов жестких сегментов, проявляющих нестабильность при повышенных температурах и повышенных нагрузках. Данные особенности указанных материалов необходимо учитывать при разработке перспективных материалов.

### **1.5 Абразивная стойкость полиуретановых эластомеров**

Часто износ определяется как процесс отделения материала с поверхности твердого тела, что сопровождается постепенным изменением размеров и формы тела. В численном виде он выражается в единицах длины, объема или массы. Применение указанных единиц зависит от вида изнашивания. Иногда процесс износа характеризуют его интенсивностью, выражаемой величиной износа за определенный промежуток времени или пути. Тогда величина, обратная величине интенсивности износа, может быть установлена как характеристика износостойкости. Обычно при рассмотрении механизма износа выделяют несколько типичных: абразивный, адгезионный и усталостный, иногда происходит наложение двух или трех типовых механизмов [197-198].

Абразивный износ происходит при трении полимера о неровную поверхность, когда частицы полимера отделяются от основной массы за счет скольжения полимера по острыми твердым неровностям поверхности. При адгезионном износе преобладающим процессом является разрыв адгезионных контактов между полимером и твердой поверхностью при контактом сдвиге. Усталостный износ характерен при многократном воздействии скругленных вершин неровностей абразивной поверхности на поверхность полимера, что приводит к распространению трещин. Имеет место также скатывание и отрыв роликотипных частиц с поверхности эластомера [199].

При абразивном износе эластомера происходит резание или пропахивание его поверхности более твердыми частицами или неровностями абразива. При этом на поверхности эластомера появляются царапины и полосы пропахивания; частицы износа, как правило, имеют вид мелких частичек в форме стружки. Очевидно, что интенсивность изнашивания зависит от формы абразивных частиц или неровностей абразивной поверхности [200].

В самом общем случае для большинства эластомеров определяющими факторами формирования абразивной стойкости являются упруго-прочностные характеристики. Так в работе [201] абразивный износ резин связывается с упругостью и условиями распространения в материале микротрещин, что соотносится с предельной деформативностью. Авторы сделали вывод, что абразивный износ происходит в результате локального механического разрушения (раздира) и общего разложения полимерной сетки. Интересно, что наименьшее разложение было характерно для натурального и бутадиенстирольного каучуков, что отличало их в лучшую сторону от каучуков натурального, этиленпропиленового и бутадиенстирольного.

Важную роль в развитии теории износа резин сыграла работа Шалламаха, в которых исследовалось поведение резин при скольжении иглы по поверхности полимера [165]. Шалламах доказал, что разрушение поверхности резины определяется перенапряжениями, возникающими позади движущейся иглы. Именно эти перенапряжения являются причиной появления характерных для резин поперечных «полос Шалламаха».

Работы Шалламаха были дополнены схожими исследованиями связи между износостойкостью полимеров и образованием царапин при действии иглы [198, 202]. Как оказалось, образование царапин на поверхности полимеров только способствует пластической деформации на поверхности полимера, и вынос материала из царапин практически не наблюдается [202]. В работе Ратнера [203] утверждалось, что при движении иглы по поверхности эластомера реализуется усталостный фрикционный механизм износа, что очевидно только для мягких эластомеров.

В работах [204, 205] было обнаружено, что износ при скольжении и образовании царапин в модельных полиуретанах соответствует механизму абразивного износа. Также найдено, что устойчивость термопластичных полиуретанов к царапинам при растрескивании явно связана с их характеристиками абразивного износа. Наименьший износ соответствует более высокой прочности при растяжении. А вот при истирании указанных модельных систем превалирует адгезионно-усталостный механизм, несвязанный со стойкостью к образованию царапин.

Наиболее ярко зависимость механизма износа от твердости материала представлена в работе группы Портнова [206], в которой показано, что для более мягких полиуретанов реализуется механизм, связанный с повышенным уносом материала. Связь известных механизмов абразивного износа эластомеров с учетом роли коэффициента трения показана также в работе [207].

Частными случаями абразивного износа являются эрозионный износ и гидроэрозионный [208-221]. В работе Маррея [220] было показано, что сопротивление

эластомеров эрозионному износу связано с рассеянием энергии удара при упругом деформировании, что дает основание ожидать их оптимальной эрозионной стойкости при меньшей твердости, чем для абразивного износа. В работе [222] выявлена роль еще одного важного фактора – рассеяние контактных напряжений на поверхности эластомеров из-за образования повышенных площадей контакта материала с абразивными зернами.

Проявление различных механизмов износа эластомеров в эрозионном потоке было изучено в работе [208]. Было установлено, что в различных условиях может проявляться усталостный, абразивный и квазихрупкий механизм. В последнем случае при, вероятно, ограниченной сегментальной подвижности эластомера (при, например, низких температурах или высоких скоростях эрозионных частиц) интенсивность износа может быть максимальной. Для численной оценки эрозионного износа эластомеров интересна работа [209], в которой делается вывод о пропорциональности эрозионного износа резин их модулю и обратной пропорциональности эластичности.

**Влияние внешних факторов на износ.** Известно, что приложенная нормальная нагрузка во многом определяет механизм трения и износа полимеров. Высокие нагрузки, например, могут приводить к термическому размягчению полимера и пластической деформации, тем самым увеличивая реальную площадь контакта. В работах [222, 223] показано, что для ряда термопластов при нагрузках от 10 до 100 Н коэффициент трения постоянен. В диапазоне от 0,02 до 1 Н, упругая деформация неровностей поверхности влияет на скольжение с увеличением коэффициента трения при снижении нагрузки [224]. Таким образом, взаимосвязь приложенной нагрузки и коэффициента трения при скольжении влияет на переход от упругого контакта к пластическому. Естественно, повышение температуры также может повлиять на механизм трения. Взаимосвязь между силой трения  $F$  и нормальной нагрузкой  $L$  может быть записано в следующем виде:

$$F = \mu L^n$$

где  $\mu$  – коэффициент трения,  $n$  – экспоненциальная постоянная.

Вопрос влияния контактного давления на износ полимеров затрагивался детально в ряде работ. Например, в работе [225] было показано, что это давление вызывает повышение температуры различных вязкоупругих переходов, в результате при низких давлениях (когда трения не вызывает значительного нагрева) скорость износа пропорциональна приложенному давлению, а больших давлениях указанная скорость резко увеличивается.

Интересные результаты противоположного плана были получены в работе [226], с которой было установлено, что коэффициента износа сверхвысокомолекулярного полиэтилена снижается с ростом контактного напряжения, что объясняется специфическим

механизмом взаимодействия частиц этого полимера с абразивом и основным телом полимерного материала. Детальные различия в износе более и менее твердых эластомеров в зависимости от величины приложенной нагрузки показаны в работе [227], в которой изучены условия для появления концентраций напряжений на изнашиваемой поверхности.

Большое значение при износе полимеров играет и сама скорость скольжения. Обычно, в случае контакта полимер-металл влияние скорости заключается в увеличении износа полимеров из-за повышения температуры в зоне контакта из-за трения. Однако для термопластичных полимеров взаимосвязь более сложная: при определенном критическом значении скорости скольжения может начаться плавление поверхности, и скорость износа несколько снижается из-за термического размягчения. Такой эффект может быть объяснен эффектом локальной вспышки. С другой стороны существенной зависимости износа полимеров от скорости скольжения не наблюдается, за исключением температурного диапазона, близкого к температуре стеклования [228]. Стоит еще только заметить, что для системы полимер-сталь в диапазоне скоростей 0,1-0,7 м/с удельная скорость износа имеет прямолинейную зависимость от скорости скольжения [229].

При рассмотрении зависимости износа от температуры следует в первую очередь отметить, что причиной повышения температуры трущейся поверхности полимера является преобразование энергии трения в тепло, причем не только при поступательном движении абразива относительно полимерной поверхности, но и при колебательных движениях (фреттинг при частоте истирания в диапазоне менее  $10^{-3}$  с) [230].

Интересно, что влияние температуры на трение можно также рассматривать с помощью механических характеристик полимеров, измеренных при определенных температурах с использованием определённых численных корреляций, как это, например, сделано в работе [231], где выведены соотношения между коэффициентом трения, сопротивлением сдвигу и твердостью.

В работе [232] был изучен эрозионный износ некоторых полиуретановых эластомеров при различных температурах. Так, при повышении температуры в зоне износа до 100 °С скорость износа закономерно возрастала, однако, при 60 °С такое повышение не наблюдалось для всех образцов, некоторые наоборот демонстрировали снижение износа. Такой эффект можно связать с тем фактом, что при эрозионном износе оптимальная твердость эластомера может находиться в области 60-70 единиц по Шору А, поэтому небольшое снижение твердости у высокотвердых эластомеров при нагревании может иметь иногда позитивное влияние на стойкость износа.

**Численное описание взаимосвязи между износом эластомеров и их структурными параметрами.** Хотя оценить скорость износа эластомеров в зависимости от их характеристик и условий эксплуатации с помощью простых выражений непросто из-за множественности влияющих факторов, связанных друг с другом, постановка задачи численного описания зависимости износа позволила получить ряд интересных результатов. Было установлено, что износ эластомеров зависит от скорости скольжения, времени работы, нормальной нагрузки, температуры, шероховатости поверхности и наличия абразивных частиц [233-238], твердости, модуля, прочности и деформативности [239-241].

Существует несколько попыток построения математических моделей, в которых сделана попытка установить взаимосвязь между скоростью износа и указанными выше параметрами [235,236]. Однако в работе [237] на основе анализа доступных уравнений, моделирующих износ, был сделан вывод, что общего уравнения износа, которое предсказывало бы износ всех материалов, не должно существовать вообще. Но поскольку полимеры являются довольно узким классом материалов с серьезными ограничениями по характеристикам, надежда разработки такого рода уравнения или систем уравнений все-таки остается.

Доступные в литературе выражения для анализа оценки степени износа полимеров представлены в таблице 1.1. Базовым среди представленных выражений следует признать выражение №1, предложенное Ратнером и Ланкастером [240], хотя Будинский [245] и Фукахори [246] показали, что это соотношение не всегда справедливо. Линейная зависимость между степенью износа и приложенной нагрузкой предлагалась в работе [247], а нелинейная в случае адгезионного износа (выражения №2 и №3) в работе [248].

Таблица 1.1 – Известные выражения для оценки износа эластомеров

| № | Выражение                                | Обозначение параметров                                                                                                                                                                 | Ссылка |
|---|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | 2                                        | 3                                                                                                                                                                                      | 4      |
| 1 | $V = \frac{\mu F}{H \sigma \varepsilon}$ | $\mu$ – коэффициент трения,<br>$F$ – нормальная нагрузка,<br>$H$ – твердость по Шору А,<br>$\sigma$ – прочность при растяжении,<br>$\varepsilon$ – относительное удлинение при разрыве | [240]  |
| 2 | $V = KFvt$                               | $F$ – нормальная нагрузка,<br>$v$ – скорость,<br>$t$ – время                                                                                                                           | [248]  |

| Продолжение таблицы 1.1 |                                                                                                                                          |                                                                                                                                    |       |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1                       | 2                                                                                                                                        | 3                                                                                                                                  | 4     |
| 3                       | $\Delta W = KF^a v^b t^c$                                                                                                                | $F$ – нормальная нагрузка,<br>$v$ – скорость,<br>$t$ – время                                                                       | [248] |
| 4                       | $V = 1.5K \frac{\gamma^{1.775}}{E^{3.225}} F^{1.47} S^{1.25}$                                                                            | $\gamma$ – энергия поверхности,<br>$E$ – модуль упругости, $C_p$ – удельная теплоемкость,<br>$K$ – теплопроводность,<br>$S$ – путь | [249] |
| 5                       | $V = K\mu^{-0.025} F^{1.325} S^{0.35} \sigma^{-1.325}$                                                                                   | $\mu$ – коэффициент трения,<br>$F$ – нормальная нагрузка,<br>$S$ – путь, $\sigma$ – прочность при растяжении                       | [251] |
| 6                       | $V = 3.59 \times 10^{-18} F^{1.711} v^{1.711} \tau^{1.024} \alpha^{0.728} F^{0.463} \gamma^{-2.861} \left(\frac{C_p}{K}\right)^{-0.687}$ | $\alpha$ – шероховатость                                                                                                           | [250] |
| 7                       | $V = KF^{1.157} \Phi^{0.458} \Omega$                                                                                                     | $\Phi$ – масса абразивных частиц, $\Omega$ – параметр свойств материала                                                            | [252] |
| 8                       | $\bar{V} = k_4 F^n$                                                                                                                      | $k_4$ и $n$ – постоянные,<br>$F$ – нормальная нагрузка                                                                             | [246] |
| 9                       | $V = k F_k^n$                                                                                                                            | $k$ и $n$ – постоянные,<br>$F_k$ – работа трения                                                                                   | [254] |

В работе [249] было предложено уравнение (№5 в таблице 1.1), включающее пять действующих параметров, в работе [250] предложено дополнительно учитывать еще шероховатость контртела (выражение №6). Вариант модификации выражения №5 был предложен в работе Берра [251], в которой особая роль была отмечена для коэффициента трения и прочности при растяжении. В выражениях 7, 8 и 9 главным образом отражается эмпирически установленная связь износа с работой трения или нагрузкой [246, 252, 254]. Одним из вариантов эмпирических уравнений, связывающий износ со скоростью скольжения и шероховатостью поверхности предложен был также в работе [243].

Что касается специфики абразивного износа ПУЭ, можно отметить, что чаще всего их высокая износостойкость связывалась с их прочностью [209, 253]. С другой стороны, были и другие мнения, как, например, в работе [16], где главным фактором, обуславливающим высокую износостойкость полиуретанов, была признана эластичность. Эти разные мнения в принципе можно считать не противоречащими друг другу, если допустить, что существуют условия, когда реализуются разные механизмы абразивного износа. Так в работе [206] показано было, что переход от одного механизма к другому регулируется величиной твердости по Шору А.

Необходимо отметить ряд частных результатов о связи абразивного износа с особенностями структуры ПУЭ. Так в работах группы Апухтиной было установлено позитивное влияние на износостойкость полиуретанов использования ароматических диизоцианатов и повышения молекулярной массы олигомерного диола. В работах [257-259] с точки зрения прочностных свойств отмечались в лучшую сторону эластомеры на основе сложного олигоэфира П-6 и полифурита. В работе [260] было обнаружено, что при одинаковом содержании и типом жестких и мягких сегментов увеличение молекулярной массы в термопластичных полиуретанах увеличивает не только прочность, но стойкость к абразивному износу. Для аналогичных по типу линейных полиуретанов в работе группы Квятковски [261] было отмечено, что высокая износостойкость характерна для эластомеров с повышенным содержанием гибкой фазы, что имеет противоречие с рядом других публикаций. Здесь также отмечались преимущества в износостойкости у материалов основе сложных олигоэфиров по сравнению с простым, что, как будет показано ниже, является частным случаем зависимости степени износа от содержания жестких сегментов в диапазоне невысоких значений твердости. Близкие результаты были получены и для полиуретанов, синтезированных на основе поликапролактондиола [227], где наибольший износ был отмечен у образца с наибольшим содержанием жестких сегментов. Анализ условий отбора образцов, исследованных в работе, показывает, однако, что не все они являлись истинными эластомерами (проявление эффекта вынужденной эластичности), что обесценивает важность полученных результатов. А вот для полиуретановых эластомеров, синтезированных на основе простых олигоэфиров, более высокая износостойкость была получена для более твердого образца [262], у которого были выше и значения прочности на разрыв и при растяжении. Более сложная зависимость между величиной износа и твердостью (а также содержанием жестких блоков) полиуретанов (термопластичных в данном случае) была показана в работе Анисимова [263]. В данной работе определено наличие оптимальной концентрации этих блоков в полимерной матрице (40-50 %), при которой износ был минимален. Подобные результаты были получены для термопластичных полиуретанов и при эрозионном износе [264].

Оценивая в целом описываемые работы, можно сделать вывод, что для эластомеров полиуретанового типа наблюдается сложный вид зависимости степени износа от различных параметров и структурных особенностей. Наиболее просто отразить такого рода зависимости от содержания, например, жестких сегментов. А демонстрацию в различных статьях противоположных тенденций в таких зависимостях необходимо воспринимать критически, оценивая как тип описываемого износа, учитывая, прежде всего механизм этого процесса, так и структурные особенности материала. Следует отметить, что для современных ПУЭ,

получаемых методами литья, публикации с анализом зависимостей степени их абразивной стойкости от тех или иных факторов отсутствуют в принципе.

*Абразивная стойкость полимеров и модификаторы.* Давно известно, что для снижения изнашивания любого материала при трении проще всего нанести на поверхность этого материала смазку. Для долговременной работы такого рода смазок часто удобно использовать не поверхностные, а внутренние смазки, которые выделяются из полимера в процессе эксплуатации. Такие смазки вводятся в полимерные материалы при изготовлении. Если в качестве этих смазок используются жидкие пластификаторы, то во время их эксплуатации они обычно мигрируют на поверхность, обеспечивая необходимый технический эффект. Также известно об использовании твердых смазок и аналогичных по действию порошкообразных наполнителей типа дисульфида молибдена или графита [265].

В последние годы в качестве наполнителей, снижающих износ полимеров, стали рассматриваться также наноразмерные порошки, например, наноалмазы или другие типы нанокремнезема [266], однако эффективность их использования конкретно для ПУЭ с двухфазной структурой все еще не доказана, т.к. в цитируемой работе объектом эксперимента служила композиция аморфного полиуретана. Аналогичные результаты были показаны для полиуретанов в работе [267] для порошкообразных смазок с добавлением искусственного воска. Использование порошкообразных добавок в составе ПУЭ ставит задачи их качественного диспергирования. И поэтому в техническом смысле более выгодным является использование жидких модификаторов, например, на основе полисилоксанов, которые значительно снижают коэффициент трения и поэтому могут снизить объемный износ [268]. Такие жидкости несовместимы термодинамически с полиуретанами и могут рассматриваться в качестве структурных пластификаторов. При желании они могут комплектоваться и добавками того же графита или дисульфида молибдена [269].

Необходимо отметить, что введение любых модификаторов (твердых или жидких) в состав ПУЭ может негативно сказаться на их прочностных свойствах. Для жидких пластификаторов такой эффект связан с ослаблением уровня межцепного взаимодействия за счет эффекта экранирования [156], а для порошкообразных модификаторов следует опасаться подобного эффекта при очень плохой адгезии этих модификаторов к полимеру.

В целом анализ действующих при абразивном износе факторов показывает, что 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. Как приложенная нагрузка, скорость скольжения, так и температура влияют на интенсивность изнашивания полимеров. Все приведенные внешние факторы могут оказывать существенное влияние на процессы износа и, поэтому, должны учитываться при анализе абразивного износа в тех или иных условиях.

Анализ теоретических и эмпирических подходов к описанию взаимосвязи износа эластомеров с их физико-механическими свойствами и условиями износа показывает, что известные подходы в основном выражают объем износа как функцию условий износа и за редким исключением не включают свойства материалов. Это предопределяет необходимость экспериментальной проверки известных подходов и, возможно, их корректировка применительно к полиуретанам.

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 [270] или от содержания наполнителя [271], когда повышение прочности материала при вводе компонента, снижающего сегментальную подвижность полимерных цепей, всегда заканчивается падением прочности при нарастании уровня 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.

## **1.6 Описание деформационного поведения полиуретановых эластомеров исходя из их топологической структуры**

Практическое применение полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, невозможно без знаний о механическом поведении таких материалов при механическом нагружении. С помощью таких знаний инженер может оценить эффекты, которые могут происходить при эксплуатации материалов в реальных условиях. К настоящему времени не существует общепринятой теории, объясняющей все особенности наблюдаемого поведения эластомеров при их механическом нагружении. Однако,

деформационное поведение эластомеров, в том числе полиуретановых, может быть описано с привлечением различных подходов в рамках теории высокоэластичности. При этом для реальных полимерных сеток одной из наиболее сложных задач является адекватное представление взаимосвязи напряжения и степени деформирования во всем диапазоне значений деформации.

Существует две группы подходов к анализу поведения эластичных сетей при больших деформациях - основанные на статистических или молекулярных моделях и феноменологические. Подходы первого рода базируются на молекулярных моделях, которые используют статистическую механику для вычисления энтропии из рассмотрения топологии цепей и ее модификации при деформировании. Подходы второго рода описывают деформацию с помощью функций энергии деформации, выведенных из механики сплошных сред с упрощающими ограничениями.

При рассмотрении подходов первого рода необходимо отметить, что ранние модели эластичности игнорировали межмолекулярные взаимодействия, тогда как более поздние разработки включают оценку влияния на механическое напряжение факторов запутывания или стерических ограничений. Хотя основное внимание в теориях высокоэластичности уделяется конфигурациям цепей, сегментальная динамика цепи определяется одними и теми же внутримолекулярными и межмолекулярными потенциалами и корреляциями.

Простейшая теория высокоэластичности была разработана Куном и дополнена Трелоаром [272,273]. При деформировании цепочечная структура растягивается и конфигурационная энтропия уменьшается. Если полагать, что деформация ансамбля  $N$  цепей по принципиальным направлениям  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  далеко не достигает полной длины цепей, то, используя статистику Гаусса, можно вывести выражение для свободной энергии растяжения:

$$\Delta A_{el} = \frac{1}{2} \nu k T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.1)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – константа Больцмана,  $\nu$  – число свободно соединенных гауссовых цепей.

Дифференцирование этого выражения по степени удлинения приводит к известному выражению для простого растяжения [274]:

$$\sigma = N_c k T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1.2)$$

где  $\sigma$  – напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $\lambda$  – степень деформирования (отношение длины растянутого образца к

исходной длине)  $N_c$  – число эластически активных цепей на единицу объема образца, соответствует величине  $\nu$ .

Дальнейшее развитие теории привело к созданию теории аффинных сеток и теории фантомных сеток. Для аффинных сеток принимается, что при их деформировании узлы перемещаются линейно относительно макроскопической деформации. Для фантомной флуктуации узлов вызывают значительные отклонения от аффинности. Очевидно, что выражения (1.1) и (1.2) соответствуют как раз аффинным сеткам [275].

Другая модель полимерной сетки, так называемая фантомная сетка, была разработана Джеймсом и Гутом. Они предполагали, что цепи сети являются гауссовыми и взаимодействуют только в точках соединения. Это означает, что цепи могут свободно проходить друг через друга, т. е. являются «фантомными», и поэтому исключенными объемными эффектами и запутанностью цепей пренебрегают. Они также предположили, что все соединения на поверхности сети аффинны и деформируются аффинно с макроскопической деформацией, однако все внутренние соединения флуктуируют вокруг своих средних положений. Колебания полимерных цепей и соединений не зависят от деформации, в то время как средние положения соединений или сегментов цепи внутри сети смещаются аффинно с макроскопической деформацией [276-279].

В рамках этой модели было получено следующее выражение для свободной энергии эластичности:

$$\Delta A_{ph} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{2}{\varphi}\right) \nu kT (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (1.3)$$

В качестве одного из важнейших параметров сетки появляется циклический ранг, зависящий от функциональности сетки  $\varphi$ .

$$\xi = \left(1 - \frac{2}{\varphi}\right) \nu \quad (1.4)$$

Он соответствует числу разрезов, которые надо сделать в сетке, чтобы она перешла в древовидную структуру.

Экспериментальные данные для многих каучуков обычно лежат между этими двумя пределами, что побудило исследователей к проведению значительного объема дополнительных работ, в которой переходы от аффинной сетки к фантомной ограничиваются различными способами, чтобы получить лучшее согласие между теорией и

экспериментом. Они основаны на идее, что в реальных сетях взаимодействия исключенного объема и запутанность цепей влияют на эластичное поведение сетевых цепочек. Параметром, который измеряет влияние введенных таким образом ограничений, может быть, например, степень взаимопроникновения цепей в сети. В этом направлении можно выделить теорию ограниченных узлов Флори-Эрмана [278-280].

Дальнейшее развитие этого направления привело к появлению теории диффузного ограничения, в которой была проработана концепция переходных состояний эластичных сетей от аффинных к фантомным [276]. В рамках данной теории величина свободной энергии эластичности записывается следующим образом [282]:

$$\Delta A_c = \frac{1}{2} \nu k T \sum_{t=x,y,z} [B_t + D_t - \ln(B_t + 1) - \ln(D_t + 1)] \quad (1.5)$$

При этом величины  $B_t$  и  $D_t$  определяются следующим образом:

$$B_t = \frac{h k_G (1 - \Phi) (\lambda_t^2 - 1)}{(\lambda_t^2 + h)^2} \quad (1.6)$$

$$D_t = \frac{\lambda_t^2 B_t}{h} \quad (1.7)$$

где параметр  $h$  – функция тензора макроскопической деформации  $\lambda$ :

$$h = k_G [1 + (\lambda^2 - 1)\Phi] \quad (1.8)$$

Теория ограниченных цепей приводит к следующему выражению для приведенной силы при одноосной деформации:

$$[f^*] = [f^*]_{ph} \left[ 1 + \frac{\varphi}{\varphi - 2} \frac{[\alpha K(\lambda_1^2) - \alpha^{-2} K(\lambda_2^2)]}{\alpha - \alpha^{-2}} \right] \quad (1.9)$$

где  $\lambda_1 = \lambda$ ,  $\lambda_2 = \lambda^{-1/2}$

При этом функция  $K(\lambda^2)$  определяется следующими выражениями:

$$K(\lambda^2) = \frac{B\dot{B}}{B+1} + \frac{D\dot{D}}{D+1} \quad (1.10)$$

$$\dot{B} \equiv \frac{\partial B}{\partial \lambda^2} = B \left[ \frac{1}{\lambda^2 - 1} - \frac{2}{\lambda^2 + h} + \frac{k_G \Phi (\lambda^2 - h)}{h(\lambda^2 + h)} \right] \quad (1.11)$$

$$\dot{D} \equiv \frac{\partial D}{\partial \lambda^2} = B \left( \frac{1}{h} - \frac{k_G \Phi \lambda^2}{h^2} \right) + \frac{\lambda^2 B}{h} \quad (1.12)$$

Несмотря на большое количество разнообразных параметров, входящих в указанные выражения, представленные выражения могут быть легко аппроксимированы с использованием минимального количества варьируемых параметров, что дает возможность использовать данную теорию для практических расчетов. Наибольшее достоинство данной теории заключается в том, что ней возможно получение значительно большего снижения угла наклона графика функции  $\sigma = f(\lambda)$ , чем это допускается выражением (1.2).

Надо отметить, что молекулярные подходы не являются универсальными в области больших деформаций, когда гауссова статистика не работает. Для преодоления данных затруднений было выдвинута концепция конечной растяжимости полимерных цепей. Так ещё Кун и Грюн получили следующее выражение для зависимости сила-растяжение с использованием функции Ланжевена [273]:

$$f = \frac{k\theta}{l} L^{-1} \left( \frac{r}{nl} \right) = \frac{k\theta}{l} L^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{n}} \right) \quad (1.13)$$

где  $r$  – расстояние между концами цепи в полимерном клубке,  $l$  – длина каждой связи,  $n$  – число связей в цепи

При этом обратная функция Ланжевена  $L^{-1} \left( \frac{r}{nl} \right)$  определяется следующим образом:

$$\frac{r}{nl} = \coth \beta - \frac{1}{\beta} = L(\beta) \quad (1.14)$$

$$\beta = L^{-1} \left( \frac{r}{nl} \right) \quad (1.15)$$

В интерпретации Арруда и Бойс [283,284] данный подход получил развитие в виде так называемой модели 8 цепей, в рамках которого было получено выражение для потенциальной энергии деформации:

$$W_{sch} = Nk\theta\sqrt{n} \left[ \left[ \beta_{chain} \lambda_{chain} + \sqrt{n} \ln \left( \frac{\beta_{chain}}{\sinh \beta_{chain}} \right) \right] \right] \quad (1.16)$$

где  $\beta_{chain} = L^{-1} \left( \frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{n}} \right)$

Этот подход, в отличие от классической модели, уже позволил получать графики функции напряжения от деформации с перегибом, характерным для многих сшитых каучуков.

Еще один интересный подход был продемонстрирован в работах Эдвардса и Вилгиса [285,286], в которых учет конечной растяжимости был сделан более аккуратно. В приложении для одноосного растяжения этот подход позволил получить следующее выражение [287]:

$$\sigma = N_c k T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left( \frac{1 - \alpha^2}{(1 - \alpha^2 \varphi)^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \varphi} \right) \quad (1.17)$$

где  $\varphi = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda}$ ;  $\alpha$  – степень растяжимости сетки, равная обратной величине  $\lambda_{max}$ .

Недостатком последних подходов является, однако, слабая сочетаемость адекватности описания начальной и конечной фазы растяжения, когда трудно подобрать параметры, одинаково хорошо описывающие различные участки графика функции зависимости напряжения от деформации.

Для подходов второго рода основополагающим принципом является запись потенциальной энергии деформации (в единице объема)  $W$  [288]:

$$W = f(I_1, I_2, I_3), \quad (1.18)$$

где  $I_1, I_2, I_3$  – инварианты тензора деформации Грина, заданные в терминах основных коэффициентов удлинения:

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad (1.19)$$

При введении условия несжимаемости каучука  $I_3 = 1$ , и уравнение (1.19) переходит в следующую форму:

$$W = \sum_{i+j=1}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i \cdot (I_2 - 3)^j \quad (1.20)$$

где  $C_{ij}$  – параметры материала. Из этого уравнения было выведено хорошо известное выражение Муни-Ривлина для случая простого растяжения:

$$\sigma = 2C_1(\lambda - \lambda^{-2}) + 2C_2(\lambda - \lambda^{-3}) \quad (1.21)$$

где  $C_1, C_2$  – структурные параметры, имеющие размерность напряжения. Некоторые варианты записи данного выражения даны также в более поздней работе Ривлина [289].

Данная модель позволила неплохо описывать зависимости напряжения от деформации для различных типов деформирования в пределах небольших степеней растяжения. В дальнейшем модель получила развитие в работах Йео [290,291], где соответствующее выражение для потенциальной энергии деформации лучшим образом учитывало эффекты деформирования при высоких степенях растяжения:

$$W_Y = C_{10}(I_1 - 3) + C_{20}(I_1 - 3)^2 + C_{30}(I_1 - 3)^3 \quad (1.22)$$

Данное выражение позволило несколько лучше описывать зависимость напряжения от деформации при высоких значениях деформации.

Более сложные модели с увеличенным количеством подгоночных параметров предлагались в последние годы. Среди них можно отметить подходы Валаниса и Ландела, Огдена, и Пшибыло и Арруда [292-294]. Их общим недостатком является необходимость проведения достаточно сложных экспериментов для определения всех этих параметров.

Интересная модель была также предложена Мейснером и Матейко, в которой в рамках обсуждаемого подхода Муни-Ривлина была использована концепция конечной растяжимости полимерной цепи. В рамках модели они получили выражение для зависимости напряжения от деформации при простом растяжении в следующем виде [295-297]:

$$\sigma = 2C_1 \left( \frac{\lambda_m}{3} \right) \left[ L^{-1} \left( \frac{\lambda}{\lambda_m} \right) - \lambda^{-\frac{3}{2}} L^{-1} \left( \frac{1}{\lambda^{\frac{1}{2}} \lambda_m} \right) \right] + 2C_2 \left( 1 - \frac{1}{\lambda^{3n}} \right) \quad (1.23)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы Муни-Ривлина,  $\lambda_{\max}$  – максимально возможная степень растяжения эластомера. Данная модель позволила иногда совмещать возможности адекватного описания зависимостей напряжения от деформации при умеренных и высоких степенях растяжения.

Рассмотрим оба этих направления применительно к общему виду возможных графиков зависимости напряжения от степени деформации (рисунок 1.9):

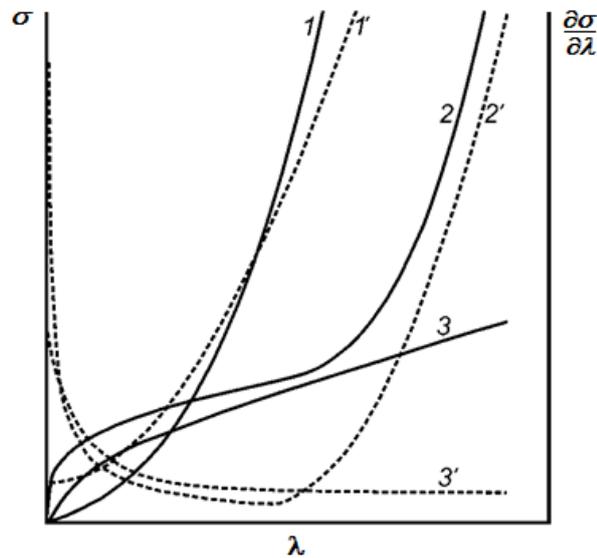


Рисунок 1.9 – Основные типы графиков зависимостей  $\sigma = f(\lambda)$  при растяжении сшитых эластомеров: 1 – кривая вогнутая вниз, 2 – кривая с перегибом, 3 – кривая вогнутая вверх.

1', 2', 3' – соответствующие производные

Итак, в самом общем случае графики зависимостей напряжения от деформации для эластомера при простом растяжении могут быть трех различных типов (рисунок 1.9). Во-первых, это кривые вогнутого типа (кривая 1, рисунок 1.9), которые могут наблюдаться для резин на основе высокомолекулярных каучуков с высокой плотностью химической сетки [298]. Во-вторых, кривые с перегибом (кривая 2, рисунок 1.9), типичные для полиэфируретанов [287,299,300] и ряда сшитых каучуков [272, 285]. Такие кривые имеют начальный участок выпуклой формы и ярко выраженный вогнутый участок на последних стадиях деформирования материала при его существенном упрочнении. Третий тип кривых (кривая 3, рисунок 1.9) – это кривые выпуклого типа, характерные, например, для полибугадиенуретанов [301].

Легко показать, что дифференцирование уравнения (1.2) по  $\lambda$  приводит к выражению:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = N_c k T (1 + 2\lambda^{-3}),$$

из которого следует, что с ростом значений  $\lambda$  величина  $\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda}$  непрерывно

снижается. Тогда кривая  $\sigma-\lambda$  должна иметь выпуклую форму во всем диапазоне растяжения.

Аналогичный вывод можно сделать и при анализе уравнения Муни-Ривлина [302,303]. Производная  $\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda}$  выражения (1.2) также является непрерывно убывающей функцией, что указывает на то, что перегибов на кривой  $\sigma-\lambda$  быть не должно (как на кривой 3, рисунок 1.9).

Необходимо отметить, что, используя указанные модели, нет возможности описать такие известные эффекты при растяжении полиуретанов как весьма сильное падение угла наклона кривой зависимости напряжения от деформации на начальных стадиях растяжения, так и резкий подъем напряжения при больших степенях растяжения (обычно  $\lambda > 5$ ), как на кривой 2, рисунок 1.9.

На первый взгляд наиболее привлекательным для предсказания механического поведения сшитых эластомеров с таким эффектом являлся бы подход, основанный на концепции конечной растяжимости полимерных цепей. По крайней мере, предполагалось, что он сможет увязать в рамках одной системы уравнений оба указанных ранее эффекта [304].

Однако, попытки связать начальную стадию деформирования с конечной с использованием только двух параметров – плотности сетки и предельной степени деформирования привели к получению формул, в которых точка перегиба (переход от выпуклой к вогнутой) находится в области степени деформирования около 100 % (на это указывает выполненный автором численный анализ данных, представленных в работе [287]), что противоречит абсолютному большинству экспериментальных результатов.

Таким образом, из имеющегося многолетнего опыта изучения зависимости напряжения от деформации полимерных материалов, находящихся в состоянии высокоэластичности следует, что данная зависимость представляет собой сложную функцию степени деформирования, управляемую с помощью параметра, отражающего роль плотности пространственной сетки в полимере и, возможно, включающего дополнительные корректирующие параметры, часто с весьма размытым физическим смыслом (например, вторая константа Муни-Ривлина  $C_2$ ). Наличие корректирующих параметров не помогало, тем не менее, описывать все виды деформационных кривых.

Анализ литературы позволяет сделать вывод о том, что величину напряжения в деформированном образце необходимо разделять на две составляющие, рассчитываемые отдельно, причем в выражение для расчета вклада конечной растяжимости сетки должен входить параметр, независимый от величины плотности химической сетки, определяемой известными методами. Такое разделение могло бы позволить получить выражение, в котором положение точки перегиба на кривой регулируется в самых широких пределах.

### ***Особенности строения сеток в полиуретановых эластомерах***

Рассмотренные выше зависимости напряжения от деформации в принципе могут иметь отношение ко всем сшитым эластомерам независимо от их строения. Однако, для полиуретанов многие их свойства связывают с их микрогетерогенной структурой, в процессе формирования которой образуется своеобразная физическая сетка, узлами которой являются жесткие домены. Данные узлы могут разрушаться при воздействии повышенных температур и при набухании в некоторых растворителях и пластификаторах. В принципе такие узлы дают свой вклад в упругие свойства сетки, а их доля может быть учтена с помощью набухания в растворителях и пластификаторах, которые разрушают или не разрушают указанные домены [154].

Интересно, что при некоторых условиях испытаний параметры сетки полиуретанов могут изменяться, что обусловлено возможной перестройкой надмолекулярной структуры во время деформирования [305]. С другой стороны, необходимо отметить, что для полиуретанов, как, впрочем, и для других эластомеров, при деформировании может проявляться эффект Муллинса, связанный с частичным разрушением перенапряженных фрагментов полимерной сетки по мере ее растяжения [306,307]. Во избежание необходимости учета данного эффекта желательно предварительно проверять изготовленные серии образцов на стабильность величины равновесного набухания в выбранных растворителях.

### ***Деформационное поведение эластомеров в неравновесных условиях***

В реальных условиях эксплуатация и испытания эластичных материалов протекают в условиях напряжений, изменяющихся во времени. Существующие научные подходы, с помощью которых пытаются описывать деформационное поведение эластомеров в таких условиях, отличаются исключительной сложностью и неопределенностью определения подгоночных параметров. Особую проблему представляет отсутствие связи таких параметров с важнейшими физическими характеристиками эластомеров, определяемыми независимыми методами (например, плотностью сетки).

Имеющийся разрыв между научными подходами, рассматривающих деформацию полимеров в статическом состоянии и в условиях действия переменных во времени нагрузок, во многом препятствует развитию полимерного материаловедения и решению проблем разработки новых высокоэффективных эластомеров. Действительно, подавляющее большинство экспериментальных данных по деформационному поведению эластомеров на

разрывных машинах получают в условиях растяжения с постоянной скоростью, т.е. не в равновесных условиях.

Известны отдельные попытки применения упрощенных инженерных подходов, в рамках которых удалось получить, например, зависимость прочности эластичных материалов от скорости нагружения. Несмотря на то, что такие подходы (работы Журкова, Зуева, Бартенева) во многом носили эмпирический характер, они позволили акцентировать внимание исследователей на проблемы сильной зависимости свойств полимеров от условий испытания. Как правило, при росте скорости нагружения наблюдается рост прочности эластомера, что обычно объясняется реакцией неотрелаксированных физических связей. Но сравнительно недавно для сегментированных полиуретанов было обнаружено и объяснено явление обратной зависимости прочности от скорости нагружения, объясняемое перестройкой надмолекулярной структуры, которая реализуется при невысоких скоростях нагружения [308-310]. Вышеуказанные эффекты показывают принципиально значение адекватного описания деформационного поведения эластомеров при различных скоростях нагружения для дальнейшего развития материаловедения эластомеров. В настоящее время, в целом эта проблема не только не решается, а наоборот, накапливается обширное количество разрозненных экспериментальных данных, получаемых при самых различных скоростях нагружения.

В рамках подходов, учитывающих релаксационную природу полимеров, описание деформационного поведения эластомеров проводится в рамках той или иной релаксационной модели (линейные и нелинейные модели, последовательные и параллельные схемы релаксационных элементов). Данные модели позволяют описывать, прежде всего, некоторые виды зависимости напряжения от времени, получаемые при релаксационных испытаниях. Но при переходе к описанию деформационного поведения эластомеров в условиях растяжения эти модели часто становятся во многом непригодными, т.к. игнорируют высокоэластичную природу описываемого материала.

Рассмотрение деформирования реальных эластомеров в неравновесных условиях может быть проведено с учетом суперпозиции всех вкладов в напряжение от элементов их структуры. Как было установлено еще достаточно давно, при деформировании эластомеров величина напряжения  $\sigma$  может быть разделена на вклады, величины которых не зависят от времени и на вклады, зависимость которых от времени испытания представляет собой ту или иную функцию.

Наиболее простое выражение этой суперпозиции для зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости может быть представлено выражением, характерным для модели стандартного линейного тела с  $i$  релаксационных элементов [308,309]:

$$\sigma = E_c \cdot \varepsilon + \sum_i E_i \cdot v \tau_i \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{v \tau_i}}\right) \quad (1.24)$$

где  $\varepsilon$  – деформация,  $v$  – скорость деформирования,  $E_i$  – параметр  $i$ -го релаксационного элемента с размерностью модуля,  $\tau_i$  – время релаксации  $i$ -го релаксационного элемента,  $E_c$  – параметр релаксационного элемента с бесконечным временем релаксации.

Величины релаксационных параметров могут быть установлены при выполнении экспериментов по релаксации напряжения. Поскольку целью работы является исследование зависимостей в диапазоне времен наблюдений, характерных для обычных скоростей испытания ( $10^0$ – $10^4$  с), то соответственно значимыми будут времена релаксаций именно в указанном диапазоне, характерные для макрообъемных физических узлов. Это значительно упрощает точное выделение релаксационных элементов. Физическое значение таких элементов состоит в том, что они относятся к так называемым  $\lambda$ -процессам релаксации, характерным для физических узлов из большого количества связанных сегментов, принадлежащих разным полимерным цепям. Процесс образования и распада каждого  $\lambda$ -узла есть многоступенчатый последовательный процесс прилипания и отлипания. Распад происходит путем перехода связанный сегмент - свободный сегмент, напоминающий распад капли жидкости путем испарения отдельных молекул. Такой многоступенчатый процесс требует относительно большого времени, чем и объясняются большие времена  $\lambda$ -процессов релаксации. Главное отличие  $\lambda$ -переходов состоит в том, что они имеют одинаковое значение энергии активации, что значительно облегчает рассмотрение соответствующих процессов при переменной температуре. Более детально эти переходы можно отнести к процессам, соответствующим релаксации физической сетки жестких доменов, релаксации упругой матрицы и релаксации неассоциированных жестких блоков.

Выражение (1.24) относится к релаксационной модели, в которой отражены именно вязкоупругие свойства материала без учета высокоэластичных свойств. Приложение линейной модели вязкоупругости к высокоэластичным материалам дано, например, в работе Тобольского [310], в которой учтена нелинейная зависимость вкладов отдельных релаксационных элементов перестраивающихся сеток в напряжение от степени деформирования  $\lambda$ :

$$\sigma_i(\lambda) = RTN_{t=0}(\lambda - \lambda^{-2})e^{-\frac{\lambda L_0}{v \tau_i}} \quad (1.25)$$

В данном подходе учитывается, что каждый релаксационный элемент обладает свойствами высокоэластичности, т.е. зависимость каждого отдельного вклада такого элемента в общее напряжение деформируемого объекта от деформации подчиняется выражениям, характерным для высокоэластичных материалов.

Однако, использование данного подхода становится весьма затруднительным в случае, когда зависимость напряжения от деформации вышеуказанных элементов не подчиняется нижеприведенному классическому выражению при  $\nu \rightarrow 0$ :

$$\sigma_i(\lambda) = RTN(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1.26)$$

Можно прийти к выводу, что более эффективным будет являться использование такого подхода к решению проблемы, в котором высокоэластичный характер свойств каждого релаксационного элемента передается специальной функцией, которую можно рассчитать по изменению текущего модуля эластомера по мере его деформирования.

Рассматривая описание деформационного поведения эластомеров уретанового типа, необходимо отметить, что с позиции материаловедения желательно, чтобы описание опиралось на использование параметров, связанных с топологической структурой полимера. В этом случае выводы, получаемые при изучении указанного поведения, могут быть полезными при разработке новых перспективных материалов. Поэтому, не смотря на определенные преимущества феноменологических подходов, связанных, прежде всего, с удобством при переходе от простого растяжения к другим видам деформирования, для дальнейшего развития подходов к описанию деформационного поведения эластомеров наиболее перспективны молекулярно-кинетические модели, использующие в качестве основных параметров значения плотности пространственной сетки и ее составляющие. При этом желательно использовать как можно меньшее количество подгоночных параметров, что должно увеличивать предсказательные возможности развиваемых моделей.

### **Выводы к главе 1**

Рассмотрение полиуретановых эластомеров как объектов со сложной иерархической структурой невозможно без оценки роли основных структурных элементов в формировании важнейших физических, физико-механических и технологических свойств указанных материалов.

На молекулярном уровне рассмотрения полимеров основным является формирование уровня сегментальной подвижности и, соответственно, нижнего предела температурного

диапазона высокоэластичности, задаваемого величиной температуры стеклования. Конечно, на этом же уровне формируется и термостойкость полимера, которая для полиуретанов (и полиуретанмочевин) уже во многом предопределена устойчивостью уретановых и мочевиновых групп. На рассматриваемом уровне степень охвата публикациями основных проблем материаловедения ПУЭ является наиболее глубоким и в ближайшее время появление в этой области знания каких-либо прорывных исследований маловероятно.

На надмолекулярном уровне картина научной проработки существующих проблем является более неоднозначной. Необходимо отметить, что оценка зависимости напряжения в эластомере от деформации может быть оценена только с помощью теории эластичности. Но, несмотря на разработку многочисленных частных моделей в рамках общей теории высокоэластичности, материаловедам, работающим в области полимеров, не хватает простых и удобных методов как для оценки существующих сетчатых структур в полимерах, так и развитых подходов, связывающих параметры сеток с важнейшими характеристиками сшитых эластомеров, которым являются по существу ПУЭ.

Еще более важным является уровень фазовой организации рассматриваемых полимеров, на котором структурные единицы имеют размерность порядка десятков и сотен нанометров. Полиуретановые и полиуретанмочевинные эластомеры являются, по сути, композитами, в которых домены жестких сегментов, равномерно распределенные по эластичной матрице, играют одновременно роль узлов пространственной сетки и, благодаря своим размерам, усиливающим наполнителем. На данном уровне степень охвата публикациями основных научных вопросов является с одной стороны весьма широкой, с другой стороны существует большое количество нерешенных проблем, что весьма затрудняет понимание базовых взаимосвязей структура–свойства рассматриваемых полимеров.

К таким проблемам относятся, в первую очередь, молекулярный дизайн ПУЭ, оптимизация их фазового строения, повышение стабильности свойств при воздействии внешних факторов. Данные особенности указанных материалов необходимо учитывать при разработке перспективных материалов. Выделенные при рассмотрении в настоящем разделе существующие проблемы оценки взаимосвязей структура–свойства стали основой для формулирования цели и задач настоящей работы.

Несмотря на всю важность применения ПУЭ как перспективных материалов в абразивно-агрессивных средах, разработка полиуретанов и полиуретанмочевин с повышенной стойкостью к абразивному износу остается достаточно частным вопросом. Однако данная задача является весьма сложной по степени взаимопроникновения аспектов смежных научных дисциплин. Анализ теоретических и эмпирических подходов к описанию

взаимосвязи износа эластомеров с их физико-механическими свойствами и условиями износа показывает, что известные подходы в основном выражают объем износа как функцию условий износа и за редким исключением не включают свойства материалов. Характеризуя уровень известных публикаций по абразивному износу полиуретанов, можно сделать вывод, что, для полиуретанов обычно характерна экстремальная зависимость степени износа от содержания в полимерной матрице жестких сегментов. Другое дело, что вопрос точной локализации расположения интервала значений оптимальной концентрации жестких сегментов еще не решен. Наряду с необходимостью исследования возможности снижения абразивного износа ПУЭ за счет специальных добавок это обуславливает необходимость развития исследований именно в этих направлениях.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны полиуретановые эластомеры, изготовленные по двухстадийной схеме, применяемой при изготовлении полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа.

На первой стадии синтеза в ходе реакции бифункциональных олигоэфиров с терминальными гидроксильными группами и диизоцианатов получаем форполимеры исходя из мольного соотношения (диизоцианата к олигоэфире), принятого для синтеза продуктов с терминальными изоцианатными группами (обычно 2÷2,06:1). Для получения качественного форполимера влажность исходных олигоэфиров не должна превышать 0,03 %. Штатный режим сушки, обеспечивающий указанный уровень содержания остаточной влаги, предполагает перемешивание 4-6 часов при 80 °С под вакуумом (давление остаточное не более 10 мм. рт. ст.). Реакция синтеза форполимера проводилась в течение 0,5-1 час при комнатной температуре и 5 час при 80 °С. Синтезированный форполимер анализировался на содержание свободных изоцианатных групп.

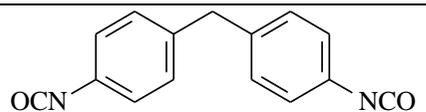
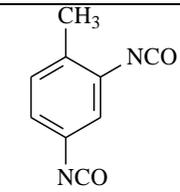
Вторая стадия представляла собой реакцию синтезированного на первой стадии форполимера с удлинителями цепи или отверждающими смесями на основе удлинителей цепи и олигомерных полиолов. Процедура предусматривала перемешивание при 40-60 °С под вакуумом от 2 до 5 минут, после чего реакционная смесь выливалась в металлические формы для отверждения. Формы переносились в воздушный термостат для термостатирования, как правило, 2 суток при 90 °С. Формы целевого типа применялись при изготовлении пластин для физико-механических испытаний, формы цилиндрического типа для изготовления образцов на абразивный износ.

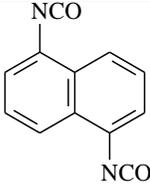
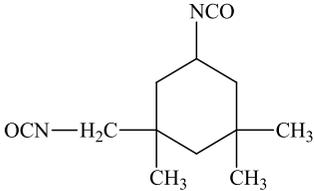
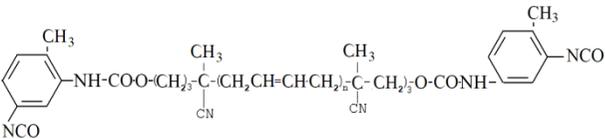
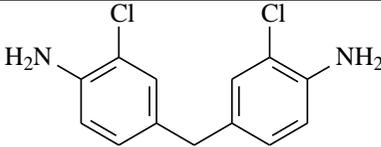
Характеристики исходных компонентов представлены в таблицах 2.1, 2.2. В работе были использованы следующие простые олигоэфиры: олиготетраметиленоксиддиолы (полифуриты) и олигопропиленоксидполиолы. В качестве сложных олигоэфиров были использованы олигоэфиры П-6 и П-6БА, синтезированные на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля (П-6) или смеси этиленгликоля с бутандиолом (П-6БА).

В работе были использованы такие диизоцианаты как 2,4-толуилنديизоцианат (ТДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ) и изофорондиизоцианат (ИФДИ). 1,4-бутандиол (БД) и 4,4'-метиленбис(2-хлоранилин) (продукт МОСА) использовались в качестве удлинителей цепи.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных компонентов для синтеза полиуретановых эластомеров

| Наименование компонента         | Обозначение (торговая марка) | Мол. масса | Тип                  | Структурная формула                                                                                                                                                                  | Характеристика                                                                         |
|---------------------------------|------------------------------|------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                               | 2                            | 3          | 4                    | 5                                                                                                                                                                                    | 6                                                                                      |
| олиготетраметиле-<br>ноксиддиол | ОТМО<br>(полифурит<br>1000)  | ~1000      | простой<br>олигоэфир | $\text{HO} \left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$                                                                               | Гидроксильное число –<br>109,5-115,1 мг КОН/ г;<br>кислотное число – 0,05 мг<br>КОН/ г |
| олиготетраметиле-<br>ноксиддиол | ОТМО<br>(полифурит<br>1400)  | ~1400      | простой<br>олигоэфир | $\text{HO} \left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$                                                                               | Гидроксильное число – 77,4-<br>83,1 мг КОН/ г; кислотное<br>число – 0,05 мг КОН/ г     |
| олиготетраметиле-<br>ноксиддиол | ОТМО<br>(полифурит<br>2000)  | ~2000      | простой<br>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-<br>57,5 мг КОН/ г; кислотное<br>число – 0,05 мг КОН/ г     |
| олигопропиленок-<br>сиддиол     | Voranol 1010<br>Лапрол 1052  | ~1000      | простой<br>олигоэфир | $\text{HO} \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_n \text{H}$                                                                                     | Гидроксильное число –<br>102,0-112,6 мг КОН/ г;<br>кислотное число – 0,08 мг<br>КОН/ г |
| олигопропиленок-<br>сидтриол    | Лапрол 373                   | ~370       | простой<br>олигоэфир | $\text{H} \left[ \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_n \text{O} \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_m \text{H}$ | Гидроксильное число – 430-<br>480 мг КОН/ г; кислотное<br>число – 0,1 мг КОН/ г        |

| Продолжение таблицы 2.1               |                     |       |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                        |
|---------------------------------------|---------------------|-------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                     | 2                   | 3     | 4                    | 5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 6                                                                                      |
| олигоэтиленгли-<br>кольдипинат        | П6 (ОМА-<br>1950)   | ~2000 | сложный<br>олигоэфир | $\text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 \text{O} \right]_n \text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Массовая доля<br>гидроксильных групп<br>1,65÷1,75%, кислотное число<br>– 0,1 мг КОН/ г |
| олигоэтиленбутилен<br>-гликольдипинат | П-6БА<br>(ОМА-2100) | ~2000 | сложный<br>олигоэфир | <p>Продукт конденсации (1:1)</p> $\text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 \text{O} \right]_n \text{H}$ <p style="text-align: center;">+</p> $\text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 \text{O} \right]_n \text{H}$ | Массовая доля<br>гидроксильных групп<br>1,65÷1,75%, кислотное число<br>– 0,1 мг КОН/ г |
| олигобутадиендиол                     | СКД-ГТР-А           | ~2000 | олигодиендиол        | $\text{HO} - (\text{CH}_2)_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CN} \end{array} - (-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CN} \end{array} - (\text{CH}_2)_3 - \text{OH}$                                                                                                                                                                                                                                        | Содержание ОН-групп<br>1,7÷1,71%                                                       |
| 4,4'-дифенилметан-<br>диизоцианат     | МДИ                 | 250   | диизоцианат          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $T_m=313 \text{ K}, T_b=430 \text{ K}$<br>$\rho=1185 \text{ кг/м}^3$                   |
| 2,4-толуилен-<br>диизоцианат          | ТДИ                 | 174   | диизоцианат          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $T_m=295 \text{ K}, T_b=393 \text{ K}$<br>$\rho=1217 \text{ кг/м}^3$                   |

| Продолжение таблицы 2.1                                                       |          |       |                 |                                                                                       |                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                             | 2        | 3     | 4               | 5                                                                                     | 6                                                                              |
| 1,5-нафтилендиизоцианат                                                       | НДИ      | 210   | диизоцианат     |    | $T_m = 400 \text{ K}, T_b = 588 \text{ K}$                                     |
| Изофорон-диизоцианат 3-(Изоцианатометил-3,5,5-триметил-циклогексил изоцианат) | ИФДИ     | 222,3 | диизоцианат     |    | $T_m = 213 \text{ K}, T_b = 426 \text{ K}$                                     |
| СКУ-ДФ-2                                                                      | СКУ-ДФ-2 | ~2400 | форполимер      |    | Содержание NCO-групп<br>4.10÷4.2%                                              |
| 1,4-бутандиол                                                                 | БД       | 90    | удлинитель цепи | $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$                 | $T_m = 303 \text{ K}, T_b = 476 \text{ K}$                                     |
| 4,4'-метиленис(2-хлоранилин)                                                  | МОСА     | 267   | удлинитель цепи |  | $T_m = 377-382 \text{ K}, T_b = 685 \text{ K}$<br>$\rho = 1440 \text{ кг/м}^3$ |
| триметилпропан                                                                | ТМП      | 134   | сшивающий агент |  | $T_m = 331 \text{ K}, T_b = 562 \text{ K}$<br>$\rho = 1084 \text{ кг/м}^3$     |

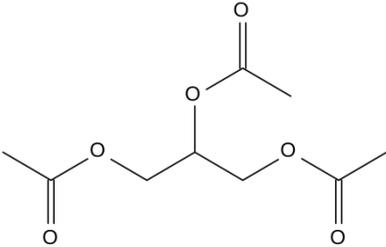
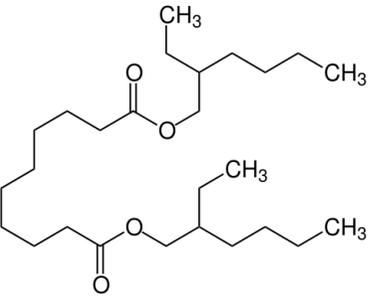
| Продолжение таблицы 2.1 |           |     |               |                                                                                                                                |                                                                               |
|-------------------------|-----------|-----|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 1                       | 2         | 3   | 4             | 5                                                                                                                              | 6                                                                             |
| 1,2,3-триацетоксипропан | Триацетин | 218 | пластификатор |                                             | $T_m = 195 \text{ K}$ , $T_b = 532 \text{ K}$<br>$\rho = 1155 \text{ кг/м}^3$ |
| Трибутилфосфат          | ТБФ       | 260 | пластификатор | $\text{OP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$                                                                                           | $\rho = 973 \text{ кг/м}^3$ , $T_g = 140 \text{ K}$                           |
| Диэтилгексилсебацат     | ДЭГС      | 426 | пластификатор | $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$<br> | $\rho = 912 \text{ кг/м}^3$ , $T_g = 166 \text{ K}$                           |

Таблица 2.2 – Характеристики дополнительных компонентов, которые использовались для ввода в состав полиуретановых эластомеров

| Наименование компонента                      | Торговая марка или обозначение | Молекулярная масса | Тип                             | Химическая формула                                                                                                       | Характеристика                 |
|----------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Стеарат кальция<br>ТУ 2232-002-57149839-07   | CaSt <sub>2</sub>              | 607                | Наполнитель, модификатор трения | Ca(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO) <sub>2</sub>                                                                     | Порошкообразный наполнитель    |
| Стеарат магния<br>ТУ 6-09-129-75             | MgSt <sub>2</sub>              | 591                | Наполнитель, модификатор трения | Mg(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO) <sub>2</sub>                                                                     | Порошкообразный наполнитель    |
| Дисульфид молибдена<br>ТУ 48-19-133-90       | ДМИ-7                          | 160                | Наполнитель, модификатор трения | MoS <sub>2</sub>                                                                                                         | Порошкообразный наполнитель    |
| Хлорпарафин<br>ТУ 20.14.13-555-05763441-2017 | ХП-52                          | 260÷424            | Хлорированный парафин           | C <sub>n</sub> H <sub>2n+2-x</sub> Cl <sub>x</sub> , где<br>n=10÷30, x=6÷7                                               | Пластификатор                  |
| ПМС-350<br>ГОСТ 13032-77                     | ПМС-350                        | -                  | Полиметил-силоксановая жидкость | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiO [SiO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Температура застывания: -60 °С |

## 2.2 Методики подготовки образцов для исследования

*Методика подготовки образца для физико-механических испытаний.* Для проведения испытаний на растяжение по ГОСТ 270-75 образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной  $\sim 2,0$  мм. Для испытаний на раздир из таких же пластин вырезали с помощью специального ножа серповидные образцы.

## 2.3 Методики исследования свойств полученных материалов

Физико-механические характеристики образцов определяли на испытательной машине INSTRON 3365 в режиме одноосного растяжения при комнатной температуре ( $25 \pm 1$  °C) в соответствии с ГОСТ 270-75. Статистическая обработка результатов проводилась по указанному выше ГОСТу. Определяли следующие характеристики: прочность  $\sigma_k$  – разрушающее напряжение при растяжении в пересчете на исходное поперечное сечение образцов,  $\varepsilon_k$  – деформация при разрыве, условный модуль  $E_{100}$  – напряжение при растяжении 100% в пересчете на исходное поперечное сечение образцов. В ряде случаев определяли истинную прочность  $f_p$  – разрушающее напряжение при растяжении образцов в пересчете на действительное поперечное сечение образцов:

$$f_p = \sigma_k(\varepsilon_k + 100)/100$$

При определении релаксационных параметров эластомеров использовали метод Бартенева-Лялиной [311].

**Определение сопротивления раздиру.** Сопротивление раздиру определяли на испытательной машине INSTRON 3365 в режиме одноосного растяжения при температуре ( $25 \pm 1$  °C) с использованием серповидных образцов по методу С в соответствии с ГОСТ 262-93 и ASTM D 624.

**Определение характерных температур.** Температуру стеклования эластичной фазы эластомеров  $T_g^s$  определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012/ГОСТ Р 55135-2012 на калориметре DSC 822° фирмы METTLER TOLEDO при скорости сканирования  $0,08$  град·с<sup>-1</sup>. Температура размягчения образцов определялась методом термомеханического анализа на установке УИП-70 при скорости нагревания образца  $8 \cdot 10^{-2}$  град с<sup>-1</sup>.

**Метод ИК-Фурье спектроскопии.** ИК-спектры образцов эластомеров регистрировали на спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении  $1$  см<sup>-1</sup> при помощи приставки НПВО с

использованием нормировки по полосе при  $1600\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний С–С арильного кольца.

**Метод электронной сканирующей микроскопии.** Поверхность образцов эластомеров изучалась с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG с детектором GSpD. Режимы работы микроскопа предусматривали рабочее расстояние 10 мм, давление водяного пара 60 Па, ускоряющее напряжение 5 кВ, размер пятна 3.

**Методики определения износостойкости композитов.** Износостойкость синтезированных композиционных материалов определяли двумя методами. Износостойкость по закрепленному абразиву (износостойкость по наждачной бумаге) исследовали на приборе GT-7012-D (рисунок 2.1) согласно ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85. Для испытаний использовали образцы диаметром 16 мм. Они вырезались из пластин отвержденного эластомера или формовались в специально разработанных формах. Наждачная бумага (КК511Х Р60 с размером абразивных частиц 250-397 мкм) закреплялась на поверхности цилиндрического барабана, при испытании образец, закрепленный в специальном держателе (под нагрузкой 10 Н), вращался вокруг своей оси и двигался на свежую поверхность наждачной бумаги по вертикальной оси. После пройденного пути (40 м) прибор автоматически выключался, масса образца измерялась.

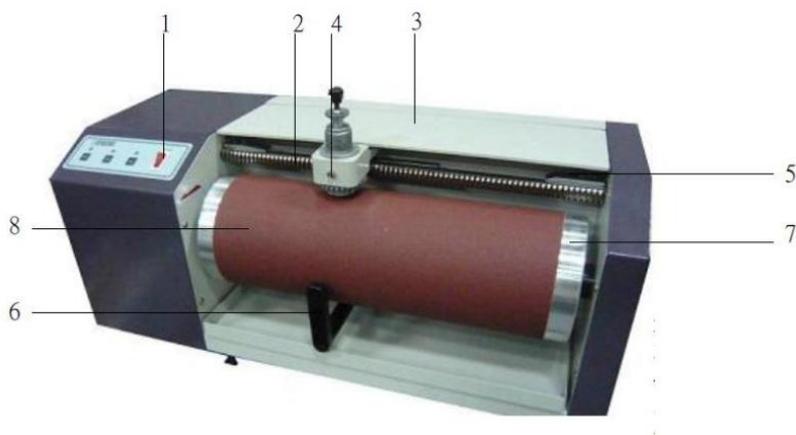


Рисунок 2.1 – Внешний вид тестера истирания GT-7012-D: панель управления (1), направляющая (2), крышка (3), держатель (4), регулятор наклона (5), треба (6), барабан (7), наждачная бумага (8)

Предварительно до испытания образцы выдерживали не менее 12 час при  $23\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Перед испытанием образцов истирающую способность каждого прикрепленного на прибор полотна наждачной бумаги определяли нахождением для него фактической величины

показателя истирания эталона. Износ резинового образца после каждого испытания должен оставаться одинаковым, допускалось отклонение  $\pm 5\%$  от первоначального значения.

Испытание износостойкости в условия сухого трения-скольжения для одновременного определения износа и коэффициента трения определяли на машине УМТ-200 (Рисунки 2.2, 2.3). Указанная машина собрана на базе настольного сверлильного станка фирмы Bosh PBD40 с использованием блока узла трения для сохранения при работе параллельности трущихся поверхностей. При вращении металлического индентора по поверхности образца момент трения и осевая нагрузка регистрируются тензодатчиками. Износ при трении определяется взвешиванием.

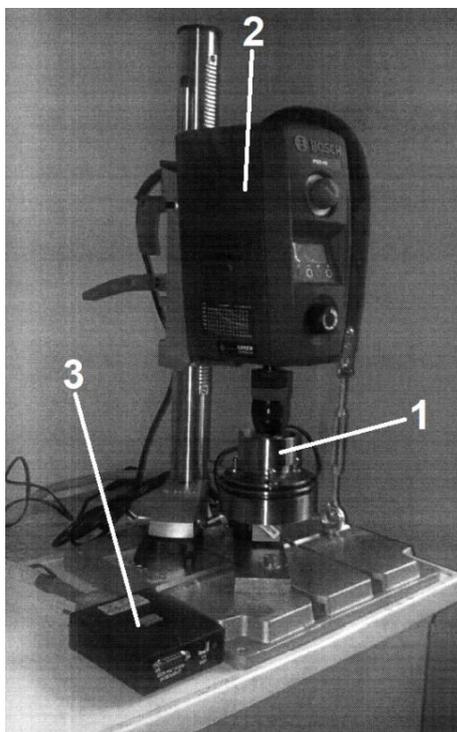


Рисунок 2.2 – Внешний вид аппарата УМТ-200 (универсальная машина трения):

1 – Блок узла трения; 2 – Вертикальный сверлильный станок BOSCH PBD40;

3 – АЦП модуль QMBoxIO-16

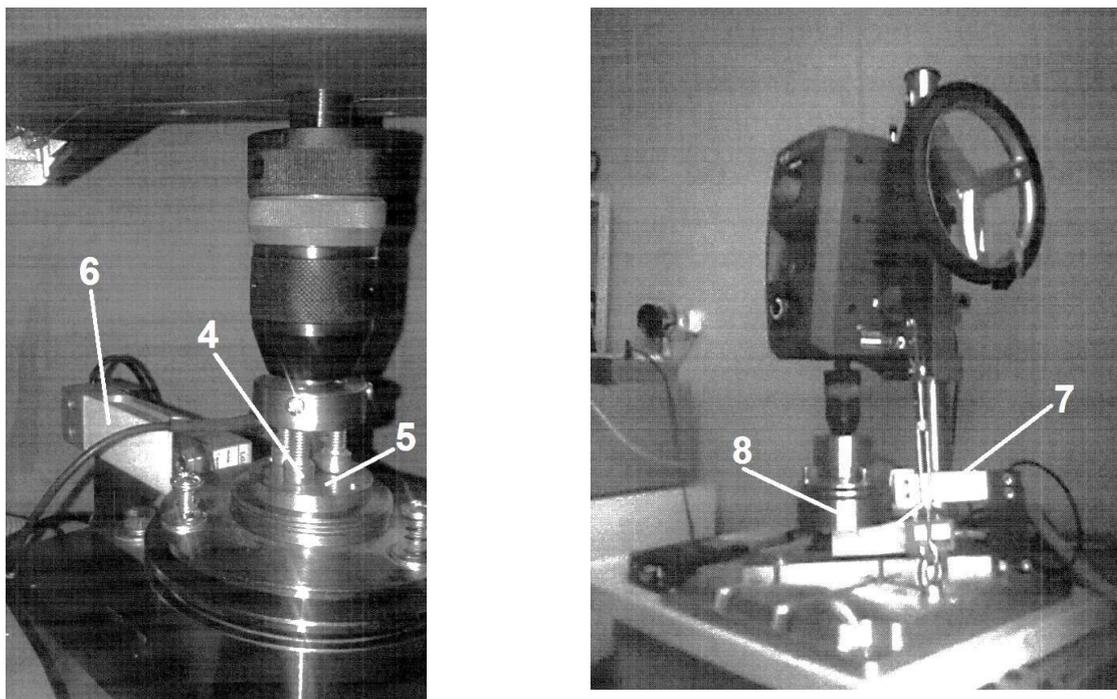


Рисунок 2.3 – Рабочая зона УМТ-200: 4 – металлический индентор; 5 – образец; 6 – тензодатчик момента трения; 7 – тензодатчик силы прижатия; 8 – узел трения

Определение износа и коэффициента трения проводили на двух инденторах (6 и 10 класс чистоты поверхности). Исходя из принципиальной схемы определения коэффициента трения  $K_{тр}$  (Рисунок 2.4) его рассчитывали по формуле:

$$K_{тр} = F_{тр} / P,$$

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

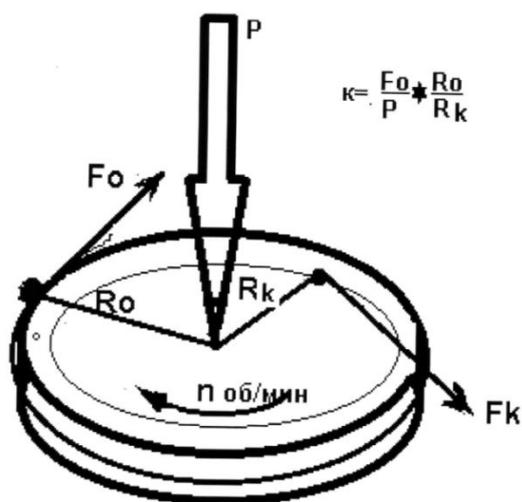


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема определения коэффициента трения

Количественно износ образцов определяли посредством взвешивания до и после эксперимента на аналитических весах VIBRA NT224RCE с точностью до 0,0001 г.

**Методика оценки плотности пространственной сетки полимера методом равновесного набухания (общие понятия).** Определение плотности сетки эластомеров проводится обычно с использованием метода равновесного набухания или растяжения при повышенной температуре. Обычно использование метода равновесного набухания предусматривает определение степени объемного набухания и расчет величины плотности сетки с использованием уравнения Флори-Ренера [312]:

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

где  $\varphi_2$  – объемная доля полимера в набухшем образце, рассчитываемая из величины равновесного набухания,  $V_1$  – мольный объем растворителя,  $f$  – функциональность сетки (3 для ПУЭ),  $\chi$  – параметр Хаггинса. Метод весьма удобный для сшитых каучуков с постоянным химическим строением и, соответственно, постоянством параметра Хаггинса, отражающего термодинамическое сродство растворителя и полимера. Однако для ПУЭ химическое строение полимерной цепи может сильно меняться в рамках даже одной серии образцов, что предопределяет сильную вариативность параметра Хаггинса.

При необходимости определения величины параметра Хаггинса для тех или иных пар полимер-растворитель можно провести равновесное набухание образцов этого же материала для определения величины  $\varphi_2$  объемной доли полимера в равновесно набухшем образце:

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

**Определение величины равновесного набухания для выбранных систем полимер-растворитель.** Для проведения набухания из материала эластомера вырезают образцы в виде дискообразных таблеток с помощью полого сверла (металлической вырубки). Готовые образцы (обычно 50–100 мг) погружают примерно в 45–50 мл растворителя в стеклянные лабораторные бюксы. С периодичностью 1 раз 2–3 суток в бюксах меняют растворитель. При контроле массы образцов их периодически достают из бюкса, избыток растворителя удаляется салфетками из фильтровальной бумаги. Взвешивание проводится в контрольном сухом бюксе с притертой крышкой, после чего образец немедленно помещается обратно в растворитель. Образцы взвешивают с периодичностью один раз в сутки до достижения

постоянной массы, после чего образцы сушатся при комнатной температуре до полного высыхания (постоянства массы). Далее рассчитывают степень набухания ( $Q_p$ , масс. %) по уравнению:

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

где:  $m, m_{\text{выс}}$  – массы набухшего образца и образца после высушивания соответственно, г;  
 $V_p$  – объем поглощенного растворителя, см<sup>3</sup>;  
 $\rho_2$  – плотность растворителя.

Далее рассчитывается объемная степень равновесного набухания  $Q_v$ :

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

где:  $\rho_1$  – плотность эластомера, г/см<sup>3</sup>;  
 $\rho_2$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>;  
 $Q_p$  – равновесная степень набухания, масс. %.

Плотность образцов эластомера предварительно определяют гидростатическим методом по ГОСТ 15139-69.

По величине объемной степени равновесного набухания рассчитывают объемную долю полимера  $\varphi_2$  в набухшем образце:

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

Далее при известной величине параметра Хаггинса определяют величину плотности сетки по уравнению Флори-Ренера.

**Выбор растворителя для использования в методе и анализ полученных результатов.** Применение метода равновесного набухания и прочих методов, использующих данные набухших образцов, основано на том допущении, что межцепное взаимодействие в эластомере резко ослабляется при вводе растворителя (набухании) за счет эффекта экранирования и им можно пренебречь [313], обычно при достижении степени равновесного набухания 100–150 % объемных.

В сегментированных эластомерах, имеющих двухфазную структуру, пространственная сетка представляет собой определенное наложение друг на друга сеток химических связей, стабильных физических связей, обусловленных жесткими доменами и

лабильных физических связей (донорно-акцепторные взаимодействия типа водородных связей).

Такая картина обуславливает необходимость использования разных растворителей для сепаратного определения каждой составляющей плотности сетки. Для ПУЭ должны использоваться растворители, разрушающие жесткие домены, и растворители, неспособные к такому разрушению. При этом известно, что растворители любого типа эффективно снижают плотность сетки лабильных физических связей.

Известно, что для определения каждого из вкладов в плотность пространственной сетки для эластомеров полиуретанового типа на основе простых олигоэфиров являются толуол и трибутилфосфат [154]. При этом толуол позволяет определять суммарную плотность сетки химических связей и стабильных физических связей, а трибутилфосфат - только плотность сетки химических связей.

***Методика оценки плотности пространственной сетки полимера с использованием растяжения кольцеобразных образцов, набухших в растворителях.***

Указанные выше соображение стали основой разработки для оценки плотности сетки ПУЭ оригинальной методики, использующей данные, получаемые при физико-механических испытаниях образцов, набухших в специально отобранных растворителях. Используются образцы в виде кольца (Рисунок 2.5). Образцы набухают в растворителях до достижения степени набухания 150 % и выше, после чего растягивают до величины 50-150 % на разрывной машине. Для фиксации образцов в зажимах машины используют специальное приспособление, исключающее поджим малопрочных материалов (Рисунок 2.5). При испытаниях определяют величину наклона линейной части графика зависимости силы растяжения от деформации. Данный метод, по сути, представляет собой модификацию метода Клаффа-Глэдинга [313] с тем отличием, что измерение модуля сжатия образцов заменяется на измерение модуля растяжения.

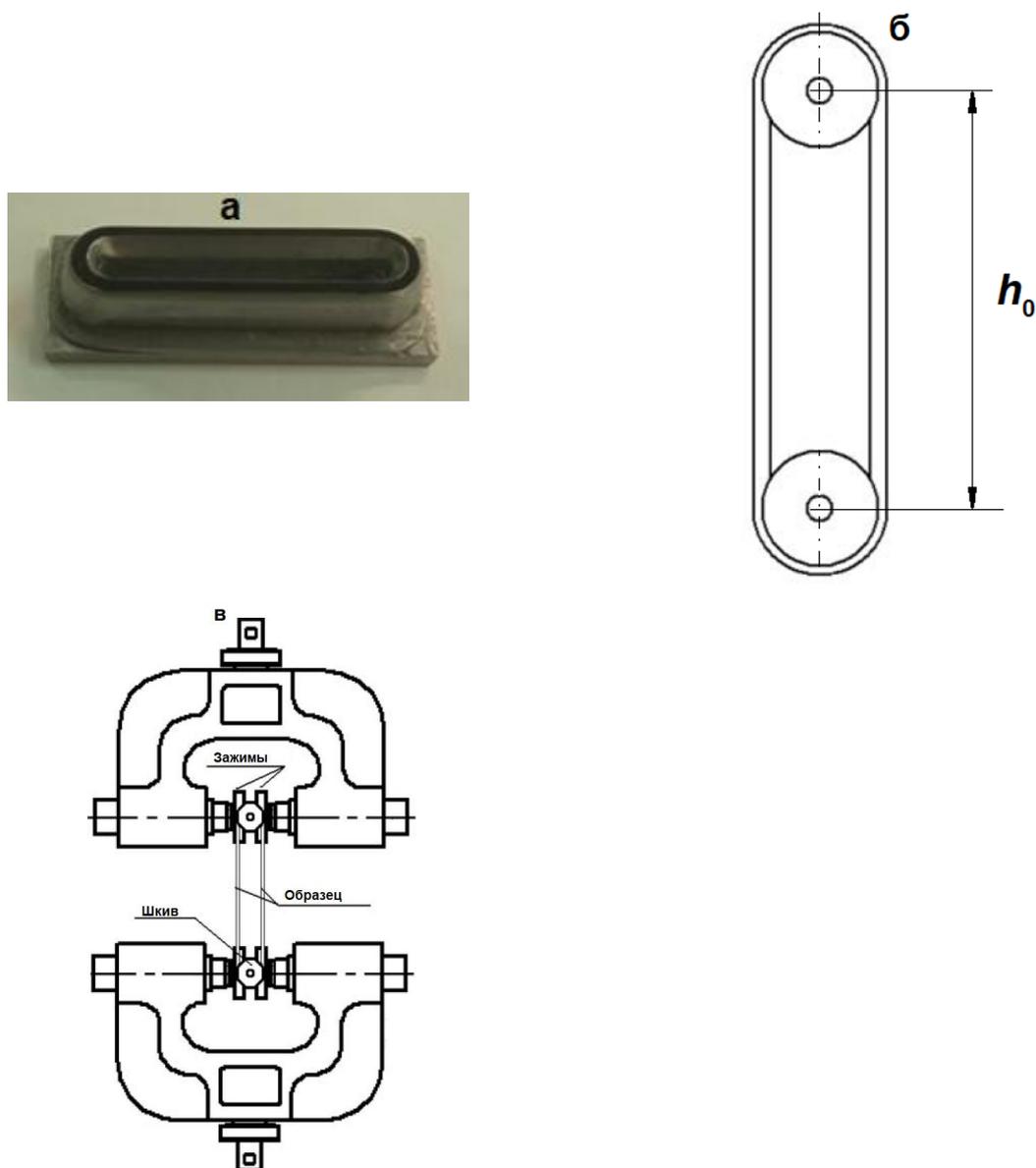


Рисунок 2.5 – Фото вырубки (а), вид эластомерного образца, надетого на шкивы (б), и схема закрепления кольцевого образца в зажимах разрывной машины (в).

Эффективную плотность сетки  $N_e$  определяют, используя уравнение Клаффа-Глэдинга [313]:

$$N_e = h_0 S / 3A_0 RT ,$$

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.

В случае использования кольцеобразного образца величина  $A_0$  определяется как сумма площадей поперечного сечения обеих ветвей, величина  $h_0=const$  (45 мм для изготовленной вырубki), величина  $S$  определяется из зависимости приложенной нагрузки от величины перемещения траверсы разрывной машины.

### ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С РАЗНОРОДНЫМИ ЖЕСТКИМИ И ЭЛАСТИЧНЫМИ СЕГМЕНТАМИ

Практически все описанные в литературном обзоре полиуретановые эластомеры являются полиуретановыми блоксополимерами, полимерные цепи которых содержат как жесткие, так и гибкие сегменты. Наиболее важными среди них являются полиэфирные блоксополимеры, занимающие более 99 % рынка данных полимеров, поэтому перспективы их развития трудно переоценить. Тем не менее, в ряде подразделов использовались композиции, содержащие олигодиендиолы, ввиду очевидных технических преимуществ и возможностей более четкого рассмотрения взаимосвязей структура–свойство.

Представленные в литературном обзоре варианты модификации строения полиуретановых полимеров даны применительно ко всем возможным типам этих материалов, в число которых могут быть включены не только, например, полиуретаны и полиуретанмочевины, синтезированные в блоке, но и в растворе или эмульсии. Естественные ограничения, накладываемые той или иной технологией изготовления полимерного материала, во многом ограничивают возможности его модификации.

Для литьевой технологии изготовления полиуретановых эластомеров основными ограничительными факторами вариации составов являются технологические требования по времени жизнеспособности (обычно не менее 15 минут при температуре переработки для мелкогабаритных изделий и не менее 40 минут для крупногабаритных) и вязкости. Первый из указанных факторов ограничивает использование при синтезе компонентов с относительно высокой реакционной способностью (например, алифатических аминов) и катализаторов, а второй требует оптимизации молекулярной массы применяемых полупродуктов (олигомерных диолов и диизоцианатов).

Рассматривая полиуретановые эластомеры как самоорганизующиеся многоуровневые системы, можно отметить, что на первом уровне организации оптимизация химического строения полимерной цепи за счет введения тех или иных добавок дает возможность влиять сразу и на второй уровень организации – фазовую структуру материала, что подразумевает изменение соотношения жесткой и эластичной фазы, устойчивость доменов жесткой фазы к внешним воздействиям и т.п.

Наиболее просто оптимизация рассматриваемых эластомеров может проводиться на топологическом уровне, под которым можно понимать формирование сетки истинных химических связей, которые возникают в литьевых эластомерах либо за счет использования компонентов с функциональностью выше двух, либо при реакции избыточных изоцианатных групп с NH-группами уретановых или мочевиновых фрагментов полимерных цепей.

Действительно, в литевых составах избыток изоцианатных групп подбирается обычно исходя из необходимости удовлетворения технических требований по достижению минимальных остаточных деформаций при, естественно, соблюдении требований по жизнеспособности реакционных композиций.

Более сложной представляется оптимизация полиуретановых эластомеров на уровне взаимодействия полимерной системы с низкомолекулярными жидкостями, под которыми в первую очередь надо понимать пластификаторы. Хотя, конечно, не менее важную часть полимерного материаловедения полиуретанов и полиуретанмочевин составляют вопросы взаимодействия этих материалов с растворителями, но ограничения литевой технологии позволяют исключить такую проблематику из рассмотрения.

В целом в данном разделе исследованы зависимости уровня физико-механических свойств сшитых полиуретановых и полиуретанмочевинных эластомеров от параметров структурной организации полимера, а именно, молекулярного и надмолекулярного строения. Рассмотрены также такие факторы, влияющие на механическое поведение исследуемых материалов, как содержание пластификаторов и влажность среды.

### **3.1 Исследование полиэфируретанов на основе простых олигоэфиров со смешанными гибкими сегментами**

Как известно, скорость взаимодействия свободных изоцианатных групп с различными диолами (низкомолекулярными и олигомерами) может существенно различаться. Вследствие этого неизбежна неоднородная структура образующихся полимерных цепей, состоящая из фрагментов, содержащих преимущественно гибкие сегменты одного типа. Идеализированная регулярная структура полимерных цепей триблок-сополимера со смешанными гибкими сегментами  $SS_1$  и  $SS_2$  при равном их количестве  $(SS_1-HS-SS_2-HS)_n$ .

В настоящем разделе представлены результаты исследования СПУ со смешанными полиэфирными сегментами, полученными обычным двухстадийным и трехстадийным способами, через стадию синтеза «обратного» форполимера с концевыми гидроксильными группами.

Исследовали СПУ со смешанными ОТМО и ППО гибкими сегментами и на основе олиготетраметиленоксиддиола, МДИ и 1,4-бутандиола: ОТМО ( $M \sim 2000$ ), Voranol 1010 L ( $M \sim 1000$ ) и 2010 L ( $M \sim 2000$ ), МДИ. Образцы получали обычным двухстадийным методом, через предварительный синтез форполимеров (олигодиизоцианатов) и в три стадии, через синтез на второй стадии «обратного» форполимера с целью получения СПУ с регулярной структурой полимерных цепей.

Форполимеры на основе олигоэфирдиола были получены взаимодействием МДИ с ОТМО (форполимер ФТП-1), с Voranol 1010 L (ФТП-2) и Voranol 2000 L (ФТП-3). Отношение NCO/OH составляло 2,08. Форполимеры готовили при поддержании температуры реакционной смеси 60-70 °С в условиях перемешивания. Содержание в них NCO-групп было определено титрованием *n*-бутиламинол: 5,82±0,04 (ФП-1), 3,49±0,03 (ФП-2) и 3,53±0,02 масс.% (ФП-3).

Часть ФТП-2 и ФТП-3 использовали для изготовления «обратного» форполимера взаимодействием с БД, предварительно высушенным в течение 20 ч при 80 °С в вакууме (~0,1 кПа) до содержания влаги 0,034 %. «Обратные» форполимеры ОФП-2 и ОФП-3 синтезировали в два приема в лабораторном смесителе. Отношение OH/NCO составляло 2,03. Сначала половина навески форполимера перемешивали с навеской БД в течение 30 мин при 60 °С, затем после введения остальной части форполимера реакционную смесь перемешивали еще 5 ч при температуре 80 °С. Содержание OH-групп в полученных таким образом олигодиолах ОФП-2 и ОФП-3 определяли методом обратного титрования: 2,12±0,03 (ОФП-2) и 1,31±0,03 мас. % (ОФП-3).

Образцы СПУ-1 и СПУ-2 получали взаимодействием смесей с БД ФТП-1 и ФТП-2 (СПУ-1) и смесей ФТП-1 и ФТП-3 (СПУ-2) в эквимолярном соотношении. Образцы СПУ-1Р и СПУ-2Р получали взаимодействием ФТП-1 с ОФП-1 (СПУ-1Р) и ФТП-1 с ОФП-2 (СПУ-2Р). Для сравнения дополнительно были изготовлены образцы СПУ-3 на основе ФТП-1 и БД. Отношение NCO/OH составляло 1,1. Реакционную массу перемешивали в вакууме в течение 5 мин при 60 °С. Образцы отверждали в течение 4 сут при 90 °С. Составы исследуемых композиций приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы СПУ, выраженные в мольных долях форполимеров и «обратных» форполимеров

| СПУ    | Содержание, мол. долей |       |       |       |    |
|--------|------------------------|-------|-------|-------|----|
|        | ФТП-1                  | ФТП-3 | ОФП-2 | ОФП-3 | БД |
| СПУ-1  | 0,55                   | 0,55  | -     | -     | 1  |
| СПУ-1Р | 0,55                   | -     | 0,55  | -     | -  |
| СПУ-2  | 0,55                   | 0,55  | -     | -     | 1  |
| СПУ-2Р | 0,55                   | -     | -     | 0,55  | -  |
| СПУ-3  | 1,1                    | -     | -     | -     | 1  |

Анализ изменения интенсивности полосы поглощения при  $\sim 2270 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре смеси ФТП-2 сБД показывает, что в процессе синтеза обратного форполимера ОФП-2 практически полная конверсия NCO-групп проходит уже через 4 ч при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рисунок 3.1). Характеристическая полоса для NCO имеет вид, типичный для реакционной смеси диола с МДИ [155]. Аналогичные данные были получены для реакционной смеси при синтезе ОФП-3. Таким образом, «обратные» форполимеры с концевыми OH-группами могут быть получены за непродолжительное время при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Регулярная структура полимерных цепей СПУ-1Р и СПУ-2Р, как было отмечено выше, задана составом смесей ФТП-1 и ОФП-2 (или ОФП-3). Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от способа получения СПУ политетраметиленоксидные гибкие сегменты не кристаллизуются в присутствии полипропиленоксидных гибких блоков. Для СПУ с одними политетраметиленоксидными блоками при  $M \sim 2000$  характерна частичная кристаллизация полимерной матрицы. Температура пика плавления  $3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура структурного стеклования  $T_g^s = -68 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рисунок 3.2).

Наличие одной температуры стеклования образцов СПУ и СПУ-Р свидетельствует о термодинамической совместимости разнородных гибких блоков. Температура структурного стеклования гибкой фазы материалов со смешанными гибкими сегментами  $T_g^s$  находится в диапазоне  $-51 \dots -54 \text{ }^\circ\text{C}$ , что заметно выше, чем  $T_g^s$  СПУ-3; это может быть связано только с улучшением смешиваемости жестких блоков с полиэфирными сегментами в присутствии полипропиленоксидной составляющей.

Физико-механические характеристики СПУ, полученных разными способами, существенно различаются, несмотря на близкую температуру стеклования их гибкой фазы. Отсутствие такой корреляции типично для гетерогенных СУЭ со сложной структурной организацией [149].

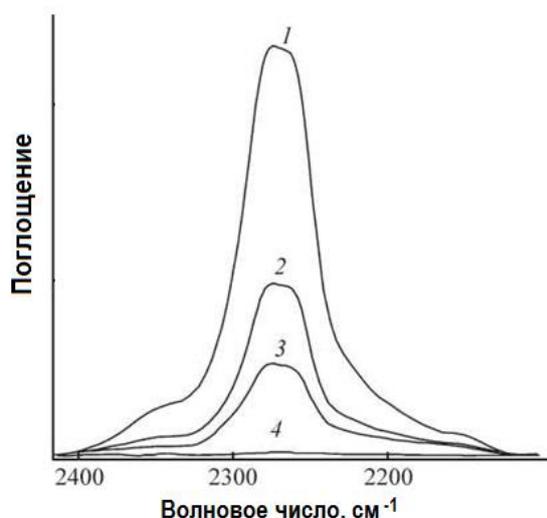


Рисунок 3.1 – Фрагмент ИК-спектра поглощения реакционной смеси при синтезе ОФП-2 через 0,5 ч (7) при  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 0,5 (2), 1,5 (5) и 5 ч (4) при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

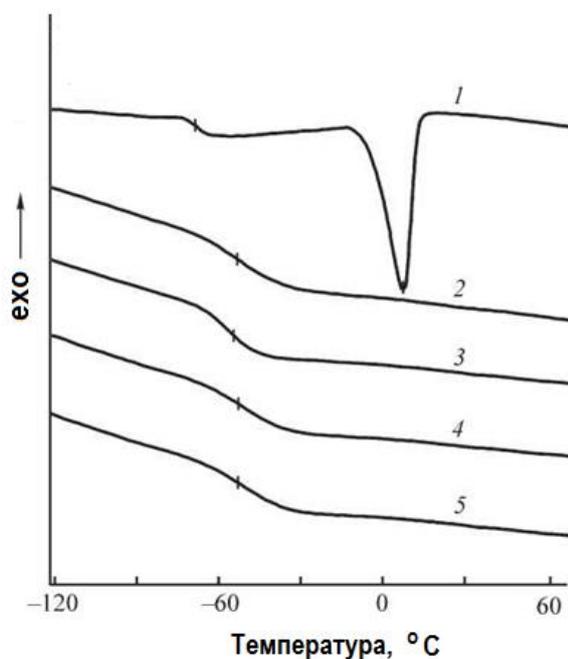


Рисунок 3.2 – ДСК-термограммы образцов СПУ-3 (7), СПУ-1 (2), СПУ-1Р (3), СПУ-2 (4), СПУ-2Р (5)

Из данных, полученных методом термомеханического анализа, видно, что температура размягчения  $T_h$  жесткой фазы СПУ-1 существенно ниже значения для полиуретана СПУ-1Р, полученного трехстадийным способом. Результаты механических испытаний показали, что прочность СПУ-1Р и СПУ-2Р с регулярной структурой полимерных цепей (с чередующимися разными полиэфирными сегментами) существенно выше прочности материалов того же состава, полученных двухстадийным способом (Таблица 3.2). Например, прочность СПУ-1Р примерно в 1,4 раза выше прочности СПУ-1, изготовленных с использованием смесей олигодиизоцианатов ФТП-1 и ФТП-2.

Таблица 3.2 – Характеристики СПУ, полученных двух- и трехстадийным способами

| СПУ    | $N_d$ ,<br>кмоль/м <sup>-3</sup> | $N_x$ ,<br>кмоль/м <sup>-3</sup> | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ ,% | $T_h$ , °C | Твердость по<br>Шору А, ед. |
|--------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|------------|-----------------------------|
| СПУ-1  | 0,37                             | 0,03                             | 25,3                | 2,1                | 668                | 162        | 75                          |
| СПУ-1Р | 0,56                             | 0,03                             | 35,1                | 2,9                | 644                | 186        | 81                          |
| СПУ-2  | 0,20                             | 0,02                             | 24,1                | 1,9                | 690                | 175        | 72                          |
| СПУ-2Р | 0,26                             | 0,02                             | 29,9                | 2,6                | 683                | 187        | 77                          |
| СПУ-3  | 0,54                             | 0,03                             | 28,5                | 3,0                | 637                | 180        | 83                          |

Снижение  $T_h$ , хотя и в меньшей степени, характерно и для СПУ на основе смесей форполимеров с полиэфирными гибкими блоками одинаковой молекулярной массы ( $M \sim 2000$ , Таблица 3.2). Плотность физической сетки СПУ, синтезированных обычным способом, меньше значений для соответствующих по составу полиэфируретанов, полученных через «обратный» форполимер. Соответственно снижается условный модуль образцов  $E_{100}$ . При неизменном составе гибких блоков снижение температуры размягчения жесткой фазы, твердости по Шору А и плотности сетки, обусловленной жесткими доменами, можно считать признаком формирования дефектной структуры этой фазы в материалах, полученных двухстадийным способом. Отмеченное обстоятельство, видимо, является одной из причин меньшей прочности при растяжении СПУ, чем СПУ-Р.

Интересно отметить частичное разрушение доменной структуры образцов СПУ-1 при большой деформации. Из сравнения ИК спектров НПВО в области поглощения карбонила уретановых групп видно, что после растяжения образцов СПУ-1 до 400 % и до разрыва заметно снижается интенсивность полосы при  $1700 \text{ см}^{-1}$  карбонила, связанных Н-связями самоассоциатов уретановых групп, локализованных в доменах жестких блоков [314] (Рисунок 3.3). Следовательно, при больших деформациях происходит частичное разрушение жесткой фазы СПУ-1 на основе смесей олигодиизоцианатов. ИК спектры СПУ-1Р до и после деформации практически не изменяются.

В качестве дополнительного фактора, способствующего снижению прочности СПУ, в этом случае может быть неоднородность структуры полимерных цепей, приводящая к преждевременному разрушению материала.

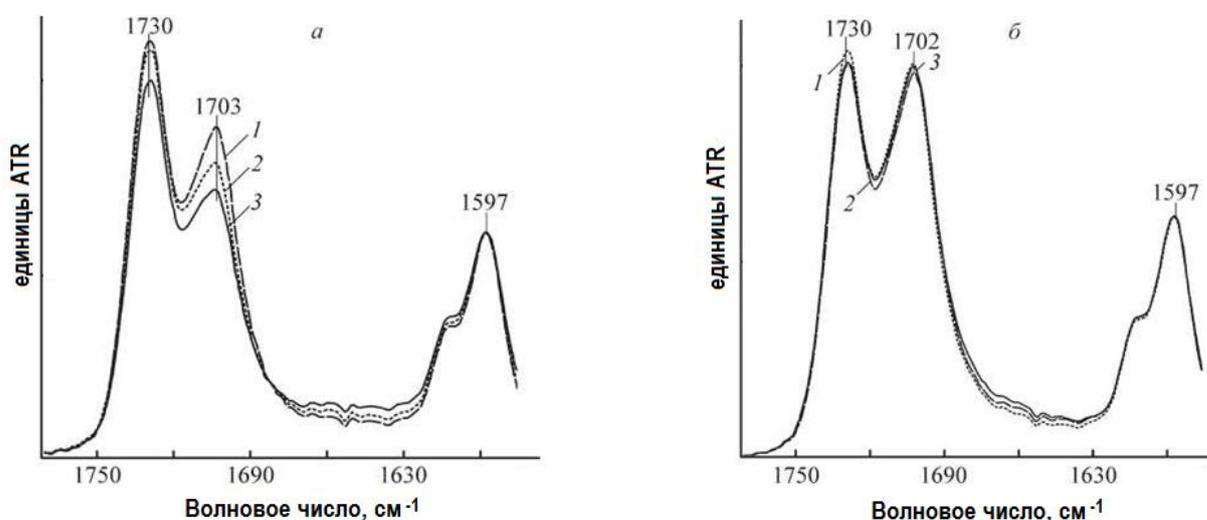


Рисунок 3.3 – Фрагмент ИК спектра НПВО СПУ-1 (а) и СПУ-1Р (б).

Образец: 1 – исходный, 2 – после деформации до 400 %, 3 – после деформации до разрыва

Результаты проведенных исследований демонстрируют существенные различия в свойствах СПУ и СПУ-Р. Материалы, изготовленные трехстадийным способом, имеют лучшие физико-механические и термомеханические свойства. Прочность полиуретана с 33 % полипропиленоксидных гибких сегментов в составе гибких блоков (СПУ-1Р) примерно на 24 % больше прочности СПУ-3 с индивидуальными ОТМО сегментами. Существенное повышение прочности СПУ с регулярной структурой полимерных цепей при частичной замене политетраметилоксидных гибких сегментов СПУ-1 ( $M \sim 2000$ ) на более полярные гибкие ППО блоки ( $M \sim 1000$ ) является результатом усиления межцепного взаимодействия в гибкой фазе полимера.

Таким образом, предложенный трехстадийный способ получения полиэфируретанов с чередующимися олиготетраметилоксидными и олигопропиленоксидными гибкими сегментами, включающий стадию синтеза «обратного» форполимера с концевыми гидроксильными группами, позволяющий получить эластомеры на 24-39 % превосходящие по прочности материалы на основе смесей олигопропиленоксид- и олиготетраметилоксиддиизоцианата. Обнаружено положительное влияние регулярной структуры полимерных цепей на плотность физической сетки, обусловленной доменами жестких блоков, и температуру размягчения жесткой фазы полиуретана со смешанными гибкими сегментами, а сочетание олиготетраметилоксидных сегментов с более полярными олигопропиленоксидными блоками приводит к повышению прочности сегментированных полиуретанов при исключении кристаллизации полимерной матрицы

### **3.2 Исследование полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров и олигодиендиолов**

Использование индивидуальных олигомеров для синтеза СПУ и СПУМ не всегда приводит к получению материалов с оптимальными свойствами. Например, для СПУ и СПУМ с олигодиеновыми гибкими сегментами характерна высокая морозостойкость (до минус 60 °С), но прочность меньшая, чем для аналогов на основе простых и сложных олигоэфиров. Известно, что если для синтеза СПУ и СПУМ брать термодинамически несовместимые олигомерные диолы, то в них могут образовываться две мягкие фазы, одна из которых будет расположена в другой в дисперсном виде. Такой эффект может приводить как к улучшению, так и к ухудшению физико-механических характеристик эластомера.

Для синтеза СПУМ серии БММ были взяты форполимеры СКУ-ПФЛ на основе ОТМО ( $M \sim 1000$ ) и П-10.000 на основе олигодивинилизопрендиола (мольное соотношение бутадиеновых и изопреновых звеньев 70/30) с  $M \sim 4500$ . Эти форполимеры были получены в

результате реакции соответствующих олигомерных диолов с ТДИ, взятым с двойным избытком. Смеси форполимеров готовили перемешиванием под вакуумом в течение 30 мин при 60 °С. Затем в смеситель вводили расплав МОСА, перемешивали 3 мин при указанных выше условиях и выливали в металлические формы для отверждения. Отверждение проводилось при 80 °С в течение 4 суток. Образцы выдерживались перед испытаниями 15-20 суток при комнатной температуре. Свойства СПУМ исследовали в широком интервале соотношений используемых форполимеров. Значения мольной концентрации  $x_2$  СКУ-ПФЛ и массовой  $C_{\text{ПФЛ}}$  приведены в таблице 3.3.

Как и ожидалось, вследствие термодинамической несовместимости П-10.000 и СКУ-ПФЛ при их смешивании образуется эмульсия. После введения отвердителя в реакционной смеси формируются две фазы: фаза 1, состоящая из П-10.000 и МОСА, и фаза 2 из СКУ-ПФЛ и МОСА. При стехиометрическом соотношении  $\text{NH}_2$  и  $\text{NCO}$  групп расчетное массовое соотношение диамина к форполимеру составляет: в фазе 1  $m_1=0,059$ , в фазе 2  $m_2 = 0,191$ .

Таблица 3.3 –Состав и свойства эластомеров серии БММ

| СПУМ    | $x_2$ | $C_{\text{ПФЛ}}$ , %, мас. | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $C_{\text{Ж}}$ , % |
|---------|-------|----------------------------|----------------------------|--------------------|
| БММ-1   | 0     | 0                          | 954                        | 14                 |
| БММ -2  | 0,15  | 6                          | 960                        | 15                 |
| БММ -3  | 0,17  | 6                          | 961                        | 15                 |
| БММ -4  | 0,20  | 8                          | 964                        | 16                 |
| БММ -5  | 0,30  | 13                         | 973                        | 17                 |
| БММ -6  | 0,45  | 21                         | 993                        | 20                 |
| БММ -7  | 0,60  | 33                         | 1013                       | 22                 |
| БММ -8  | 0,75  | 50                         | 1040                       | 26                 |
| БММ -9  | 0,80  | 57                         | 1048                       | 28                 |
| БММ -10 | 0,85  | 65                         | 1068                       | 30                 |
| БММ -11 | 0,90  | 75                         | 1090                       | 32                 |
| БММ -12 | 1,00  | 100                        | 1129                       | 37                 |

Как показали опыты, растворимость используемого ароматического диамина в рассматриваемых форполимерах при температуре смешения реакционной смеси (60 °С) сильно различается. Установлено, что экспериментальные значения  $m_1, = 0,047$ , а  $m_2 = 0,350$ . Из сравнения этих данных с расчетными видно, что в исследуемых реакционных смесях

отвердитель распределяется таким образом, что в фазе 1 имеется недостаток, а в фазе 2 избыток отвердителя по отношению к стехиометрии.

Если дисперсионной средой в реакционной смеси является фаза 1, то дефицит активного реагента в ней должен приводить к сохранению в течение длительного времени низкой вязкости полиуретановой композиции, т.е. к повышению ее жизнеспособности, что и наблюдается в эксперименте. Так, например, динамическая вязкость  $\eta = 20$  Па·с состава БММ-1 на основе индивидуального П-10.000 при температуре 60 °С устанавливается уже через 10 мин после приготовления реакционной массы. Такая же вязкость композиций на основе смесей форполимеров БММ-5 и БММ-6 достигается через 65 и 110 мин соответственно (Рисунок 3.4, кривые 2, 4, 5). Следовательно, добавление небольшого количества форполимера СКУ-ПФЛ (см. таблицу 4.3,  $C_{\text{ПФЛ}} = 13\text{-}21\%$ ) в реакционную смесь, содержащую П-10.000, позволяет примерно на порядок повысить жизнеспособность реакционной массы. В том случае, когда дисперсионной средой является фаза 2 ( $C_{\text{ПФЛ}} = 65\%$ ,  $x_2 = 0,85$ ), жизнеспособность реакционной смеси снижается. После отверждения ароматическим диамином дисперсной фазы и дисперсионной среды образуется эластомер с гибкой полимерной матрицей, в которой расположены частицы эластичного наполнителя.

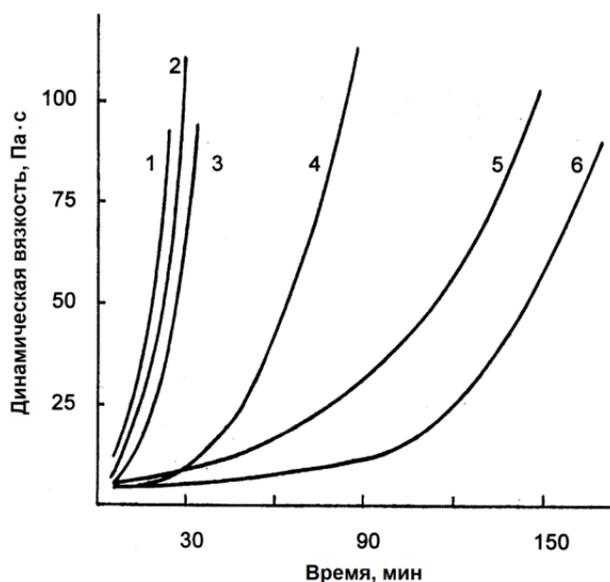


Рисунок 3.4 – Кривые изменения динамической вязкости  $\eta$  реакционных смесей полиуретанмочевины серии БММ. 1 – БММ-10, 2 – БММ-1, 3 – БММ-12, 4 – БММ-4, 5 – БММ-5, 6 – БММ-6

Структура отвержденного материала зависит от соотношения компонентов смеси. При небольшом содержании одного из форполимеров (до 30 %) частицы наполнителя имеют сферическую форму с четкой границей раздела и размером около 10-25 мкм (Рисунок 4.5, а).

При повышении концентрации наполнителя в материале образуются протяженные области из слипшихся частиц наполнителя (Рисунок 3.5, б), а при одинаковом содержании форполимеров в смеси ( $C_{\text{ПФЛ}} = 50\%$ ,  $x_2 = 0,75$ ) имеет место перекрывание фаз (Рисунок 3.5, в). Из кривых ДСК (Рисунок 3.6) следует, что для составов на основе смесей форполимеров характерны две температуры стеклования гибких блоков  $T_g^s$ , которые мало отличаются от соответствующих значений материалов на основе индивидуальных форполимеров;  $-54$  (БММ-12) и  $-82$  °С (БММ-1). Это свидетельствует о том, что используемые материалы на основе двух форполимеров представляют собой гетерогенную смесь двух полиуретанмочевин, гибкие блоки которых не смешиваются между собой. Следует подчеркнуть, что образование такой структуры в материалах с полярными и неполярными гибкими блоками не всегда обязательно.

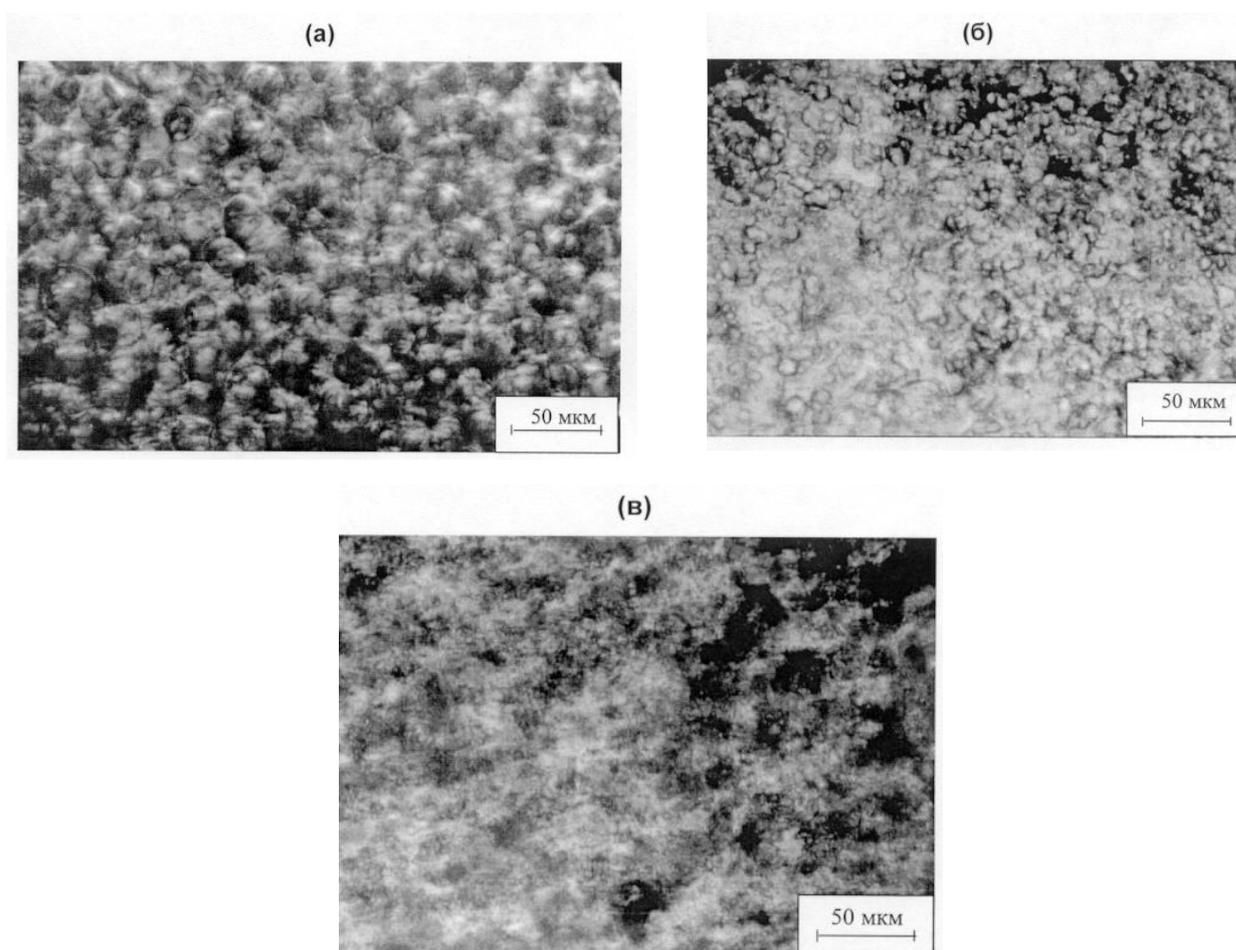


Рисунок 3.5 – Микрофотографии образцов БММ на основе смесей форполимеров с разным содержанием СКУ-ПФЛ. **а** – БММ-6 ( $x_2 = 0,3$ ), **б** – БММ-7 ( $x_2 = 0,6$ ), **в** – БММ-8 ( $x_2 = 0,75$ ,  $C_{\text{ПФЛ}} = 50\%$ )

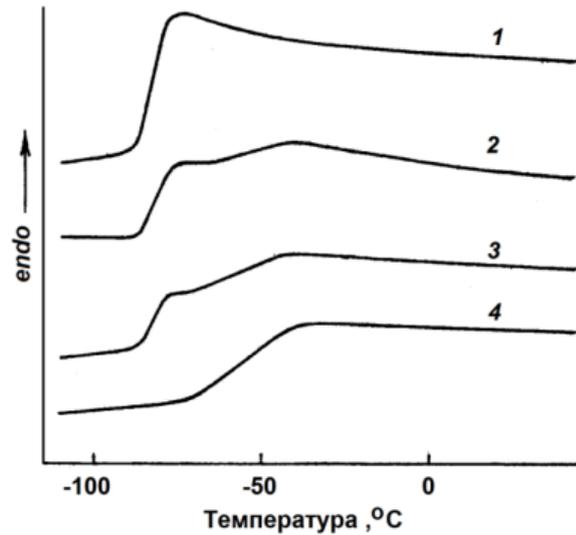


Рисунок 3.6 – Кривые ДСК образцов полиуретанмочевины. 1 – БММ-1 (П-10.000), 2 – БММ-7 ( $C_{\text{ПФЛ}} = 33\%$ ), 3 – БММ-10 ( $C_{\text{ПФЛ}} = 65\%$ ), 4 – БММ-12 ( $C_{\text{ПФЛ}} = 100\%$ )

Механические характеристики полидиуретанмочевины на основе одного форполимера П-10.000 и полиэфируретанмочевины на основе только СКУ-ПФЛ сильно различаются. Высокая плотность физической сетки ( $N_d=1,51$  кмоль/м<sup>3</sup>) в БММ-12 с полиэфирными гибкими сегментами и большое содержание жестких сегментов (37%) в сочетании с диполь-дипольным и межцепным специфическим взаимодействием обеспечивают высокую прочность – 42 МПа и условный модуль 11,5 МПа (при относительной деформации 100%) материала. Относительная разрывная деформация при его растяжении  $\epsilon_k$  достигает 560%. Низкая величина  $N_d$  и  $C_{\text{НС}}$  – содержание жестких блоков в БММ-1 с неполярными гибкими сегментами является причиной малой прочности эластомера (5,4 МПа), невысокого условного модуля (2,7 МПа) и  $\epsilon_k = 320\%$ .

Сочетание в одном и том же материале эластичных континуумов сильно различающихся по механическим свойствам, приводит к неоднозначной зависимости механических характеристик гетерогенного полимерного композита от соотношения используемых форполимеров (Рисунок 3.7). При добавлении в реакцию массу, содержащую П-10.000, форполимера СКУ-ПФЛ прочность и разрывная деформация возрастают и достигают максимума при  $x_2 = 0,3$ . Прочность материала повышается с 5,4 до 8,2 МПа, относительная разрывная деформация возрастает с 320 до 630%. Существенное повышение механических характеристик наблюдается при таком составе материала, при котором, как отмечалось выше, многократно возрастает жизнеспособность реакционной массы. Минимальную прочность имеет материал при составе смеси форполимеров, соответствующем точке инверсии наполнителя и полимерной матрицы ( $x_2 = 0,75$ ,

$C_{\text{ПФЛ}} = 50\%$ ). При дальнейшем увеличении доли СКУ-ПФЛ дисперсной средой становится полиэфируретанмочевина, а наполнителем является полидиенуретанмочевина. С уменьшением концентрации малопрочного наполнителя в полиэфирной матрице прочность материала закономерно возрастает.

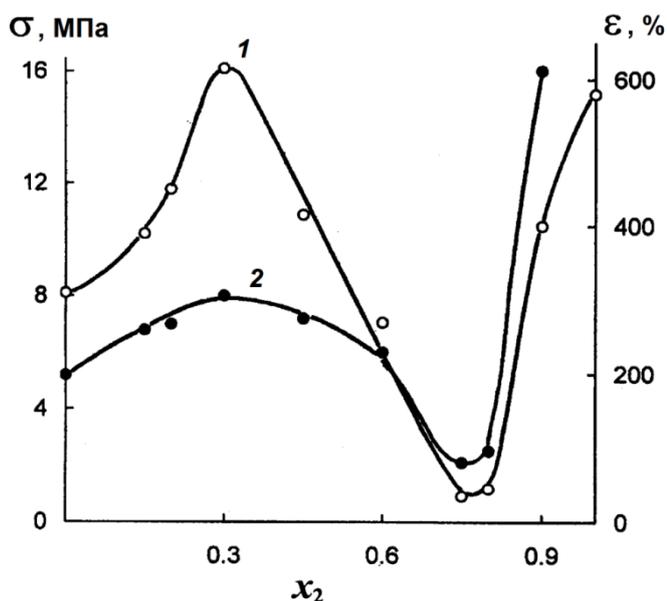


Рисунок 3.7 – Зависимости относительной деформации при разрыве  $\epsilon_k$  (1) и прочности  $\sigma$  (2) СПУМ от мольной доли СКУ-ПФЛ  $x_2$  в смеси форполимеров

### 3.3 Исследование полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров, синтезированных с использованием псевдофорполимеров

Необходимо пояснить, что в составах полиуретановых композиций псевдофорполимеры используются как промежуточные продукты, приготавливаемые на первой стадии синтеза. Их использование в литевых композициях на основе МДИ давно отработанным подходом, в то время как в составах полиуретанмочевинного типа его использование считается довольно рискованным в связи с опасностью резкого понижения уровня времени жизнеспособности.

В настоящем разделе представлены результаты исследования физико-механических и структурных свойств полиуретанмочевинных блоксополимеров, содержащих полиэфирные гибкие сегменты одного типа. При синтезе этих полиуретанмочевин (серия СПУД) использовали ОТМО ( $M \sim 1000$  г/моль), ТДИ и МОСА.

Синтез двухступенчатый с предварительным изготовлением форполимера СКУ-ПФЛ на основе ТДИ и ОТМО. Форполимер был получен реакцией ОТМО с ТДИ ( $\text{NCO}/\text{OH}=2,03$ )

при поддержании температуры реакционной смеси 60–70 °С в условиях перемешивания. Содержание NCO-групп в форполимере составляло:  $6,22 \pm 0,03$  %. После получения форполимера в его состав добавлялся чистый ТДИ. Фактический избыток NCO-групп практически не изменялся (Таблица 3.4). Таким образом, псевдофорполимер готовился на основе «истинного» форполимера с соответствующей добавкой ТДИ.

Для синтеза СПУМ форполимер предварительно перемешивали в заданном мольном соотношении в течение 30 мин в лабораторном смесителе при температуре 60 °С и вакууме (остаточное давление в реакторе ~ 0,2 кПа). Затем в смеситель вводили расплав МОСА, композицию перемешивали в течение 1 минут при 60 °С и вакууме, заливали в металлические формы и термостатировали в течение 2 суток при 90 °С.

Таблица 3.4 – Составы образцов серии СПУД

| Образец | Форполимер | ОТМО-1000 | ТДИ  | МОСА | Фактический избыток NCO-групп | Время жизнеспособности при 60 °С, мин |
|---------|------------|-----------|------|------|-------------------------------|---------------------------------------|
| СПУД-1  | 1,03       | 0,1       | –    | 0,9  | 1,03                          | 12                                    |
| СПУД-2  | 1,03       | –         | –    | 1,0  | 1,03                          | 6                                     |
| СПУД-3  | 1,0        | –         | 0,06 | 1,03 | 1,029                         | 4                                     |
| СПУД-4  | 1,0        | –         | 0,12 | 1,09 | 1,028                         | 3                                     |
| СПУД-5  | 1,0        | –         | 0,18 | 1,15 | 1,026                         | 2                                     |

Как видно из данных таблицы 4.4, фактический избыток NCO-групп оставался при введении в состав дополнительного ТДИ почти постоянным. Однако, при вводе в состав дополнительного ТДИ и соответствующего количества МОСА повышался уровень содержания в полимерных цепях жестких сегментов (Таблица 3.5). Соответственно, изменялись и структурные характеристики образцов. Как можно увидеть, рост содержания жестких сегментов не вызвал монотонного роста общей плотности пространственной сетки  $N_{dx}$ . Зависимость этого параметра от  $C_{NS}$  имела явно экстремальный характер, причиной такого явления стало снижения параметра  $N_{физ}$ , что можно связать с тем, что при быстрой реакции изоцианатных и аминных групп повышается вероятность образования в СПУМ «рыхлых структур» с повышенной дефектностью. Об этом говорят и данные равновесного набухания образцов в этилацетате и тетрагидрофуране (Таблица 3.6).

Действительно, с точки зрения отношения содержание ЖС–условный модуль  $E_{100}$ , повышение содержания ЖС обуславливает монотонное повышение условного модуля.

Усиливающая роль доменов жестких сегментов проявляется в росте значения условного модуля, однако при всем при этом величины критических деформаций при разрыве монотонно снижаются. Более того, для образцов СПУД-3 – СПУД-5 проявилось увеличение остаточных деформаций  $\varepsilon_{\text{ост}}$ , что вместе со снижением величины деформации  $\varepsilon$  говорит о значимом повышении дефектности образующейся сетки. С учетом резкого снижения времени жизнеспособности реакционных композиций, полученные данные являются прямым доказательством того, что использование чистого диизоцианата в композициях полиуретанмочевин является малоцелесообразным.

Таблица 3.5 – Физико-механические и структурные образцов серии СПУД

| №      | $\sigma$ , МПа | $\varepsilon$ , % | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\varepsilon_{\text{ост}}$ ,<br>% | $C_{\text{НС}}$ ,<br>% | $N_{\text{дх}} \cdot 10^3$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> | $N_{\text{хим}} \cdot 10^4$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> | $N_{\text{физ}} \cdot 10^3$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> |
|--------|----------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| СПУД-1 | 37,1           | 489               | 9,2                | 1-2                               | 35,8                   | $2,35 \cdot 10^{-3}$                                 | 2,39                                                  | 2,11                                                  |
| СПУД-2 | 37,5           | 408               | 12,3               | 1-2                               | 38,6                   | $3,53 \cdot 10^{-3}$                                 | 3,49                                                  | 3,50                                                  |
| СПУД-3 | 41,2           | 406               | 13,3               | 5                                 | 39,6                   | $3,40 \cdot 10^{-3}$                                 | 3,66                                                  | 3,36                                                  |
| СПУД-4 | 42,8           | 386               | 13,8               | 4-5                               | 40,6                   | $2,00 \cdot 10^{-3}$                                 | 3,94                                                  | 1,96                                                  |
| СПУД-5 | 40,9           | 349               | 14,2               | 7                                 | 41,6                   | $1,86 \cdot 10^{-3}$                                 | 5,02                                                  | 1,81                                                  |

Таблица 3.6 – Равновесное набухание образцов серии СПУД в некоторых растворителях

| №      | $C_{\text{НС}}$ , % | Набухание в растворителях |                      |                       |                      |
|--------|---------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
|        |                     | толуол                    |                      | тетрагидрофуран       |                      |
|        |                     | $Q_{\text{вес.}}$ , %     | $Q_{\text{об.}}$ , % | $Q_{\text{вес.}}$ , % | $Q_{\text{об.}}$ , % |
| СПУД-1 | 35,8                | 55                        | 72                   | 442                   | 562                  |
| СПУД-2 | 38,6                | 43                        | 56                   | 305                   | 388                  |
| СПУД-3 | 39,6                | 50                        | 65                   | 290                   | 369                  |
| СПУД-4 | 40,6                | 53                        | 69                   | 258                   | 328                  |
| СПУД-5 | 41,6                | 56                        | 73                   | 225                   | 286                  |

### 3.4 Влияние пластификации на свойства полиуретановых эластомеров

Одним из возможных вариантов модификации полиуретанов является пластификация, т.е. ввод в состав органических жидкостей, непосредственно не участвующих в синтезе полимера. Как указано в литературном обзоре, введение пластификаторов обычно улучшает сегментальную подвижность полимеров, снижает вязкость и температуру стеклования, однако оказывает определенное негативное влияние на прочностные характеристики эластомеров. В настоящем разделе приводятся результаты более детального исследования влияния пластификаторов на свойства сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин. Поскольку ввод пластификатора в состав реакционных смесей до отверждения может вызывать значительные изменения химизма синтеза, часть экспериментов была проведена на уже синтезированных образцах, а ввод пластификаторов осуществлялся набуханием.

#### 3.4.1 Влияние набухания в пластификаторах на свойства сшитых полиуретанмочевин

В качестве объектов исследования использовали серию эластомеров СПУР с уретанмочевинными жесткими блоками и различными гибкими сегментами. Для получения сегментированных эластомеров СПУР-1–СПУР-5 использовали форполимеры ОТМО с  $M \approx 1400$  (СПУР-1–СПУР-3) и  $M \approx 2100$  (СПУР-4), а также форполимер олигопропиленоксиддиола с  $M \approx 1400$  (СПУР-5). Форполимеры получали взаимодействием соответствующего олигомера с ТДИ, взятым в двойном избытке. Форполимеры ОТМО отверждали: МОСА, эластомеры СПУР-1 и СПУР-4; или смесью МОСА с ОТМО с  $M \approx 1000$  (СПУР-2 и СПУР-3). Образцы СПУР-5 на основе форполимера олигопропиленоксиддиола отверждали МОСА. Форполимер олигобутадиендиола СКД-ГТР-А и ТДИ отверждали смесью МОСА и ОТМО с  $M \approx 1700$  (СПУР-6). Различное содержание жестких сегментов  $C_{НБ}$  в композициях задавали соотношениями компонентов смеси и разной молекулярной массой используемого форполимера (Таблица 3.7).

При получении полиэфируретанов коэффициент избытка NCO-групп олигомерного диизоцианата составлял 1,03–1,06. по отношению к суммарному количеству  $NH_2$ - и OH-групп реакционной смеси (СПУР-1–СПУР-5) и 0,99 при изготовлении СПУ-6 на основе форполимера олигобутадиендиола. Все образцы отверждались при температуре 80 °С в течение 4 суток. Изменение упругих свойств СПУР-1, СПУР-2, СПУР-5, СПУР-6 при набухании изучали на образцах, набухших до равновесия в пластификаторах (образцы СПУР-1 СПУР-4 также использовали для изучения влияния набухания на прочностные и

деформационные свойства сегментированных эластомеров). С целью избежать необходимости изучения пластификации на химизм формирования физических и химических сеток в присутствии пластификаторов работа выполнялась методом набухания.

Плотность химической сетки  $N_x$  и плотность физической сетки исследуемых материалов с узлами жесткими доменами  $N_d$  определяли с использованием двух растворителей: толуола и трибутилфосфата (ТБФ). Значения содержания жестких сегментов в исследуемых материалах  $C_{HS}$  и их плотности, определенной пикнометрическим методом при  $23 \pm 0,2$  °С, приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Содержание жестких блоков и параметров сетки для образцов серии СПУР

| СПУМ   | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $C_{HS}$ ,% | $N_{dx}$ | $N_x$                |      |
|--------|----------------------------|-------------|----------|----------------------|------|
|        |                            |             |          | кмоль/м <sup>3</sup> |      |
| СПУР-1 | 1127                       | 37          | 1,65     | 0,09                 | 1,56 |
| СПУР-2 | 1098                       | 21          | 1,07     | 0,07                 | 1,00 |
| СПУР-3 | 1065                       | 10          | 0,43     | 0,03                 | 0,4  |
| СПУР-4 | 1083                       | 22          | 0,75     | 0,03                 |      |
| СПУР-5 | 1150                       | 37          | 1,39     | 0,08                 | 1,31 |
| СПУР-6 | 999                        | 15          | 0,51     | -                    | 0,51 |

Образцы набухали в пластификаторах различного химического строения; дибутилкарбитолформале (ДБКФ), трансформаторном масле (ТМ), дибутилфталате (ДБФ), ТБФ, дибутилсебацinate (ДБС), ди-(2-этилгексил)себацinate (ДЭГС), ди-(2-этилгексил)фталате (ДЭГФ), декане и тетрадекане.

В таблице 3.8 приведены значения равновесного объемного набухания образцов эластомеров в ряде жидкостей  $Q_v$  (отношение объема набухшего образца к его объему до набухания) и значения модуля Юнга  $E^*$  предельно набухших полиуретанов. Из полученных данных видно, что наименьшее значение модуля для всех исследуемых материалов наблюдается при их набухании в ТБФ, так как в этом случае полностью разрушаются домены уретанмочевинных блоков в сегментированном полимере [155], величина  $E^*$  при постоянной температуре зависит только от плотности химической сетки материала.

Таблица 3.8 – Упругие свойства и равновесное набухание  $Q_v$  полиуретанов в пластификаторах

| Пластификатор      | $Q_v$  | $E^*$ ,<br>МПа | $Q_v$    | $E^*$ ,<br>МПа | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|                    | СПУР-1 |                | СПУР-2 |                | СПУР-4 |                | СПУР-5 |                | СПУР-6   |                |
| Без пластификатора |        | 45,2           |        | 40,4           |        | 39,0           |        | 42,1           |          | 31,6           |
| ДБС                | 0,23   | 32,3           | 0,39   | 2,54           | 0,41   | 23,0           | 0,37   | 21,9           | 1,1      |                |
| ДЭГС               | 0,11   | 41,6           | 0,15   | 37,7           | 0,23   | 31,5           | 0,08   | 38,5           | 0,69     | 12,8           |
| ДЭГФ               | 0,16   | 38,5           | 0,26   | 29,2           | 0,31   | 26,7           | 0,10   | 38,1           | 0,72     | 12,5           |
| ДБФ                | 0,30   | 28,5           | 0,54   | 17,0           | 0,54   | 16,4           | 0,56   | 15,2           | 0,79     | 11,7           |
| ДБКФ               | 0,34   | 27,9           | 0,53   | 15,7           | 0,5    | 18,8           | 1,56   | 3,30           |          |                |
| ТМ                 | 0,16   | 40,7           | 0,23   | 33,9           | 0,31   | 28,2           | 0,08   | 41,7           | 0,68     | 14,2           |
| ТБФ                | 5,05   | 0,67           | 6,00   | 0,52           | 9,29   | 0,22           | 6,14   |                | $\infty$ |                |

В СПУР-6 химические сшивки отсутствовали, что привело к его полному растворению в ТБФ. В результате увеличения молекулярной массы форполимера с 1400 (СПУР-1) до 2100 (СПУР-4) или при частичной замене МОСА на ОТМО (СПУР-2) уменьшается общая плотность сетки материала  $N_{dx}$ , обусловленная химическими сшивками и доменами жестких блоков. Соответственно возрастает количество поглощаемой жидкости при набухании образца, больше ослабляется межцепное взаимодействие в полимере и существенно снижается его модуль  $E^*$ .

Увеличение количества атомов кислорода при переходе от СПУР-1 к СПУР-5 приводит к уменьшению набухания материала в менее полярных пластификаторах (ТМ, ДЭГС и ДЭГФ) и меньшему снижению величины  $E^*$  при набухании. Причиной большего набухания в ДБКФ СПУР-5 чем СПУР-1, по-видимому, является частичное разрушение физической сетки эластомера, узлы которой жесткие домены, что приводит к сильному снижению модуля СПУР-5 при набухании в ДБКФ.

Заметное набухание образцов СПУР-6 как в полярных, так и в неполярных жидкостях и существенное снижение начального модуля растяжения материала при набухании обусловлено особенностями его структуры. Эластомер имеет невысокую плотность сетки и содержит полярные олигоэфирные и неполярные полибутадиеновые гибкие сегменты, имеющие термодинамическое сродство к указанным жидкостям. Как было отмечено выше,

материал не содержит химических сшивок и поэтому полностью растворяется в сильном акцепторе протонов ТБФ.

Таким образом, результаты исследования влияния широкого круга низкомолекулярных жидкостей на упругие свойства сегментированных полиуретанов показывают, что изменение начального модуля растяжения исследуемых эластомеров при набухании зависит не только от химического строения гибких сегментов, но и от плотности физической сетки. Разрушение доменной структуры кардинально сказывается на упругих свойствах химически сшитых эластомеров.

Деформационные свойства набухших в пластификаторах образцов эластомеров также связаны с особенностями их пространственной сетки. Предварительное натяжение плотной полимерной сетки при ее набухании в жидкости должно приводить к резкому снижению относительной критической деформации при растяжении эластомера. Однако такая картина наблюдается только при значительном содержании жидкости в сегментированном полимере. Кривые изменения критической деформации образцов выпуклые, несмотря на высокую исходную плотность физической сетки  $N_d$  (Рисунок 3.8). Данная сетка, в отличие от химической сетки, способна перестраиваться в процессе деформирования материала [300], благодаря чему реализуется высокая деформация СПУ с небольшим количеством химических сшивок

С ростом деформации полимера возможна перестройка и последовательное разрушение доменов, а в отдельных случаях, протекание процессов микросегрегации. Поэтому также была определена зависимость от содержания пластификатора плотности физической сетки СПУ образцов набухших в ТБФ и ДБФ в условиях растяжения до критической деформации.

Из графиков на рисунке 3.9 видно, что при растяжении образца, набухшего в ТБФ, плотность сетки  $N_d$  существенно снижается уже при небольшой объемной доле  $\phi_1$  пластификатора в материале (значения плотности химической и физической сетки на рисунке 3.9 приведены на единицу объема набухшего эластомера). При  $\phi_1=0,8$  доменная структура эластомера, набухшего в ТБФ, практически полностью разрушена.

При растяжении образцов, набухших в ДБФ, изменение плотности сетки  $N_d$  в основном связано с «разбавлением» сетки пластификатором (то же самое относится и к плотности химической сетки), под которым понимается чисто геометрический фактор уменьшения объемной концентрации сетки при трехмерном набухании. Частичное разрушение сетки, обусловленной доменами уретанмочевинных жестких блоков, наблюдается лишь при объемной доле ДБФ в эластомере, близкой к предельному (равновесному) значению  $\phi_1$ . Поэтому прочность  $\sigma_k$  при набухании образцов в ДБФ

изменяется меньше, чем при набухании в ТБФ (Рисунок 3.8а). Однако, различия в механическом поведении образцов, набухших в ДБФ и ТБФ, не настолько велики, как это ожидалось, исходя из разного влияния этих жидкостей на плотность физической сетки. Причиной этого, на наш взгляд, является пластифицирующее действие ДБФ на домены уретанмочевинных жестких блоков эластомеров, которое проявляется в снижении температуры размягчения доменов  $T_h$  (Рисунок 3.10).

Так как ТБФ полностью разрушает домены уретанмочевинных жестких блоков независимо от количества жестких блоков в эластомере, набухание сшитых эластомеров в ТБФ ограничено наличием только химической сетки. Равновесное набухание образцов в ДБФ снижается с увеличением содержания жестких блоков в материале. В результате уменьшается изменение прочности материала. Наименьшее снижение прочности наблюдается при растяжении СПУР-1, набухшего до равновесия в ДБФ, а содержание жестких блоков в котором составляет 37 % (Рисунок 3.8а).

Еще меньше влияют на механические свойства исследуемых эластомеров малополярные и неполярные жидкости: ДЭГС, ТМ, додекан, тетрадекан, в которых указанные эластомеры набухают слабо (Таблица 3.9). Наличие большого количества усиливающего наполнителя в СПУ – жестких доменов благоприятно сказывается на устойчивости механических свойств полимера к действию растворителей, не разрушающих доменную структуру материала и имеющих низкое термодинамическое сродство к полимерной матрице. Таким образом, изменение механических свойств микрогетерогенных полиуретанов блочного строения при набухании во многом определяется наличием в них физической сетки с узлами доменами уретанмочевинных жестких блоков и способностью жидкости разрушать доменную структуру материала. Наиболее интенсивно модуль и прочность сшитых СПУ снижается при их набухании в жидкостях, в присутствии которых повышается растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера. Показано, что пластифицирующее действие низкомолекулярных жидкостей на узлы физической сетки СПУМ домены жестких блоков также способствует снижению прочности материала. С повышением плотности физической сетки, ограничивающей набухание материала при его контакте с жидкостью, ее влияние на механические свойства СПУМ ослабевает.

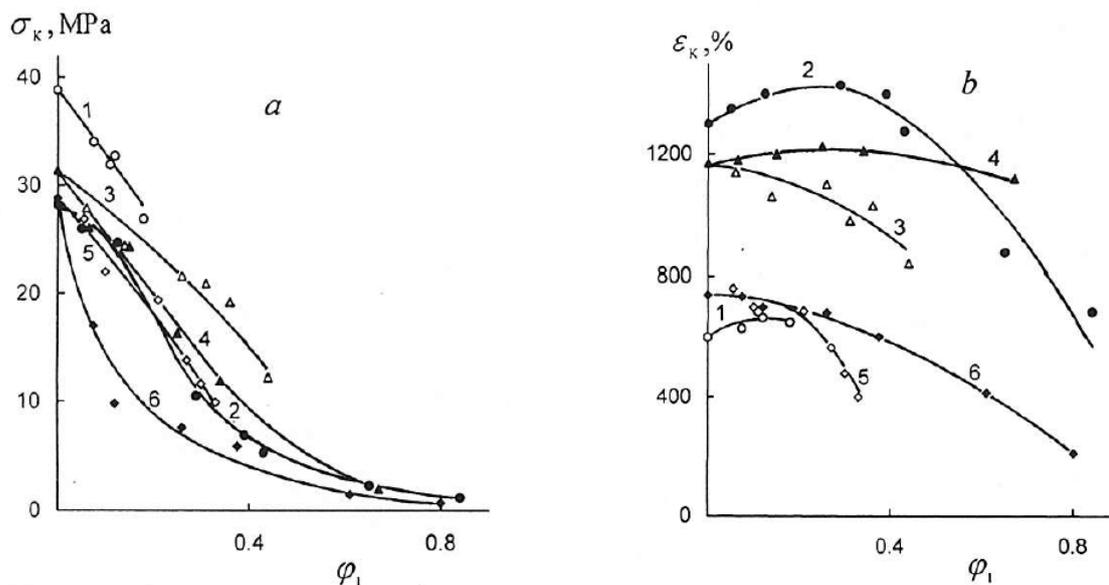


Рисунок 3.8 – Зависимость прочности (а) и относительной критической деформации (б) набухших СПУР-1 (1), СПУР-2 (5, 6), СПУР-3 (2) и СПУР-4 (3, 4) от объемной доли ДБФ (1, 3, 5) и ТБФ (2, 4, 6) при скорости растяжении  $\nu = 0,28 \text{ c}^{-1}$

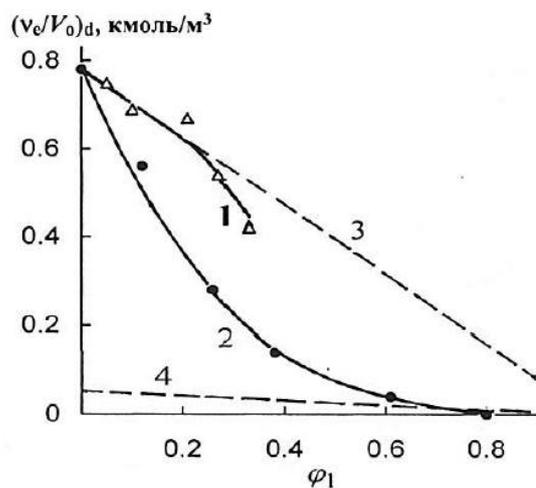


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности физической сетки  $N_d$  от объемной доли ДБФ (1) и ТБФ (2); влияние эффекта "разбавления" жидкостью на плотность физической (3) и химической (4) сетки

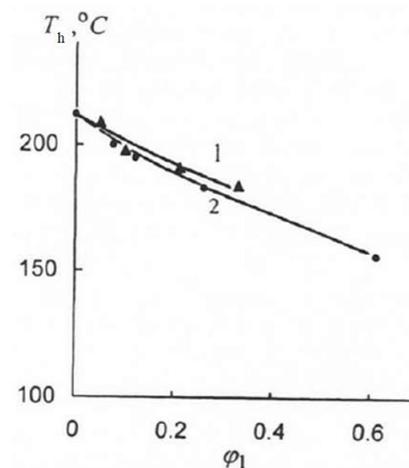


Рисунок 3.10 – Зависимость температуры размягчения доменов жестких блоков СПУР-2 от объемной доли ДБФ (1) и ТБФ (2)

Таблица 3.9 – Прочностные свойства и относительная критическая деформация образцов СПУР-1, равновесно набухших в пластификаторах

| Пластификатор      | $\varphi_1$ | $\sigma_k$ , МПа | $\varepsilon_k$ , % | $f_p$ , МПа |
|--------------------|-------------|------------------|---------------------|-------------|
| Без пластификатора | 0           | 38,8             | 600                 | 270         |
| ТМ                 | 0,14        | 32,7             | 590                 | 230         |
| ДЭГС               | 0,08        | 34,5             | 630                 | 250         |
| Тетрадекан         | 0,04        | 36,4             | 620                 | 260         |
| Декан              | 0,04        | 36,3             | 600                 | 250         |

### 3.4.2 Влияние бинарного пластификатора на механическое поведение сегментированной полибутадииенуретанмочевины

Особенностью этих микрогетерогенных эластомеров является незавершенность процесса микрофазового разделения в них гибких и жестких блоков, обусловленная высокой реакционной способностью олигодиенового форполимера с концевыми NCO-группами. Это обстоятельство приводит к интересным эффектам в механическом поведении материала, пластифицированного бинарным пластификатором.

В качестве объекта исследования использовали сегментированную полибутадииенуретанмочевину (СПБУМ) на основе форполимера СКУ-ДФ-2 с полибутадиеновыми гибкими сегментами и концевыми NCO-группами, полученного взаимодействием олигобутадииендиола ( $M \sim 2000$ ) с ТДИ, взятом в двойном избытке. Форполимер отверждали МОСА, который вводили в реакционную смесь в виде раствора в пластификаторах. Использовали два пластификатора: ДЭГС, ТБФ и их смеси. Содержание пластификаторов во всех образцах составляло 14 %. Физико-механические характеристики СПБУМ определяли при температуре 23 °С и скорости растяжения 0,3 и 0,03 с<sup>-1</sup>.

Из таблицы 3.10 видно, что при слабом изменении температуры стеклования гибкой фазы  $T_g^s$  СПБУМ существенно повышается условный модуль  $E$  и прочность материала с увеличением доли ДЭГС в бинарном пластификаторе. Зависимость прочностных и деформационных свойств эластомера от состава пластификатора имеет экстремальный характер. Максимальное значение истинной прочности и относительной критической деформации к СПБУМ наблюдается при 70 % ДЭГС в смеси с ТБФ. При изменении скорости растяжения материала на порядок (с 0,3 до 0,03 с<sup>-1</sup>) характер кривых не изменяется (Рисунок 3.11), То же самое относится к составу бинарного пластификатора, обеспечивающему

максимальное значение механических характеристик СПБУМ. Таким образом, замена ДЭГС на его смесь с ТБФ позволяет существенно улучшить механические характеристики СПУМ. Обнаруженный эффект синергизма во влиянии компонентов бинарного пластификатора на механическое поведение исследуемого микрогетерогенного эластомера с неполярными гибкими сегментами можно объяснить, исходя из данных, полученных методом ИК-спектроскопии.

Таблица 3.10 – Зависимость свойств СПБУМ от доли ДЭГС ( $x_2$ ) в бинарном пластификаторе

| $x_2$ | $\sigma_k$ , МПа         |                           | $E_{100}$ , МПа          |                           | $T_g^s$ , °C | $T_h$ , °C |
|-------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------|------------|
|       | $\nu=0,3 \text{ c}^{-1}$ | $\nu=0,03 \text{ c}^{-1}$ | $\nu=0,3 \text{ c}^{-1}$ | $\nu=0,03 \text{ c}^{-1}$ |              |            |
| 0     | 7,8                      | 8,0                       | 2,7                      | 2,5                       | -80          | 193        |
| 0,3   | 10,5                     | 10,8                      | 3,4                      | 3,1                       | -82          | 193        |
| 0,43  | 11,3                     | 15,0                      | 4,3                      | 3,7                       | -83          | 195        |
| 0,5   | 15,6                     | 18,2                      | 4,6                      | 4,1                       | -83          | 194        |
| 0,57  | 16,8                     | 18,7                      | 5,0                      | 4,3                       | -84          | 195        |
| 0,7   | 19,3                     | 20,8                      | 5,4                      | 4,5                       | -84          | 197        |
| 0,8   | 18,5                     | 20,4                      | 5,6                      | 4,8                       | -85          | 197        |
| 1     | 16,9                     | 19,4                      | 5,7                      | 5,3                       | -85          | 196        |

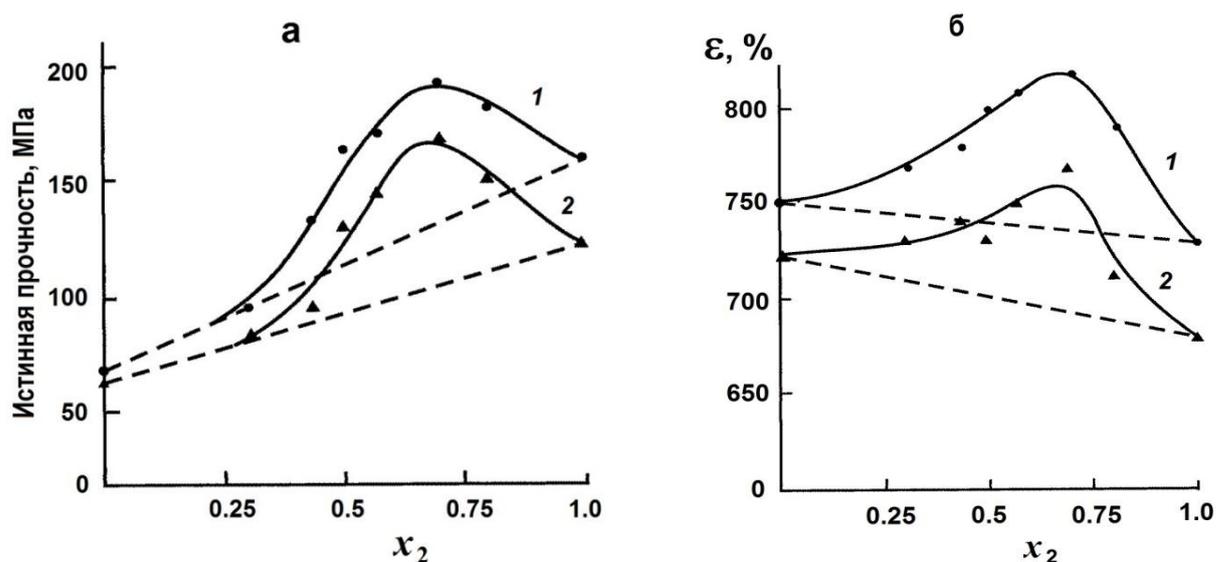


Рисунок 3.11 – Зависимость истинной прочности  $f_p$  (а) и относительной критической деформации  $\epsilon$  (б) СПБУМ от доли ДЭГС  $x_2$  в бинарном пластификаторе при скорости растяжения  $\nu = 0,03$  (1) и  $0,3 \text{ c}^{-1}$  (2)

Из сравнения ИК-спектров карбонильного поглощения СПБУМ с разным соотношением компонентов бинарного пластификатора следует, что интенсивность полосы поглощения карбонила при  $\nu = 1638 \text{ см}^{-1}$  наиболее прочных структурных образований – самоассоциатов мочевиновых групп, связанных Н-связями в СПБУМ с бинарным пластификатором выше, чем интенсивность этой полосы в спектре материала и с индивидуальными пластификаторами (Рисунок 3.12). Указанные самоассоциаты являются основой доменов жестких уретанмочевиновых блоков. Поэтому по интенсивности указанной полосы можно судить о глубине микрофазового разделения в материале. Полученные данные показывают, что при небольшой добавке ТБФ к ДЭГС в материале увеличивается содержание усиливающего наполнителя доменов жестких блоков, соответственно возрастает прочность материала и реализуется большая его деформация при растяжении. Температура размягчения доменов жестких блоков  $T_h$  при изменении состава пластификатора остается практически постоянной и близка к температуре размягчения микродисперсной жесткой фазы непластифицированного материала  $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Следовательно, используемая бинарная жидкость не пластифицирует домены жестких блоков. Весь пластификатор расположен в гибкой фазе полимера.

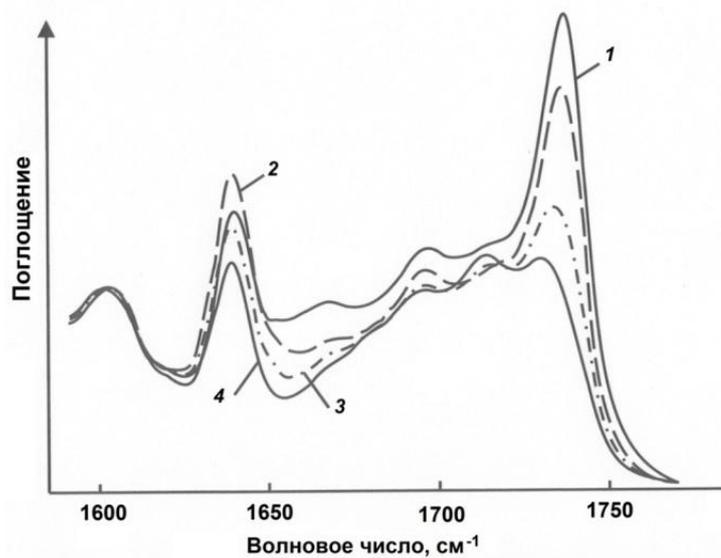


Рисунок 3.12 –ИК-спектры образцов СПБУМ, содержащих 14 % пластификатора при  $x_2$ :

1, 0 (1), 0,7 (2), 0,3 (3), 0 (4)

Таким образом, изучение механического поведения сегментированной полибутадиенуретанмочевины, пластифицированной индивидуальными жидкостями и их смесями позволило обнаружить эффект синергизма во влиянии компонентов бинарного пластификатора на прочностные и деформационные характеристики эластомера.

Установлено, что максимальное значение прочности и относительной критической деформации материала достигается при соотношении ди-(2-этилгексил)себагината и трибутилфосфата 70/30. Показано, что бинарный пластификатор пластифицирует домены жестких уретанмочевинных блоков эластомера. Установлена основная причина наблюдаемого эффекта упрочнения материала - неаддитивное влияние компонентов бинарного пластификатора на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков

### **3.4.3 Влияние бинарного пластификатора на структуру и свойства полиуретанмочевины со смешанными полибутадиеновыми и полиэфирными гибкими блоками**

В качестве объекта исследования был взят материал, полученный с использованием смеси форполимера СКУ-ДФ-2 на основе олигобутадиендиола СКД-ГТР-А и форполимера на основе ОТМО ( $M \sim 1350$ ). Для синтеза форполимеров использовали ТДИ при соотношении NCO- и OH-групп 2/1. Смесь форполимеров при эквимолярном соотношении отверждали МОСА, предварительно растворенном в пластификаторе. Объемная доля бинарного пластификатора была 0,15 во всех опытах. Компоненты бинарного пластификатора были ТБФ и ДЭГС.

Из таблицы 3.11 видно, что с увеличением объемной доли  $\varphi_2$  ДЭГС в смеси с ТБФ существенно возрастает условный модуль упругости  $E_{100}$  пластифицированного материала. С уменьшением скорости растяжения эластомера и величина  $E_{100}$  закономерно снижается при любых соотношениях компонентов бинарного пластификатора. Относительная критическая деформация  $\varepsilon_k$  материала заметно повышается в интервале значений  $\nu$  от 0,28 до 0,06 с<sup>-1</sup>.

Наличие одной температуры стеклования гибкой фазы материала свидетельствует о термодинамической совместимости полибутадиеновых и политетраметиленоксидных гибких сегментов. При одной и той же скорости растяжения зависимость условной прочности  $\sigma_k$  эластомера от состава пластификатора имеет экстремальный характер. То же самое относится и к зависимости истинной прочности  $f_p$  эластомера от состава смеси ДЭГС с ТБФ (Рисунок 3.13).

Таблица 3.11 – Зависимость механических характеристик СПУМ-Б от объемной доли  $\varphi_2$  ДЭГС в бинарном пластификаторе (ДЭГС+ТБФ) при разных скоростях растяжения  $v$

| $\varphi_2$ | $v, c^{-1}$ | $\sigma_k, \text{МПа}$ | $\varepsilon_k, \%$ | $E_{100}, \text{МПа}$ | $T_g^s, ^\circ\text{C}$ |
|-------------|-------------|------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| 0           | 0,28        | 12,8                   | 850                 | 2,7                   | -72                     |
|             | 0,17        | 14,4                   | 880                 | 2,7                   |                         |
|             | 0,06        | 15,5                   | 910                 | 2,6                   |                         |
|             | 0,01        | 13,3                   | 950                 | 2,4                   |                         |
|             | 0,003       | 12,7                   | 960                 | 2,3                   |                         |
| 0,3         | 0,28        | 16,9                   | 810                 | 3,7                   | -76                     |
|             | 0,17        | 18,4                   | 820                 | 3,6                   |                         |
|             | 0,06        | 20,0                   | 850                 | 3,5                   |                         |
|             | 0,01        | 18,0                   | 860                 | 3,2                   |                         |
|             | 0,003       | 15,6                   | 850                 | 3,1                   |                         |
| 0,5         | 0,28        | 19,3                   | 760                 | 4,8                   | -77                     |
|             | 0,17        | 20,6                   | 790                 | 4,6                   |                         |
|             | 0,06        | 22,1                   | 820                 | 4,5                   |                         |
|             | 0,01        | 20,1                   | 840                 | 4,2                   |                         |
|             | 0,003       | 17,6                   | 810                 | 4,0                   |                         |
| 0,7         | 0,28        | 22,1                   | 710                 | 5,7                   | -79                     |
|             | 0,17        | 22,9                   | 740                 | 5,4                   |                         |
|             | 0,06        | 24,2                   | 800                 | 5,0                   |                         |
|             | 0,01        | 22,8                   | 780                 | 4,8                   |                         |
|             | 0,003       | 19,5                   | 780                 | 4,4                   |                         |
| 1,0         | 0,28        | 21,5                   | 650                 | 7,2                   | -81                     |
|             | 0,17        | 22,6                   | 690                 | 6,7                   |                         |
|             | 0,06        | 23,4                   | 720                 | 5,9                   |                         |
|             | 0,01        | 21,6                   | 760                 | 5,5                   |                         |
|             | 0,003       | 19,0                   | 740                 | 5,1                   |                         |

Максимальная величина прочности достигается при объемной доле ДЭГС в бинарном пластификаторе  $\varphi_2 = 0,7$ . Положение экстремума практически не зависит от скорости деформирования (Рисунок 3.13). Таким образом, при определенном составе бинарного пластификатора прочностные и деформационные характеристики СПУМ существенно выше значений  $\varepsilon_k, \sigma_k, f_p$  для материала, пластифицированного одним ТБФ или ДЭГС.

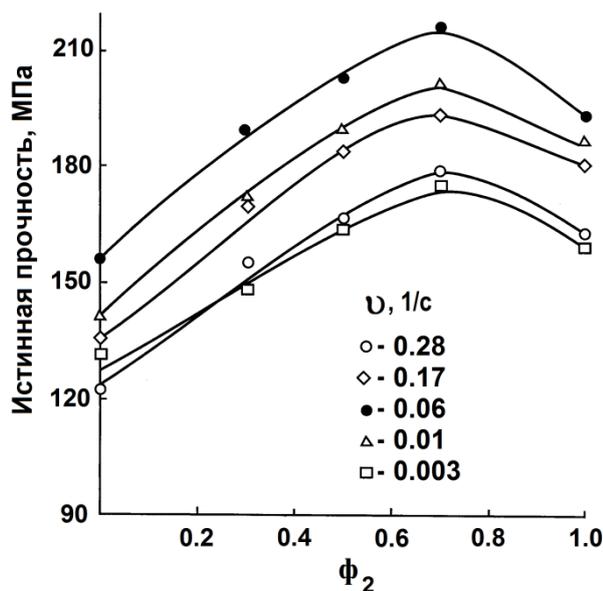


Рисунок 3.13 – Зависимость истинной прочности  $f_p$  СПУМ-Б от доли ДЭГС  $\phi_2$  в смеси с ТБФ при разной скорости растяжения  $\nu$

Механическое поведение пластифицированной полиуретановой композиции со смешанными гибкими сегментами обусловлено неаддитивным влиянием компонентов бинарного пластификатора на структурную организацию материала. Это следует из ИК-спектров в области карбонильного поглощения валентных колебаний уретановых и мочевинных групп образцов СПУМ-Б со смешанными гибкими блоками.

Аналогичный вид зависимости величины  $f_p$  от состава данного бинарного пластификатора был получен ранее при исследовании материала, содержащего только полибутадиеновые гибкие сегменты (предыдущий раздел). Однако полиуретановая композиция, полученная с использованием смеси полярного и неполярного олигомеров, превосходит по прочности  $f_p$  на 20-25 МПа материал на основе одного форполимера олигобутадиендиола, что, вероятно, связано с усилением межцепного взаимодействия в гибкой фазе полимера в присутствии полиэфирных гибких блоков.

Значительно улучшаются и реологические свойства реакционной смеси, в том числе при составе пластификатора ( $\phi_2=0,7$ ), обеспечивающего максимум прочности эластомера (Рисунок 3.14). При таком составе пластификатора вязкость реакционной массы СПУМ-Б на основе смеси форполимеров нарастает значительно менее интенсивно, чем реакционной смеси с одним форполимером олигобутадиендиола (кривые 2 и 6, Рисунок 3.14) и даже менее интенсивно, чем для состава с чистым ТБФ (кривая 5, там же).

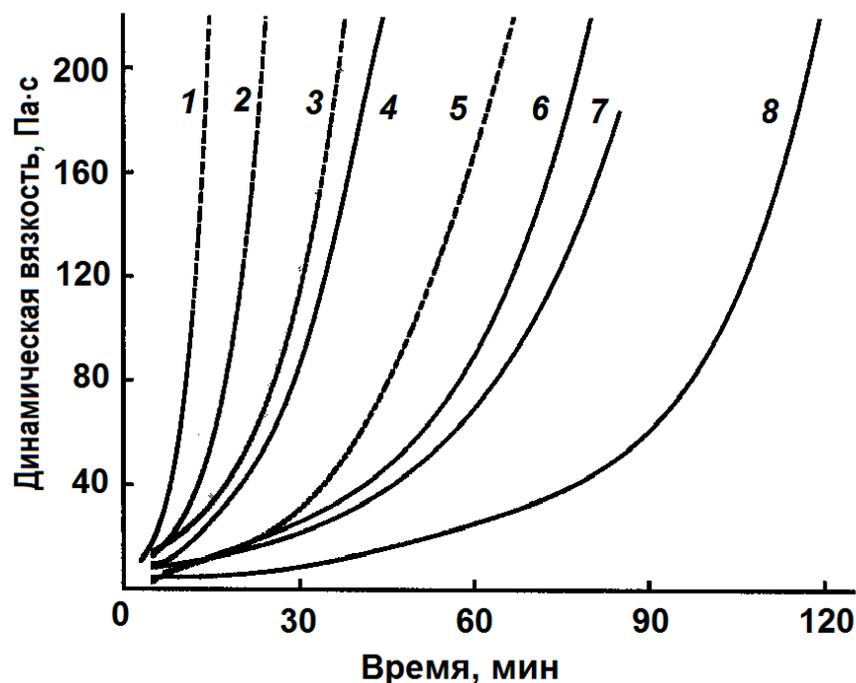


Рисунок 3.14 – Кривые нарастания динамической вязкости  $\eta$  при 50 °С пластифицированной ПБУМ (---) и СПУМ-Б (—) при доле ДЭГС  $\varphi_2$  в смеси с ТБФ:  
 $\varphi_2 = 1,0$  (1), 4); 0,7 (2, 6); 0,5 (3, 7); 0 (5, 8)

При пластификации материала с одним ТБФ интенсивность полосы поглощения карбонила самоассоциатов мочевиновых групп существенно снижается (полоса при волновом числе  $1639 \text{ см}^{-1}$ ), а при пластификации материала одним ДЭГС интенсивность этой полосы выше, чем для непластифицированного эластомера (Рисунок 3.15). Поскольку самоассоциаты мочевиновых групп локализованы в доменах уретанмочевиновых жестких блоков, по интенсивности полосы при  $1639 \text{ см}^{-1}$  судят о микрофазовом разделении в полимере. Увеличение ее интенсивности свидетельствует о повышении степени микрофазового разделения гибких и жестких блоков. В результате этого в материале повышается содержание доменов жестких блоков усиливающего наполнителя.

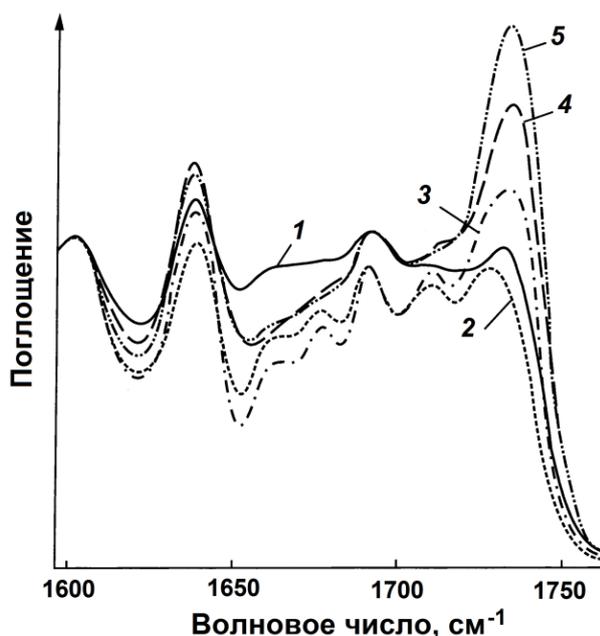


Рисунок 3.15 – ИК-спектры СПУМ-Б с разной долей  $\varphi_2$  ДЭГС в смеси с ТБФ:

1 – без пластификатора;  $\varphi_2 = 0$  (2); 0,3 (3); 0,7 (4); 1,0 (5)

Наибольшая интенсивность полосы при  $\nu = 1639 \text{ см}^{-1}$  наблюдается при объемной доле ДЭГС в составе пластификатора  $\varphi_2 = 0,7$ . Содержание усиливающего наполнителя в этом случае наибольшее, что способствует достижению максимальной прочности материала.

Небольшая добавка сильного акцептора протонов ТБФ ( $1 - \varphi_2 = 0,3$ ) может способствовать повышению гибкости полимерных цепей и их ориентации на последней стадии растяжения, что также является фактором, действующим в направлении повышения прочности материала. В результате этого максимальная прочность эластомера достигается при использовании в качестве пластификатора не одного ДЭГС, а его смеси с ТБФ.

Таким образом, изучение механического поведения полиуретанмочевины со смешанными полибутадиеновыми и политетраметиленоксидными гибкими блоками, пластифицированной бинарной жидкостью, компоненты которой противоположно влияют на микрофазовое разделение в полимере, позволило установить, что в широком интервале скоростей растяжения зависимость прочности эластомера от состава смеси ди(2-этилгексил)себацата с трибутилфосфатом имеет экстремальный характер, обусловленный неаддитивным влиянием компонентов пластификатора на структурную организацию эластомера. Пластифицированная полиуретановая композиция со смешанными олигоэфирными и полидиеновыми гибкими блоками превосходит по прочности материал с индивидуальными полибутадиеновыми гибкими сегментами, что связано с усилением межцепного взаимодействия в гибкой фазе полимера. Показано, что предложенное сочетание

физической и химической модификации полиуретанмочевины позволяет значительно улучшить реологические характеристики реакционной массы при обеспечении высоких прочностных характеристик материала.

### **3.5 Влияние влажности на деформационно-прочностные свойства полиуретановых эластомеров**

Как указано в литературном обзоре, несмотря на определенные сведения о негативном влиянии влажности на прочностные параметры полиуретанов, для выяснения механизма влияния сорбции влаги на весь комплекс физико-механических характеристик полиуретановых эластомеров необходимо было провести соответствующие исследования. Результаты таких работ, имеющих достаточно комплексный характер, представлены в настоящем разделе.

#### **3.5.1. Исследование взаимодействия атмосферной влаги с полиэфируретанами методом ИК-Фурье спектроскопии**

В работе использовали модельные системы – смеси с водой: тетрагидрофурана (ТГФ) – мономера для синтеза простого полиэфира – олиготетраметиленоксиддиола и его форполимера СКУ-ПФЛ-100, содержащего кислород простой эфирной связи, олигопропиленоксиддиола Лапрола 2002 и ди-(2-этилгексил)фталата.

На рисунках 3.16 и 3.17 представлены фрагменты ИК-спектров указанных выше смесей. Видно, что в области поглощения  $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  карбонила (Рисунок 3.16) полуширина полосы деформационных колебаний воды (кривая 1) уменьшается с  $\sim 230\text{ см}^{-1}$  до  $50\text{--}80\text{ см}^{-1}$  (кривые 2, 3). Считают [315], что такое сужение полосы происходит за счет уменьшения взаимодействия одинаковых молекул: в данном случае — молекул воды. Анализ ИК-спектра смеси ТГФ с водой и второй производной спектральной кривой показал, что в спектрах содержатся полосы, положение которых соответствует частотам деформационных –  $\nu = 1650\text{ см}^{-1}$  и валентных симметричных  $3520\text{ см}^{-1}$  и асимметричных  $3580\text{ см}^{-1}$  колебаний в ассоциатах, вода – органический растворитель [316]. Чистой воде приписывают широкую полосу с пиком при  $\nu = 3428\text{ см}^{-1}$  [316]. По данным, приведенным на рисунке 3.16 (кривые 4 и 4') можно также проследить изменения в спектрах, обусловленные образованием Н-связей воды с карбонилем ДЭГФ. При этом корректно сравнение пиковых интенсивностей полос поглощения сухого ДЭГФ и его смеси с водой, т.к. кривые 4 и 4' нормированы по полосе  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп. Видно, что в спектре увлажненного образца

(кривая 4'), повышается интенсивность полосы поглощения карбонила. В соответствии с работой [316] можно полагать, что увеличение интенсивности этой полосы свидетельствует об образовании Н-связей. Взаимодействие с водой кислорода простого эфира проявляется в области спектра 1030-1200  $\text{см}^{-1}$ .

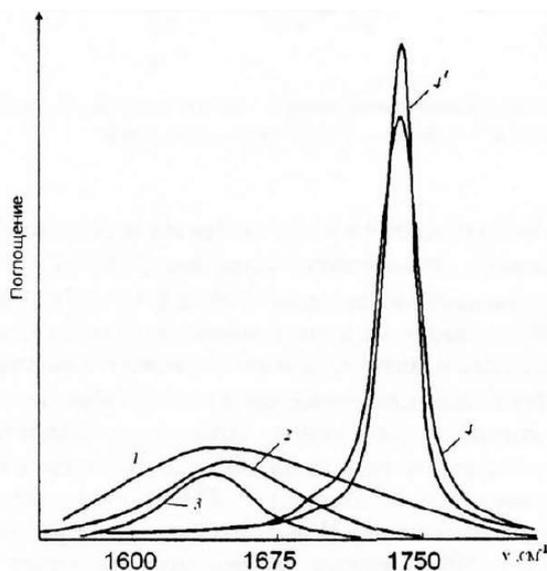


Рисунок 3.16 – ИК-спектры:

1 – дистиллированная вода, 2 – смесь лапрола 2102 с водой, 3 – смесь ТГФ с водой, 4 – ДЭГФ, 4' – смесь ДЭГФ с водой

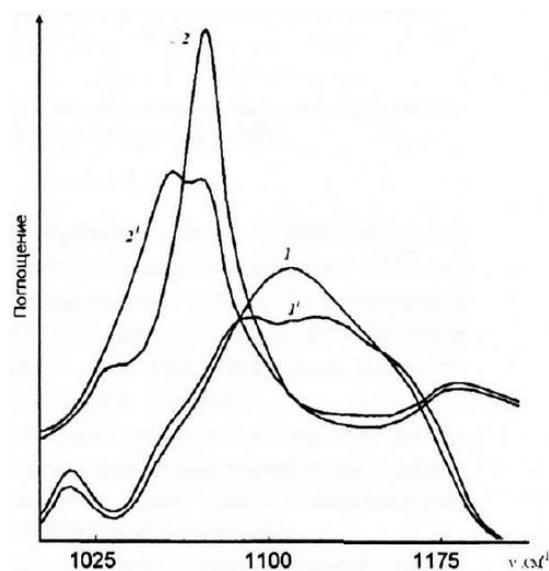


Рисунок 3.17 – ИК-спектры:

1 – Лапрол 2102, 1' – Лапрол 2102 с водой, 2 – ТГФ, 2' – ТГФ с водой

В спектре смеси Лапрол 2102 — вода (Рисунок 3.17, кривые 1, 1') происходит уширение полосы колебаний эфирных групп, что указывает на образование Н-связей с водой [316]. Следует отметить, что сложные полосы в интервале 1030-1200  $\text{см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям связи  $-\text{C}-\text{O}$  как эфирной, так и гидроксильной групп [317], которые присутствуют в олигомере. Поэтому полученные изменения могут быть суммарными. Более просто выявить изменения в полосе поглощения эфирного кислорода по спектру смеси воды и ТГФ, не содержащего ОН групп (Рисунок 3.17, кривые 2 и 2'). На спектре отчетливо видно расщепление полосы при  $\nu = 1069 \text{ см}^{-1}$ , относимой к валентным колебаниям связи  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  алифатических и циклических простых эфиров [317]. Вторая полоса образуется при  $\nu = 1056 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, с появлением воды, как в простом эфире, так и в олигоэфире наблюдается перераспределение интенсивности компонентов расщепленной линии, характерное для образования водородных связей между эфирным кислородом и гидроксильными группами воды.

Результаты проведенных опытов дают основание полагать, что молекулы воды, сорбированные полиэфируретанмочевинами, связаны как с кислородом полиэфирных цепей, так и с карбонилем. О наличии воды, связанной с кислородом простого эфира и карбонила в СПУМ, можно судить по появлению полос поглощения при  $\nu > 3500 \text{ см}^{-1}$  и слабо выраженной полосы при  $\nu = 1650 \text{ см}^{-1}$ . Полоса деформационных колебаний связанной воды может проявляться неявно — в виде очень слабого подъема спектральной кривой в области полосы Амид-1 относительно оси абсцисс. Полосы при  $\nu = 3520$  и  $3580 \text{ см}^{-1}$  можно отнести, согласно данным работы [316], к симметричным и асимметричным колебаниям водородной связи, образованной ОН-группой воды с кислородом карбонила, простого эфира и азота амидной группы.

Для выявления взаимодействия NH-групп с водой были проведены исследования на модельном олигоэфируретане, полученном путем взаимодействия Лапрола 1052 с фенилизотиоцианатом, взятыми в мольном соотношении 1:2. Полученный жидкий олигоуретан (слой  $\sim 1$  мм) выдерживали в эксикаторах с относительной влажностью 75,92 и 100 % до равновесия и записывали спектры. Спектральные кривые разных образцов нормировали по полосе  $1600 \text{ см}^{-1}$  (колебания  $-\text{C}-\text{N}$  ароматического кольца) для обеспечения возможности сравнения их интенсивности. Из данных, приведенных на рисунках 3.18а и 3.18б, видно, что в спектре исходного (сухого) олигоуретана (кривая 1) проявляются полосы как свободного карбонила при  $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ , так и связанного карбонила, входящего в ассоциаты уретановых групп  $1710 \text{ см}^{-1}$ . Все NH-группы сухого олигоуретана образуют Н-связи — в спектре проявляется только полоса при  $\nu = 3330 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3.18б, кривая 1). При увлажнении олигоуретана происходят существенные изменения в спектрах образцов.

В области поглощения ОН-групп (Рисунок 3.18б) появляются полосы поглощения гидроксила воды, которая, как показано выше, участвует в Н-связи с кислородом простого эфира и карбонила — интервал волновых чисел  $3500 \div 3700 \text{ см}^{-1}$ . Имеющиеся две полосы при  $\nu \approx 3520$  и  $3580 \text{ см}^{-1}$  (положение пиков полос определено дифференцированием спектральной кривой) можно отнести к Н-связям с кислородом простого эфира и карбонила, а также с NH-группами ( $\nu \approx 3480 \text{ см}^{-1}$ ). Интенсивность полосы связанных NH-групп олигоуретана при  $\nu = 3300 \text{ см}^{-1}$  значительно снижается при влагосодержании  $C = 1,48 \%$ ,  $\phi = 77\%$  (кривая 2), слабо изменяется при  $C = 2,37 \%$ ,  $\phi = 92 \%$  (кривая 3) и существенно повышается при  $C = 2,81 \%$ ,  $\phi = 100 \%$  (кривая 4). При этом также происходит уширение полосы.

Сложная картина наблюдается и в области колебаний карбонила (Рисунок 3.18а): при влагосодержании  $C = 1,48 \%$  повышается интенсивность полосы поглощения карбонила при  $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2). При  $C = 2,81 \%$  повышается интенсивность полосы при  $\nu = 1708 \text{ см}^{-1}$

и существенно уширяется контур суммарной полосы в интервале 1708-1737  $\text{см}^{-1}$  (кривая 4). Изменяется и спектр олигоуретана с промежуточным содержанием воды (кривая 5), но в меньшей степени. В спектре появляется слабая полоса деформационных колебаний воды при  $\nu = 1650 \text{ см}^{-1}$ . Исходя из полученных данных, можно отметить следующие изменения в структуре олигоуретана в результате сорбции влаги. При небольшом влагосодержании наблюдается уменьшение количества связанных NH-уретановых групп, что свидетельствует о разрушении межцепных связей в нем. При этом вода образует Н-связи с кислородом карбонила и полиэфира. С ростом влагосодержания, согласно работе [154], можно предположить образование в исследуемых образцах кластеров, состоящих из трех молекул воды. Их взаимодействие с олигоуретаном приводит к резкому увеличению содержания в олигомере связанных с водой NH-групп (полоса при  $\nu = 3370\text{-}3390 \text{ см}^{-1}$  [316]), карбонила уретановых групп и кислорода простого полиэфира  $\nu = 3510\text{-}3580 \text{ см}^{-1}$ . Уширение полосы связанных NH-групп также свидетельствует об участии этих групп в образовании Н-связей. Приведенные выше изменения в спектрах указывают на разрушение межцепных связей в полимере с уретановыми группами и кислородом простого полиэфира.

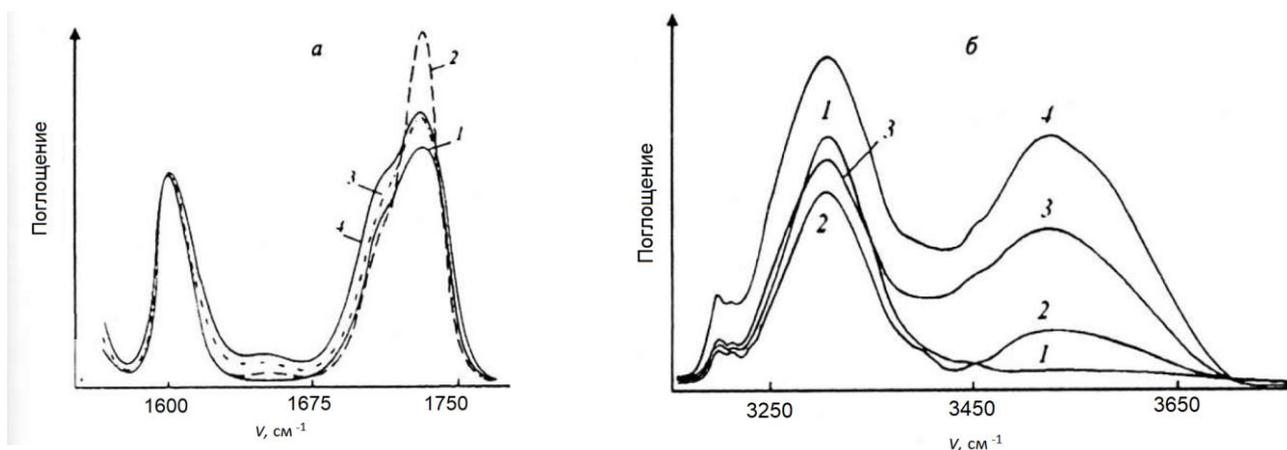


Рисунок 3.18 – Спектральные кривые сухого и увлажненного олигоуретана при разных относительных влажностях в области Амид 1 (а) и Амид А (б):  
1 – сухой, 2 –  $\phi=75\%$ , 3 –  $\phi=92\%$ , 4 –  $\phi=100\%$

Следовательно, наблюдаемое в спектре олигоуретана повышение интенсивности полос поглощения карбонила гибкой фазы обусловлено не образованием дополнительных межцепных Н-связей между NH- и карбонильными группами уретановых группировок, а образованием Н-связей этих групп с водой

### 3.5.2 Влияние сорбции влаги на механические свойства сегментированных полиэфируретанов с уретанмочевинными и уретановыми жесткими блоками

В качестве объектов исследования использовали сегментированные полиуретанмочевины с политетраметиленоксидными гибкими сегментами, уретанмочевинными и уретановыми жесткими блоками. Для синтеза серии таких эластомеров (серия КСПУ) был взят форполимер на основе ОТМО ( $M \sim 1000$ ). Форполимер был получен в результате реакции указанного диола с ТДИ, взятом с двойным избытке, в качестве отвердителя использовали расплав МОСА, 1,4-бутандиол и их смеси. Мольное отношение форполимера и отвердителей составляло 1,03. Все образцы отверждались при температуре 80 °С в течение 4 суток.

Изотермы сорбции влаги образцов КСПУ получали с использованием кинетических кривых изменения массы образцов, помещенных в атмосферу с различной относительной влажностью над растворами неорганических солей при температуре  $25 \pm 1$  °С. Контрольные образцы выдерживали над свежeproкаленным хлоридом кальция. Масса этих образцов практически не отличалась от исходной массы извлеченных из форм образцов. Образцы для механических испытаний также выдерживали до равновесия в сухой и влажной атмосфере. Время, затраченное на механическое испытание одного образца, во всех случаях не превышало 120 с. При этом удельное содержание влаги в материале изменялось меньше чем на 4% от его равновесной величины.

Из данных, приведенных на рисунках 3.19 и 3.20, видно, что в области низкой относительной влажности воздуха (до  $\phi \approx 30\%$ ) прочностные и деформационные характеристики сухих образцов со смешанными уретановыми и уретанмочевинными жесткими блоками (например, КСПУ-4) могут быть значительно выше механических характеристик полиэфируретанмочевины КСПУ-1 с одними уретанмочевинными жесткими блоками. Наоборот, при повышенной влажности воздуха  $\phi$ , например, более 70 % прочность образцов КСПУ-4 значительно ниже прочности КСПУ-1, содержащей только уретанмочевинные жесткие блоки. Снижается и относительная критическая деформация эластомера (кривые 1 и 3 на рисунках 3.19 и 3.20). При близких значениях в сухой атмосфере механических характеристик КСПУ-1 с уретанмочевинными блоками и КСПУ-2 со смешанными жесткими сегментами существенное различие в прочности этих материалов наблюдается уже при небольших влажностях воздуха  $\phi = 30-50\%$  (кривые 1 и 2, рисунок 3.19).

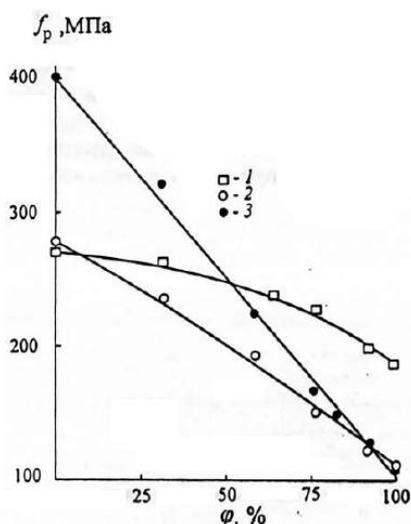


Рисунок 3.19 – Зависимость истинной прочности  $f_p$  КСПУ-1 (1), КСПУ-2 (2) и КСПУ-4 (3) от относительной влажности воздуха  $\varphi$

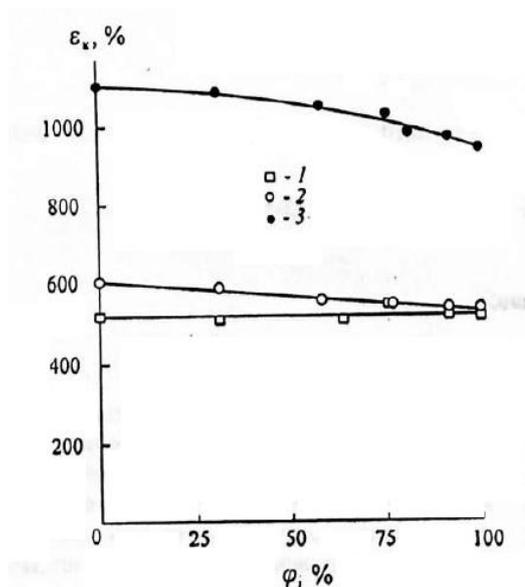


Рисунок 3.20 – Зависимость относительной критической деформации  $\epsilon_k$  КСПУ-1 (1), КСПУ-2 (2) и КСПУ-4 (3) от относительной влажности воздуха  $\varphi$

Из сравнения относительного изменения истинной прочности эластомеров  $f_p/f_{p0}$  ( $f_{p0}$  – прочность сухого образца) с повышением влажности воздуха видно, что интенсивность снижения прочности образцов возрастает с увеличением содержания уретановых жестких блоков  $C_{HS}^{yp}$  при уменьшении содержания уретанмочевинных блоков  $C_{HS}^{ym}$  в эластимере (Таблица 3.12, Рисунок 3.21).

Таблица 3.12– Состав образцов серии КСПУ и содержание в них уретановых и уретанмочевинных сегментов

| Образец | Мольная доля |      |           | $C_{HS}^{yp}$ ,<br>% | $C_{HS}^{ym}$ ,<br>% |
|---------|--------------|------|-----------|----------------------|----------------------|
|         | СКУ-ПФЛ      | МОСА | Бутандиол |                      |                      |
| КСПУ-1  | 1,03         | 1,0  | 0         | 0                    | 38                   |
| КСПУ-2  | 1,03         | 0,75 | 0,25      | 7                    | 29                   |
| КСПУ-3  | 1,03         | 0,5  | 0,5       | 14                   | 20                   |
| КСПУ-4  | 1,03         | 0,25 | 0,75      | 21                   | 10                   |
| КСПУ-5  | 1,03         | 0    | 1,0       | 29                   | 0                    |

При  $\varphi = 100\%$  прочность состава КСПУ-2 с 7 % уретановых блоков снижается до 41 % от исходной величины (кривая 2, Рисунок 3.21). Прочность КСПУ-4, в составе жестких блоков которого содержится 2/3 уретановых блоков, в этих условиях составляет лишь 28 % от значения прочности сухого материала.

В предыдущем разделе методом ИК-спектроскопии был установлен характер взаимодействия молекул воды с атомами кислорода полиэфирных цепей и уретановыми группами полиэфируретана. При увлажнении СПУ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами и уретанмочевинными блоками жесткие домены этих сегментов не разрушаются.

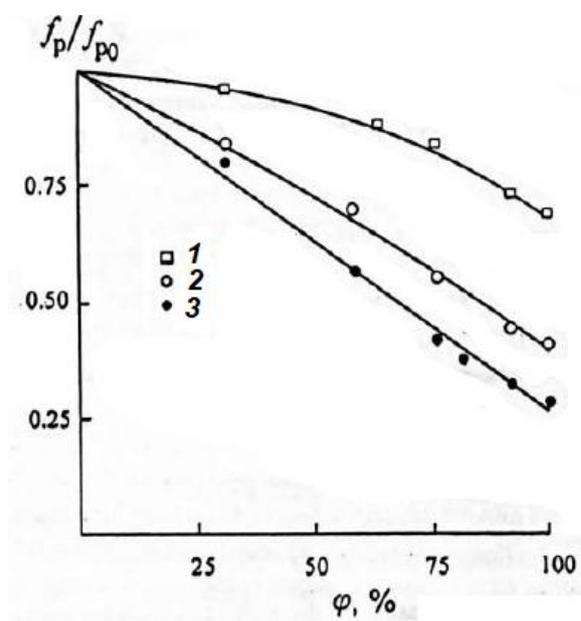


Рисунок 3.21 – Зависимость относительного изменения истинной прочности  $f_p/f_{p0}$  КСПУ-1 (1), КСПУ-2 (2) и КСПУ-4 (3) от относительной влажности воздуха  $\varphi$

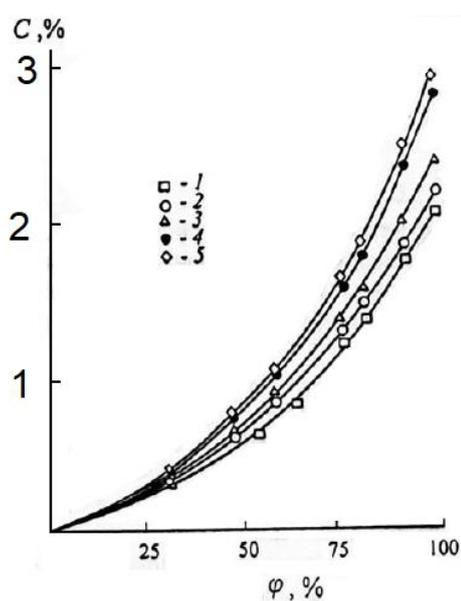


Рисунок 3.22 – Изотермы сорбции влаги КСПУ-1 (1), КСПУ-2 (2), КСПУ-3 (3), КСПУ-4 (4) и КСПУ-5 (5)

При большей доле уретановых, чем уретанмочевинных блоков, например, в КСПУ-4 количество сорбируемой влаги материалом увеличивается (кривая 4, Рисунок 3.22). Интенсивность спада прочности материала при увлажнении повышается за счет взаимодействия влаги с уретановыми блоками в гибкой полимерной матрице, а также с атомами кислорода простого полиэфира. В результате относительная величина прочности материала резко снижается уже при небольших относительных влажностях воздуха (кривая 3, Рисунок 3.22).

Так как количество микродисперсной жесткой фазы при увлажнении КСПУ-1 с одними уретанмочевинными блоками не изменяется, снижение прочности такого материала

во влажной атмосфере обусловлено только ослаблением в присутствии влаги межцепного взаимодействия в гибкой фазе эластомера.

С увеличением в полиуретановом эластомере со смешанными жесткими блоками доли уретановых блоков влагосодержание эластомера существенно увеличивается, что отчетливо видно из изотерм сорбции влаги исследуемыми материалами (Рисунок 3.22). Полученные данные дают основание полагать, что, по крайней мере, часть уретановых блоков, способных к образованию Н-связей, находится в гибкой фазе полимера. Это ведет к усилению гибкой полимерной матрицы сухого материала.

Таким образом, механическое поведение сегментированных полиэфируретанмочевин в сухой и влажной атмосфере существенно зависит от химического строения и соотношения разных жестких блоков. Показано, что при низких влажностях воздуха лучшими прочностными и деформационными свойствами обладает материал, содержащий 7 % уретановых и 29 % уретанмочевинных блоков. В области относительной влажности воздуха от 50 до 100 % лучшими прочностными свойствами обладает полиуретанмочевина с одними уретанмочевинными блоками, жесткие домены которых не разрушаются во влажной среде. Обнаружено, что с увеличением содержания уретановых  $C_{HS}^{yp}$  и уменьшения содержания уретанмочевинных  $C_{HS}^{ym}$  блоков возрастает интенсивность снижения прочности сегментированных полиуретанов при увлажнении. Наблюдаемое явление обусловлено уменьшением содержания усиливающего наполнителя в материале, что следует из данных по изотермам сорбции влаги и сведений по взаимодействию влаги с уретановыми группами в гибкой полимерной матрице.

#### **4.5.3 Влияние пластификации на устойчивость физико-механических свойств полиэфируретана во влажной среде**

В данном разделе представлены результаты исследования изменения во влажной среде физико-механических свойств сегментированных полиуретанов (СПУ) с политетраметиленоксидными гибкими сегментами и уретановыми жесткими блоками, а также данные по влиянию малополярного пластификатора ди-(2-этилгексил)себагината на устойчивость материала к действию влаги.

Исследовали СПУ с политетраметиленоксидными гибкими сегментами на основе ОТМО с  $M \sim 2000$ , 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола (БД). В качестве пластификатора использовали ди-(2-этилгексил)себагинат (ДЭГС). Пластификатор выбрали, исходя из ранее полученных данных, что он не оказывает отрицательного влияния на

микрофазовое разделение в диблоксополимерах с полиэфирными гибкими сегментами и уретанмочевинными жесткими блоками [149].

Для синтеза СПУ использовали форполимер, полученный взаимодействием ОТМО с МДИ при NCO/OH=2,2. Содержание NCO-групп в форполимере составляло  $3,73 \pm 0,03$  % Форполимер предварительно перемешивали в течение 30 мин при температуре 60 °С и вакууме (остаточное давление в смесителе  $\sim 0,2$  кПа). При изготовлении пластифицированных образцов в тех же условиях перемешивали смесь форполимера с ДЭГС. Затем в реактор вводили БД (соотношение NCO/OH=1,1). Компоненты реакционной смеси перемешивали в течение 3 – 5 минут при 60 °С и вакууме. Отвержденные в течение 3 суток образцы при температуре 90 °С перед испытаниями выдерживали в сухой атмосфере (над свежепрокаленным хлористым кальцием) при комнатной температуре не менее 20 суток.

Исследуемые СПУ с различным содержанием пластификатора представляют собой эластомеры с редкой химической сеткой, которая не влияет на развитие эластической деформации при растяжении материала. Содержание жестких уретановых блоков  $C_{HS}$ , образующихся при реакции диизоцианата с 1,4-бутандиолом, изменяется в образцах полиуретана только за счет разбавления полимера пластификатором. С ростом содержания ДЭГС, температура стеклования которого минус 107 °С, существенно снижается температура стеклования  $T_g^s$  полимерной матрицы (Таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Характеристики полиуретановых композиций

| Содержание пластификатора, % масс. | $C_{HS}$ , % масс. | $N_x$ , кмоль/м <sup>3</sup> | $T_g^s$ , °С |
|------------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------|
| 0                                  | 25                 | 0,02                         | -66          |
| 15                                 | 21                 | 0,02                         | -80          |
| 25                                 | 19                 | 0,01                         | -89          |
| 35                                 | 16                 | 0,01                         | -97          |

На рисунке 3.23 представлены ИК-спектры образцов СПУ с различным содержанием пластификатора ДЭГС. В ИК-спектре СПУ без пластификатора имеется полоса при 1700 см<sup>-1</sup> поглощения связанного карбонила самоассоциатов уретановых групп, локализованных в доменах уретановых жестких блоков и полоса при 1733 см<sup>-1</sup> поглощения свободного карбонила. Аналогичная картина наблюдается при введении в материал до 25 % ДЭГС. Повышение интенсивности полосы при 1733 – 1735 см<sup>-1</sup> обусловлено наличием свободного

карбонила в ДЭГС (полоса свободного карбонила ДЭГС  $\nu = 1737 \text{ см}^{-1}$ ). При концентрации пластификатора 35 % в ИК-спектре СПУ появляется еще одна полоса при  $\nu = 1707 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к поглощению карбонила уретановых групп, связанного разупорядоченными Н-связями в гибкой фазе полимера [313,318]. Полученные данные указывают на улучшение смешиваемости гибких и жестких блоков в СПУ при высокой концентрации пластификатора.

Изотермы сорбции влаги СПУ относятся к III типу изотерм сорбции (Рисунок 3.24). Результаты исследования сорбции влаги СПУ показывают, что при введении в полиуретан малополярного пластификатора ДЭГС количество сорбируемой влаги полиуретаном существенно снижается: в  $\sim 1,4$  раза уже при 15 % ДЭГС и более чем в 2 раза при 35 % пластификатора, что должно способствовать повышению устойчивости физико-механических характеристик материала во влажной атмосфере.

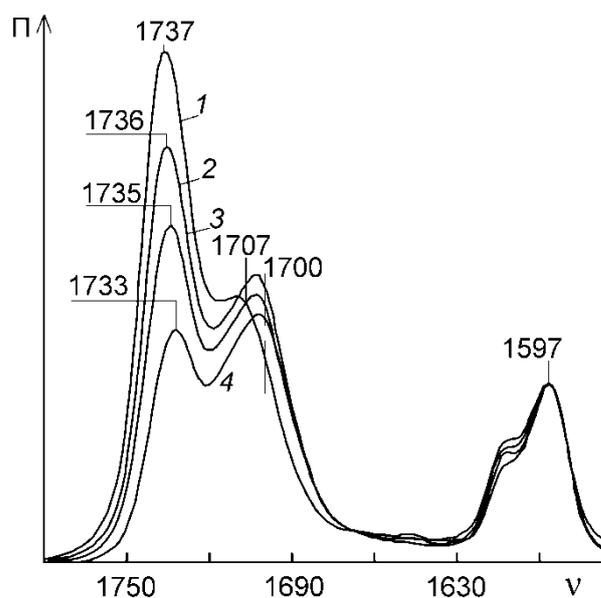


Рисунок 3.23 – ИК спектры поглощения сухих образцов СПУ.  $\nu$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ). Содержание пластификатора: 35 % (1), 25 % (2), 15 % (3), 0 (4)

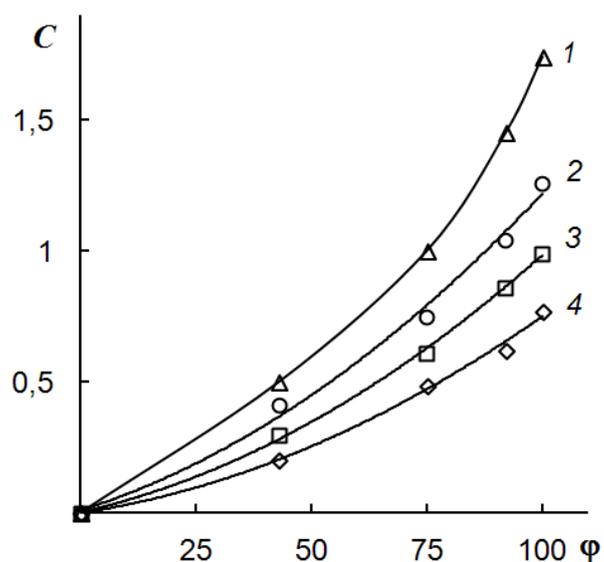


Рисунок 3.24 – Изотермы сорбции влаги образцами СПУ.  $C$  – влагопоглощение (мас.%),  $\phi$  – относительная влажность воздуха (%). Содержание пластификатора: 0 (1), 15 % (2), 25 % (3), 35 % (4)

При пластификации сегментированного полиуретана небольшим количеством ЭГС (15 %) его прочность и критическая деформация возрастают. Зависимость прочности от концентрации пластификатора имеет экстремальный характер. Причиной этого является наложение двух противоположно направленных факторов. Повышение подвижности полимерных цепей в результате пластификации приводит к повышению степени их ориентации при растяжении, включая ориентацию жестких блоков, что способствует

повышению прочности эластомера. Ослабление межцепного взаимодействия в гибкой фазе полиуретана с ростом содержания пластификатора, а также «разбавление» полимера химически инертной жидкостью является фактором, направленным на снижение прочности материала. Комбинация двух указанных эффектов может приводить к образованию максимума на кривой зависимости прочности от содержания пластификатора в эластомере. Температура стеклования  $T_g^s$  существенно снижается с увеличением содержания ДЭГС (Таблица 3.13), что свидетельствует о повышении подвижности гибких цепей.

При увлажнении непластифицированного СПУ его прочностные характеристики существенно снижаются (Таблица 3.14, рисунки 3.25, 3.26). Истинная прочность материала  $f_p$  уменьшается на 29 % при  $\varphi=100$  %. В тех же условиях прочность СПУ с 15 % ДЭГС снижается на 19 % и лишь на 16 % при введении в полиуретан 25 % малополярного пластификатора (Рисунок 3.26). Примечательно, что истинная прочность увлажненного СПУ с 15 % ДЭГС существенно выше прочности сухого непластифицированного материала. Упругие и деформационные свойства эластомеров практически не изменяются при сорбции влаги (Таблица 3.14). Интересно отметить, что при большом содержании пластификатора (35 %) разрушающее напряжение при растяжении увлажненного СПУ существенно выше истинной прочности эластомера без пластификатора при высокой влажности воздуха (Рисунок 3.25).

Таким образом, при пластификации малополярной жидкостью уменьшается количество сорбируемой влаги материалом и существенно повышается устойчивость его прочностных свойств во влажной среде.

Таблица 3.14—Физико-механические характеристики сухих и увлажненных СПУ

| Ф,<br>% | Без пластификатора  |                    |                        | 15 % ДЭГС           |                    |                        | 25 % ДЭГС           |                    |                        | 35 % ДЭГС           |                    |                        |
|---------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|
|         | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ ,<br>% | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ ,<br>% | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ ,<br>% | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ ,<br>% |
| 0       | 27,1                | 3,7                | 587                    | 30,4                | 2,8                | 620                    | 25,8                | 2,4                | 657                    | 21,5                | 1,9                | 723                    |
| 43      | 25,3                | 3,6                | 590                    | 30,0                | 2,9                | 602                    | 25,1                | 2,5                | 652                    | 21,3                | 1,9                | 734                    |
| 75      | 23,4                | 3,6                | 585                    | 27,3                | 2,9                | 628                    | 24,1                | 2,5                | 651                    | 20,3                | 1,9                | 726                    |
| 92      | 19,8                | 3,6                | 588                    | 25,5                | 2,9                | 614                    | 22,9                | 2,4                | 642                    | 18,9                | 1,8                | 740                    |
| 100     | 19,4                | 3,5                | 576                    | 25,0                | 2,8                | 611                    | 22,1                | 2,2                | 640                    | 18,5                | 1,8                | 731                    |

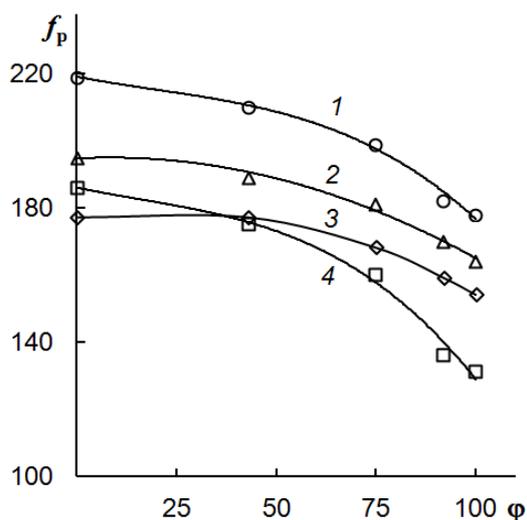


Рисунок 3.25 – Зависимость истинной прочности  $f_p$  (МПа) для СПУ от относительной влажности воздуха  $\varphi$  (%).

Содержание пластификатора:  
15 % (1), 25 % (2), 35 % (3), 0 (4)

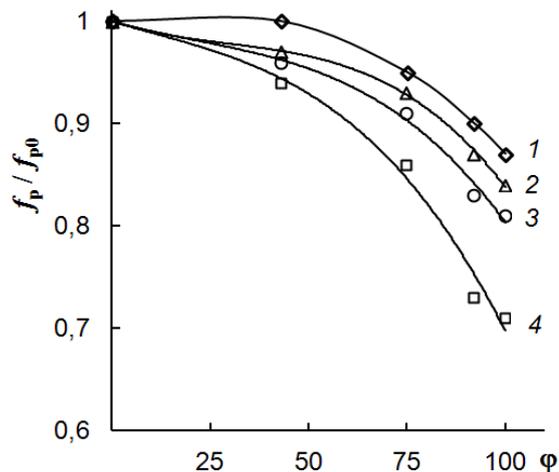


Рисунок 3.26 – Зависимость относительного изменения истинной прочности  $f_p / f_{p0}$  для СПУ от относительной влажности воздуха  $\varphi$  (%).

Содержание пластификатора:  
35 % (1), 25 % (2), 15 % (3), 0 (4)

После сушки образцов, увлажненных до равновесного влагосодержания, физико-механические свойства непластифицированных и пластифицированных образцов практически полностью восстанавливаются (Таблицы 3.14 и 3.15). Образцы, выдержанные при относительной влажности воздуха  $\varphi = 75$  и 100 %, хранили в течение месяца над свежепрокаленным хлористым кальцием.

Таблица 3.15 – Физико-механические характеристики СПУ с различным содержанием пластификатора после сушки

| Содержание ДЭГС, % | $\sigma_k$ , МПа             |                               | $E_{100}$ , МПа              |                               |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
|                    | $\varphi=75\% \rightarrow 0$ | $\varphi=100\% \rightarrow 0$ | $\varphi=75\% \rightarrow 0$ | $\varphi=100\% \rightarrow 0$ |
| 0                  | 27,5                         | 26,9                          | 3,7                          | 3,8                           |
| 15                 | 30,6                         | 30,3                          | 2,9                          | 2,9                           |
| 25                 | 26,1                         | 25,7                          | 2,5                          | 2,4                           |
| 35                 | 21,6                         | 21,4                          | 1,9                          | 1,8                           |

Для практического применения целесообразно использовать СПУ с 15 % ДЭГС, прочность которого выше прочности непластифицированного материала. При создании

морозостойких полиуретановых эластомеров и функциональных композитов на их основе содержание пластификатора в полиуретане может быть увеличено.

Таким образом, синтез образцов сегментированного полиуретана на основе олиготетраметиленоксиддиола, МДИ и 1,4-бутандиола с различным содержанием малополярного пластификатора ди-(2-этилгексил)себагината показал, что ДЭГС при его содержании в полиуретане до 25 % практически не влияет на смешиваемость полиэфирных гибких сегментов и жестких уретановых блоков. При этом зависимость прочности полиуретана от концентрации пластификатора имеет экстремальный характер. Обнаружено существенное снижение количество сорбируемой влаги сегментированным полиуретаном при пластификации его малополярной жидкостью, и, как следствие этого, повышение устойчивости физико-механических свойств эластомера во влажной среде. Критическая деформация при этом практически не изменяются. Степень снижения истинной прочности материала при влажности воздуха 92 – 100 % уменьшается в ~ 1,4 – 2 раза в зависимости от содержания пластификатора. Показано, что пластификация микрогетерогенного полиуретана приводит к существенному повышению его морозостойкости (температура стеклования гибкой фазы снижается на 29 °С), улучшению прочностных и деформационных свойств во всем интервале относительной влажности воздуха. Физико-механические свойства полиуретанового блоксополимера полностью восстанавливаются при десорбции влаги.

### **Выводы по главе 3**

Проведенные исследования позволили наметить ряд перспективных направлений для оптимизации строения ПУЭ. Так установлено, что проведение синтеза полиуретановых эластомеров с использованием процедуры, исключая образование случайного чередования эластичных и жестких сегментов, способствует улучшению прочностных свойств. Установлено, что при синтезе полиуретановых эластомеров на основе олигомерных диолов, термодинамически несовместимых друг с другом, можно получить композиции, которые в определенном концентрационном диапазоне будут иметь преимущества по сравнению с аналогами на основе индивидуальных олигомеров. Такие преимущества проще всего реализовать при модификации низкомолекулярных эластомеров, когда в состав вводится относительно небольшое количество олигомерного диола, при реакции которого с другими компонентами реакционной смеси образуется дополнительная эластичная фаза с более высокой твердостью, играющая роль дополнительного усиливающего наполнителя.

Использование пластификации при оптимизации ПУЭ определяется наличием в них физической сетки с узлами доменами уретанмочевинных жестких блоков и способностью

жидкости разрушать доменную структуру материала. Изменение начального модуля растяжения исследуемых эластомеров при набухании зависит не только от химического строения гибких сегментов, но и от плотности физической сетки. Наиболее интенсивно модуль и прочность сшитых СПУ снижается при их набухании в жидкостях, в присутствии которых повышается растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера. Обнаружен эффект синергизма во влиянии компонентов бинарного пластификатора на прочностные и деформационные характеристики эластомера. Установлено, что максимальное значение прочности и относительной критической деформации материала достигается при соотношении ди-(2-этилгексил)себагината и трибутилфосфата 70/30. Показано, что бинарный пластификатор пластифицирует домены жестких уретанмочевинных блоков эластомера.

Кроме того выявлены определенные негативные факторы, появления которых при проектировании полиуретановых составов следует избегать. В первую очередь это касается использования псевдофорполимеров при синтезе полиуретамочевин, что вызывает кроме естественного падения времени жизнеспособности образование дефектных структур и снижения прочности. Далее, при нарушении оптимального соотношения между участвующими в синтезе полиуретанов олигомерами, которые не смешиваются друг с другом, в конечном материале возможно образование нерегулярных структур, что ведет к существенному снижению прочности.

Результаты проведенных исследований иллюстрируют возможность построения ПУЭ с высокими предельными физико-механическими свойствами.

Результаты исследований, представленные в главе 3, опубликованы в работах [319-336] автора.

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ПОВЫШЕННОЙ АБРАЗИВНОЙ СТОЙКОСТЬЮ

В рамках настоящей работы были экспериментально исследованы взаимосвязи между структурой и абразивной стойкостью полиуретановых эластомеров. Оценены количественные соотношения между абразивным износом изученных материалов и их физико-механическими свойствами, установлено влияние на износ влажности и пластификации. Были разработаны пути повышения абразивной стойкости полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа за счет использования модификаторов.

### 4.1 Исследование влияния строения жестких сегментов полиуретановых эластомеров и их содержания на абразивную стойкость

Как указано в литературном обзоре, строение жестких сегментов в полиуретанах и полиуретанмочевинах обусловлено использованием тех или иных диизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи. Каждое новое сочетание диизоцианат–удлинитель цепи дает жесткий сегмент с оригинальным строением. В рамках данной части работы были исследованы несколько серий ПУЭ. Были использованы простой олигоэфирдиол Полифурит ( $M \sim 1000$ ) 1000 с ПТМО звеньями и сложный олигоэфирдиол П-6БА ( $M \sim 2000$ ). В качестве прекурсоров для образования жестких сегментов в полиуретанах использовали МДИ (дифенилметандиизоцианат), НДИ (1,5-нафтилендиизоцианат) и 1,4-бутандиол, а для полиуретанмочевин ТДИ (2,4-толуилендиизоцианат) и МОСА. Состав компонентов для образцов приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав компонентов образцов серий СП и ПП

| Серия | Олигоэфир | Диизоцианат | Удлинитель цепи | Содержание ЖС, $C_{HS}$ , 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 | ТДИ         | МОСА            | 0÷41                              |
| ПП-2  | Полифурит | МДИ         | 1,4-бутандиол   | 0÷40                              |
| ПП-3  | Полифурит | НДИ         | 1,4-бутандиол   | 0÷34                              |

На рисунках 4.1. и 4.2 показано влияние содержания жестких блоков на прочность для образцов, полученных на основе олигоэфиров различного типа.

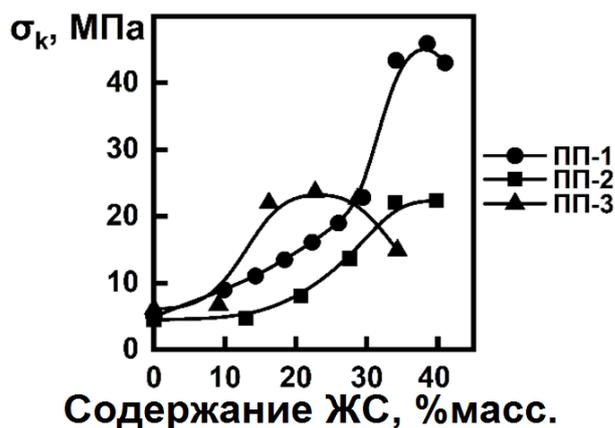


Рисунок 4.1 – Зависимость прочности образцов на основе полиурита от содержания жестких сегментов (ЖС)

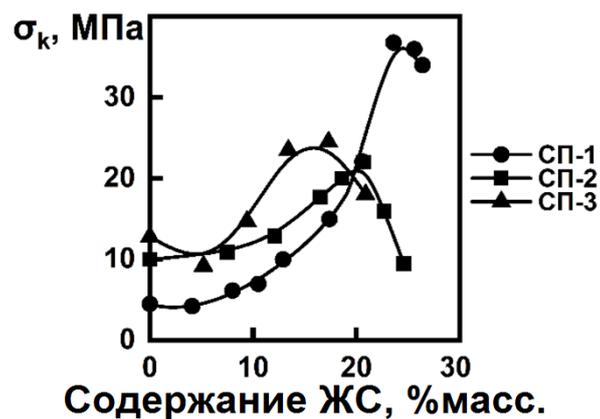


Рисунок 4.2 – Зависимость прочности образцов на основе Пб-БА от содержания жестких сегментов (ЖС)

Как видно из указанных рисунков, зависимость прочности от содержания жестких сегментов имеет экстремальный характер. Этот эффект объясняется разнонаправленным характером влияния содержания жестких сегментов на изменение модуля и критических деформаций при растяжении. Обе последние величины вносят свой вклад в формирование прочностных свойств, но при увеличении величины  $C_{HS}$  модуль растет, а критические деформации в области высоких содержаний обычно резко снижаются, что можно связать с падением сегментальной подвижности полимерных цепей.

На рисунках 4.3, 4.4 даны графики зависимости величины объемного износа от содержания жестких сегментов в ПУЭ различных серий.

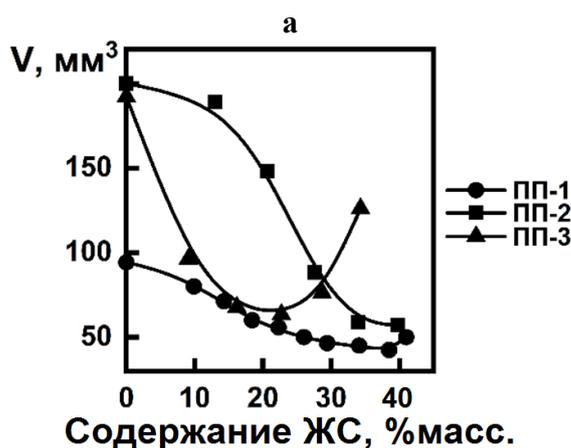


Рисунок 4.3 – Зависимость объемного износа образцов на основе простого олигоэфира от содержания жестких сегментов (ЖС)

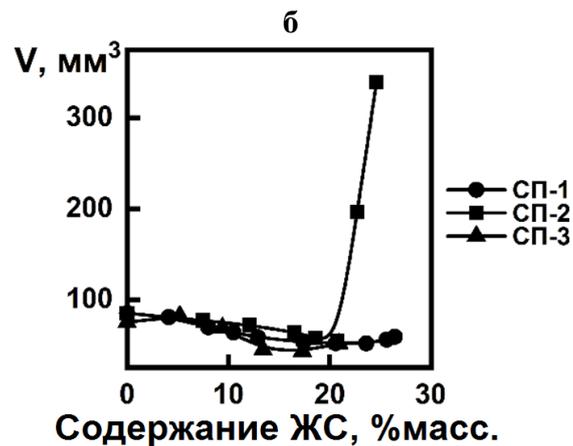


Рисунок 4.4 – Зависимость объемного износа образцов на основе сложного олигоэфира от содержания жестких сегментов (ЖС)

Как видно из рисунков, для ПУЭ на основе сложного олигоэфира и МДИ, при содержании жестких сегментов уже выше 20 %, наблюдается значительное увеличение степени износа, что соответствует ухудшению деформативности материала. Для ПУЭ на

основе сложного олигоэфира с содержанием жестких сегментов до 20 %, износ характеризуется близкими значениями. При средних и низких содержаниях жестких сегментов для таких эластомеров в целом характерна меньшая степень износа по сравнению с аналогами на простых олигоэфирах, что на взгляд автора, связано с большей величиной энергии когезии у сложных олигоэфиров по сравнению с простыми, что можно оценить, например, по значениям параметров растворимости [156].

В этом же ключе можно трактовать зависимости прочности при растяжении исследованных эластомеров от твердости по Шору А, что важно для оценки правильности выбора типа ПУЭ при заданном уровне твердости (Рисунок 4.5.).

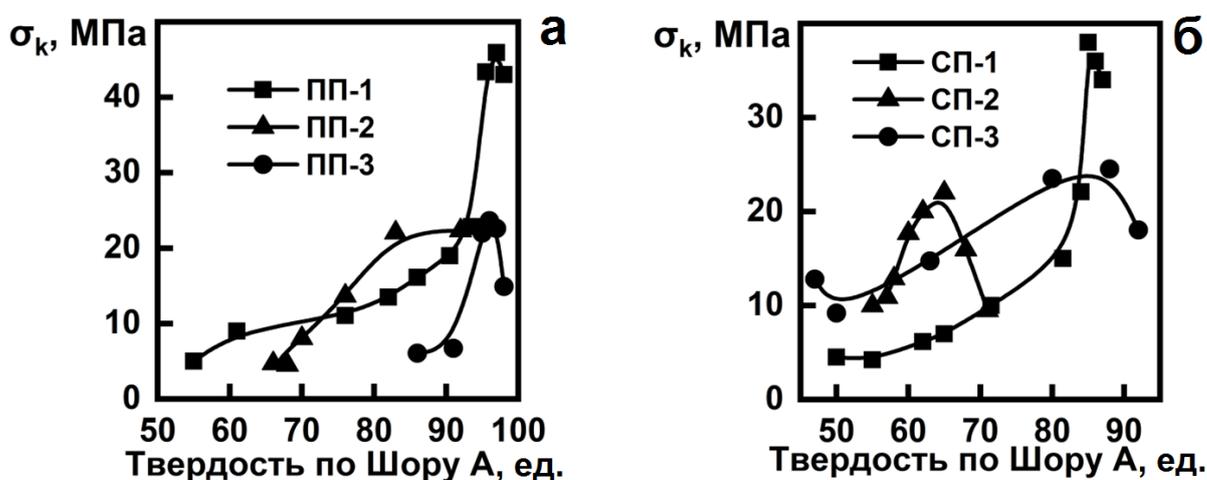


Рисунок 4.5 – Зависимость прочности от твердости по Шору А для образцов серии ПП (а) и СП (б)

Как видно из указанных графиков, для эластомеров со средними значениями твердости полиуретаны на основе сложных олигоэфиров являются оптимальным выбором, обеспечивающим максимальные прочностные характеристики, а для высокотвердых эластомеров такой выбор должен быть сделан в сторону простых олигоэфиров.

Полученный результат соответствует разной степени фазового разделения в ПУЭ на основе простых и сложных олигоэфиров. Менее полярные гибкие сегменты простых олигоэфиров обуславливают пониженную степень их термодинамической совместимости с полярными жесткими сегментами, содержащими высокополярные уретановые и мочевиные группы, что в свою очередь должно приводить к повышенной степени фазового разделения и большему содержанию доменов жестких сегментов. Именно такой механизм обеспечивает формирование высоких прочностных свойств эластомерам полиэфируретанмочевинного типа на основе полифурита (СКУ-ПФЛ-100 или Адипрен L-167). Близкие по строению

полиуретанмочевины на основе сложных олигоэфиров имеют сравнительно меньшие степени фазового разделения (60–80 %). И в гибкой фазе таких эластомеров содержится определенное количество жестких сегментов, что негативно сказывается на сегментальной подвижности полимерных цепей (температура стеклования ПУЭ на базе сложных олигоэфиров обычно на 20–30 градусов выше, чем у таких эластомеров на основе простых олигоэфиров). В результате снижения деформативности ПУЭ на основе сложных олигоэфиров в области высоких значений твердости прочностные показатели также ослабляются.

Полученные результаты коррелируют с зависимостью объемного износа от твердости материала (Рисунок 4.6). При значениях твердости эластомера 50–85 ед. лучшая износостойкость отмечена для полиуретанмочевин на основе сложного олигоэфира. При твердости более 85 ед. меньший износ характерен уже для полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров.

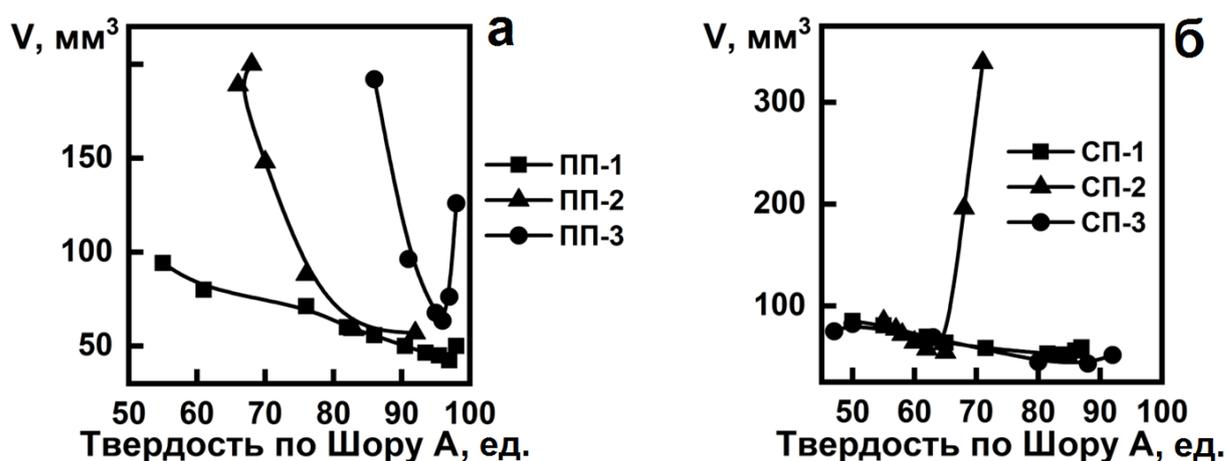


Рисунок 4.6 – Зависимость объемного износа ПУЭ от твердости по Шору А для серии ПП на основе полифурита (а) и серии СП на основе олигоэфира П6-БА (б)

#### 4.2 Особенности влияния дизайна полимерных цепей полиуретанмочевинных эластомеров на их абразивную стойкость

В данном разделе представлены результаты исследования полиуретанмочевинных образцов серии ПТМ на основе олиготетраметиленоксиддиола (Полифурит-1000), ТДИ и МОСА. Синтез проводился через стадию получения форполимера полифурита и ТДИ (с мольным соотношением  $\text{NCO}:\text{OH}=2,06$ ) с последующим отверждением смесями полифурита и МОСА. Мольные доли компонентов приведены в таблице 4.2. Использование при отверждении дополнительных количеств ТДИ позволило получить экспериментальные данные для полиуретанмочевинных систем с содержанием жестких сегментов выше 39 %.

Таблица 4.2 – Мольные соотношения между компонентами составов серии ПТМ

| Образец | Форполимер | Полифурит-1000 | ТДИ  | МОСА | $C_{HS}$ , %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 4.7 показана зависимость прочности и критической деформации полученных образцов от содержания жестких сегментов.

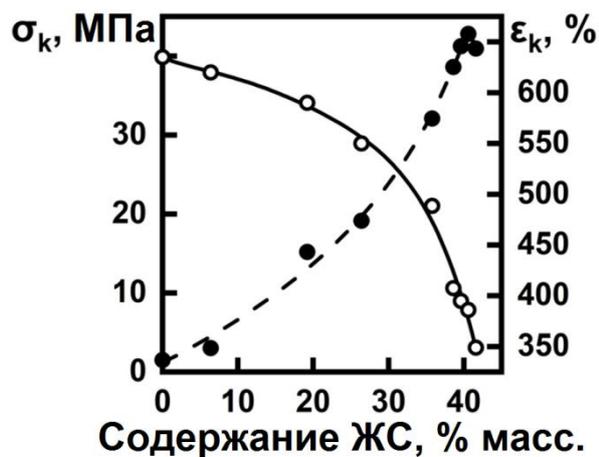


Рисунок 4.7 – Зависимость прочности (●) и критической деформации (○) образцов серии ПТМ от содержания жестких сегментов

Как уже было указано в предыдущем разделе, график зависимости прочности ПУЭ от содержания жестких сегментов в полимерной цепи может иметь вид кривой с экстремумом, причем в области повышенного содержания этих сегментов при росте их концентрации прочность снижается. Можно также отметить, что домены жестких сегментов в полимерной цепи блоксополимеров можно рассматривать как усиливающие наполнители. Однако при повышении их содержания материал может проходить точку инверсии и из эластичной матрицы, наполненной диспергированным жестким наполнителем, и переходить в материал

типа жесткой матрицы с эластичными включениями. Как отмечено в литературном обзоре резкое падение деформативности может происходить и в случае, когда точка инверсии не достигнута, что может быть связано с появлением жестких проходных цепей, связывающих указанные выше домены между собой.

На рисунке 4.8 представлена зависимость объемного износа у образцов серии ПТМ от содержания в их полимерной цепи жестких сегментов.

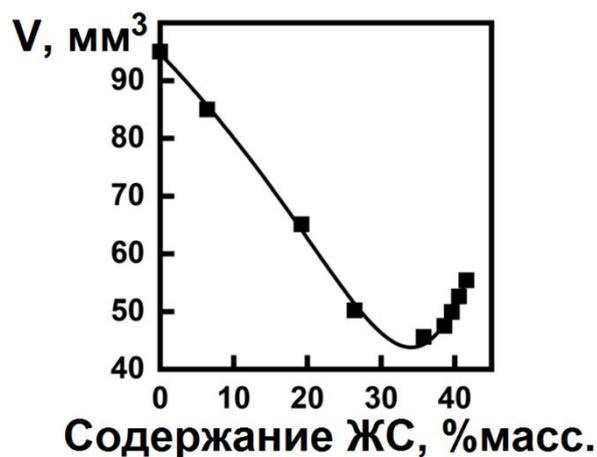


Рисунок 4.8 – Зависимость объемного износа образцов серии ПТМ от содержания жестких сегментов

Из рисунка видно, что с повышением содержания жестких сегментов в ПУЭ идет монотонное снижение степени объемного износа, пока данное содержание не достигнет зоны, в которой наблюдается эффект роста износа, что, как уже ранее упоминалось, связано с резким ослаблением деформационных свойств и, соответственно, прочности. Для серии ПТМ критическое значение содержания жестких сегментов, выше которого происходит ухудшение износостойкости, составило 35 % мас.

### 4.3 Исследование физических аспектов абразивного износа полиуретановых эластомеров

Абразивный износ эластомера представляет собой механо-химический процесс разрушения, сопровождающийся соответствующим изменением физической и химической структуры. Как указано в литературном обзоре, при абразивном воздействии на ПУЭ возможно проявление различных механизмов износа. В зависимости условий испытания и физического состояния эластомеров воздействие абразива может вызывать хрупкое разрушение, резание или усталостный износ.

Для сравнительного исследования указанных аспектов была изготовлена серия образцов сегментированной полиуретанмочевины ПФД на основе олигоэфир Полифурит-1000 ( $M \sim 1000$ ), ТДИ и МОСА (состав компонентов образцов приведен в таблице 4.3).

Таблица 4.3 – Мольные соотношения между компонентами составов серии ПФД

| Образец | Мольные доли |                |      | C <sub>HS</sub> , % масс. |
|---------|--------------|----------------|------|---------------------------|
|         | Форполимер   | Полифурит-1000 | МОСА |                           |
| 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                      |

После стандартных испытаний на абразивный износ часть образцов была проанализирована методом электронной спектроскопии. Как видно из рисунка 4.9, внешний вид поверхности износа большинства образцов имел близкий характер.

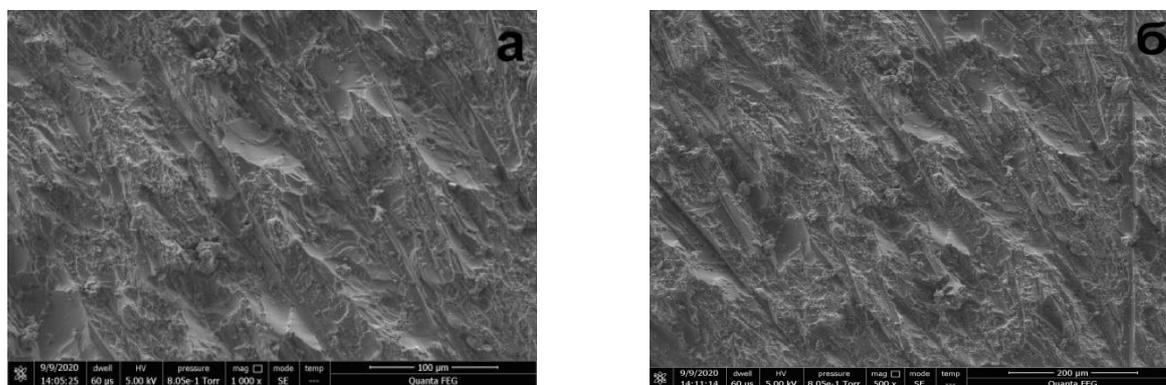


Рисунок 4.9 – Типичная картина поверхности образцов серии ПФД после абразивного износа (а) – ПФД-1, (б) – ПФД-2

На поверхности образцов выделяются полосы пропахивания, наличие которых говорит о проявлении при абразивном износе образцов преимущественно механизма резания. Это отличает описываемые материалы от резин, для которых более характерны механизмы усталостного износа.

Поверхности образцов после износа были исследованы с помощью метода НПВО. Как видно из рисунка 4.10, на ИК-спектре исходного образца ПФД-1 (до износа) присутствует характерная полоса поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$ , по которой обычно судят о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах [337]. Она относится к колебаниям упорядоченных карбонильных групп мочевиновых фрагментов, связанных водородными связями. Также необходимо отметить полосу поглощения при  $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$ , относимую к поглощению свободного карбонила, и полосу при  $1714\text{ см}^{-1}$ , относимую к поглощению связанных карбонильных групп в составе разупорядоченных уретановых групп в эластичной фазе полимера [338,339].

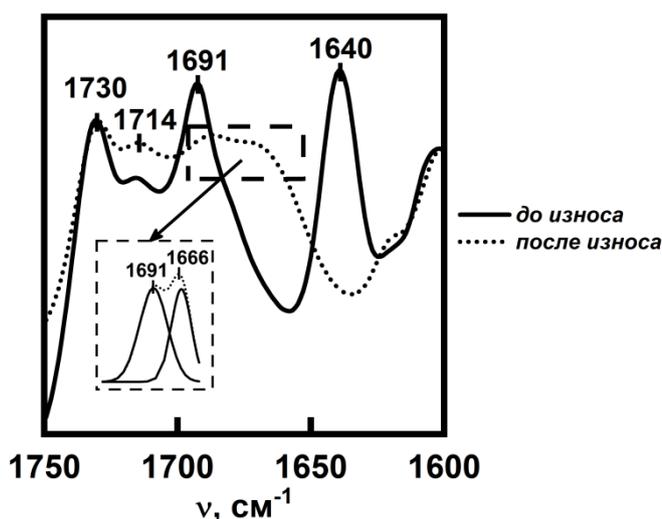


Рисунок 4.10 – ИК-спектр образца ПФД-1 до и после износа (фрагмент)

После проведения абразивного износа интенсивность полосы поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  резко снижается. Полученный эффект свидетельствует о частичном разрушении доменов жестких сегментов, содержащих упорядоченные карбонильные группы в мочевиновых группах, связанные водородными связями. Об этом же говорит появление в спектре полосы поглощения при  $1666\text{ см}^{-1}$ , относимой к разупорядоченным карбонильным группам в мочевиновых группах [340,341].

Кроме того, было установлено, что после износа температура стеклования образца ПФД-1 изменилась с  $-62\text{ °C}$  до  $-55\text{ °C}$ . Наблюдаемый эффект соответствует ухудшению

сегментальной подвижности полимерных цепей в гибкой фазе образца, что связывается с транзитом части жестких сегментов из разрушенных доменов в гибкую фазу. Таким образом, в описываемом материале при абразивном износе снижается еще и степень фазового разделения.

Частичное разрушение структуры эластомеров при абразивном износе приводит также к изменению плотности пространственной сетки эластомеров и ее составляющих, что было изучено методом набухания. Для этого были выбраны толуол и тетрагидрофуран, что связано с различным характером их воздействия на полиэфируретаны. Как было показано ранее [155], толуол при набухании не разрушает домены жестких сегментов и, величина равновесного набухания в этом растворителе соответствует сумме плотностей сетки, обусловленной истинными химическими связями, и физической сетки, узлами которой являются домены жестких сегментов. И наоборот, тетрагидрофуран может растворять домены жестких сегментов на основе ТДИ и МОСА, а значит, величина равновесного набухания в нем соответствует плотности химической сетки.

Данные, приведенные в таблице 4.4, свидетельствуют о том, что при абразивном износе имеет место деградация как плотности пространственной сетки в целом, так и ее составляющих. Об этом же говорят данные таблиц 4.5 и 4.6 по параметрам плотности сетки.

Таблица 4.4 – Равновесное набухание образцов серии ПФД в растворителях до и после абразивного износа

| Образец | $C_{НС}$ , % 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             |

Таблица 4.5 – Равновесное набухание образцов серии ПФД в толуоле

| Образец | $C_{НС}$ , % масс. | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $Q_p$ ,<br>масс.% | $Q_v$ ,<br>объем.% | $E$ , МПа | $\chi$ | $N_{\Sigma} \cdot 10^4$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> |
|---------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|-----------|--------|---------------------------------------------------|
| 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 4.6 – Равновесное набухание образцов серии ПФД в тетрагидрофуране

| Образец | $C_{НС}$ , % масс. | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $Q_p$ ,<br>масс.% | $Q_v$ ,<br>объем.% | $E$ , МПа | $\chi$ | $N_x \cdot 10^4$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> |
|---------|--------------------|----------------------------|-------------------|--------------------|-----------|--------|--------------------------------------------|
| 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                                       |

Из обобщенных данных, приведенных в таблице 4.7, видно, что во время абразивного износа величина плотности химической сетки  $N_x$  снижается на 4 – 18 %, а плотность физической сетки  $N_\phi$  от 2 до 8 %. Это находит полное соответствие с данными, полученными в настоящей главе ранее. Очевидно, что стабильность физической сетки более высокая при повышенном содержании жестких сегментов (см. рисунок 4.11).

Таблица 4.7 – Величины плотности сетки образцов серии ПФД до и после абразивного износа

| Образец | $C_{НС}$ , % масс. |              | Толуол            |                    |                                                 | Тетрагидрофуран   |                    |                                            | $N_\phi \cdot 10^4$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> | $N_\phi / N_\phi^0$ |
|---------|--------------------|--------------|-------------------|--------------------|-------------------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
|         |                    |              | $Q_p$ ,<br>масс.% | $Q_v$ ,<br>объем.% | $N_\Sigma \cdot 10^4$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> | $Q_p$ ,<br>масс.% | $Q_v$ ,<br>объем.% | $N_x \cdot 10^4$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> |                                               |                     |
| 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               |

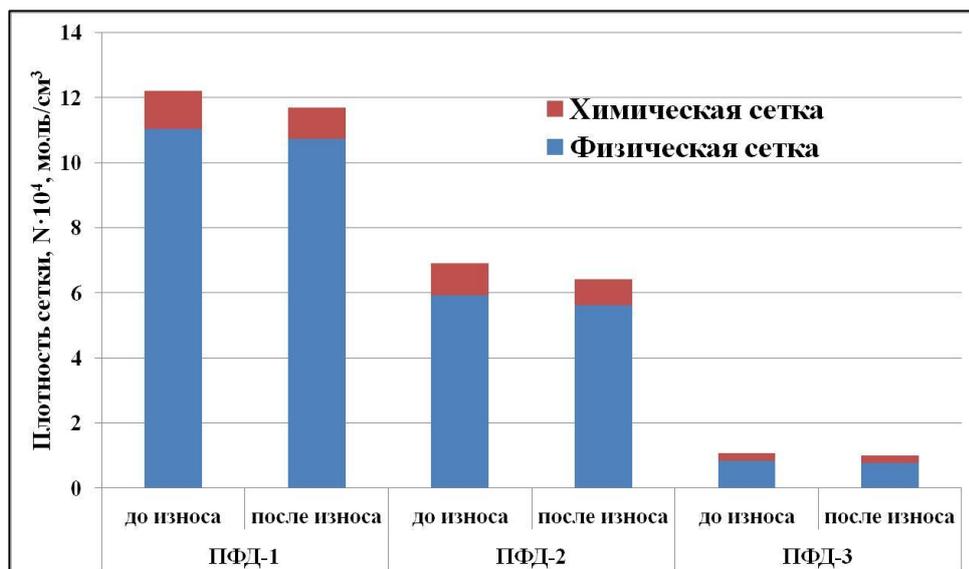


Рисунок 4.11 – Плотность пространственной сетки исследованных ПУЭ до и после абразивного износа

Снижение плотности химической сетки при абразивном износе выражено менее ярко, что можно связать с тем, что основную нагрузку при механическом воздействии на ПУЭ несут именно физические связи, обусловленные жесткими доменами.

В целом можно отметить, что зависимость прочности и абразивного износа ПУЭ от содержания жестких сегментов имеет сложную форму с наличием экстремума в области повышенного содержания жестких сегментов. Абразивный износ ПУЭ вызывает заметное снижение плотности пространственной сетки, в том числе и ее составляющих. Доказано, что при повышенном содержании жестких сегментов плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность.

Кроме того можно отметить некоторые частные результаты. Для исследованных эластомеров типа полиуретанов лучшая абразивная стойкость отмечена для материалов на основе олигоэфира П-6БА и 1,5-нафтилендиизоцианата. Для исследованных эластомеров типа полиуретанмочевин в целом достигнута лучшая абразивная стойкость, чем для полиуретанов.

#### 4.4 Особенности износостойкости полиуретановых эластомеров на основе сложных олигоэфиров

Как указано в литературном обзоре, полиуретановые и полиуретанмочевинные эластомеры на основе сложных олигоэфиров весьма востребованы для тех применений в промышленности, которые связаны со стойкостью к абразивному износу, что сочетается с устойчивостью к действию нефтепродуктов и малополярных растворителей и масел.

Поэтому изучение особенностей формирования абразивной стойкости таких эластомеров не может быть недооценено. В качестве объектов исследования использовали сшитые полиуретаны и полиуретанмочевины на основе олигоэфира П-6БА. В качестве компонентов использовали также ТДИ, МОСА, триметилпропан (ТМП) и триацетин.

Синтез образцов проводился через стадию синтеза форполимера СКУ-7Л (БА) с функциональными NCO-группами путем реакции указанного выше олигоэфира с ТДИ при мольном соотношении NCO/OH = 2,06. Готовый форполимер отверждали либо смесями олигоэфира и МОСА (серия SD), либо смесями П-6БА, ТМП и триацетина (SP), триацетин использовали в качестве пластификатора. При отверждении соотношение групп NCO/(OH+NH<sub>2</sub>) данных серий поддерживали равным 1,1. Составы компонентов серий SD и SP их основные физико-механические свойства представлены в таблицах 4.8 и 4.9.

Таблица 4.8 – Мольные соотношения между компонентами составов серии SD и их основные физико-механические характеристики

| Образец | Мольные доли |       |      | $\sigma_k$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $H_{hd}$ , ед. | $\sigma_{tear}$ , Н/мм | $I_v$ , мм <sup>3</sup> |
|---------|--------------|-------|------|------------------|------------------|----------------|------------------------|-------------------------|
|         | СКУ-7Л       | П-6БА | МОСА |                  |                  |                |                        |                         |
| 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 4.9 – Мольные соотношения между компонентами составов серии SP и их основные физико-механические характеристики

| Образец | Мольные доли |       |      | Триацетин,<br>масс. % | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $\epsilon_k$ , % | $H_{hd}$ ,<br>ед. | $\sigma_{tear}$ ,<br>Н/мм | $I_v$ ,<br>мм <sup>3</sup> |
|---------|--------------|-------|------|-----------------------|---------------------|------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|
|         | СКУ-7Л       | П-6БА | ТМП  |                       |                     |                  |                   |                           |                            |
| 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                       |

Как видно из таблицы 4.9, при синтезе образцов серии SP удлинитель цепи не применялись. Структура образцов данной серии имела аморфный характер и, соответственно, образцы имели сравнительно низкий (по сравнению с серией SD) уровень твердости. Наличие пластификатора позволило получить еще более низкий уровень твердости для получения зависимости износа от твердости в наиболее широком диапазоне изменения последней.

Как видно из рисунка 4.12, зависимость величины абразивного износа от их твердости у исследованных эластомеров носит вполне очевидный характер, что можно связать с ролью доменов жестких блоков как усиливающего наполнителя в формировании прочностных свойств ПУЭ.

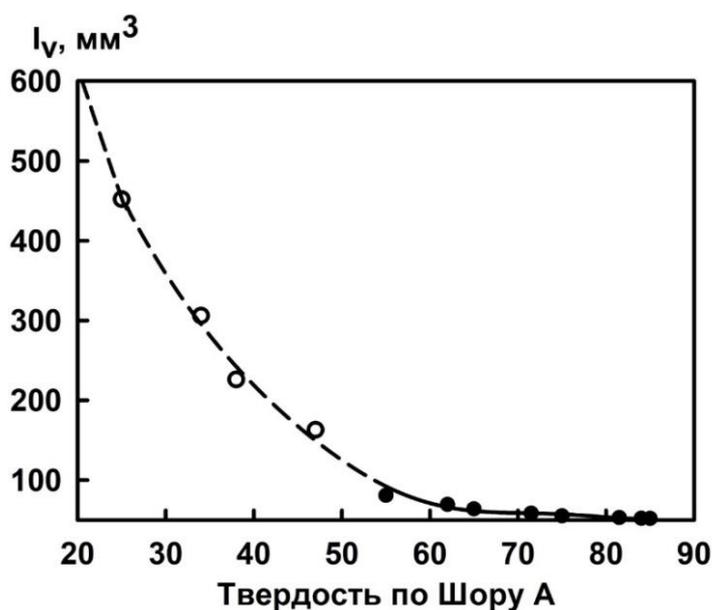


Рисунок 4.12 – Зависимость объемного износа образцов эластомеров от твердости по Шору А (● – SD, ○ – SP)

Для более полного изучения взаимосвязи износостойкости ПУЭ и их твердости было решено также провести исследование влияния фактора кристаллизации эластичной фазы на прочностные и эксплуатационные характеристики соответствующих образцов. Для этого были синтезированы две серии образцов: СПВ на основе олигоэфира П-6 с молекулярной массой 2000 г/моль, ТДИ и МОСА (таблица 4.10) и ПШБ на основе олигоэфира П-6БА (таблица 4.11).

Таблица 4.10 – Мольные соотношения между компонентами составов серии СПВ

| Образец | Мольные доли |     |      | $C_{HS}$ , % масс. | $\Delta H_m$ , Дж/г | Твердость по Шору А, ед. |
|---------|--------------|-----|------|--------------------|---------------------|--------------------------|
|         | СКУ-7        | П6  | МОСА |                    |                     |                          |
| 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 4.11 – Мольные соотношения между компонентами составов серии ПШБ

| Образец | Мольные доли |       |      | $C_{HS}$ , % масс. |
|---------|--------------|-------|------|--------------------|
|         | СКУ-7Л       | П6-БА | МОСА |                    |
| 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 видно из данных таблицы 4.10, увеличение содержания исходного олигоэфира в отверждающей смеси (серия СПВ) приводит к появлению и последующему увеличению теплового эффекта плавления  $\Delta H_m$ , связанного с кристаллизацией эластичной матрицы. Соответствующие термограммы, полученные методом ДСК, даны на рисунке 4.13.

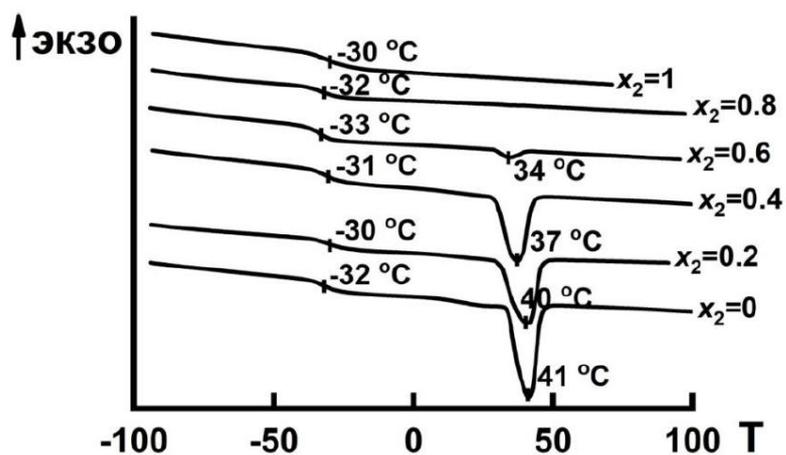


Рисунок 4.13 – Термограммы образцов серии СПВ

На рисунках 4.14 и 4.15 показано в какой степени твердость по Шору А влияет на прочность и величину абразивного износа.



Рисунок 4.14 – Влияние твердости по Шору А на прочность образцов серии СПВ. Нумерация точек на рисунке соответствует номерам образцов серии СПВ. Под точками указано мольнаядоля МОСА в отверждающей смеси



Рисунок 4.15 – Влияние твердости по Шору А на объемный износ образцов эластомеров серий СПВ (■) и ПШБ (●). Рядом с точками указана мольная доля МОСА в отверждающей смеси

Как видно из графиков, обе зависимости имеют экстремальный характер. Можно в первую очередь отметить, что максимальная прочность была получена для образца СПВ-6 с максимальным содержанием жестких сегментов и отсутствием кристаллизации (твердость 88 ед. по Шору А, точка 6 на рисунке 4.14).

По мере движения по точкам кривой 6—5—4 на этом же рисунке происходит последовательное снижение, как твердости, так и прочности. Поскольку вследствие остающихся стерических препятствий в виде доменной структуры, препятствующих упорядоченной упаковке полимерных молекул, образцы не склонны к кристаллизации, то по мере снижения твердости прочность падает, что отражает падение концентрации жестких сегментов. На другой ветви данной кривой (точки 1, 2, 3) повышение твердости сопровождается падением прочности. В этой области низких концентраций МОСА в реакционной смеси влияние доменной структуры на эффект кристаллизации имеет уже ограниченный характер. В результате происходящей кристаллизации твердость образцов увеличивается, а прочность падает.

В аналогичных терминах можно также трактовать и зависимость от твердости величины абразивного износа (Рисунок 4.15). Следует отметить, что на данном графике представлены точки, соответствующие образцам как для кристаллизующихся составов (серия СПВ), так и не кристаллизующихся (серия ПШБ). Для образцов ПШБ кристаллизация имела незначительный характер, и поэтому влияние твердости на износ соответствовало только изменению содержания жестких сегментов при переходе от мягких к более жестким составам. Минимум износа соответствует при этом составу с максимальным содержанием жестких сегментов (ПШБ-5).

Для серии СПВ минимальный износ также был получен при максимальном содержании жестких сегментов. При их снижении (уменьшение доли МОСА в отверждающей смеси) износ быстро увеличивается и достигает максимума для образцов с высокой твердостью (которые практически полностью закристаллизованы). Интересно, что обнаруженный эффект увеличения износа полиуретанов при повышении их твердости за счет кристаллизации противоречит известным выражениям теории износа резин, описанным в литературном обзоре [240], однако объясняется более сложным строением изучаемых полимеров.

#### 4.5 Взаимосвязь величины абразивного износа полиуретановых эластомеров с другими их параметрами

Объемный износ, как резин, так и прочих эластомеров проще всего связать, например, с величиной прочности на раздир [246]:

$$I_v = k \frac{1}{\sigma_{tear}} \quad (4.1)$$

где:  $k$  – константа,  $\sigma_{tear}$  – прочность на раздир.

С другой стороны, согласно формуле Клитеника-Ратнера [198], износ зависит от произведения прочности, твердости и величины деформации при разрыве

$$I_v = k \frac{1}{H\sigma\varepsilon}, \quad (4.2)$$

где:  $k$  – константа,  $\sigma$  – прочность на разрыв,  $\varepsilon$  – деформация,  $H$  – твердость.

В настоящем разделе были проанализированы оба выражения на адекватность описания зависимости величины абразивного износа от значимых физико-механических факторов. Для расчетных оценок использовали материалы, описанные в разделе 4.4. Численные данные были обработаны методом наименьших квадратов и по их результатам расчетов были построены графики зависимости износа от значащих параметров (рисунках 4.16 и 4.17).

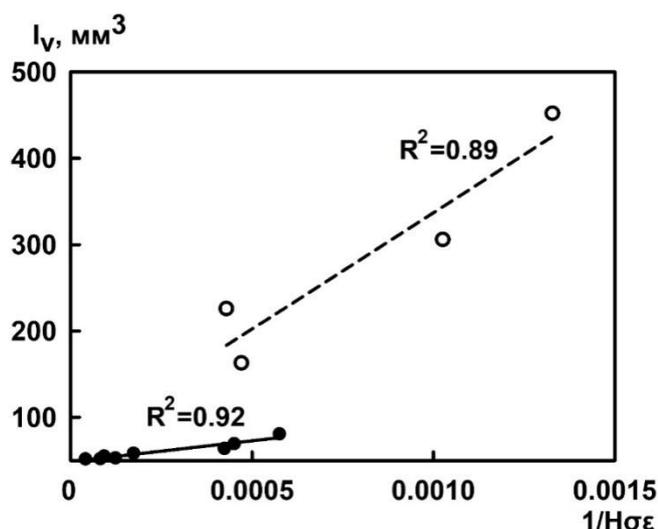


Рисунок 4.16 – Зависимость износа образцов эластомеров от обратного значения произведения прочности, деформации и твердости материала (● – SD, ○ – SP)

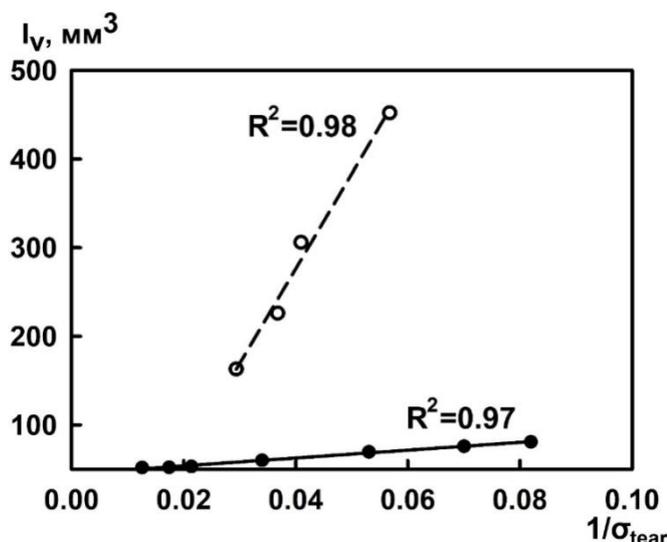


Рисунок 4.17 – Зависимость износа образцов эластомеров от обратного значения прочности на раздир (● – SD, ○ – SP)

Как показывают результаты, наиболее точно зависимость абразивного износа от прочих физико-механических характеристик дается формулой (4.1), отражающей связь величины износа с прочностью на раздир. Коэффициент корреляции для этого выражения составляет 0,97–0,98 в зависимости от типа материала, что значительно выше соответствующих значений для формулы (4.2).

#### 4.6 Исследование влияния влажности на износостойкость полиуретановых эластомеров

Применение ПУЭ во многих отраслях промышленности связано с эксплуатацией при высокой влажности или в водных средах. Как описано в главе 3 настоящей работы действие влаги на уретановые эластомеры заметно отражается на их прочностных свойствах. Поэтому влияние влажности на абразивный износ должно было по определению также иметь значимый характер. Для выявления особенностей такого влияния для ПУЭ различного строения были исследованы три серии образцов на основе простого и сложного олигоэфиров. Они были синтезированы на основе олигоэфиров Полифурит-1000, лапрол 1052, П-6БА, ТДИ и МОСА.

На первой стадии синтеза при реакции ТДИ с олигоэфирами ( $NCO/OH=2,06$ ) были синтезированы форполимеры с функциональными NCO-группами: СКУ-ПФЛ на основе полифурита-1000, СКУ-ПФЛ-2 на основе лапрола 1052 и СКУ-7ЛБА на основе П-6БА. Далее форполимеры отверждали смесями исходных олигоэфиров и МОСА в соответствии с

соотношениями, указанными в таблицах 4.12 – 4.14. Избыток NCO-групп по сравнению со стехиометрией задавался 1,03 для составов на основе простых олигоэфиров и 1,1 для состава на основе сложного олигоэфира.

Таблица 4.12 – Мольные соотношения между компонентами составов серии PV

| Образец | СКУ-ПФЛ | 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 4.13 – Мольные соотношения между компонентами составов серии LV

| 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 4.14 – Мольные соотношения между компонентами составов серии SV

| Образец | СКУ-7ЛБА | 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 также синтезирована серия образцов PMV на основе олигоэфира Полифурит-1000, и 1,4-бутандиола (БД). На стадии синтеза форполимера использовали мольное соотношение  $NCO/OH=2,2$ . На стадии отверждения форполимера смесями исходного олигоэфира и БД использовали соотношениями, указанные в таблице 4.15 при поддержании соотношение  $NCO/OH$  равным 1,06. Расчет содержания жестких сегментов  $C_{HS}$  был выполнен в соответствии с работой [19].

Таблица 4.15 – Мольные соотношения между компонентами составов серии PMV и твердость отвержденных образцов

| Образец | Мольные доли |                |     | $C_{нс}$ , % масс. | Твердость по Шору А, ед. |
|---------|--------------|----------------|-----|--------------------|--------------------------|
|         | Форполимер   | Полифурит-1000 | 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                       |

Полученные образцы указанных серий подвергали воздействию влажной среды согласно условиям, описанным в главе 2. Изотермы сорбции влаги серий образцов PV, LV, SV (Рисунок 4.18) относятся к III типу по известной классификации [342], характерному для сорбции на твердом сорбенте из газовой фазы с малой энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат.

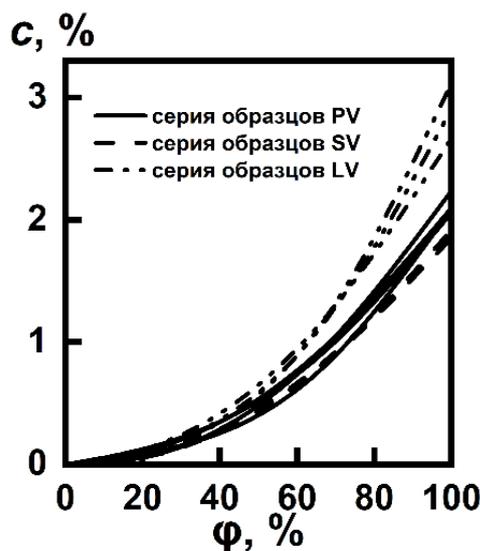


Рисунок 4.18 –Общий вид изотермы сорбции влаги для эластомеров серий PV, LV, SV

Можно отметить, что по влагопоглощению серии LV и SV заметно превосходят PV (в 1,5 раза при  $\phi > 60\%$ ). Частично такой эффект объясняется разной полярностью гибких цепей (SV в сравнении с PV), частично пониженной степенью фазового разделения (LV в сравнении с PV) [343].

На рисунке 4.19 видно, что увлажнение приводит к последовательному снижению прочностных свойств. Интересно, что при этом наблюдается четкая корреляция

стабильности показателя прочности с содержанием жестких сегментов. Для серий PV, LV, SV наибольшее падение прочности при набухании связано с максимальным содержанием жестких сегментов в полимерной цепи. А вот на величину их критической деформации при разрыве увлажнение практически не влияет (Таблицы 4.16 – 4.18). Соответствующие зависимости для изменения прочности от массового содержания влаги даны на рисунке 4.20.

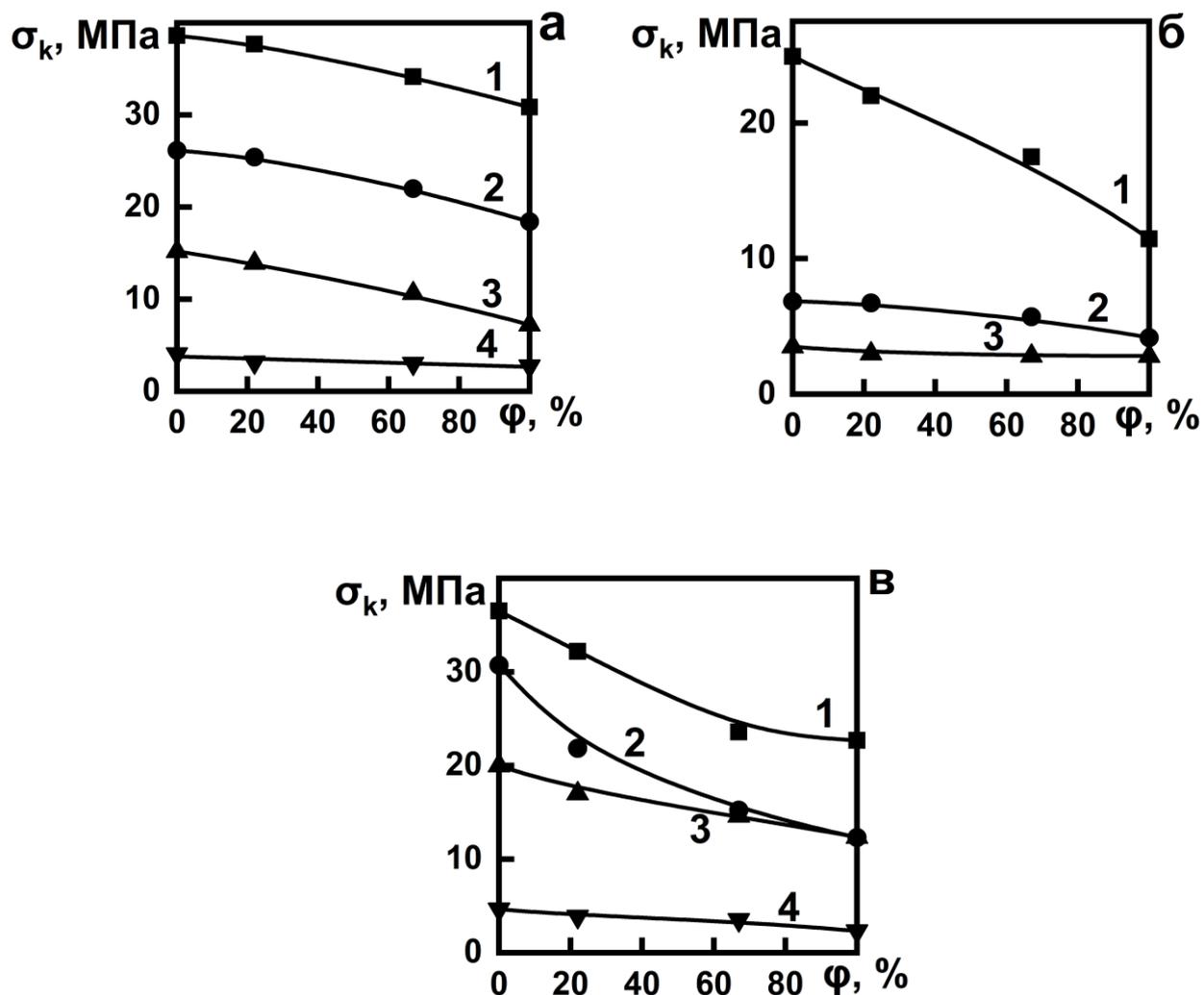


Рисунок 4.19 – Влияние относительной влажности воздуха на прочность при растяжении для серий: а) PV– кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-2, 3 – PV-3, 4 – PV-4; б) LV– кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-2, 3 – LV-3; в) SV– кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-2, 3 – SV-3, 4 – SV-4

Таблица 4.16 – Физико-механические характеристики образцов серии PV до и после увлажнения

| φ, % | PV-1            |                     | PV-2            |                     | PV-3            |                     | PV-4            |                     |
|------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
|      | $E_{100}$ , МПа | $\varepsilon_k$ , % |
| 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                 |

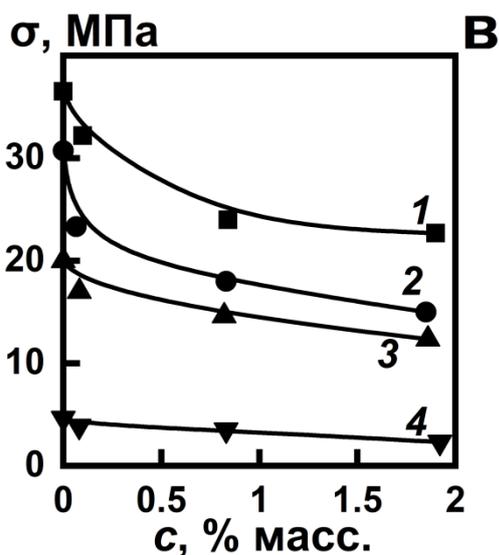
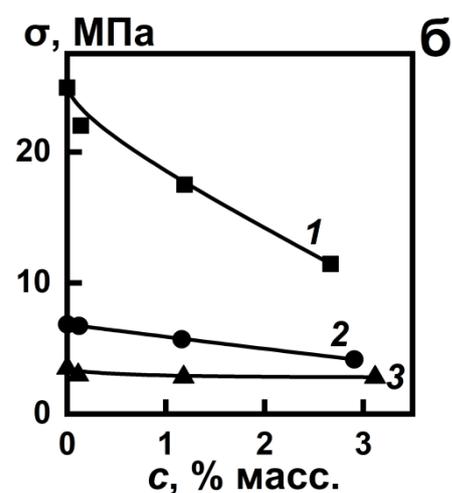
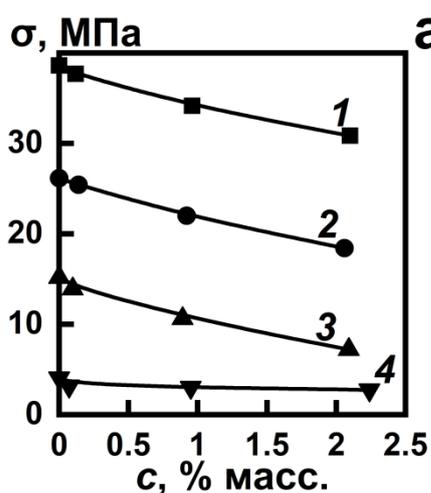


Рисунок 4.20 – Влияние содержания влаги в образцах на прочность при растяжении для серий: а) PV – кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-2, 3 – PV-3, 4 – PV-4; б) LV – кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-2, 3 – LV-3; в) SV – кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-2, 3 – SV-3, 4 – SV-4

Таблица 4.17 – Физико-механические характеристики образцов серии LV до и после увлажнения

| φ, % | LV-1            |                  | LV-2            |                  | LV-3            |                  |
|------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
|      | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % |
| 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 4.18 – Физико-механические характеристики образцов серии SV до и после увлажнения

| φ, % | SV-1            |                  | SV-2            |                  | SV-3            |                  | SV-4            |                  |
|------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
|      | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_k$ , % |
| 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              |

Отмеченные эффекты обусловлены как различной полярностью исследованных серий, так и степени влияния надмолекулярной структуры на свойства эластомеров. С уменьшением полярности гибких цепей и соответствующем возрастанием микрофазового разделения возрастает роль усиливающего наполнителя в формировании прочностных свойств материала. Аналогичным образом влияет на стабильность прочности и возрастание полярности полимерных цепей, т.к. межцепное взаимодействие становится более чувствительным к пластифицирующему действию воды.

На рисунке 4.21 представлены фрагменты ИК-спектров сухих образцов серий PV, LV и SV, а также этих же образцов, увлажненных при относительной влажности 100 %. Рассмотрим в первую очередь наличие и состояние полос поглощения при  $1640 \text{ см}^{-1}$ , относимой к колебаниям упорядоченных C=O групп мочевиновых фрагментов, связанных водородными связями. Наличие такой полосы с ярко выраженной интенсивностью говорит о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах [337]. Как видно из графиков, на всех образцах с наибольшим содержанием жестких сегментов в полимерной цепи (образцы PV-1, LV-1, SV-1) указанная полоса присутствует но, по мере увеличения содержания гибких сегментов и соответствующего снижения доли жестких сегментов (образцы PV-4, LV-3, SV-

4) в полимерной цепи в сериях образцов PV, LV, SV, она исчезает. На ИК-спектрах всех образцов наблюдается одинаковая картина: интенсивность полос поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  после увлажнения резко уменьшается. Это говорит о разрушении надмолекулярных структур, содержащих упорядоченные связанные  $\text{C}=\text{O}$ -группы в мочевиновых фрагментах.

Далее, рассмотрим полосу при  $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$ , относимую к поглощению свободного карбонила и полосу при  $1714\text{ см}^{-1}$ , относимую к поглощению связанных  $\text{C}=\text{O}$  групп в составе разупорядоченных уретановых фрагментов, находящихся в гибкой фазе полимера [338,339]. При увлажнении интенсивность полосы поглощения при  $1714\text{ см}^{-1}$  увеличивается, что говорит о появлении разупорядоченных  $\text{C}=\text{O}$ -групп в указанных выше фрагментах. В целом можно сделать вывод, что увлажнение полиуретановых эластомеров вызывает частичное разрушение жестких блоков.

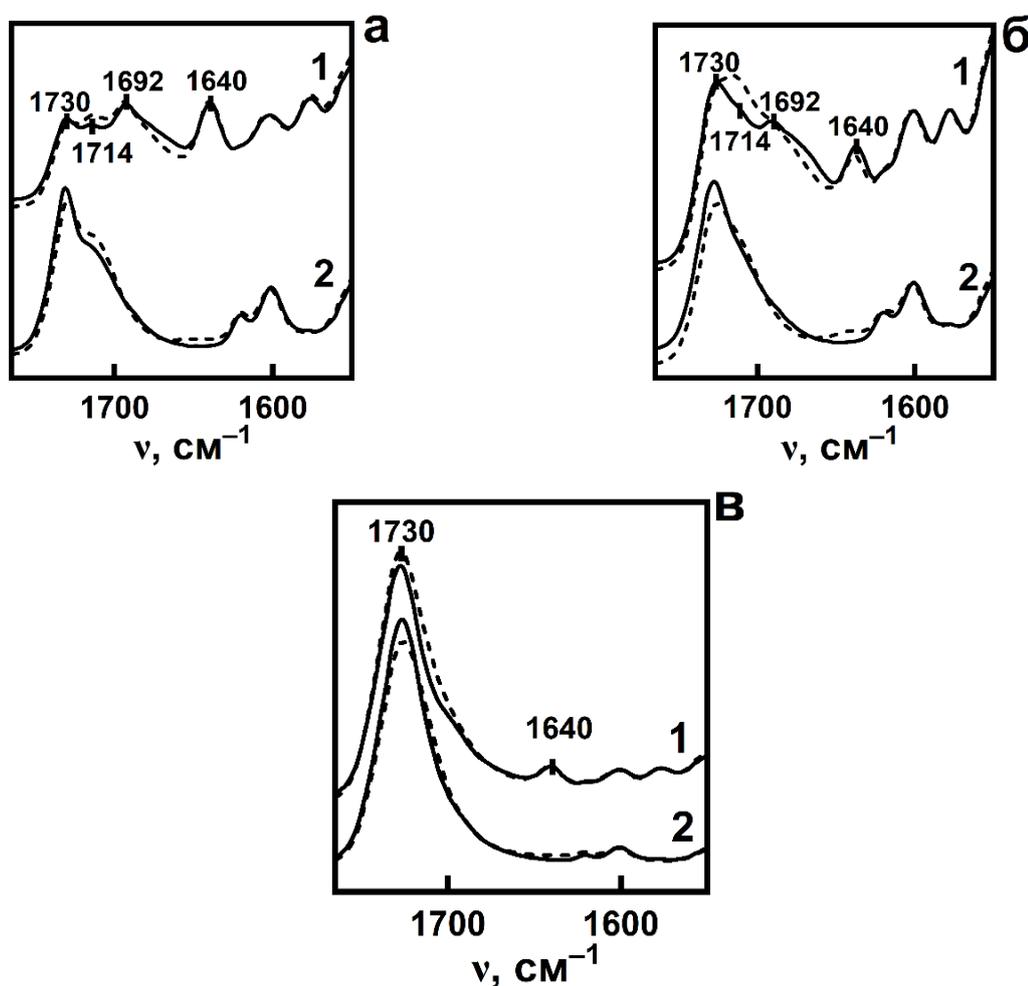


Рисунок 4.21 – ИК спектры сухих (—) и увлажненных (- - - -) эластомеров серий PV, LV и SV. Приведены данные для относительной влажности 100%. а) серия PV–кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-4; б) серия LV– кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-3; в) серия SV– кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-4

Частичное разрушение жестких доменов ПУЭ при увлажнении однозначно сказывается и на их износостойкости. На рисунке 4.22 представлены зависимости объемного износа увлажненных образцов серий PV, LV, SV от относительной влажности воздуха.

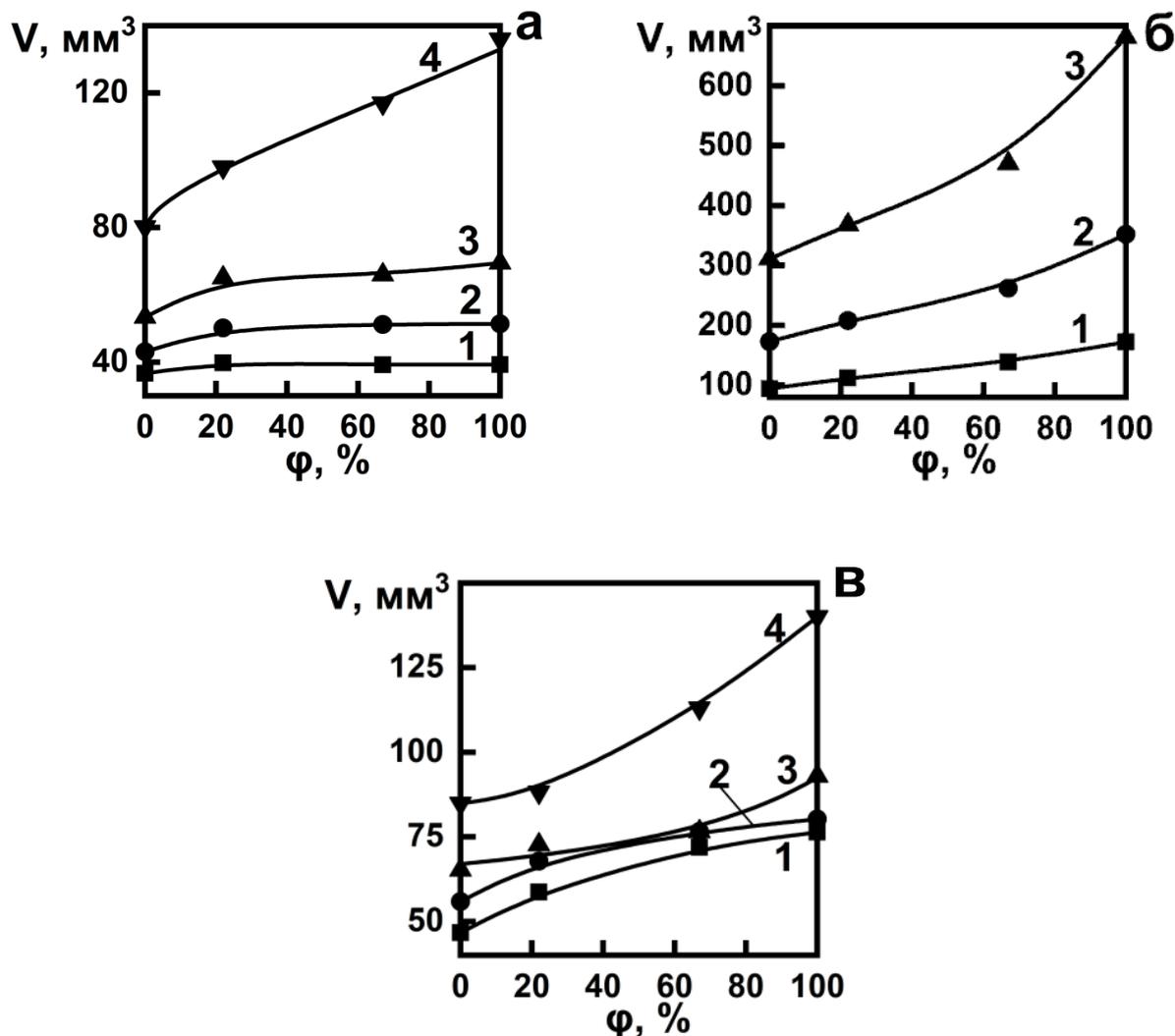


Рисунок 4.22 – Влияние относительной влажности воздуха на объемный износ увлажненных образцов серий PV, LV и SV: серия PV (а) – кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-2, 3 – PV-3, 4 – PV-4; серия LV (б) – кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-2, 3 – LV-3; серия SV (в) – кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-2, 3 – SV-3, 4 – SV-4

Как видно из рисунка 4.21, увеличение влажности воздуха, контактирующего с образцами, приводит к увеличению объемного износа. При этом с ростом содержания гибких сегментов в полимерной цепи для всех серий PV, LV, SV влияние увлажнения на износостойкость увеличивается, что можно связать с большей устойчивостью к действию влаги доменов жестких сегментов по сравнению межцепными водородными связями, соединяющими гибкие сегменты. Соответствующие зависимости для изменения объемного износа образцов от массового содержания влаги даны на рисунке 4.23.

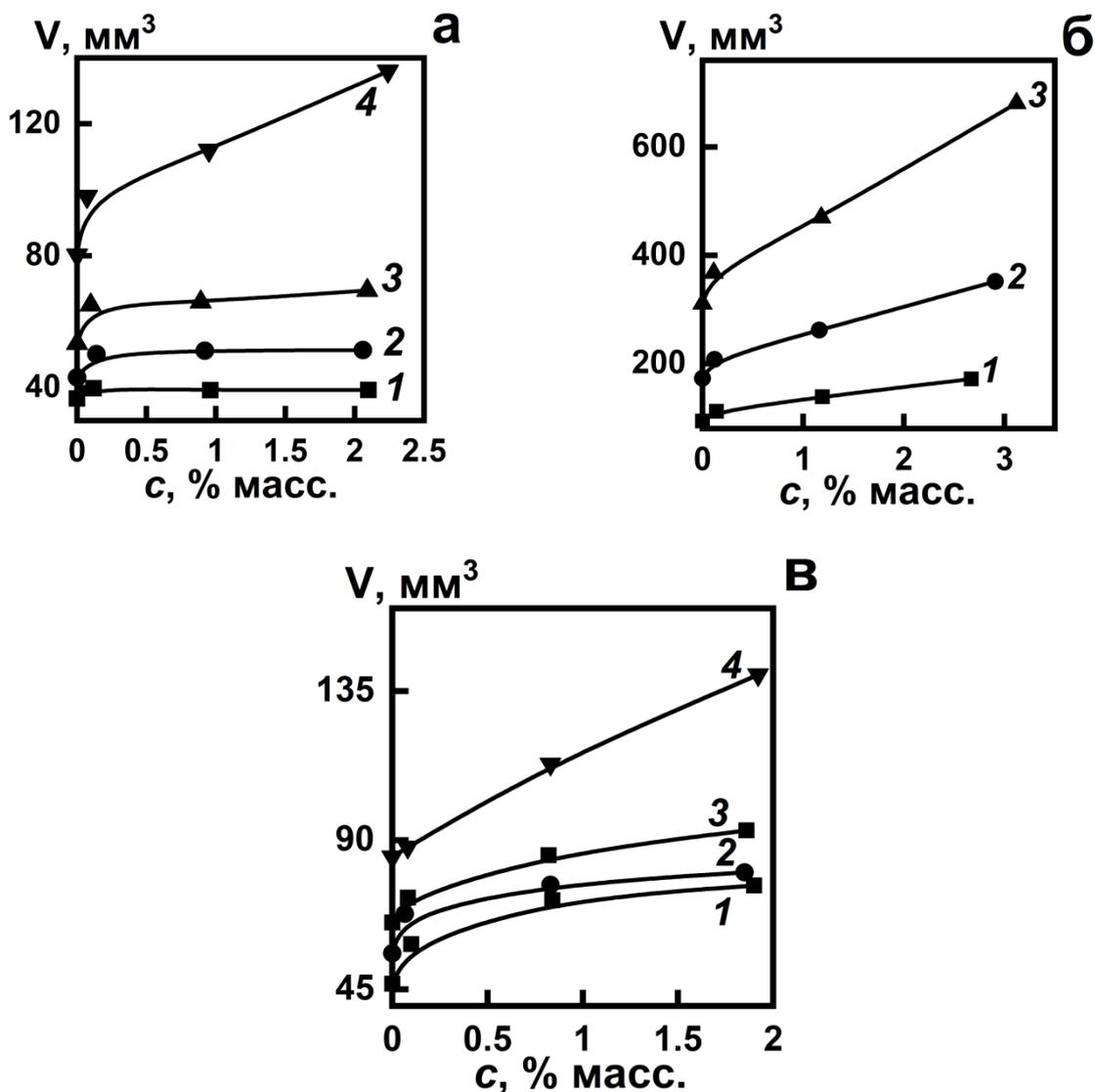


Рисунок 4.23 – Влияние содержания влаги на объемный износ образцов серий PV, LV и SV: серия PV (а) – кривые: 1 – PV-1, 2 – PV-2, 3 – PV-3, 4 – PV-4; серия LV (б) – кривые: 1 – LV-1, 2 – LV-2, 3 – LV-3; серия SV (в) – кривые: 1 – SV-1, 2 – SV-2, 3 – SV-3, 4 – SV-4

На рисунке 4.24 показаны изотермы сорбции влаги образцов серии PMV. Полученные изотермы относятся к III типу по общепринятой классификации, что связано с наличием вогнутого участка на кривых вблизи начала координат [342]. Обычно такого рода изотермы встречаются в случае сорбции на твердом сорбенте из газовой фазы с малой энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Необходимо также отметить, что увлажнение образцов PMV приводит к снижению прочности материалов (Рисунок 4.25) и модуля при практически постоянной деформативности (Таблица 4.19).

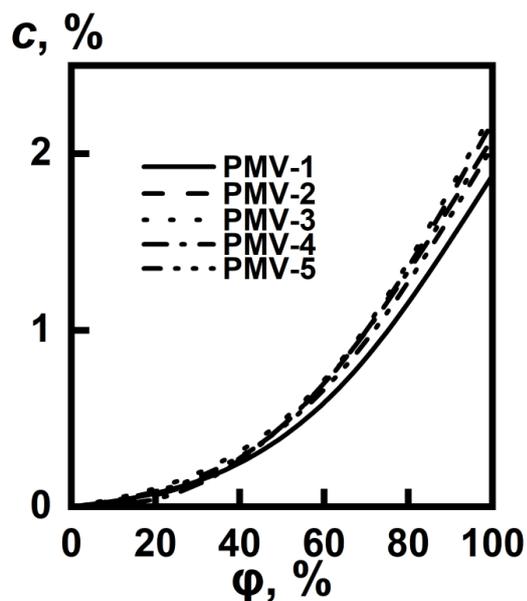


Рисунок 4.24 – Общий вид изотерм сорбции влаги эластомеров серии PMV

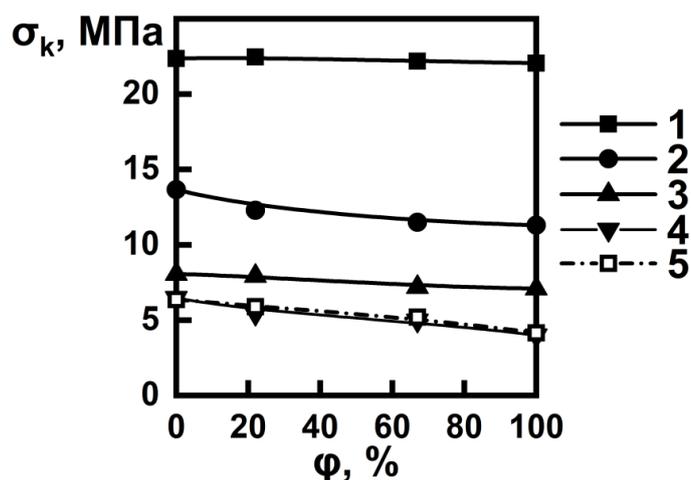


Рисунок 4.25 – Влияние относительной влажности воздуха ( $\varphi$ ) на прочность ( $\sigma_k$ ) эластомеров серии PMV: PMV-1 (1), PMV-2 (2), PMV-3 (3), PMV-4 (4)

Таблица 4.19 – Физико-механические характеристики серии PMV до и после увлажнения воздухом с различной влажностью

| $\varphi$ , % | PMV-1           |                     | PMV-2           |                     | PMV-3           |                     | PMV-4           |                     | PMV-5           |                     |
|---------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
|               | $E_{100}$ , МПа | $\varepsilon_k$ , % |
| 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%.

Некоторые особенности взаимодействия влаги с образцами типа PMV можно оценить при анализе фрагментов ИК-спектров в области поглощения C=O группы (Рисунки 4.26, 4.27). Можно видеть, что при увлажнении интенсивность полос при  $1710\text{ см}^{-1}$  и  $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$  понижается. Ранее было указано, что полоса при  $1710\text{ см}^{-1}$  относится к водородной связи между карбонилем уретановой связи и NH-группой, а полоса при  $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$  к поглощению свободных карбонильных групп. Однако наблюдаемое изменение указанных полос нельзя отнести к простому росту уровня межцепного взаимодействия, т.к. при увлажнении эластомера происходит не рост числа водородных связей, а перераспределение с учетом вступления в донорно-акцепторные взаимодействия молекул воды.

При взаимодействии молекул воды с полиуретанами возможно образование водородных связей между ними и C=O и C–O–C группами полимерных цепей. Однако, при сорбции воды в полимерах может также происходить и формирование кластеров, состоящих, например, из трех молекул воды [344]. Взаимодействие таких кластеров с уретановыми группами может приводить к резкому увеличению содержания в полимере связанных с водой характерных групп полимера [316], что и наблюдалось в эксперименте (см. полосы при  $3370\text{--}3390\text{ см}^{-1}$  и при  $3510\text{--}3580\text{ см}^{-1}$  на рисунках 4.24б, 4.25б). Полученные данные в целом подтверждают частичное разрушение при увлажнении сетки межцепных водородных связей в ПУЭ.

Как и было указано выше, в полиуретанах с небольшим содержанием жестких сегментов сетки физических связей (в нашем случае водородных связей) имеет меньшую стабильность (более сильный подъем интенсивности полосы при  $3510\text{--}3580\text{ см}^{-1}$  для увлажненных образцов PMV-4 и PMV-5 по сравнению с сухими).

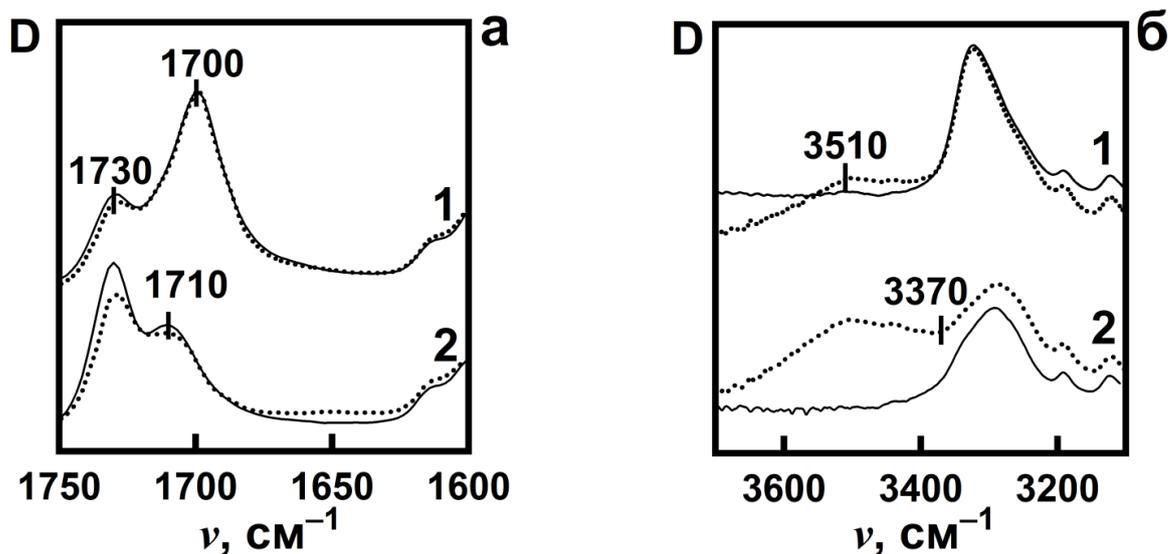


Рисунок 4.26 – ИК-спектры эластомеров серий PMV-1 (1) и PMV-4 (2) для образцов сухих и выдержанных при относительной влажности 100%. Сплошные линии соответствуют сухим образцам, пунктирные – увлажненным

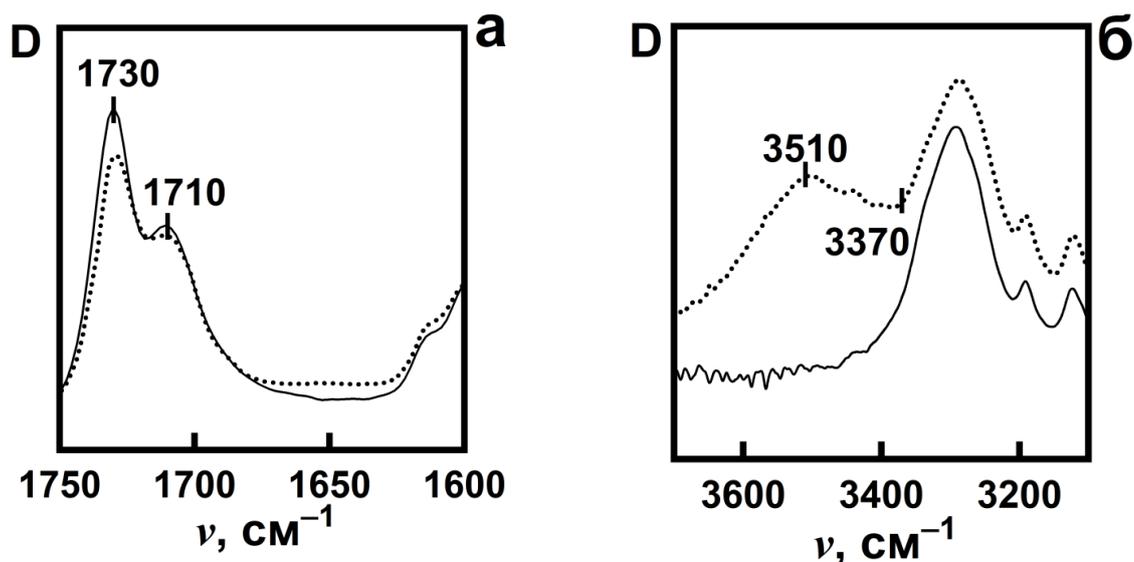


Рисунок 4.27 – ИК-спектры эластомеров серии PMV-5 для образцов сухих и выдержанных при относительной влажности 100 %. Сплошные линии соответствуют сухим образцам, пунктирные – увлажненным

Степень увеличения объемного износа серии образцов PMV при росте относительной влажности воздуха показана на рисунке 4.28. Здесь еще раз можно отметить снижение стабильности износа при увеличении содержания в полимерной цепи гибких сегментов. Можно сделать вывод, что большее содержание доменов жестких сегментов в исследованных материалах обеспечивает лучшую стабильность абразивной стойкости в условиях увлажнения.

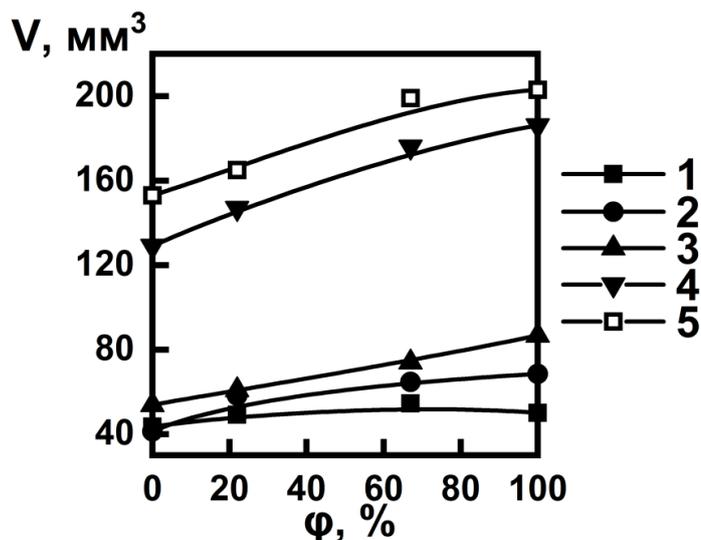


Рисунок 4.28 – Влияние относительной влажности воздуха ( $\phi$ ) на объемный износ образцов серии PMV: PMV-1 (1), PMV-2 (2), PMV-3 (3), PMV-4 (4), PMV-5 (5)

Для оценки степени восстановления износоустойчивости ПУЭ при удалении влаги ряд увлажненных образцов исследованных серий был высушен над безводным хлоридом кальция, после чего был вновь определен их объемный износ (таблица 4.20).

Таблица 4.20 – Изменение объемного износа увлажненных образцов ПУЭ после высушивания

| Серия образцов | Образец | Объемный износ образца, мм <sup>3</sup> |                                         |
|----------------|---------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                |         | сухого ( $V_0$ )                        | высушенного после увлажнения, ( $V^*$ ) |
| 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                                     |

Можно считать доказанным, что сорбция влаги полиуретановыми эластомерами является обратимым процессом, при удалении влаги происходит восстановление уровня их износостойкости. Наилучшая стабильность абразивной стойкости ПУЭ при действии влаги была характерна для полиуретанмочевин на основе олигоэфира полифурит-1000 (повышение объемного износа при увлажнении не более 7 %). Для полиуретанмочевин материалов на основе сложных олигоэфиров увеличение абразивного износа при увлажнении может достигать 40 %. Наименьшая стабильность к действию увлажнения была характерна для ПУЭ на основе олигопропиленоксиддиолов (увеличение абразивного износа во влажной среде на 120 %), что можно отнести к стерическим затруднениям в этих полимерах, препятствующим формированию прочных жестких доменов.

#### 4.7 Разработка композиций полиуретановых эластомеров с модификаторами трения

В рамках настоящей работы приведены результаты исследования возможности улучшения абразивной стойкости ПУЭ за счет использования различного рода модификаторов, не участвующих в химических реакциях синтеза. Использование таких модификаторов, играющих роль своего рода структурных пластификаторов, способствует снижению коэффициента трения и, как показано в литературном обзоре, может увеличить абразивную стойкость полимеров.

В настоящем разделе приведены результаты исследования ввода различных модификаторов не только на абразивную износостойкость основных полиуретановых эластомеров, но и на их физико-механические свойства и структурные особенности. Даны также результаты разработки модифицирующих добавок для введения в состав ПУЭ.

##### *Влияние модификаторов на прочностные свойства и абразивный износ полиуретанмочевин*

В качестве основы полимерного связующего для изготовления наполненных образцов был выбран уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ (содержание свободных NCO-групп 6,5 %), который был получен взаимодействием олигоэфира Полифурит-1000 с ТДИ при мольном соотношении компонентов 1:2,06. В качестве отвердителя СКУ-ПФЛ использовали МОСА. В качестве модификаторов использовали стеарат кальция (размер частиц 5-20 мкм) и дисульфид молибдена (размер частиц 0,1-1 мкм). Предварительно эти компоненты сушили 8 – 16 часов при температуре 110 °С до постоянной массы. Ввод модификаторов в СКУ-ПФЛ сопровождался обработкой ультразвуком для гомогенизации. Соотношения между исходными компонентами даны в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Составы компонентов образцов серий SCU-ST и SCU-DM

| Образец   | СКУ-ПФЛ-100, моль | МОСА, моль | Модификатор трения      | Массовая доля модификатора, $\omega_m$ , % |
|-----------|-------------------|------------|-------------------------|--------------------------------------------|
| СКУ-СТ-0  | 1,03              | 1,0        | –                       | –                                          |
| 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                                        |

На рисунке 4.29 даны зависимости прочности и величины объемного износа образцов серий СКУ-СТ и СКУ-ДМ от концентрации введенных модификаторов. С ростом содержания модификатора наблюдается заметное снижение, как прочности, так и относительной деформации при разрыве. Наблюдаемый эффект можно связать только с изменением условий для формирования доменной структуры в ПУЭЖ при вводе модификаторов.

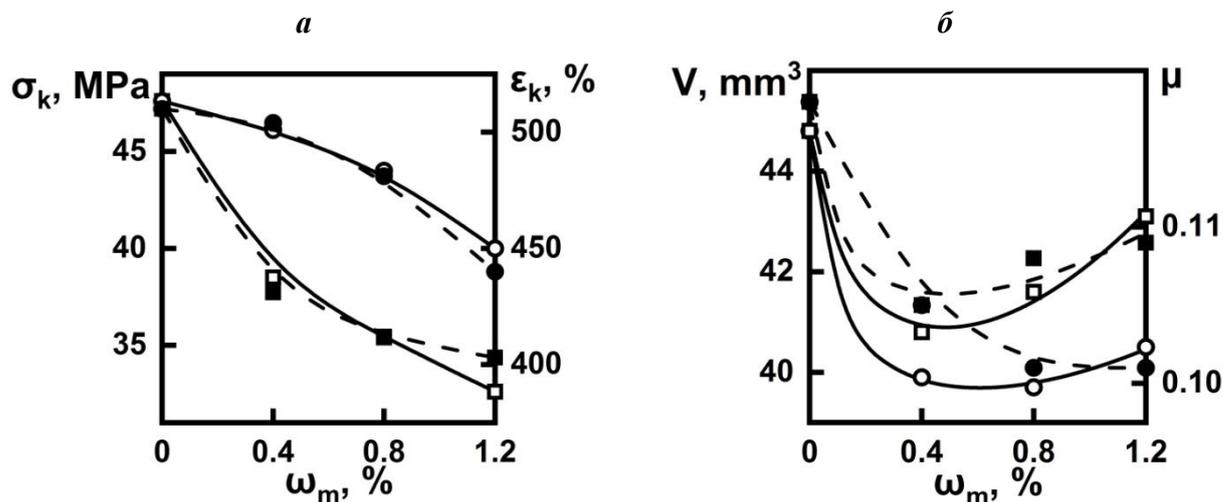


Рисунок 4.29 – Влияние содержания наполнителей на деформационные характеристики (а), износ и коэффициент трения (б) образцов серий СКУ-СТ (○, ●) и СКУ-ДМ (□, ■). Сплошными линиями обозначены графики прочности (а) и объемного износа (б), пунктиром графики относительной деформации при разрыве (а) и коэффициента трения (б)

На микрофотографиях поверхности образцов серий (Рисунок 4.30) видно, что ввод небольшого количества исследованных наполнителей в исследуемые материалы влияет даже на внешний вид их поверхности. И если стеарат кальция затрудняет образование нитевидных образований (характерный размер  $\sim 1$  микрометр на рисунке 4.30б), имеющих место в образце без наполнителя (Рисунок 4.30а), то дисульфид молибдена приводит к появлению древовидных структур (характерный размер  $\sim 200$  нанометров на рисунке 4.30в). В целом введение наполнителя может приводить к образованию цепочечных структур с невысокой прочностью, что характерно, например, для наполнителей с ярко выраженным структурирующим эффектом (загустители).

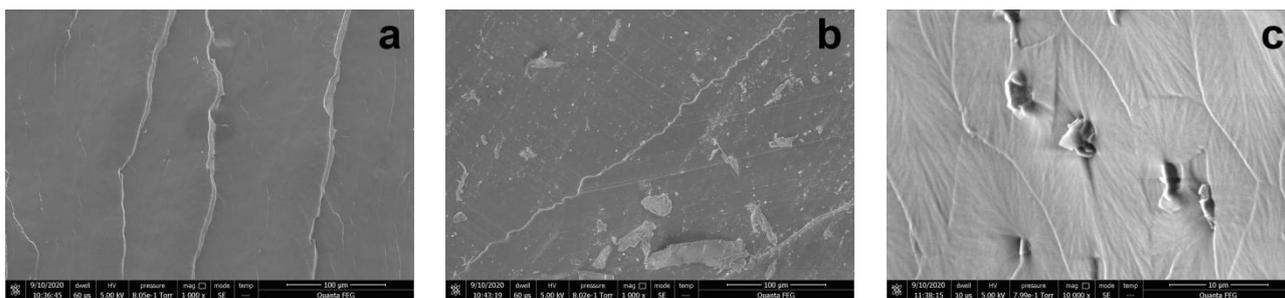


Рисунок 4.30 – Общий вид поверхности образцов материалов (микрофотографии):  
СКУ-СТ-0 (а), СКУ-СТ-1 (б) и СКУ-ДМ (в)

При этом необходимо отметить, что размер частиц стеарата кальция находился примерно в диапазоне 1÷10 микрометров, а у дисульфида молибдена 2÷10 микрометров (Рисунок 4.31), что не дает однозначной связи с размерами характерных образований на поверхности наполненных образцов.

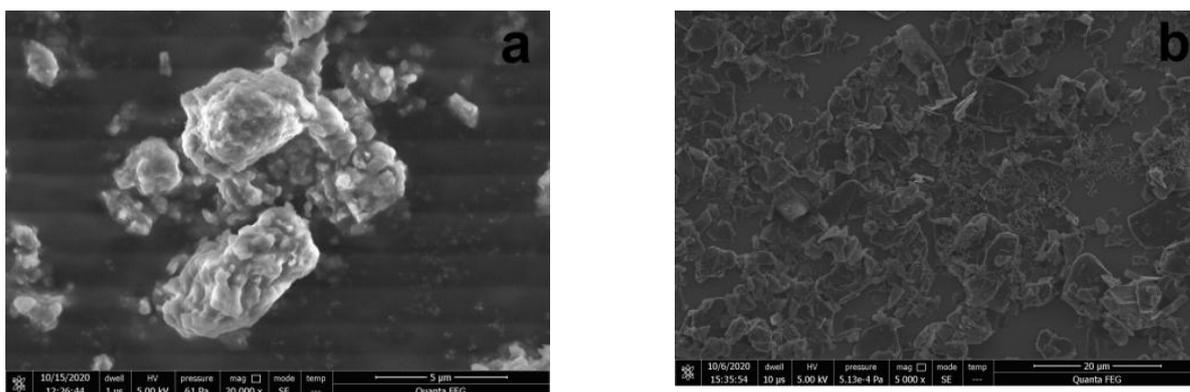


Рисунок 4.31 – общий вид образцов наполнителей (микрофотографии):  
а) стеарат кальция, б) дисульфид молибдена

С другой стороны, ввод наполнителя заметно снижает коэффициент трения в диапазоне примерно до 0,6 масс. % (Рисунок 4.27б), после чего наблюдается либо ослабление указанного эффекта, либо наоборот некоторое повышение данного коэффициента. Разнонаправленные тенденции изменения величины абразивного износа за счет варьирования коэффициентов трения и деформационно-прочностных характеристик ПУЭ обуславливают появление экстремумов на зависимостях величины абразивного износа обсуждаемых материалов от концентрации модификаторов (Рисунок 4.27б).

Как уже было отмечено в литературном обзоре в зависимости от состояния полимера и абразива могут реализовываться различные механизмы изнашивания, но в любом случае износ полимеров связан с протеканием процессов механодеструкции, что отражается в первую очередь в структуре полимеров

Как видно из ИК-спектров образцов ПУЭ, сделанных перед износом и после (Рисунок 4.32), везде наблюдается полоса поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$ , относимая к колебаниям упорядоченных  $\text{C}=\text{O}$  фрагментов мочевиновых групп, связанных водородными связями [344=337]. Интенсивность данной полосы поглощения при этом в диапазоне до 1,5 масс. % не зависит от типа и количества модификатора. Для всех представленных на данном рисунке образцов интенсивность этой полосы поглощения после износа заметно снижается, что свидетельствует о разрушении доменных образований, содержащих упорядоченные связанные  $\text{C}=\text{O}$ -фрагменты в мочевиновых группах. Данный эффект сопровождается появлением полосы поглощения при  $1666\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующей о появлении разупорядоченных  $\text{C}=\text{O}$ -фрагментов в указанных группах. Все это еще раз подтверждает тот факт, что при абразивном износе происходит частичное разрушение жестких блоков.

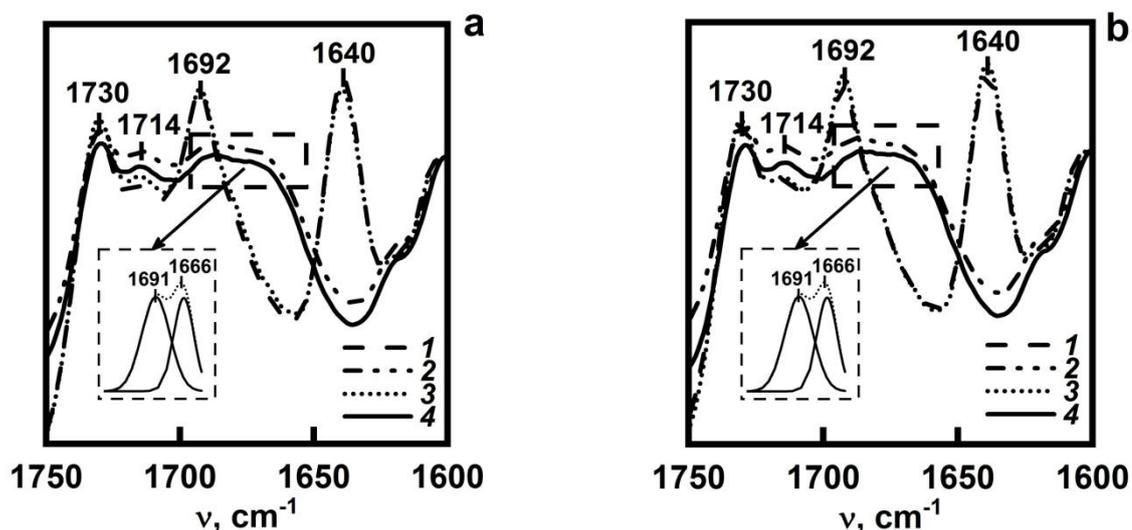


Рисунок 4.32 – ИК-спектры образцов серий СКУ-СТ (а) и СКУ-ДМ (б) (фрагменты в области  $1600\text{-}1750\text{ см}^{-1}$ ) до (линии 1, 3) и после изнашивания (линии 2, 4).

Линии 1 и 2 относятся к образцам без наполнителя, а 3, 4 к образцам с наполнителем (0,8 % в СКУ-СТ-2 и СКУ-ДМ-3)

Как видно из ДСК-термограмм исследованных образцов (Рисунки 4.33, 4.34), ввод модификаторов не оказывает влияние на температуру стеклования полимера, что согласуется с литературными данными [345]. Таким образом, очевидно, что для исследованных образцов введение модификатора мало отразилось на их надмолекулярном строении.

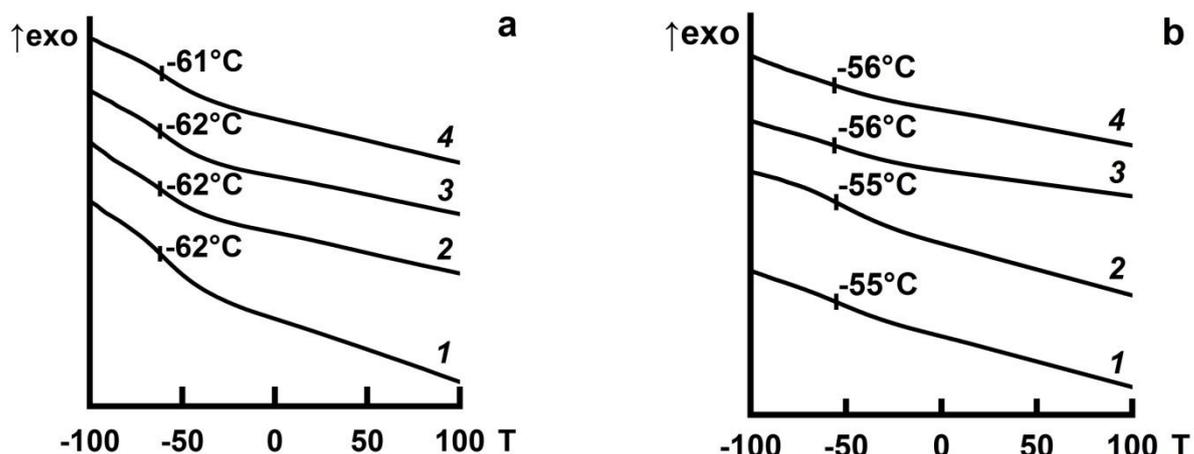


Рисунок 4.33 – Термограммы образцов серии SKU-CT до (а) и после (б) изнашивания.

1 – SKU-CT-0; 2 – SKU-CT-1; 3 – SKU-CT-2; 4 – SKU-CT-3

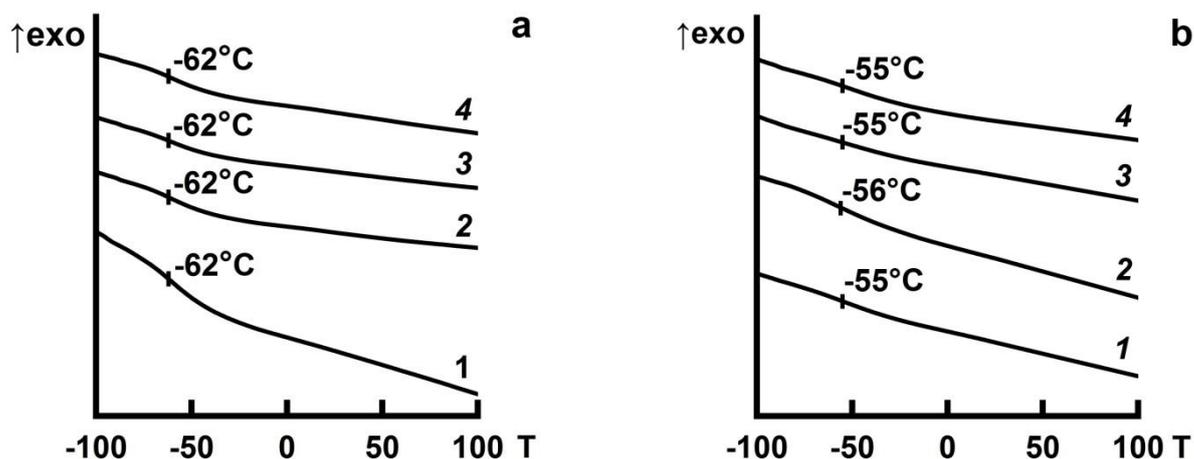


Рисунок 4.34 – ДСК термограммы серии образцов SKU-DM до (а) и после (б) изнашивания.

1 – SKU-CT-0; 2 – SKU-DM-1; 3 – SKU-DM-2; 4 – SKU-DM-3

С другой стороны, исследованные эластомеры после абразивного износа образцы демонстрируют заметное повышение температуры стеклования эластичной фазы, что говорит о частичном переходе в эту фазу жестких сегментов из соответствующих доменов, вызывающем ухудшение сегментальной подвижности полимерных цепей. Надо отметить, что ввод модификаторов не повлиял на стеклование изношенных образцов.

Стабильность сегментальной подвижности полимерных цепей при вводе модификаторов доказывает отсутствие эффектов сильного взаимодействия между исследованными эластомерами и модификаторами, известного, например, для активных наполнителей.

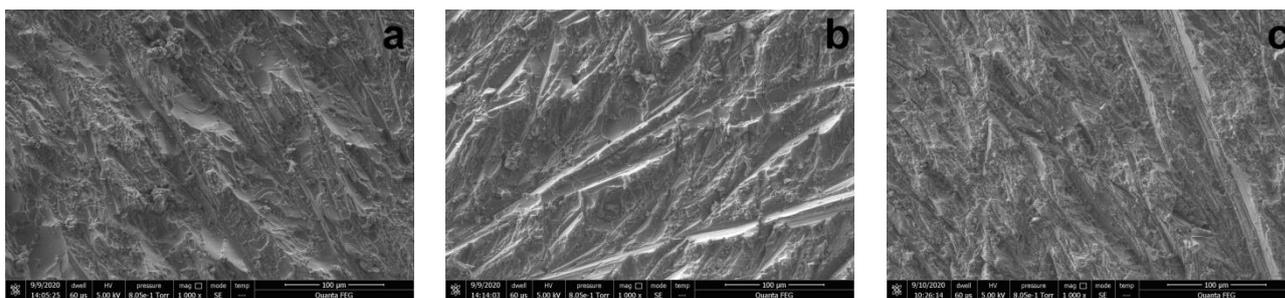


Рисунок 4.35 – Вид поверхности образцов SKU-ST-0 (а), SKU-ST-2(б) и SKU-DM-1 (в) после испытаний на абразивный износ:

Вид поверхности образцов после абразивного износа (рисунок 4.35) показывает, что для них всех характерно наличие неглубоких полос пропахивания, образовавшихся при действии крупных частиц абразива, и обширных зон с дефектами размером 1–5 микрон. При введении модификаторов полосы пропахивания имеют более выраженный характер, поверхность полос более чистая. Такая картина, по нашему мнению, связана с уменьшением прочности исследованных эластомеров при вводе в них модификаторов. Необходимо также отметить отсутствие на фото полос Шалламаха, характерных для резин и полиуретанов с невысокой твердостью.

**Разработка состава модификатора на основе стеарата кальция.** Как показано в предыдущем разделе, при вводе в состав ПУЭ модификаторов не только снижается абразивный износ, но и важнейшие физико-механические характеристики. В рамках разработки конкретных составов модификаторов на основе стеарата кальция, выбранного в качестве основы рецептуры по технико-экономическим причинам, было исследовано влияние концентрации указанного продукта на важнейшие свойства базовой композиции типа SKU-ST-0. Полученные данные представлены на рисунках 4.36, 4.37.

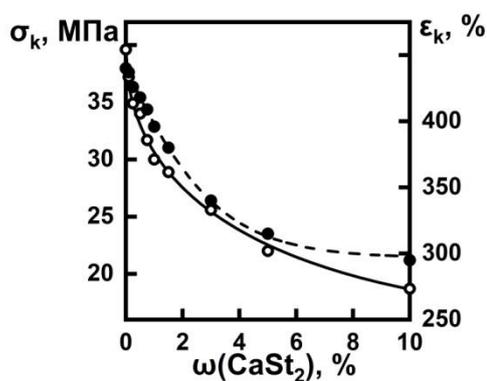


Рисунок 4.36 – Изменение прочности (—) и критической деформации (---) образцов серии SKU-ST от массовой доли стеарата кальция

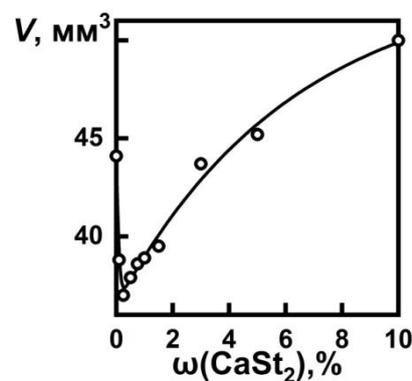


Рисунок 4.37 – Изменение объемного износа образцов серии SKU-ST от массовой доли стеарата кальция

Как видно из графиков, повышение содержания стеарата в ПУЭ ведет к монотонному снижению прочности и деформативности. Такой эффект можно объяснить агломерацией стеарата с образованием малопрочных агломератов наполнителя, появление которых может стать причиной повышения дефектности структуры материала.

На рисунке 4.37 видно, что зависимость объемного износа эластомера от содержания стеарата кальция имеет минимум (при содержании 0,25 масс.%). Такой эффект можно объяснить тем, что даже такое небольшое количество порошкообразного модификатора играет роль эффективной внутренней смазки, а негативное влияние на прочность еще невелико.

**Технологические аспекты разработки модификаторов.** Предварительно было установлено, что использование порошкообразных наполнителей как компонентов литьевых составов, используемых для изготовления ПУЭ, в исходном виде затруднительно по причине плохой гомогенизации добавок в реакционной смеси на том оборудовании, которое используется для приготовления литьевых композиций полиуретанового типа. Такое оборудование (мешатели ЛМ-5, ЛМ-30 или близкие по конструкции реакторы с рамной мешалкой) характеризуется обычно большим зазором между лопастями рамной мешалки и корпусом, что делает гомогенизацию композиций, содержащих агломерирующиеся дисперсные наполнители, за штатное время смешения (20-30 минут), фактически невозможной.

Поэтому было решено использовать модификаторы в виде паст, заранее приготовленных на основе смесей порошкообразных компонентов и жидковязких разбавителей, играющих роль дисперсионной среды. В этом случае гомогенизация порошкообразных наполнителей выделяется в отдельную стадию технологического процесса на специальном оборудовании, что позволяет сократить затраты времени на изготовление наполненных композиций. Приготовление образцов паст для исследованных композиций проводилось на шаровой лабораторной мельнице МЛ-1М с использованием в качестве дисперсионной среды хлорпарафина марки ХП-52(ТУ 20.14.13-555-05763441-2017).

В качестве базовой композиции пастообразного модификатора использовали смеси стеаратов щелочноземельных металлов с содержанием последних в пасте на основе ХП-52 40 % объемных, что соответствует 36-37 масс.%

Полученный модификатор можно вводить в форполимер с функциональными изоцианатными группами перед приготовлением реакционной смеси, что упрощает технологию получения материалов и уменьшает период их изготовления.

В качестве основы полиуретанового материала в работе использовали уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ (ТУ 38.103137-78) на основе простого

олигоэфира Полифурит-1000 и ТДИ, отверждение форполимера проводили расплавом МОСА, при этом температура реакционной смеси поддерживается в диапазоне 60-65 °С, температура расплава в диапазоне 110-120 °С. Мольное соотношение групп NCO/(ОН+NH<sub>2</sub>) при отверждении поддерживали равным 1,03.

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

Смешение компонентов модификатора проводили предварительно в шаровой мельнице МЛ-1М в течение 4 ч. Полученная смесь хлорпарафина марки ХП-52 и стеарата кальция «модификатор трения 1» изготавливалась в виде пасты с содержанием 40 % объемных (37 масс.%) стеарата кальция. Полученная паста в дальнейшем использовалась для ввода в реакционную смесь перед введением расплава МОСА в различных концентрациях. Аналогичным образом готовился «модификатор трения 2» на основе ХП-52 и стеарата магния. Составы полученных образцов представлены в таблице 4.22, а результаты сравнительных испытаний в таблице 4.23.

Таблица 4.22 – Составы образцов ПУЭ с модификаторами на основе ХП-52, масс.%

| Образец | ХП-52 | стеарат<br>кальция | стеарат<br>магния | модификатор<br>трения 1 | модификатор<br>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 4.23 – Результаты сравнительных испытаний образцов с модификаторами на основе ХП-52

| Образец | $\sigma$ , МПа | $\epsilon$ , % | $E_{100}$ , МПа | $\epsilon_{ост.}$ , % | Сопротивление истиранию, V, мм <sup>3</sup> |
|---------|----------------|----------------|-----------------|-----------------------|---------------------------------------------|
| 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 результатов, введение модификаторов приводит к заметному улучшению износостойкости композиционных материалов. Введение компонентов, способных играть роль модификаторов трения (стеаратов металлов и хлорпарафина марки ХП-52), по отдельности менее эффективно, чем введение смесей. Согласно результатам лучшими характеристиками обладает материал с содержанием «модификатора трения 1» в 0,5 масс.%. У полученного материала прочность остается на достаточно высоком уровне (не менее 38,8 МПа), что не хуже соответствующего показателя для аналогичного материала СКУ-ПФЛ-100 (36-39 МПа по ТУ 38.103137-78); он имеет повышенную абразивную стойкость (величина объемного износа по ГОСТ 23509-79 снижена с 59,2 мм<sup>3</sup> для СКУ-ПФЛ-100 до 35,0 мм<sup>3</sup>).

В качестве альтернативного варианта разработки рецептуры модификатора была рассмотрена также рецептура состава, в которой роль дисперсионной среды играла полиметилсилоксановая жидкость ПМС-350 (ГОСТ 13032-77). Содержание распределённых в ней стеаратов щелочноземельных металлов составляло 60 масс. %.

Рецептура полиуретановой композиции и ее приготовление соответствовали приведенному выше эластомеру СКУ-СТ-0. Приготовление пасты на основе ПМС-350 и стеарата кальция проводилось также в шаровой мельнице МЛ-1М.

Составы образцов композиций приведены в таблице 4.24, результаты сравнительных испытаний представлены в таблице 4.25.

Таблица 4.24 – Составы образцов ПУЭ с модификаторами на основе ПМС-350, масс.%

| Образец | ПМС-350 | стеарат кальция | модификатор трения (смесь ПМС-350/стеарат кальция) |
|---------|---------|-----------------|----------------------------------------------------|
| 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 4.25 – Результаты сравнительных испытаний образцов с модификаторами на основе ПМС-350.

| Образец | $\sigma$ , МПа | $\varepsilon$ , % | $E_{100}$ , МПа | $\varepsilon_{ост.}$ , % | Сопротивление истиранию, $V$ , мм <sup>3</sup> (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 4.25 введение компонентов, способных играть роль модификаторов трения (стеарат кальция и ПМС-350), по отдельности менее эффективно, чем введение их смесей. Лучшие характеристики продемонстрировал материал, в который вводился смесевой модификатор в количестве 0,5 масс.%. При этом конечный материал (эластомер) сохраняет высокую прочность (не менее 38,8 МПа) и обладает повышенной абразивной стойкостью (величина абразивного износа по ГОСТ 23509-79 снижается до 19,2 мм<sup>3</sup>).

#### Выводы к главе 4

1. Впервые установлены особенности влияния строения ПУЭ на степень износа при абразивном воздействии. Установлено, что для эластомеров сегментированного типа максимальная абразивная стойкость достигается для ПУЭ на основе сложных олигоэфиров при содержании жестких сегментов 20-25 масс.%, а для ПУЭ на основе простых олигоэфиров 30-35 масс.%.

2. Установлено, что выбор оптимального строения ПУЭ с точки зрения обеспечения минимального абразивного износа зависит от требуемого уровня твердости. Для значений твердости эластомера 50-85 ед. по Шору А наименьший абразивный износ обеспечивается при использовании полиуретана на основе сложного олигоэфиров и нафтилендиизоцианата, а также для полиуретанмочевин на основе сложных олигоэфиров.

Для значений твердости более 85 ед. по Шору А наименьший абразивный износ могут обеспечить полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров. Полученный факт объясняется разнонаправленным действием на свойства исследованных материалов факторов когезионных взаимодействий и межфазного разделения.

3. Установлено, что зависимость величины объемного износа ПУЭ от содержания жестких сегментов описывается функцией с характерным минимумом при содержании указанных сегментов на уровне приблизительно 35 масс.%.

4. Доказано, что при абразивном износе ПУЭ имеет место снижение плотности их пространственной сетки. При этом снижается плотность и сетки химических связей, и сетки стабильных физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Большая стабильность плотности пространственной сетки при износе достигается для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

5. Установлено, что численное описание зависимости абразивного износа ПУЭ от независимых физико-механических характеристик лучшим образом передается функцией, связывающей указанный износ с прочностью на раздир.

6. Установлено, что кристаллизация ПУЭ может приводить к увеличению абразивного износа. При этом уровень кристаллизации эластомеров должен быть достаточно высоким, чтобы начали проявляться сопутствующие эффекты ухудшения как деформационных, так и прочностных свойств указанных материалов.

7. Впервые количественно описан эффект действия влажности воздуха на абразивную стойкость ПУЭ. Механизм этого действия близок к пластификации и имеет временный характер. Наилучшая стабильность абразивной стойкости ПУЭ в условиях высокой

влажности характерна для полиуретанмочевин на основе простого олигоэфира типа полифурит.

8. Установлены особенности влияния индивидуальных и смесевых модификаторов трения на физико-механические характеристики и абразивный износ ПУЭ. Разработаны композиционные модификаторы на основе стеаратов щелочноземельных металлов и структурных пластификаторов, позволяющие снизить абразивный износ ПУЭ в 1,5–2 раза.

Результаты исследований, представленные в главе 4, опубликованы в работах [346-352] автора.

## ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ МОРОЗОСТОЙКИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В данной главе даны результаты исследования возможности создания высокопрочных полиуретановых эластомеров с нижней границей температурного диапазона высокоэластичности до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и ниже на основе простых олигоэфиров. Полиуретановые эластомеры с температурой стеклования до  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  до настоящего времени существовали только на основе олигодиециолов, что делало невозможным получение высокопрочных материалов, т.к. эластомеры полидиенуретанового типа в несколько раз уступают полиэфируретанам по уровню прочности. Такая разница обусловлена более высоким уровнем межцепного взаимодействия в эластомерах на основе олигоэфиров.

Однако, относительно высокое содержание полярных сегментов в полимерных цепях сложных полиэфиров способствует пониженной степени фазового разделения в полиуретанах на основе сложных полиэфиров (уменьшается разница в полярности этих сегментов и увеличивается термодинамическое сродство). В результате значительная часть жестких сегментов полимерных цепей остается в эластичной матрице, представляющей собой мягкую фазу в сегментированных полиуретанах и полиуретанмочевинах, тем самым понижая сегментальную подвижность полимерных цепей, что сказывается на температуре стеклования данной фазы. Установлено, что температура стеклования полиуретанов на основе сложных полиэфиров на  $20\text{-}40$  градусов выше, чем у аналогов на основе простых олигоэфиров.

Данное существенное преимущество простых олигоэфиров создает определенную базу для разработки высокопрочных морозостойких материалов на их основе. С другой стороны, ее реализация во многом может быть затруднена в том случае, если в качестве простых олигоэфиров использовать полипропиленоксидполиолы, для которых характерен широкий температурный диапазон стеклования (от  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что негативно сказывается на деформационных характеристиках материалов в указанной области температур.

В противоположность таким материалам, реализация повышенной морозостойкости через понижение температуры стеклования эластичной фазы полимера доступна для полиуретанов и полиуретанмочевин на основе олигоэфиров политетраметиленоксидного типа. Эти полимеры имеют температуру стеклования в диапазоне  $-50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что уже позволяет их использовать на большей части нашей страны. Для дальнейшего расширения температурного диапазона эксплуатации таких материалов (до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) разумно применять

пластификацию. В рамках настоящей работы было установлено, что в зависимости от полярности пластификатора взаимодействие сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин может происходить по различному пути. Известно, что температура стеклования полимеров при пластификации обычно снижается, т.к. у пластификаторов эта температура гораздо ниже, чем у полимеров. Однако, на этот известный эффект могут накладываться явления второго порядка, что и стало побудительным мотивом детальных исследований, описанных в настоящей главе.

### 5.1 Сравнительное исследование полиуретановых эластомеров на основе олигодиендиолов и олигоэфиров

Температура стеклования  $T_g^s$  гибкой фазы гетерогенных ПУЭ существенно зависит от растворимости в ней полярных жестких блоков – доноров протонов. Наименьшая температура структурного стеклования  $-75...-76$  °С наблюдается для сегментированной полибутадиенуретанмочевины.

В работе использовали серию образцов полиуретанмочевины (СПБУМР), пластифицированную ди-(2-этилгексил)себацинатов (ДЭГС). Использовали также эластомер со смешанными полибутадиеновыми ( $M \approx 2000$ ) и политетраметиленоксидными ( $M \approx 1400$ ) гибкими сегментами (СПУМ-СР), полученный отверждением соответствующей смеси олигодиизоцианатов в мольном соотношении 1:1 ароматическим диамином МОСА при температуре 90 °С. Также использовали эластомер СПУР на основе ОТМО ( $M \approx 2000$ ), МДИ и 1,4-бутандиола. Для оценки влияния наполнителя на свойства исследуемых эластомеров в их состав также вводили порошкообразный алюмосиликат и высокодисперсный минеральный наполнитель шунгит (удельная поверхность  $19$  м<sup>2</sup>/г).

Результаты определения температуры структурного стеклования  $T_g^s$  гибкой полимерной матрицы и значения физико-механических характеристик исследованных материалов представлены в таблице 5.1.

Анализ полученных данных показывает, что все три варианта эластомеров, которые можно рассматривать как пластифицированные связующие и композиты на их основе, обеспечивают температуру стеклования полимерной матрицы не выше  $-80$  °С. Низкая величина  $T_g^s$  достигается для СПБУМР с неполярными гибкими сегментами  $-86 \div -84$  °С. Введение алюмосиликата до 20 % не приводит к существенному ухудшению механических характеристик материала (Таблица 5.1).

В результате замены половины неполярных гибких сегментов на полиэфирные гибкие блоки прочностные и деформационные свойства пластифицированной полимерной основы

(СПУМ-СР) и наполненного алюмосиликатом композита улучшаются как при 25, так и при минус 60 °С. Меньшие значения условного модуля могут быть связаны с меньшей степенью микрофазового разделения гибких сегментов и уретанмочевинных жестких блоков.

Таблица 5.1 – Значения физико-механических характеристик и температуры стеклования новых морозостойких материалов

| Материал                                 | $T_g^s$ ,<br>°С | $\sigma_k$ , МПа |        | $\epsilon_k$ , % |        | $E_{100}$ , МПа |        |
|------------------------------------------|-----------------|------------------|--------|------------------|--------|-----------------|--------|
|                                          |                 | 25 °С            | -60 °С | 25 °С            | -60 °С | 25 °С           | -60 °С |
| СПБУМР + 20%ДЭГС                         | -86             | 10,4             | 21,6   | 500              | 450    | 5,9             | 14,8   |
| СПБУМР + 20%ДЭГС +<br>+10% Алюмосиликата | -84             | 10,0             | 23,6   | 370              | 275    | 6,3             | 16,0   |
| СПБУМР + 20%ДЭГС +<br>+20% Алюмосиликата | -84             | 9,8              | 26,7   | 355              | 277    | 7,0             | 17,6   |
| СПУМ-СР + 15%ДЭГС                        | -82             | 12,5             | 23,5   | 705              | 540    | 2,6             | 9,7    |
| СПУМ-СР + 15%ДЭГС+<br>+20% Алюмосиликата | -80             | 10,9             | 29,4   | 648              | 379    | 3,2             | 12,8   |
| СПУР + 10%ДЭГС                           | -78             | 29,5             | 50,8   | 572              | 370    | 2,7             | 13,4   |
| СПУР + 15%ДЭГС                           | -80             | 30,4             | 42,4   | 606              | 412    | 2,9             | 14,1   |
| СПУР + 15%ДЭГС +<br>+40% шунгит          | -80             | 16,5             | 32,7   | 480              | 262    | 7,2             | 16,0   |
| СПУР+25%ДЭГС                             | -89             | 25,8             | 36,0   | 657              | 493    | 2,4             | 10,9   |
| СПУР+25%ДЭГС+<br>+40% шунгит             | -88             | 13,4             | 30,3   | 495              | 342    | 5,9             | 14,3   |

Как видно из таблицы 5.1 наиболее высокими прочностными свойствами из рассматриваемых полиуретановых связующих обладают пластифицированные полиэфируретаны с политетраметиленоксидными гибкими блоками. При введении в них большого количества шунгита (40 %) прочность композитов снижается. Однако значения  $\sigma_k$  наполненных материалов типа СПУР выше прочности пластифицированных полиуретанмочевин СПБУМР и СПУМ-СР при обеспечении хороших деформационных свойств при отрицательных температурах и температуры структурного стеклования композиций с шунгитом до минус 88°С и минус 80 °С при содержании в материале 20 % алюмосиликата. Интересно отметить, что композиции с шунгитом обладают высокой влагостойкостью. Физико-механические характеристики высоконаполненного

пластифицированного СПУ практически не изменяются во всем диапазоне относительной влажности воздуха  $\varphi$  (Таблица 5.2).

Таблица 5.2– Физико-механические характеристики СПУ с 15 % ДЭГС и 40 % шунгита при различной относительной влажности воздуха

| $\varphi$ , % | $\sigma_k$ , МПа | $\varepsilon_k$ , % | $E_{100}$ , МПа |
|---------------|------------------|---------------------|-----------------|
| 0             | 16,5             | 480                 | 12,2            |
| 43            | 15,9             | 474                 | 12,1            |
| 75            | 15,4             | 492                 | 11,6            |
| 92            | 16,0             | 501                 | 10,9            |
| 100           | 15,3             | 495                 | 10,6            |

## 5.2 Морозостойкие полиэфируретаны с высокой устойчивостью к действию влаги

В настоящем разделе представлены результаты исследования поведения в широком интервале относительной влажности воздуха  $\varphi$  от 0 до 100 % сегментированных полиуретанов с ОТМО гибкими сегментами. С целью регулирования морозостойкости в их состав СПУ вводили различное количество малополярного пластификатора ДЭГС.

В качестве объектов исследований использовали СПУ на основе ОТМО с  $M \approx 2000$ , МДИ и 1,4-бутандиола. Исследуемые образцы с различным содержанием ДЭГС получали двухстадийным способом. На первой стадии синтезировали форполимер ОТМО взаимодействием олигодиола с МДИ, взятым в избытке 2,2. На второй стадии форполимер отверждали 1,4-бутандиолом. Пластификатор предварительно вводили в форполимер. Молекулярное соотношение NCO:ОН в опытах составляло 1,1:1. Образцы отверждали при температуре 90 °С в течение 3 суток. Предварительно высушенные до постоянной массы образцы выдерживали до равновесия над насыщенными водными растворами солей.

Установлено, что введение пластификатора в СПУ приводит к существенному снижению температуры стеклования  $T_g^s$  гибкой фазы полимера с - 67 °С до -80 °С при 15 % ДЭГС в составе материала и до минус 89 °С при 25 % пластификатора. Причиной этого является не только низкая температура стеклования ДЭГС ( $T_g^s = -107$  °С), но и тот факт, что данный пластификатор не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков в сегментированных эластомерах со специфическим взаимодействием [306].

Изотермы сорбции влаги СПУ с пластификатором и без него относятся к III типу, что характерно для многих полиуретанов (Рисунок 5.1). Из представленных на рисунке данных

видно, что увеличение содержания малополярного пластификатора в полимере приводит к существенному улучшению его влагостойкости. Следствием этого является повышение устойчивости физико-механических характеристик СПУ к действию влаги (Таблица 5.3).

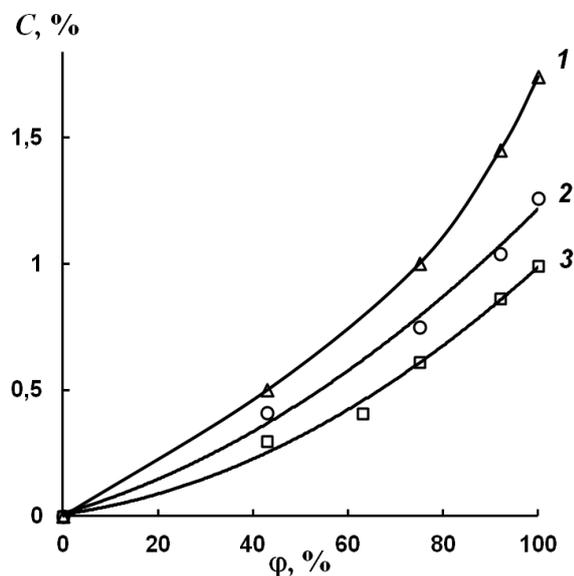


Рисунок 5.1 –Изотермы сорбции влаги непластифицированного СПУ (1), пластифицированного 15 % ДЭГС (2) и 25 % ДЭГС (3)

Таблица 5.3 – Физико-механические характеристики СПУ при различной относительной влажности воздуха при 23 °С

| φ,<br>% | без ДЭГС            |                     |                    | 15%ДЭГС             |                     |                    | 25%ДЭГС             |                     |                    |
|---------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|         | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ , % | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ , % | $E_{100}$ ,<br>МПа | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ , % | $E_{100}$ ,<br>МПа |
| 0       | 27,1                | 587                 | 3,7                | 30,4                | 620                 | 2,8                | 25,8                | 657                 | 2,4                |
| 43      | 25,3                | 590                 | 3,6                | 30,0                | 602                 | 2,9                | 25,1                | 637                 | 2,5                |
| 75      | 23,4                | 585                 | 3,6                | 27,3                | 628                 | 2,9                | 23,9                | 636                 | 2,5                |
| 92      | 19,8                | 588                 | 3,6                | 25,5                | 614                 | 2,9                | 22,9                | 629                 | 2,4                |
| 100     | 19,4                | 576                 | 3,5                | 25,0                | 611                 | 2,8                | 22,1                | 640                 | 2,2                |

Если в парах воды ( $\phi=100\%$ ) прочность непластифицированного эластомера снижается на 29 %, то при 15 % ДЭГС в его составе величина  $\sigma_k$  изменяется лишь на 19 % и на 16 % при 25 % пластификатора. Устойчивость к действию влаги повышается в 1,8 раза. Интересно отметить, что по прочности увлажненный СПУ с 15 % малополярного

пластификатора практически не уступает сухому материалу без ДЭГС. При этом повышается относительная критическая деформация эластомера.

Таким образом, пластификация СПУ малополярной жидкостью, не влияющей на микрофазовое разделение гибких и жестких блоков в полимере, приводит к повышению морозостойкости, предельной деформации и влагостойкости материала при сохранении его прочностных свойств.

### 5.3 Пластифицированные морозостойкие полиуретановые эластомеры

Для выявления структурных факторов, определяющих температуру стеклования полиуретановых материалов, методом ДСК определены значения температуры структурного стеклования олигодиола, используемых для получения полиуретановых эластомеров (ПУЭ). Из данных, представленных в таблице 5.4, видно, что сложный полиэфир П6-БА имеет наибольшую температуру стеклования  $T_g = -58$  °С. Температура стеклования олигобутандиола  $-77$  °С, несколько больше температура стеклования олигопропиленоксиддиолов ( $T_g = -72$  °С). Наименьшую температуру стеклования имеет олиготетраметиленоксиддиол (полифурит) минус  $90$  °С.

Вследствие различия в полярности гибких и жестких сегментов (блоков) для СПУ и СПУМ характерно микрофазовое разделение с образованием нанодисперсной жесткой фазы – доменов жестких блоков. Растворение части уретановых или уретанмочевинных блоков – доноров протонов способствует повышению температуры стеклования гибкой фазы  $T_g^s$  ПУЭ. Смешиваемость гибких и жестких сегментов зависит от полярности и молекулярной массы гибких блоков, что отчетливо видно из таблицы 5.4. Значение  $T_g^s$  гибкой фазы полибутандиенуретанмочевины  $-75$  °С с неполярными гибкими сегментами мало отличается от температуры стеклования олигобутандиола. При одинаковой молекулярной массе политетраметиленоксидных гибких блоков  $T_g^s = -72$  °С.

Таблица 5.4 – Значения температуры структурного стеклования исходных олигомеров и ПУЭ на их основе

| <b>Олигодио́лы</b>                                                                         | $T_g$ , °C |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Олигопропиленоксиддиол:<br>Лапрол 1052 ( $M \sim 1000$ ),<br>Лапрол 2102 ( $M \sim 2000$ ) | -72<br>-71 |
| Олиготетраметиленоксиддиол:<br>полифурит ( $M \sim 1000; 1400; 2000$ )                     | -90        |
| Олигобутадиендиол СКД-ГТР«А» ( $M \sim 2000$ )                                             | -77        |
| Сложный полиэфир П6-БА ( $M \sim 2000$ )                                                   | -58        |
| <b>Полиуретанмочевины:</b>                                                                 |            |
| на основе Лапрола 1052                                                                     | -10        |
| на основе Лапрола 2102                                                                     | -45        |
| на основе СКД-ГТР«А»                                                                       | -75        |
| на основе полифурита ( $M \sim 1000$ )                                                     | -50        |
| на основе полифурита ( $M \sim 1400$ )                                                     | -68        |
| на основе полифурита ( $M \sim 2000$ )                                                     | -72        |

На основании полученных данных в качестве объектов исследования для построения морозостойких ПУЭ выбраны полимерные системы с политетраметиленоксидными (полифуритными) и полибутадиеновыми гибкими сегментами. В соответствии с новыми представлениями о пластификации данного класса блоксополимеров можно выделить три типа пластификаторов: жидкости – растворители жестких блоков, способствующие повышению  $T_g^s$ ; жидкости – «осадители» жестких блоков и соединения, практически не влияющие на микрофазовое разделение в полимере. Последний тип пластификаторов при низкой их температуре стеклования достаточно эффективен для снижения температуры  $T_g^s$  выбранных гетерогенных ПУЭ с высокой степенью микрофазового разделения жестких блоков и полибутадиеновых или политетраметиленоксидных сегментов (использование «осадителей» жестких блоков для таких систем проблематично). В качестве такого

пластификатора был взят ДЭГС с температурой стеклования  $-107\text{ }^{\circ}\text{C}$ , который не оказывает отрицательного влияния на микрофазовое разделение в ПУЭ.

Из ИК-спектров образцов такого эластомера в области карбонильного поглощения (спектры нормированы по полосе при  $1600\text{ см}^{-1}$ ) следует, что степень микрофазового разделения при введении пластификатора в материал практически не изменяется (Рисунок 5.2). Интенсивность полосы при  $1640\text{ см}^{-1}$  поглощения карбонила самоассоциатов мочевинных групп, локализованных в жесткой фазе [311], практически не изменяется при повышении концентрации ДЭГС в эластомере.

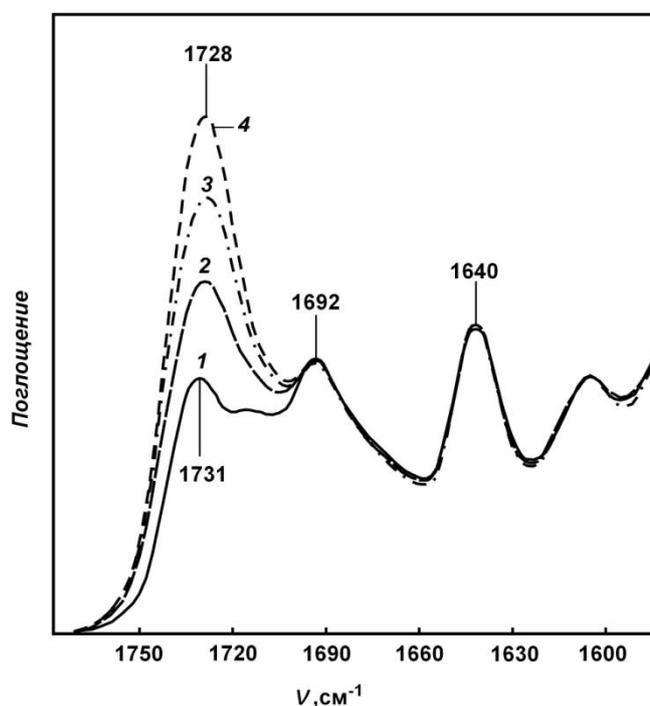


Рисунок 5.2 – ИК-спектр ОТМО-уретанмочевины с различным содержанием ДЭГС:  
0 (1), 10 % (2), 20 % (3) и 25 % (4)

В таблице 5.5 приведены значения физико-механических характеристик и температуры структурного стеклования пластифицированной полибутадиенуретанмочевины СПБУМ и пластифицированного политетраметиленаксидуретана СПУФ ( $M \approx 2000$ ).

Анализ полученных данных показывает, что все варианты предложенных пластифицированных связующих обеспечивают температуру структурного стеклования полимерной матрицы не выше минус  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Следует, однако, отметить, что пластифицированная полибутадиенуретанмочевина существенно уступает по прочности политетраметиленаксидуретанмочевине с тем же количеством пластификатора. Лучшее сочетание морозостойкости и прочностных свойств достигается при пластификации СПУФ.

Важно подчеркнуть, что при низкой температуре стеклования новый материал с 35 % и 40 % ДЭГС более чем в 2 раза превосходит по прочности существующие аналоги на основе полипропиленоксидного каучука при большей морозостойкости [353].

Таблица 5.5 – Физико-механические характеристики и температура структурного стеклования  $T_g^s$  гибкой фазы пластифицированных гетерогенных ПУЭ

| Материал        | $T_g^s$ ,<br>°C | $\sigma_k$ , МПа |             | $\epsilon_k$ , % |             | $E_{100}$ , МПа |             |
|-----------------|-----------------|------------------|-------------|------------------|-------------|-----------------|-------------|
|                 |                 | 25 °C            | -60(-70) °C | 25 °C            | -60(-70) °C | 25 °C           | -60(-70) °C |
| СПБУМ+15 %ДЭГС  | -83             | 11,5             | 22,4        | 508              | 409         | 6,8             | 15,3        |
| СПБУМ+20 %ДЭГС  | -86             | 10,4             | 21,6        | 526              | 456         | 5,9             | 14,8        |
| СПУФ            | -70             | 26,3             | -           | 552              | -           | 2,7             | -           |
| СПУФ + 15 %ДЭГС | -82             | 27,5             | 50,7        | 620              | 412         | 2,5             | 15,7        |
| СПУФ + 20 %ДЭГС | -85             | 26,0             | 46,3        | 634              | 417         | 2,4             | 14,9        |
| СПУФ + 25 %ДЭГС | -89             | 24,1             | 39,2        | 667              | 437         | 2,4             | 15,0        |
| СПУФ + 35 %ДЭГС | -96             | 21,5             | 40,8 (35,8) | 702              | 503 (452)   | 1,6             | 13,1(20,4)  |
| СПУФ + 40 %ДЭГС | -100            | 16,4             | (32,0)      | 740              | (463)       | 1,8             | (16,1)      |

А вот при использовании малополярных пластификаторов типа эфиров себациновой кислоты может возникать картина углубления фазового разделения, что вызывает снижение доли полярных жестких сегментов в эластичной матрице, что кроме ожидаемого снижения температуры стеклования за счет ввода пластификатора с низкой собственной температурой стеклования, может обеспечить дополнительное снижение данной величины, что и было достигнуто на практике при использовании пластификатора ДЭГС (Рисунок 5.3). При обработке данных для этого рисунка были также использованы результаты определения температур стеклования СПУМ, синтезированных с использованием ИФДИ и Этакура-300.

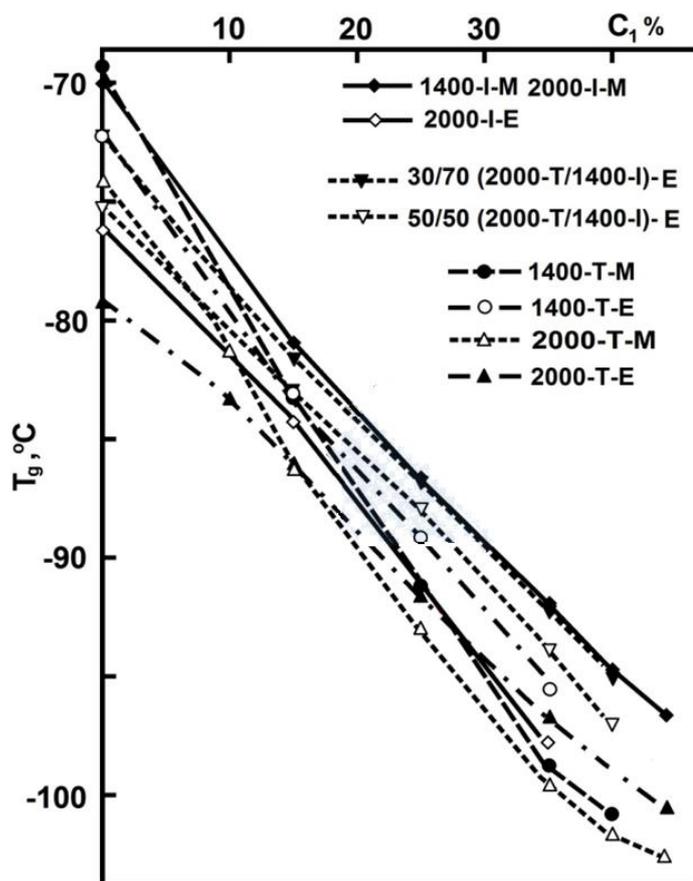


Рисунок 5.3 – Зависимость температуры стеклования СПУМ на основе олигоэфиров ОТМО с  $M \sim 1400$  и  $M \sim 2000$ , ТДИ (или ИФДИ) и Этакюр-300 или МОСА от массовой концентрации введенного пластификатора ДЭГС. Индексы Т относятся к образцам с ТДИ, **I** – к образцам с ИФДИ, **M** – к образцам с МОСА, **E** – к образцам с Этакюром-300

Использование полученных результатов позволяет при правильном выборе пластификатора получить максимально возможный положительный эффект снижения температуры стеклования эластичной матрицы, тем самым предопределяя достижение наиболее низкого уровня нижней границы температурного диапазона эксплуатации эластомера.

### 5.4 Разработка пластифицированных полиуретановых эластомеров

В настоящем разделе подробно рассмотрен вопрос разработки конкретных рецептов полиэфируретанмочевин на основе олигоэфирдиолов различной молекулярной массы с учетом использования пластификации.

В работе использовали образцы полиуретанмочевин серии СПУМГ с гибкими полипропиленоксидными и ОТМО сегментами с различной молекулярной массой, пластифицированные ДЭГС ( $T_g = -106\text{ }^\circ\text{C}$ ), и ТБФ ( $T_g = -134\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Исходные олигоэфиры, использованные для синтеза СПУМГ, были предоставлены следующими производителями: ОТМО с  $M \sim 1000$  и  $M \sim 2000$  г/моль; ОТМО с  $M \sim 1400$  г/моль; олигопропиленоксиддиол Voranol 2010L ( $M \sim$  г/моль); и ТДИ. В качестве удлинителей цепи использовали два ароматических диамина МОСА и Этакюр-300. Последний представлял собой смесь (80/20) 2,4- и 2,6-изомеров диметилтиотолуилендиамина (Рисунок 5.4). Воду удаляли из олигоэфиров и пластификаторов при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  при перемешивании в течение 7 ч под вакуумом (0,2 кПа). Для проведения двухстадийного синтеза были приготовлены форполимеры на основе ОТМО, Voranol 2010L и ТДИ. Форполимеры (ФП) получали реакцией олигоэфирдиолов с ТДИ ( $\text{NCO}/\text{OH} = 2.03$ ) при перемешивании при  $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6–8 ч.

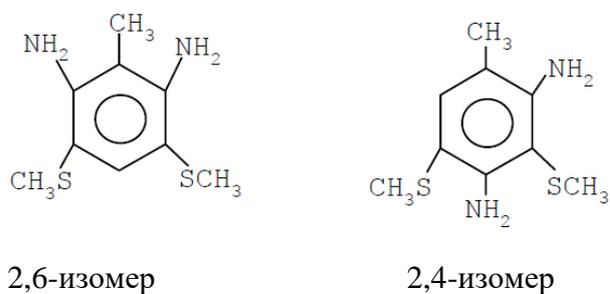


Рисунок 5.4 – Структуры 2,4- и 2,6-изомеров диметилтиотолуилендиамина, входящих в состав отвердителя Этакюр-300

Образцы полиуретанмочевин с различными гибкими сегментами были получены отверждением соответствующих форполимеров ароматическими диаминами. В качестве отвердителя для образца СПУММ-3 использовался МОСА, для всех остальных серий – Этакюр-300. Соотношение  $\text{NCO}/\text{OH}$  для всех образцов было равно 1,0. Компоненты реакционной массы и содержание жестких сегментов  $\text{C}_{\text{HS}}$  в образцах полиуретанмочевин

представлены в таблице 5.6. В качестве катализатора всех реакций отверждения использовали ацетилацетонат железа (III) (0,02 % от общей реакционной массы).

Таблица 5.6 – Компоненты реакционной массы и содержание жестких сегментов  $C_{HS}$  в образцах полиуретанмочевин

| СПУМГ   | олигодиол | молекулярная масса олигодиола | форполимер | NCO (%) в форполимере | $C_{HS}$ , % |
|---------|-----------|-------------------------------|------------|-----------------------|--------------|
| СПУМЕ-1 | ОТМО      | 1000                          | ФП-1       | 6,27±0,05             | 38,3         |
| СПУМЕ-2 | ОТМО      | 1400                          | ФП-2       | 4,76±0,04             | 28,4         |
| СПУМЕ-3 | ОТМО      | 2000                          | ФП-3       | 3,54±0,03             | 21,7         |
| СПУММ-3 | ОТМО      | 2000                          | ФП-3       | 3,54±0,03             | 23,3         |
| СПУ-ВР  | ППО       | 2000                          | ФП-4       | 3,60±0,04             | 22,1         |

Наличие характерных полос поглощения в карбонильной области ИК-спектров исследованных эластомеров СПУМГ указывает на важные особенности их структурного формирования. Для отнесения полос поглощения  $C=O$  использованы были результаты для модельных и реальных полимерных композиций с уретановыми и мочевиными группами в цепи [307,313,318,353,354]. Положение полос в ИК-спектрах полиуретанмочевин смещалось незначительно для составов с различными диаминами и пластификаторами. Полоса с волновым числом  $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$  для составов с МОСА относится к поглощению связанных водородными связями упорядоченных карбониллов мочевины [307,313,354,355].

Мочевинные группы связаны Н-связями между собой (самоассоциаты мочевиных групп) и локализованы в доменах жестких уретанмочевинных сегментов. Аналогичная полоса поглощения  $C=O$  сдвинута на  $6 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu = 1634 \text{ см}^{-1}$ ) для составов с Этакюр-300 (Рисунок 5.5).

Интенсивность полосы  $1634$  (или  $1640 \text{ см}^{-1}$ ) можно использовать для сравнительной оценки влияния пластификации на микрофазное разделение между жесткими и гибкими сегментами. Полосу при  $1690\text{--}1693 \text{ см}^{-1}$  в спектрах полиуретанмочевин можно отнести поглощению связанных водородными связями упорядоченных карбонильных групп в уретанах и свободного карбонила мочевины [313,354,355]. Полоса  $1710\text{--}1714 \text{ см}^{-1}$  относится к поглощению упорядоченного карбонила уретана, связанного водородными связями в мягкой фазе полимера, а полоса  $1730\text{--}1738 \text{ см}^{-1}$  — поглощению свободного карбонила в той же фазе [318,354].

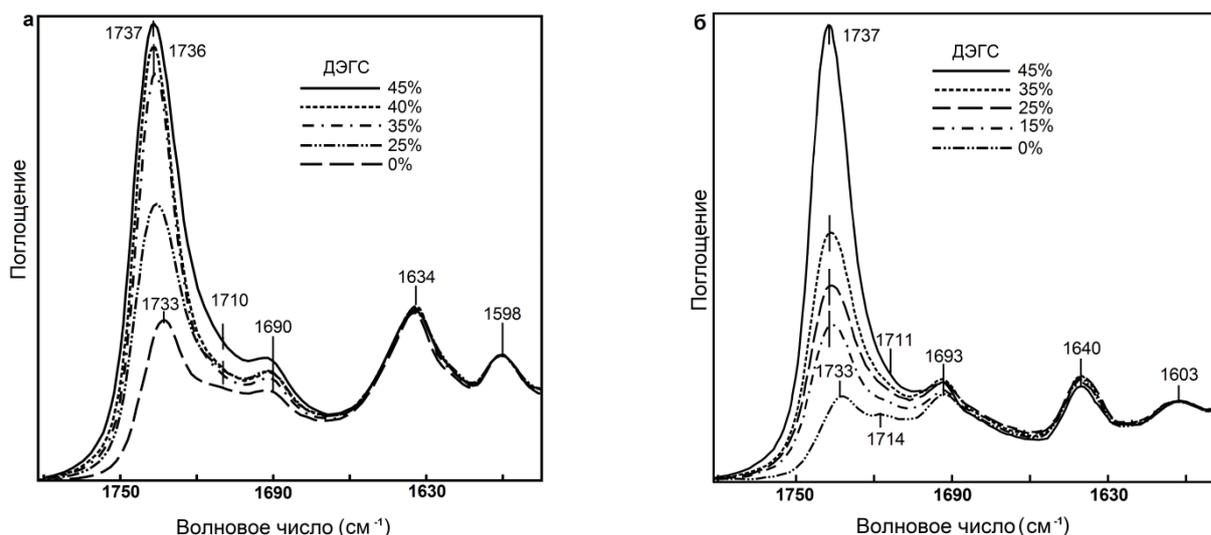


Рисунок 5.5 – ИК-спектры СПУМЭ-3 (а) и СПУММ-3 (б) с различной концентрацией ДЭГС

Анализ ИК-спектров образцов СПУМ с гибкими ОТМО сегментами ( $M \sim 2000$  г/моль) показывает, что интенсивность полосы при 1634 (СПУМЭ-3) или при 1640  $\text{см}^{-1}$  (СПУММ-3) практически не изменяется в широком интервале концентрации ДЭГС. Пластификатор не влияет на микрофазовое разделение в этих материалах.

Степень микрофазового разделения жестких и гибких сегментов повышается при пластификации образцов СПУМ с молекулярной массой гибких х сегментов меньше 1500 г/моль. Это видно из сравнения ИК-спектров образцов СПУМЭ-1 ( $M \sim 1000$ ) или СПУМЭ-2 ( $M \sim 1400$  г/моль), пластифицированных ДЭГС и без пластификатора. Интенсивность полосы при 1634  $\text{см}^{-1}$  заметно увеличивается в присутствии пластификатора (Рисунок 5.6).

Полосы 1710-1714  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к водородным связям между N–H-группами и карбонильными группами уретановых групп СПУМ или карбонильными группами пластификатора. Наличие свободного карбонила в ДЭГС является причиной значительного увеличения интенсивности полосы 1736–1738  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов с более высокими концентрациями ДЭГС (35–45 %).

Пластификация СПУМ активным пластификатором ТБФ приводит к улучшению совместимости гибких и жестких сегментов полимеров. Интенсивность полос поглощения карбонила при 1634  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах снижается для образцов СПУМЭ-3, пластифицированных ТБФ (Рисунок 5.7).

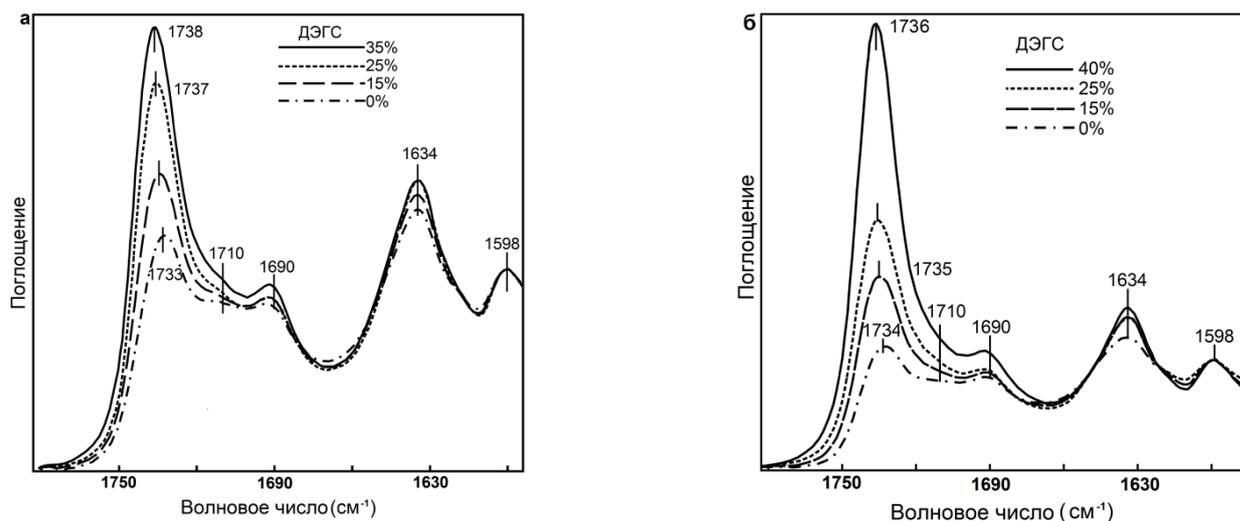


Рисунок 5.6 –ИК-спектры СПУМЭ-1 (а) и СПУМЭ-2 (б), пластифицированных ДЭГС

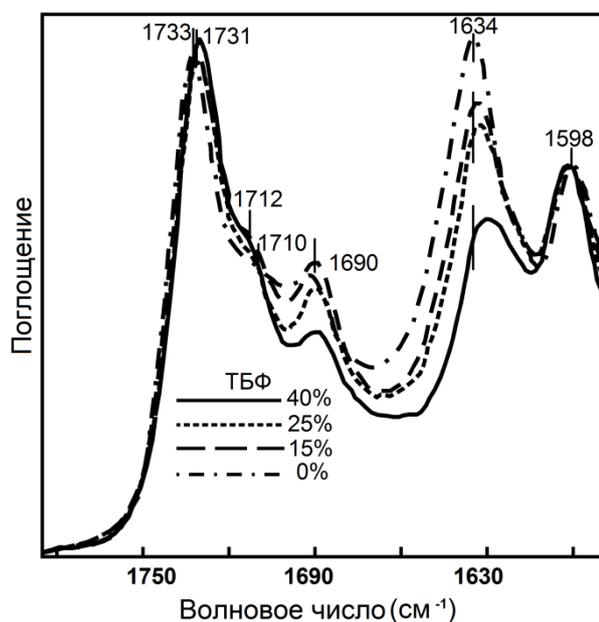


Рисунок 5.7 – ИК-спектры СПУМЭ-3, пластифицированной ТБФ

Проведенные ранее исследования непластифицированных образцов гетерогенных полиуретанов и полиуретанмочевин показали частичное разрушение доменной структуры этих материалов в условиях растяжения [311]. Часть жестких сегментов при больших деформациях образцов (400 – 500 %) переходит из доменов в мягкую фазу, что способствует усилению межцепного взаимодействия в этой фазе. Анализировали ИК–НПВО спектры исходных образцов до ( $\epsilon=0$ ) и после их растяжения ( $\epsilon = \epsilon_k$ ).

Аналогичные результаты были получены в этих экспериментах с образцами полиуретанмочевины СПУМЭ-1 и СПУМ-3 с низкими концентрациями пластификатора ( $C = 15 \div 25$  %, образцы были деформированы до разрыва).

Интенсивность полос при 1634 (или 1640)  $\text{см}^{-1}$  до и после деформации образцов различается незначительно при высокой концентрации пластификатора в СПУМ ( $C = 35\div 40\%$ ). Подобная закономерность подтверждена для всех исследованных образцов СПУМ. Результаты испытаний показали, что деформация образцов СПУМ с высоким ( $35\div 40\%$ ) содержанием пластификатора слабо влияет на микрофазовое расслоение в материале или не оказывает никакого влияния вообще. Некоторые примеры спектров ИК-НПВО для образцов с различным содержанием пластификатора приведены ниже (Рисунок 5.8). Концентрация жесткой фазы – усиливающего наполнителя в СПУМ практически не изменяется в процессе деформирования.

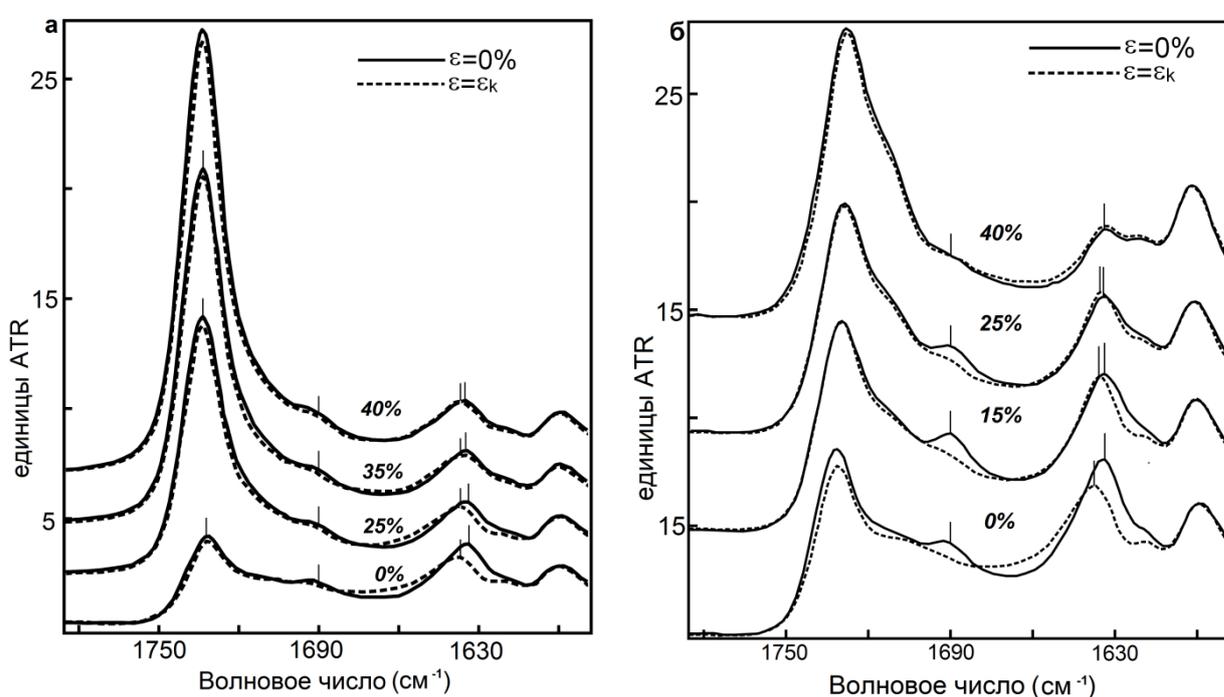


Рисунок 5.8 – Влияние растяжения на ИК-НПВО спектр образцов СПУМЭ-3, пластифицированных ДЭГС (а) и ТБФ (б)

Анализ данных ДСК-метода позволил выявить закономерности стеклования и частичной кристаллизации ОТМО гибких сегментов при охлаждении СПУМ. Небольшой широкий пик кристаллизации ОТМО сегментов появляется на ДСК-термограммах после охлаждения образцов СПУМ ( $M \sim 2000 \text{ г/моль}^1$ ) до  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  и последующего нагревания со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$ . Этот пик отсутствует на ДСК-термограммах образцов, которые охлаждали с такой же скоростью до  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ , выдерживали образцы при данной температуре 2 часа, затем охлаждали до  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  и после этого нагревали.

Теплофизический анализ показал наличие аморфной части сегментов ОТМО во всех образцах СПУМ. Температура стеклования аморфной фазы ( $T_g^s$ ) закономерно снижалась с увеличением концентрации пластификатора в образцах.

На рисунках 5.9, 5.10 приведены примеры ДСК-термограмм для СПУМЭ-3 на основе олигофирдиола с  $M \sim 2000$  г/моль. Интересно отметить, что значения  $T_g^s$  различались не более чем на  $3^\circ\text{C}$  после охлаждения в обычном режиме и после выдержки при  $-55^\circ\text{C}$  образцов с одинаковой концентрацией пластификатора ОТМО сегменты при охлаждении СПУМ без пластификатора на основе олигоэфирдиола с  $M \sim 1400$  г/моль не кристаллизуются. Пластификатор, как показали опыты с СПУМЭ-2, способствует частичной кристаллизации ОТМО сегментов.

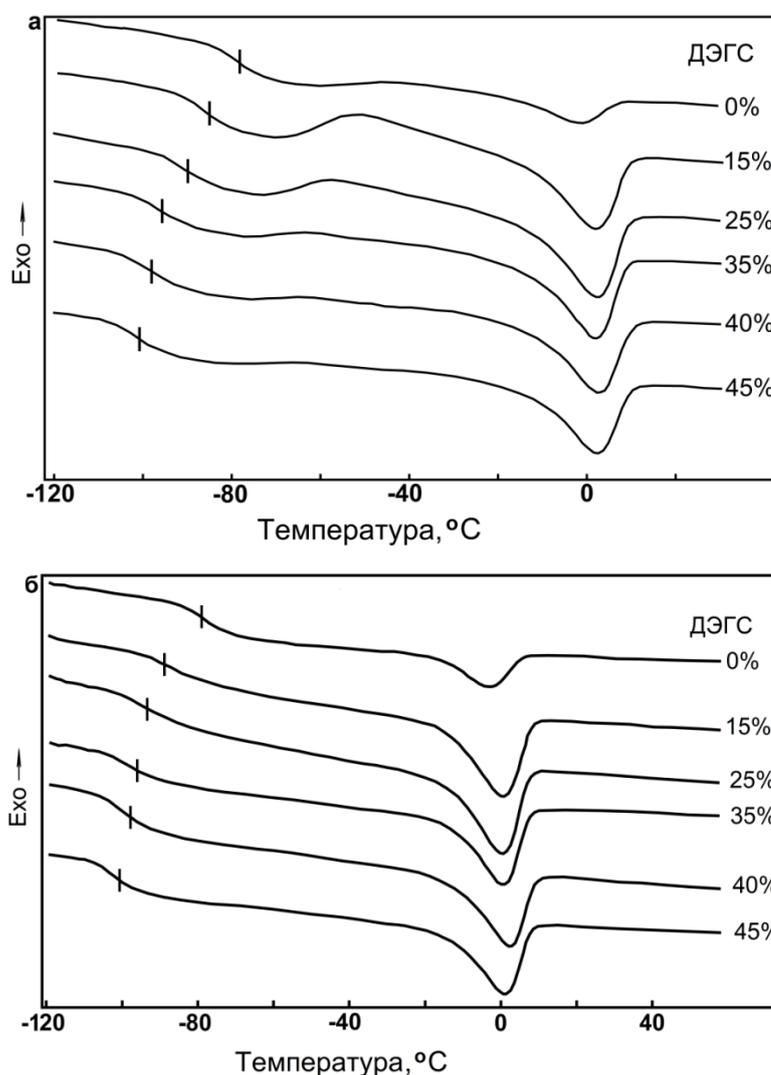


Рисунок 5.9 – ДСК термограммы образцов СПУМЭ-3, полученные в обычном режиме (а) и с отжигом при температуре  $-55^\circ\text{C}$  (б). Поперечными штрихами обозначены температуры стеклования образцов

Значения энтальпии плавления кристаллов  $\Delta H_p$ , рассчитанные на массу полиэфирной части образцов, приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Характеристики кристаллической части политетраметиленоксидной матрицы и температура размягчения жесткой фазы  $T_h$  СПУМ с различной концентрацией ДЭГС ( $C_p$ )

| $C_p$ ,<br>% | $\Delta H_p$ , Дж/град |             |             | $T_m$ , °С  |             |             | $T_h$ , °С  |             |             |
|--------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|              | СПУМ<br>Э-2            | СПУМЭ<br>-3 | СПУММ<br>-3 | СПУМЭ<br>-2 | СПУМЭ<br>-3 | СПУММ<br>-3 | СПУМЭ<br>-2 | СПУМЭ<br>-3 | СПУММ<br>-3 |
| 0            | –                      | 8,9         | 25,2        | –           | -3          | 3           | 177         | 179         | 210         |
| 10           | –                      | 17,6        | 26,9        | –           | -1          | 4           | –           | 181         | –           |
| 15           | 2,9                    | 27,0        | 31,5        | -12         | 1           | 4           | 179         | 181         | 210         |
| 25           | 7,3                    | 31,2        | 35,2        | -9          | 1           | 4           | 180         | 182         | 210         |
| 35           | –                      | 32,6        | 36,7        | –           | 1           | 5           | –           | 181         | –           |
| 40           | 14,5                   | 34,5        | 38,4        | -6          | 3           | 5           | 182         | 178         | 208         |
| 45           | –                      | 35,3        | 40,2        | –           | 3           | 5           | –           | 178         | 208         |

Энтальпия плавления  $\Delta H_p$ , интегрированная по пикам ДСК-термограмм для СПУМЭ-2, существенно ниже энтальпии  $\Delta H_p$  для образцов СПУМЭ-3, что свидетельствует о низкой степени кристалличности ОТМО сегментов меньшей молекулярной массы в пластифицированной полиуретанмочевине. ОТМО сегменты с молекулярной массой 1000 г/моль не кристаллизуются в сегментированной полиуретанмочевине независимо от содержания пластификатора (Рисунок 5.11). ДСК-термограмма политетраметиленоксиддиола с  $M \sim 2000$  г/моль показала пик плавления при более высокой температуре  $T_m = 41$  °С, чем значения  $T_m$  для СПУМ, что может быть связано с более упорядоченной структурой кристаллического полиэфирдиола (Рисунок 5.10). Энтальпия  $\Delta H_p = 124,1$  Дж/г для ОТМО-диола значительно больше значений  $\Delta H_p$  для образцов СПУМ с частично кристаллической мягкой фазой (Таблица 5.7).

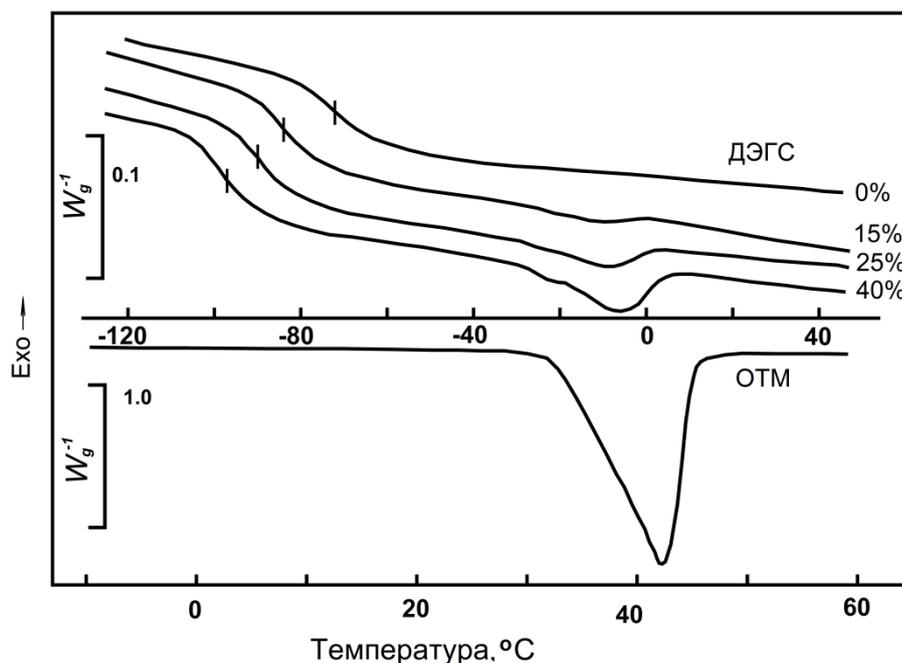


Рисунок 5.10 – ДСК термограммы образцов СПУМЭ-2 с отжигом при температуре  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  и образца политетраметиленоксиддиола (ОТМО) с  $M \sim 2000\text{ г/моль}$ . Поперечными штрихами обозначены температуры стеклования образцов

Энтальпия ( $\Delta H_p = 124,1\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ) политетраметиленоксиддиола была значительно выше значений  $\Delta H_p$  для образцов СПУМ с частично закристаллизованной мягкой фазой (Таблица 5.7).

Из данных, полученных методом ИК-спектроскопии (Рисунок 5.5), следует, что пластификация СПУМ с меньшей молекулярной массой ОТМО гибких сегментов (СПУМЭ-1) приводит к ухудшению смешиваемости жестких и гибких сегментов. Уменьшение количества полярных уретанмочевинных сегментов в мягкой фазе в присутствии ДЭГС способствует большей интенсивности снижения температуры стеклования  $T_g^s$  ОТМО-сегментов для СПУМЭ-1, чем для СПУМЭ-3 (Таблица 5.8). Однако возможности регулирования температуры стеклования ограничены меньшей термодинамической совместимостью СПУМЭ-1 с пластификатором, что отчетливо видно при увеличении количества ДЭГС в материале до 35%. Значения  $C_p$  приближается к пределу термодинамической совместимости  $C_p^{\infty}$ , установленному методом равновесного набухания.

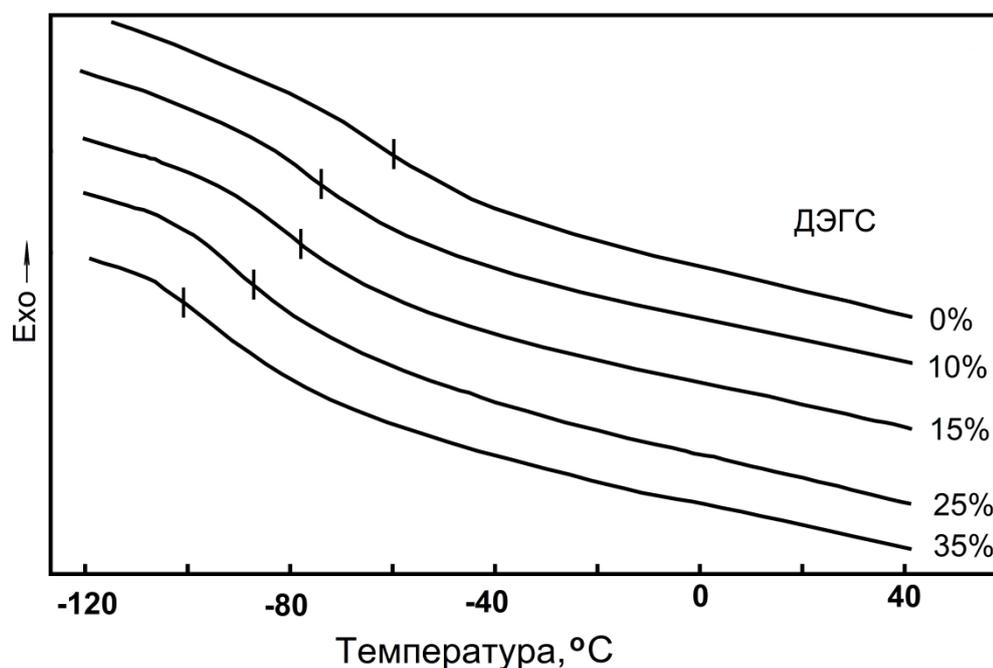


Рисунок 5.11 – ДСК термограммы образцов СПУМЭ-1, пластифицированных ДЭГС.

Поперечными штрихами обозначены температуры стеклования образцов

Термодинамическая совместимость с пластификатором повышается при увеличении молекулярной массы гибких сегментов с 1000 до 1400 г/моль (СПУМЭ-2). Пластификатор и в этом случае снижает растворимость жестких сегментов в мягкой фазе полимера, что способствует более интенсивному уменьшению температуры стеклования мягкой фазы.

Таблица 5.8 – Температура стеклования мягкой фазы и равновесная концентрация  $C_p^\infty$  ДЭГС при набухании образцов СПУМ в пластификаторе ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )

| $C_p$ ,<br>% | $T_g^s$ , °C |             |             |             | $C_p^\infty$ , % |             |             |             |
|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
|              | СПУМЭ<br>-1  | СПУМЭ<br>-2 | СПУМЭ<br>-3 | СПУММ-<br>3 | СПУМЭ<br>-1      | СПУМЭ-<br>2 | СПУМЭ-<br>3 | СПУММ<br>-3 |
| 0            | -60          | -72         | -78         | -76         | 11,1             | 17,3        | 24,7        | 20,1        |
| 10           | -74          | –           | -83         | -81         | 15,1             | –           | 28,0        | 25,7        |
| 15           | -78          | -84         | -86         | -86         | 18,0             | 25,1        | 32,1        | 28,5        |
| 25           | -87          | -90         | -92         | -94         | 26,2             | 31,6        | 37,9        | 33,9        |
| 35           | -91          | –           | -97         | -99         | 35,6             | –           | 43,8        | 40,8        |
| 40           | –            | -98         | -99         | -102        | –                | 43,7        | 47,6        | 45,9        |
| 45           | –            | –           | -102        | -103        | –                | –           | 49,8        | 49,3        |

Изменение температуры стеклования мягкой фазы СПУМ с молекулярной массой гибких сегментов  $M \sim 2000$  г/моль (СПУМЭ-3 и СПУММ-3) связано только с ослаблением межцепного взаимодействия в этой фазе в присутствии ДЭГС. Пластификатор, как показано выше, не влияет на микрофазовое разделение в таких полиуретанмочевинах. ТБФ способствует кристаллизации гибких сегментов политетраметиленоксида аналогично ДЭГС, и это явление видно, например, на термограммах ДСК образцов СПУМЭ-3, пластифицированных ТБФ (Рисунок 5.12).

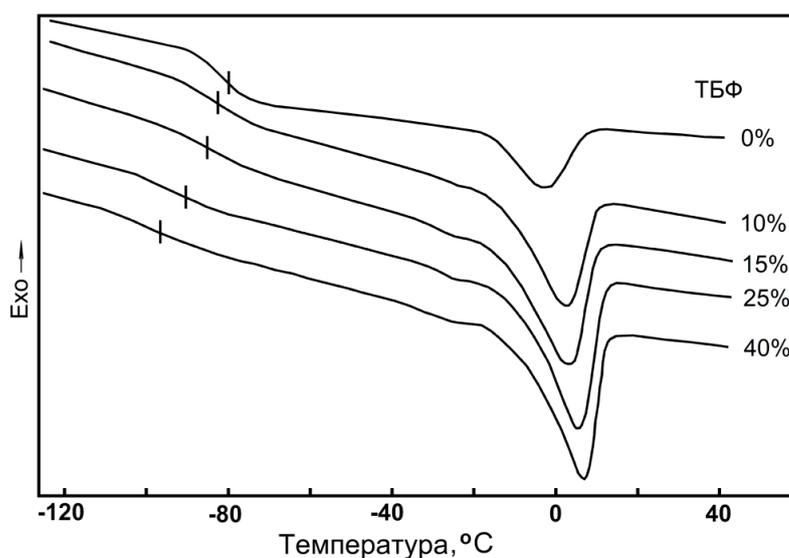


Рисунок 5.12– ДСК термограммы образцов СПУМЭ-3, пластифицированных ТБФ.

Поперечными штрихами обозначены температуры стеклования образцов

Температура стеклования ТБФ  $T_g = -134$  °С на 28 °С ниже  $T_g$  ДЭГС. Однако ТБФ, как выяснилось, значительно меньше снижает температуру стеклования  $T_g^s$  мягкой фазы СПУМ, чем ДЭГС (Таблица 5.9), что связано с повышением растворимости жестких сегментов в мягкой фазе, содержащей ТБФ. Таким образом, пластификатор – "растворитель" жестких сегментов менее эффективен для решения задачи повышения морозостойкости полиэфируретанмочевин.

Таблица 5.9 – Характеристики СПУМЭ-3, пластифицированной ТБФ

| $C_p$ , % | $T_m$ , °С | $\Delta H_p$ , кДж/кг | $T_g^s$ , °С | $T_h$ , °С |
|-----------|------------|-----------------------|--------------|------------|
| 0         | -3         | 8,9                   | -78          | 179        |
| 10        | 2,1        | 23,6                  | -81          | 178        |
| 15        | 2,7        | 30,8                  | -84          | 176        |
| 25        | 5,1        | 39,4                  | -91          | 175        |
| 40        | 7,0        | 48,7                  | -95          | 172        |

Температура размягчения жесткой фазы  $T_h$  снижается при большой концентрации ТБФ в материале, следовательно, часть пластификатора расположена в жесткой фазе. Механические испытания позволили выявить направление и степень влияния на механические свойства полиуретанмочевин количества и типа пластификатора, структуры полимерных цепей. Следует отметить, что ТБФ и ДЭГС выбраны не случайным образом для изучения эффекта пластификации на механическое поведение полиэфируретанмочевин. Улучшение смешиваемости жестких и гибких сегментов характерно для образцов СПУМ, пластифицированных ТБФ.

Степень микрофазового разделения жестких и гибких сегментов в СПУМЭ-3 значительно снижается уже при 40% ТБФ. Аналогичные данные были получены ранее при исследовании материалов с меньшей молекулярной массой гибких сегментов [356].

Наши опыты показали хорошую корреляцию влияния ТБФ на структуру СПУМ и механическое поведение при растяжении образцов с различным содержанием этого пластификатора. Снижение степени микрофазового разделения при ослаблении межцепного взаимодействия в мягкой фазе привело к катастрофическому спаду условной  $\sigma_k$  и истинной прочности  $f_p$  СПУМЭ-3 (в 5–6 раз), а также значительному снижению текущего модуля  $E_{100}$  при 40 % ТБФ в материале (Таблица 5.10).

Пластификаторы – так называемые "растворители" жестких сегментов, к которым относится ТБФ, могут быть полезны в составе СПУМ в небольших количествах (до 25 %), например, для регулирования реологических свойств реакционной массы в некоторых технологиях. При анализе структуры пластифицированных СПУМ было установлено, что ДГЭС не влияет, в отличие от ТБФ, на микрофазовое разделение ОТМО гибких сегментов с молекулярной массой 2000 г/моль и повышает степень микрофазового разделения при уменьшении молекулярной массы гибких сегментов до 1400 или 1000 г/моль. Таким образом, различные варианты структуры сегментированных эластомеров могут быть построены с использованием ДЭГС в качестве пластификатора.

Таблица 5.10–Физико-механические характеристики образцов СПУМЭ-3 с различной концентрацией ТБФ при  $23 \pm 1$  °С

| Характеристики      | $C_p$ , % |      |      |      |     |
|---------------------|-----------|------|------|------|-----|
|                     | 0         | 10   | 15   | 25   | 40  |
| $\sigma_k$ , МПа    | 38,7      | 34,1 | 28,8 | 20,3 | 6,9 |
| $\varepsilon_k$ , % | 622       | 640  | 669  | 736  | 774 |
| $f_p$ , МПа         | 279       | 252  | 221  | 170  | 60  |
| $E_{100}$ , МПа     | 5,8       | 4,4  | 3,5  | 2,3  | 9   |

Результаты механических испытаний показали (Таблица 5.11) улучшение деформационных свойств полиуретанмочевин, пластифицированных ДЭГС, что типично для эластомеров, пространственная структура которых формируется в присутствии пластификатора. Величина условного модуля  $E_{100}$  при растяжении образцов СПУМ монотонно снижается с увеличением концентрации пластификатора.

Таблица 5.11 – Упругие и деформационные свойства при  $25 \pm 1$  °С  
политетраметиленоксидуретанмочевин, пластифицированных ДЭГС

| $C_p$ ,<br>% | $E_{100}$ , МПа |         |         |         | $\epsilon_k$ , % |         |         |         |
|--------------|-----------------|---------|---------|---------|------------------|---------|---------|---------|
|              | СПУМЭ-1         | СПУМЭ-2 | СПУМЭ-3 | СПУММ-3 | СПУМЭ-1          | СПУМЭ-2 | СПУМЭ-3 | СПУММ-3 |
| 0            | 13,1            | 8,4     | 5,0     | 5,5     | 557              | 600     | 622     | 604     |
| 10           | 10,1            | –       | 4,6     | 4,8     | 580              | –       | 639     | 623     |
| 15           | 9,0             | 6,8     | 4,2     | 4,4     | 603              | 643     | 647     | 630     |
| 25           | 7,5             | 5,1     | 3,4     | 3,6     | 627              | 676     | 694     | 669     |
| 35           | 6,0             | –       | 2,5     | 2,7     | 705              | –       | 736     | 710     |
| 40           | 3,9             | 3,4     | 2,1     | 2,3     | 720              | 752     | 782     | 742     |
| 45           | –               | –       | 1,8     | 1,9     | –                | –       | 810     | 758     |

Условная прочность  $\sigma_k$  СПУМ с гибкими ОТМО сегментами мало изменяется при концентрации ДЭГС 10 – 15 % (Таблица 5.10). Существенное снижение прочности наблюдается при концентрации пластификатора  $C_p \geq 35$  % для образцов СПУМ с молекулярной массой ОТМО сегментов 1400 (СПУМЭ-2) и 2000 г/моль (СПУМЭ-3, СПУММ-3) (Таблица 5.12). Наиболее интенсивно снижается прочность пластифицированной полиуретанмочевины СПУМЭ-1 при меньшей молекулярной массе ОТМО гибких сегментов – 1000 г/моль.

Как известно, высокая прочность полиуретановых блоксополимеров достигается (реализуется) при оптимальном сочетании микрофазового разделения и межцепного взаимодействия в мягкой фазе материала. С уменьшением молекулярной массы гибких сегментов улучшается их смешиваемость с жесткими сегментами. Роль мягкой фазы в упрочнении сегментированных эластомеров возрастает. Ослабление этой фазы и "разбавление" полимерной матрицы пластификатором ДЭГС приводит к значительному снижению прочности полиуретанмочевины, что подтверждается данными механических испытаний СПУМЭ-1 (Таблица 5.12).

Эффект влияния "разбавления" инертной жидкостью на прочность полиуретанмочевины при простом растяжении можно выразить через объемную долю  $\varphi_2$  полимера в пластифицированном материале:  $\sigma_k^* = \sigma_{k0} \cdot \varphi_2$ , где  $\sigma_{k0}$  – прочность непластифицированного образца,  $\sigma_k^*$  – расчетное значение прочности, учитывающее только эффект "разбавления".

Таблица 5.12 – Плотность образцов, условная прочность СПУМ и эффект "разбавления" пластификатором при  $25 \pm 1$  °С

| C <sub>p</sub> ,<br>% | $\rho, \text{г/см}^3$ |             |             |             | $\sigma_k, \text{МПа}$ |             |             |             | $\sigma_k^*, \text{МПа}$ |             |             |             |
|-----------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                       | СПУ<br>МЭ-1           | СПУ<br>МЭ-2 | СПУ<br>МЭ-3 | СПУ<br>ММ-3 | СПУ<br>МЭ-1            | СПУ<br>МЭ-2 | СПУ<br>МЭ-3 | СПУ<br>ММ-3 | СПУ<br>МЭ-1              | СПУ<br>МЭ-2 | СПУ<br>МЭ-3 | СПУ<br>ММ-3 |
| 0                     | 1,114                 | 1,082       | 1,059       | 1,079       | 51,5                   | 43,9        | 38,7        | 33,2        | 51,5                     | 43,9        | 38,7        | 33,2        |
| 10                    | 1,090                 | –           | 1,043       | 1,059       | 46,9                   | –           | 38,4        | 32,1        | 45,3                     | –           | 34,4        | 29,2        |
| 15                    | 1,079                 | 1,049       | 1,035       | 1,051       | 41,3                   | 39,2        | 38,2        | 30,5        | 42,2                     | 36,4        | 32,1        | 27,2        |
| 25                    | 1,056                 | 1,033       | 1,026       | 1,032       | 32,6                   | 29,1        | 28,7        | 25,5        | 36,6                     | 31,6        | 27,9        | 23,9        |
| 35                    | 1,034                 | –           | 1,003       | 1,014       | 24,6                   | –           | 23,5        | 20,5        | 30,9                     | –           | 24,0        | 20,3        |
| 40                    | –                     | 1,007       | 0,996       | 1,006       | 22,2                   | 21,1        | 20,1        | 18,6        | 28,9                     | 24,6        | 21,7        | 18,9        |
| 45                    | –                     | –           | 0,988       | 0,997       | –                      | –           | 17,9        | 17,4        | –                        | –           | 19,7        | 16,9        |

Степень микрофазового разделения ОТМО гибких сегментов и жестких уретанмочевинных сегментов повышается, как показано методом ИК-спектроскопии (рисунок 5.11), при использовании в качестве пластификатора ДЭГС. Однако эффект усиления полимерной матрицы жесткими сегментами доменов не компенсирует негативное влияние на прочность СПУМЭ-1 пластификации мягкой фазы. В связи с этим прочность

материала  $\sigma_k$  снижается существенно больше, чем предсказывают расчеты значений  $\sigma_k^*$  при увеличении концентрации пластификатора до 25 – 35 %.

Снижение прочности сегментированных полиуретанмочевин с молекулярной массой ОТМО сегментов 2000 г/моль не связано с изменением степени микрофазового разделения. ДЭГС, как было показано методом ИК-спектроскопии, практически не влияет на микрофазовое разделение в СПУМЭ-3 и СПУММ-3. Домены жестких сегментов – усиливающий наполнитель стабилизируют полимерную матрицу.

Экспериментальные  $\sigma_k$  и расчетные значения  $\sigma_k^*$  прочности для СПУМЭ-3 и СПУММ-3 меньше различаются, чем для СПУМ-1 с молекулярной массой ОТМО гибких сегментов 1000 г/моль при "разбавлении" полиуретанмочевины пластификатором. Это отчетливо видно при сравнении расчетных и экспериментальных данных по прочности пластифицированных образцов СПУМЭ-1 и СПУМЭ-3, содержащих 25–40 % пластификатора.

Аналогичная закономерность наблюдается для пластифицированных образцов полиуретанмочевины СПУММ-3, полученных с использованием МОСА в качестве удлинителя цепи. Данный эффект связан с большей устойчивостью к пластификации уровня микрофазового разделения в образцах на основе ОТМО сегментов с молекулярной массой 2000 г/моль.

Уменьшение молекулярной массы гибких сегментов с 2000 до 1400 г/моль приводит к усилению степени влияния ДЭГС на структуру и механические свойства полиэфируретанмочевин, что видно на примере СПУМЭ-2. Однако степень снижения прочности для СПУМЭ-2 меньше, чем для СПУМЭ-1 с молекулярной массой гибких сегментов 1000 г/моль (Таблица 5.12). Такая же закономерность обнаруживается и при сравнении зависимости истинной прочности  $f_p$  от концентрации пластификатора для СПУМ с различной молекулярной массой гибких сегментов (Рисунок 5.13).

Прочностные свойства исследуемых полиуретанмочевин при повышении температуры с 23 до 50 °С мало изменяются (Рисунок 5.14). Различие значений истинной прочности СПУМ не превышает 10 % при увеличении концентрации ДЭГС с 35 до 45 %, что может быть связано с определяющим влиянием доменов HS сегментов – усиливающего наполнителя на механические свойства эластомеров при "разбавлении" полимерной матрицы большим количеством пластификатора.

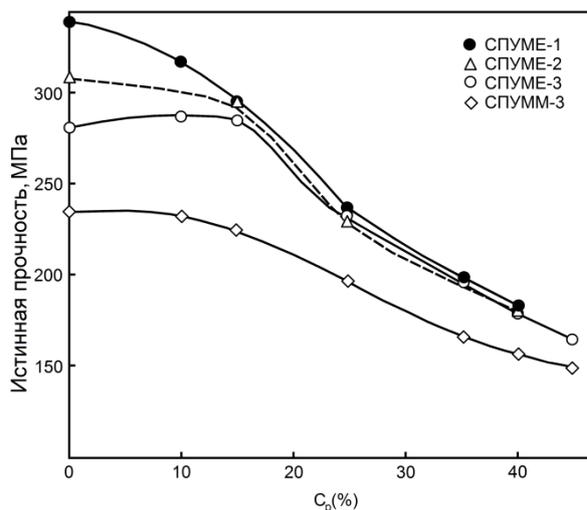


Рисунок 5.13 – Зависимость истинной прочности  $f_p$  от концентрации ДЭГС для СПУМ с различной молекулярной массой гибких сегментов при  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

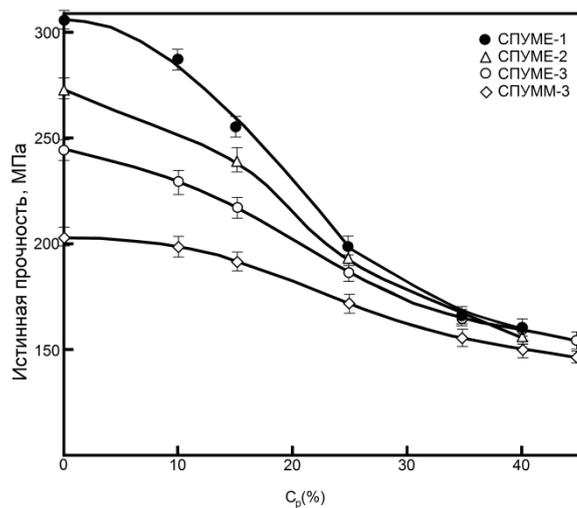


Рисунок 5.14 – Влияние концентрации ДЭГС на истинную прочность СПУМ с ОТМО гибкими сегментами при  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

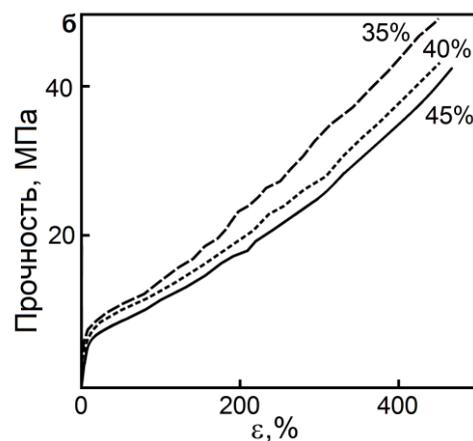
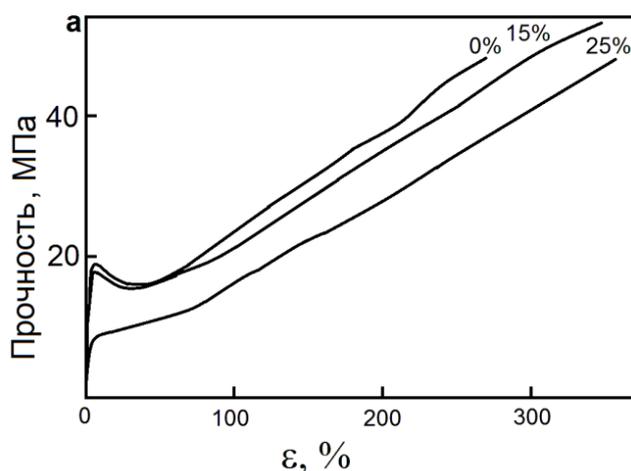


Рисунок 5.15 – Графики зависимости деформация - напряжение для пластифицированных ДЭГС образцов СПУМЭ-3 при  $T = -70 \text{ }^\circ\text{C}$

Определение механических свойств пластифицированных СПУМ с молекулярной массой гибких сегментов политетраметиленоксида, равной 2000 г/моль, позволило получить заслуживающие внимания результаты, которые можно учитывать при проектировании материалов, предназначенных для использования при низких температурах. При температуре  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  образцы СПУМЭ-3, содержащие 35÷45 % пластификатора, проявляют высокоэластичность, что видно из графиков зависимости напряжение – деформация (Рисунок 5.15). При низкой концентрации ДЭГС 10 – 25 % на кривой растяжения

наблюдается характерный пик (или ступень), свидетельствующий о стеклообразном состоянии материала в условиях механического нагружения.

Аналогичная закономерность наблюдалась и для пластифицированных образцов полиуретанмочевины СПУММ-3, полученных с использованием МОСА в качестве удлинителя цепи.

Уменьшение молекулярной массы гибких сегментов с 2000 до 1400 г/моль приводит к более сильному влиянию ДЭГС на структуру и механические свойства полиэфируретанмочевины. Это можно увидеть на примере СПУМЭ-2. Такая же закономерность наблюдалась и при сравнении зависимостей истинной прочности  $f_p$  от концентрации пластификатора для СПУМ с различной молекулярной массой гибких сегментов (Рисунок 5.13).

Прочностные свойства исследуемых полиуретанмочевин незначительно изменялись при повышении температуры от 23 °С до 50 °С (Рисунок 5.16). При использовании ДЭГС концентрация увеличивалась с 35 % до 45 %, а разница между истинными значениями прочности СПУМ не превышала 10 %. Это можно объяснить преимущественным влиянием доменов жестких сегментов на механические свойства эластомеров с полимерной матрицей, обильно «разбавленной» пластификатором.

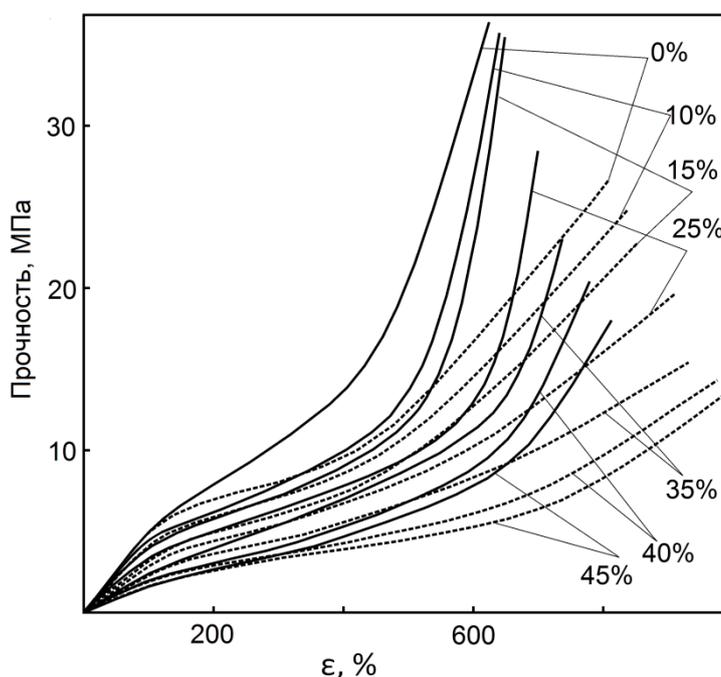


Рисунок 5.16 – Зависимость напряжение-деформация для серий СПУМЭ-3 с различным содержанием ДЭГС при 25 °С (—) и 50 °С (- - - -)

Замена сегментов политетраметиленоксида сегментами полипропиленоксида приводит к различиям в свойствах полиуретанмочевины. СПУМ с гибкими сегментами из полипропиленоксида (СПУ-ВР) имеют меньшие показатели прочности (Таблица 5.13). Наличие боковых метильных групп в полимерной цепи исключает частичную кристаллизацию сегментов полипропиленоксида в охлажденном материале, в том числе в пластифицированных образцах.

Таблица 5.13–Физико-механические характеристики образцов СПУ-ВР, пластифицированных ДЭГС

| Свойства         | С, % (ДЭГС) |      |      |     |
|------------------|-------------|------|------|-----|
|                  | 0           | 15   | 25   | 35  |
| $\sigma_k$ , МПа | 11,5        | 10,7 | 10,6 | 6,9 |
| $\epsilon_k$ , % | 782         | 798  | 823  | 856 |
| $E_{100}$ , МПа  | 4,1         | 3,8  | 2,8  | 2,2 |
| $f_p$ , МПа      | 101         | 96   | 92   | 65  |
| $T_g^s$ , °С     | -55         | -68  | -76  | -84 |
| $T_h$ , °С       | 150         | 162  | 161  | 161 |

Температура стеклования мягкой фазы СПУ-ВР выше значения  $T_g^s$  СПУЭ-3 при одинаковой молекулярной массе гибких сегментов, что обусловлено лучшей смешиваемостью ППО сегментов с жесткими уретанмочевинными сегментами (Таблица 5.13).

ДЭГС положительно влияет на микрофазовое разделение в полиуретанмочевине с ППО гибкими сегментами, что видно из ИК-спектров образцов с различным содержанием пластификатора.

Повышается интенсивность полосы поглощения при  $1634 \text{ см}^{-1}$  связанного упорядоченного карбонила мочевиных групп (Рисунок 5.17). Снижение растворимости жестких сегментов в мягкой фазе СПУ-ВР при пластификации способствует снижению температуры стеклования ППО сегментов. Однако абсолютное значение  $T_g^s$  больше, как было отмечено выше, чем для СПУМЭ-3 с ОТМО гибкими сегментами.

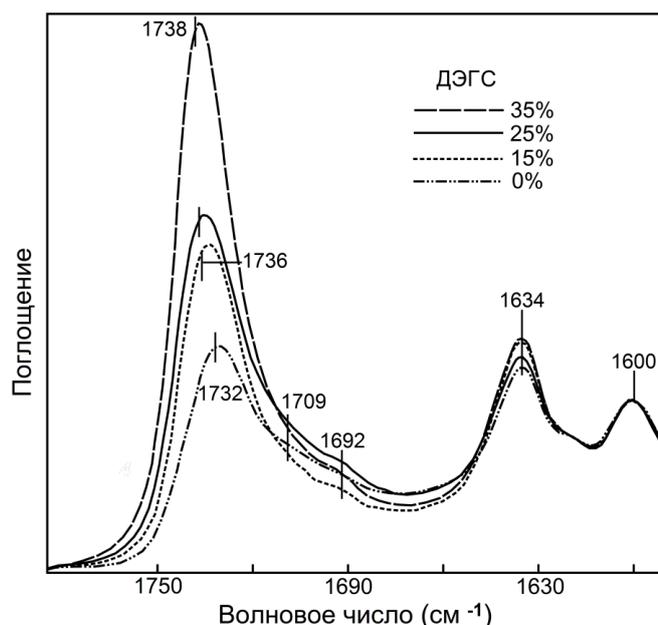


Рисунок 5.17 – ИК-спектры образцов СПУ-ВР, пластифицированных ДЭГС

Интересно отметить, что прочность эластомера с молекулярной массой ППО сегментов 2000 г/моль мало изменяется до концентрации пластификатора 25 %. ДЭГС можно рассматривать как эффективный пластификатор с учетом существенного снижения  $T_g^s$  мягкой фазы и секущего модуля полиуретанмочевины с ППО гибкими сегментами. Низкая величина условного модуля  $E_{100}$  эластомера может быть полезна для некоторых технических целей.

Таким образом, физическая модификация полиуретановых блок-сополимеров низкомолекулярными жидкостями перспективна для управляемых свойств этих материалов, что предназначено для различных технологий. Однако для эффективного управления свойствами гетерогенных пластифицированных эластомеров необходимо учитывать влияние многих факторов. В целом проанализированы и сравнены свойства пластифицированных СПУМ на основе олиготетраметиленоксиддиола, олигопропиленоксиддиола, ТДИ и ароматических диаминов (Этакюр-300 и МОСА). Использовали пластификаторы с низкой температурой стеклования: ди-(2-этилгексил)себацинат (ДЭГС) с температурой стеклования  $-106\text{ }^{\circ}\text{C}$  и трибутилфосфат (ТБФ), температура стеклования которого  $-134\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Теплофизический анализ показал частичную кристаллизацию ОТМО сегментов с молекулярной массой  $M \sim 1400$  и  $2000$  г/моль при охлаждении образцов СПУМ, пластифицированных ДЭГС и ТБФ. ППО сегменты не кристаллизуются, что согласуется с ранее полученными литературными данными.

Установлено, что низкая температура структурного стеклования аморфной части полимерной матрицы СПУМ  $T_g^s$  до минус 102...минус 103 °С достигается при молекулярной массе ОТМО сегментов  $M \sim 2000$  г/моль и концентрации ДЭГС 40–45%. Аналогичные результаты не удалось получить на образцах, пластифицированных ТБФ. Повышение растворимости жестких полярных сегментов в мягкой фазе СПУМ в присутствии пластификатора ограничивает возможность значительного снижения температуры стеклования этой фазы, что и показали наши опыты. ДЭГС противоположно влияет, в отличие от ТБФ, или не влияет на микрофазовое разделение в СПУМ в зависимости от молекулярной массы ОТМО гибких сегментов. Этот вывод следует из сравнения и анализа ИК-спектров пластифицированных ДЭГС и ТБФ образцов полиуретанмочевины с полиэфирными гибкими сегментами.

Улучшение деформационных свойств пластифицированных образцов СПУМ типично и вполне закономерно для эластомеров, пространственная сетка которых формируется в присутствии пластификатора. Переход части полярных жестких сегментов в мягкую фазу при деформации СПУМ с небольшим количеством пластификаторов способствует стабилизации значений прочности материала, что наблюдалось, например, при концентрации ДЭГС 10–15 % в образцах с ОТМО гибкими сегментами. Ослабление межцепного взаимодействия в мягкой фазе и "разбавление" полимерной матрицы пластификатором приводят к снижению текущего модуля упругости и прочности сегментированных полиуретанмочевин с увеличением концентрации пластификатора, что подтверждается данными механических испытаний образцов СПУМ, пластифицированных ДЭГС или ТБФ. Влияние "разбавления" пластификатором на прочность СПУМ, как показали результаты расчетов и механических испытаний, особенно ярко проявляется при увеличении количества ДЭГС до 35–45% в образцах с молекулярной массой ОТМО гибких сегментов 2000 г/моль. Полиуретанмочевины с ОТМО гибкими сегментами, как и ожидалось, превосходят по прочности СПУМ с ППО гибкими сегментами при одинаковой концентрации пластификатора. Впервые получены образцы высокоэластичных до минус 70 °С пластифицированных СПУМ с ОТМО сегментами.

### **5.5 Разработка морозостойкого связующего на основе простых олигоэфирдиолов**

На основе результатов, изложенных в предыдущих разделах настоящей главы, удалось разработать уникальное связующее полиэфируретанмочевинного типа на основе ОТМО с молекулярной массой 1400 и пластификатора ДЭГС, имеющее высокие

деформационно-прочностные свойства в широком диапазоне температурного диапазона эксплуатации (Таблица 5.14).

Таблица 5.14– Свойства отвержденного связующего серии НПТ при  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

|           | Доля<br>ДЭГС,% | $\sigma_k$ ,<br>МПа | $\sigma_f$ ,<br>МПа | $\varepsilon_k$ , % | $E_{100\%}$ ,<br>МПа | $T_g$ , $^{\circ}\text{C}$ |
|-----------|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------------|
| НПТ 30/70 | 0              | 63                  | 266                 | 323                 | 25,6                 | -72                        |
|           | 40             | 46                  | 231                 | 403                 | 6,4                  | -95                        |
| НПТ 50/50 | 0              | 68                  | 297                 | 341                 | 26,4                 | -75                        |
|           | 40             | 59                  | 252                 | 328                 | 5,6                  | -97                        |
| НК        | 0              | 20                  | 162                 | 710                 | 2,8                  | -73                        |

Указанное связующее было использовано при разработке морозостойких защитных эластомерных материалов специального назначения.

#### Основные выводы к главе 5

1 Установлено, что основным структурным фактором, управляющим уровнем температуры стеклования полимерной матрицы, является степень фазового разделения между жесткими и гибкими сегментами полимерной цепи. Высокая степень такого разделения способствует понижению содержания жестких сегментов в эластичной матрице, что дает возможность эффективно снижать нижнюю границу диапазона высокоэластичности эластомера.

2 Определена роль пластификаторов в создании морозостойкой полимерной матрицы с оптимальным уровнем прочностных свойств. Установлено несколько видов зависимости прочности сшитых полиуретановых эластомеров от содержания пластификаторов.

3 Разработано морозостойкое связующее на основе простого олигоэфира с температурой стеклования  $-70\div-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

4 Доказана возможность получения термопластичных морозостойких материалов на основе полиуретанмочевин.

Результаты исследований, представленные в главе 5, опубликованы в работах [357-361] автора.

## ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА ОБОБЩЕННОГО ПОДХОДА К ОПИСАНИЮ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Оценка наиболее перспективных направлений развития материаловедения полиуретановых эластомеров на базе научного анализа взаимосвязей их строения и свойств позволяет выделить, прежде всего, такую важную проблему как деформационное поведение таких материалов, т.е. деформирование под действием приложенного напряжения. Несмотря на то, что существует целый ряд характерных типов деформирования (одноосное и двухосное растяжение, сжатие, изгиб, кручение и проч.) наибольшее распространения для материаловедения получило изучение простого растяжения при постоянной скорости, осуществляемого для образцов полимеров на разрывных машинах. Характеристики эластомеров, полученные при именно этом типе деформирования (прочность, условный модуль, величины критической деформации при разрыве и остаточной деформации после разрыва), используются в качестве справочных характеристик, по ним оценивают возможность эксплуатации этих материалов в тех или иных условиях нагружения. Полученные во время экспериментальных испытаний по деформированию эластомеров зависимости напряжения от деформации также позволяют не только более точно оценивать указанные выше взаимосвязи строения этих материалов и их свойств, но и прогнозировать возможные пути оптимизации структуры.

Как уже было отмечено в литературном разделе, в последние годы было предложено значительное количество теоретических моделей высокоэластичности, которые с той или иной степенью подобия могут воспроизводить зависимость напряжения в эластомерах от их деформации. Однако, необходимо признать, что часто такие зависимости для полиуретанов и полиуретанмочевин имеют более сложный характер, чем для сшитых эластомеров на основе карбоцепных каучуков.

Это потребовало подойти к проблеме описания зависимости напряжения от деформации таких эластомеров более комплексно, с переходом от более простых в структурном плане эластомеров к более сложным. Поэтому в первую очередь в настоящем разделе рассмотрены аморфные эластомеры, структура которых наиболее близка обычным резинам и сшитым каучукам, при этом рассмотрен вариант, когда такие эластомеры находятся в набухшем состоянии. В дальнейшем рассмотрены варианты сегментированных эластомеров, которые отличаются наличием жесткой фазы, образующейся в них при отверждении. Деформационное поведение этих материалов рассмотрено применительно к

простому растяжению, как в равновесных условиях, так и при растяжении с постоянной скоростью.

### 6.1 Описание процесса деформирования аморфных сшитых эластомеров (на примере серии полибутадиенуретановых эластомеров)

Рассмотрим в первую очередь простую однофазную систему на основе сшитого полибутадиенуретана. Образцы эластомера ПБУ-1 были изготовлены на базе форполимера СКУ-ДФ-2. Форполимер отверждали смесью олигобутадиендиола СКД-ГТР-А и ТМП в молярном соотношении диола, триола и форполимера 0,85:0,1:1,05 ( $NCO/OH=1,05$ ). Ранее было известно, что для исследованной системы характерна аморфная структура, микрофазовое разделение отсутствует [155].

В результате обработки экспериментальных данных по релаксации напряжения определены были параметры трех релаксационных элементов (Таблица 6.1): время релаксации  $\tau_i$  и вклад соответствующего элемента  $E_i$  в релаксирующее напряжение. Также было установлено, что указанные параметры для 1-го и 2-го элементов мало зависят от напряжения и, соответственно, нагрузки (Рисунок 6.1).

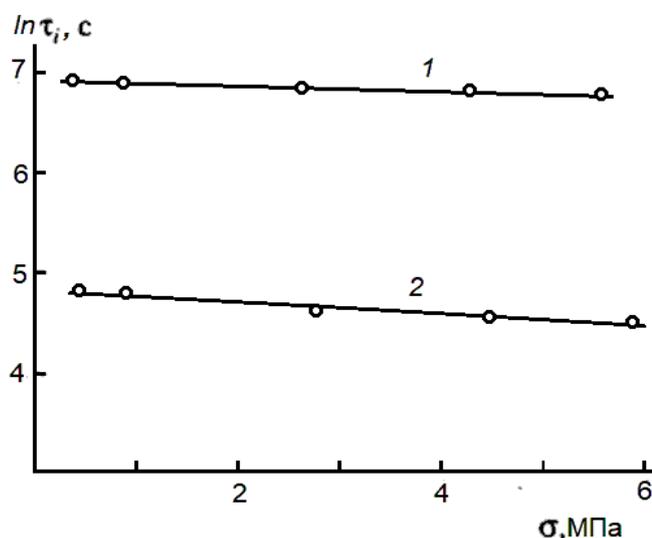


Рисунок 6.1 – Зависимость времен физической релаксации эластомера ПБУ-1  $\tau_1$  (1) и  $\tau_2$  (2) от напряжения при 23 °C

Так как время химической релаксации (в нашем случае  $\tau_3$ ) существенно больше, чем время испытания, изменением  $\tau_3$  можно было пренебречь.

Таблица 6.1 – Параметры процесса релаксации напряжения эластомера ПБУ-1 при  $\lambda=1,3$  при 23 °С

| Релаксационный элемент | $\tau_i$ , с      | $E_i$ , МПа |
|------------------------|-------------------|-------------|
| 1                      | 120               | 1,34        |
| 2                      | 1020              | 0,85        |
| 3                      | $1,4 \times 10^5$ | 0,84        |

В рамках подхода линейной вязкоупругости (модель Вихерта) зависимость напряжение-деформация при постоянной скорости деформирования может быть представлена следующим образом:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n E_i v \tau_i \left(1 - e^{-\frac{1-\lambda}{v \tau_i}}\right) \quad (6.1)$$

Однако, расчет, произведенный по данной формуле для образца ПБУ, показал, что использование данной формулы приводит к получению неадекватных результатов (Рисунок 6.2). Для выяснения причин неадекватности модели была рассмотрена зависимость текущего модуля упругости от степени растяжения  $E = d\sigma/d\lambda$  от  $\lambda$ .

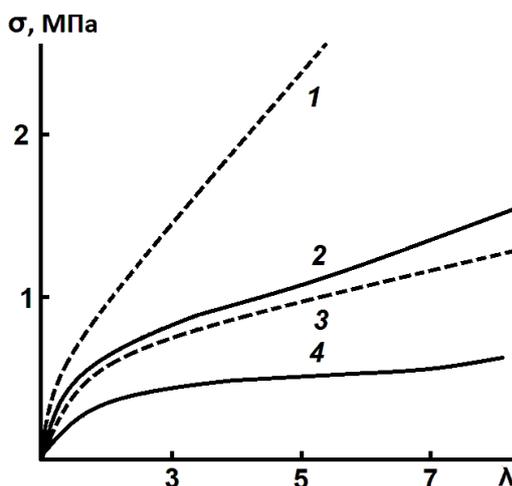


Рисунок 6.2 – Зависимость напряжения от степени деформирования образца ПБУ-1 при 23 °С для двух скоростей растяжения  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (1, 2) и  $2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (3, 4).

1, 3 – расчет по формуле (6.1), 2, 4 – эксперимент

В соответствии с уравнением (6.1) такая зависимость должна подчиняться выражению:

$$E = \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{\nu\tau_i}} \quad (6.2)$$

Однако, определенный из экспериментальной зависимости напряжения от деформации дифференциальный модуль уже в области  $\lambda < 3$  снижается в 15–30 раз, в то время как релаксационная модель предсказывает лишь приблизительно двукратное снижение, и то только для малой скорости ( $2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). Попытки разложения кривой релаксации на более мелкие элементы не уменьшили расхождения расчетов с экспериментом. Таким образом, полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены только релаксационными процессами.

Основная причина наблюдаемого резкого снижения модуля образцов ПБУ-1 следует искать в поведении полимерной сетки при растяжении, не связанном с релаксационными процессами. В частности, согласно классической теории эластичности [275], зависимость текущего модуля от степени растяжения может быть дана следующим выражением:

$$E = N_c RT(1 + 2\lambda^{-3}), \quad (6.3)$$

где  $N_c$  – общая концентрация эластически активных цепей. Тогда отношение текущего модуля к его начальному значению  $E_0$  (при  $\lambda=1$ ) дается выражением:

$$E/E_0 = (1 + 2\lambda^{-3})/3, \quad (6.4)$$

Выражение (6.4) предсказывает не более чем трехкратное снижение модуля в широком диапазоне значения  $\lambda$  (Рисунок 6.3). А вот при использовании подхода Муни-Ривлина [288,289] отношение текущего модуля к его начальному значению может снижаться больше. Действительно, такое отношение для этого подхода дается следующим выражением:

$$E/E_0 = \left(1 + 2\lambda^{-3} + \frac{3\lambda^{-4}c_2}{c_1}\right) / 3 \left(1 + \frac{c_2}{c_1}\right), \quad (6.5)$$

Судя по данным работы [354], полиуретановые эластомеры с плотностью химической сетки в диапазоне  $30 \div 100 \text{ моль/м}^3$  имеют значения  $C_1$  и  $C_2$ , отличающиеся друг от друга не более чем в два раза. Значение  $N_c$  для эластомера ПБУ-1 составляло  $56 \text{ моль/м}^3$ . Это позволило оценить возможное падение текущего модуля образцов ПБУ-1 в диапазоне  $1 < \lambda < 3$

как величину  $4\div 7$ , в то время как реальный модуль снижается в  $10\text{--}20$  раз. Примерно такой же результат дает и теория Бартенева-Хазановича [362], для которой отношение текущего модуля к его начальному значению может быть выражено следующей формулой:

$$E/E_0 = \lambda^{-5/2}, \quad (6.6)$$

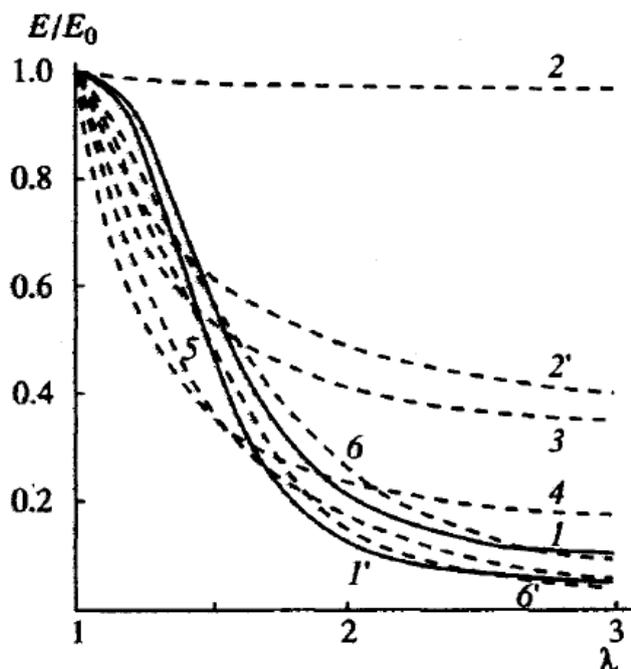


Рисунок 6.3 – Зависимость текущего модуля  $E$  от степени деформирования образца ПБУ-1 при  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  и скорости растяжения  $0,56\text{ c}^{-1}$  ( $1,2,6$ ) и  $2,8 \times 10^{-3}\text{ c}^{-1}$  ( $1',2',6'$ );  $1,1'$  – эксперимент,  $2,2'$  – расчет по формуле (6.2),  $6,6'$  – расчет по формуле (6.11), кривые  $3,4,5$  рассчитаны соответственно по выражениям (6.4), (6.5) при  $C_1=C_2$  и (6.6)

Проведенный анализ наводит на мысль, что отдельное использование как моделей вязкоупругости, так и элементов классической теории высокоэластичности не позволяет адекватно оценить деформационное поведение полиуретановых эластомеров, особенно в условиях неравновесного деформирования. Необходимо использовать модели, учитывающие обе стороны эластичных свойств этих материалов.

И тогда, прежде всего, желательно выбрать наиболее адекватную для исследуемых объектов и условий испытания модель высокоэластичности. И в этом смысле наибольший интерес имеют представления о трансформации свойств эластичных сеток по мере их деформирования от аффинных к фантомным [281]. Согласно этим представлениям, причиной указанной выше трансформации, проявляющейся в более резком падении текущего модуля при деформировании, являются флуктуации участков цепей,

способствующие снятию стерических затруднений. В частности, для эластомеров, сшитых без присутствия растворителей и пластификаторов, модель высокоэластичности Эрмана-Моннери дает следующее выражение для зависимости напряжения от степени деформирования [281]:

$$\sigma = \frac{\xi kT}{L_0 S_0} (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + \frac{\nu}{\xi} g(\lambda) \right], \quad (6.7)$$

где  $\xi$  – циклический ранг,  $\nu$  – параметр, имеющий размерность концентрации эластически активных цепей сетки,  $L_0, S_0$  – исходные длина и площадь поперечного сечения,  $g(\lambda)$  – функция сложного рода. Анализ результатов расчетов, проведенных автором по данным работ [318,363] позволил получить следующие аппроксимирующие выражения для функции  $g(\lambda)$ :

$$\begin{aligned} g(\lambda) &= b(\lambda^{-1} - d) \text{ при } \lambda^{-1} \geq d \\ g(\lambda) &= 0 \text{ при } \lambda^{-1} < d \end{aligned} \quad (6.8)$$

Здесь  $d, b$  – параметры, независимые от температуры, причем  $d = 0,2; 0,1 < b < 1$ .

Для трехфункциональных сеток  $\nu/\xi = 3$  и дифференцирование выражения (6.7) с последующими преобразованиями приводит к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} E/E_0 &= [(1 - 3bd)(1 + 2\lambda^{-3}) + 9b\lambda^{-4}] / [3(1 - 3bd) + 9b] \\ &\text{при } \lambda^{-1} \geq d \\ E/E_0 &= (1 + 2\lambda^{-3}) / [3(1 - 3bd) + 9b] \quad \text{при } \lambda^{-1} < d \end{aligned} \quad (6.9)$$

Расчет по формуле (6.9) в диапазоне  $1 < \lambda < 3$  при  $b=0,6$  дает снижение текущего модуля, близкое к экспериментально наблюдаемому. Такой результат, с учетом релаксации, может служить основой для применения выражений, связывающих напряжение с деформацией в определенных областях скоростей растяжения. Допуская, что трансформация сетки в исследованном диапазоне скоростей растяжения зависит в основном от степени деформирования, влияние  $\lambda$  на величину текущего модуля  $E$  в процессе растяжения можно учесть следующим образом:

$$E = W \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{1-\lambda}{\nu \tau_i}}, \quad (6.10)$$

где  $W$  – функция трансформации, в качестве которой используются правые части выражений (6.9).

Тогда

$$E/E_0 = W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{\nu\tau_i}} / \sum_{i=1}^n E_i, \quad (6.11)$$

Как видно из рисунка 6.3, результаты расчета по выражению (6.11) хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью текущего модуля от степени деформации в широком диапазоне скоростей растяжения. Переходя к зависимости  $\sigma = f(\lambda)$ , получим:

$$\sigma = \int_t^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{\nu\tau_i}} d\lambda, \quad (6.12)$$

Из анализа выражений (6.9), (6.10) и (6.12) следует, что при  $\lambda \geq 3$  можно принять  $W \approx \text{const}$ , тогда выражение (6.12) упрощается:

$$\sigma = W \sum_{i=1}^n E_i \nu \tau_i (1 - e^{\frac{1-\lambda}{\nu\tau_i}}), \quad (6.13)$$

Используя данные по релаксационным параметрам ПБУ (Таблица 6.1) и формулы (6.12), (6.13) были рассчитаны зависимости  $\sigma = f(\lambda)$  при разных скоростях растяжения и двух температурах. Как видно из рисунка 6.4, расчетные данные хорошо согласуются с экспериментом во всем диапазоне деформации до разрыва при постоянном значении параметра  $b = 0,6$  в выражениях для функции трансформации.

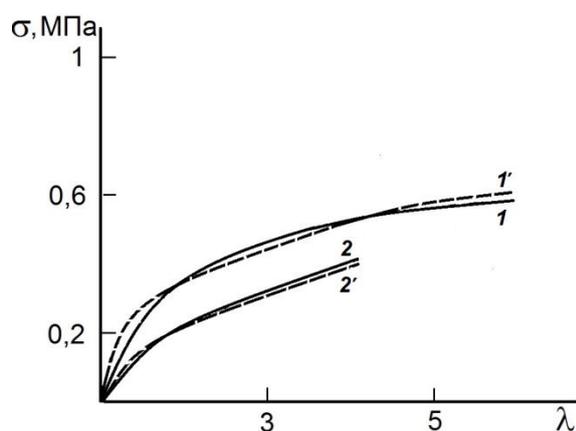


Рисунок 6.4 – Зависимость напряжения от степени деформации образца ПБУ-1 при 23 °C для двух скоростей растяжения  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (1, 1') и  $2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (2, 2'). 1, 2 – эксперимент,

1', 2' – расчет по формулам (6.12) и (6.13)

Таким образом, удалось предложить модель описания графиков зависимости напряжения от деформации, характерных для сшитых полибутадиенуретановых эластомеров. Модель включает в себя составляющие, характерные как для вязкоупругой природы эластомеров, так и высокоэластичной.

## **6.2 Описание процесса деформирования аморфных сшитых пластифицированных эластомеров полибутадиенуретанового типа, набухших в пластификаторах (или растворителях)**

Настоящий раздел является развитием работ, описанных в разделе 6.1, в направлении изучения и описания вязкоупругих свойств эластомеров с учетом введения в них пластификаторов.

Использовали сшитые аморфные эластомеры с межцепными водородными связями полибутадиенуретан (ПБУ-2) и соответствующий полиуретановый эластомер (ПДУЭ-1) на основе олигодивинилизопрендиуретанэпоксида ПДИ-3АК с  $M \sim 4,5 \times 10^3$ . Для синтеза ПБУ-2 использовали форполимер СКУ-ДФ-2 с  $M \sim 2,4 \times 10^3$ . Форполимер отверждали смесью олигобутадиендиола СКД-ГТР-А с ТМП, взятых в мольном соотношении 0,83:0,17 соответственно.

Эластомер ПДУЭ-1 получали отверждением ПДИ-3АК бифункциональным олигодивинилкарбоксилатным олигомером СКД-КТР, мольное соотношение ПДИ-3АК:СКД-КТР составляло 0,9:0,4 соответственно. Образцы исследуемых композиций отверждались при температуре  $80 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Влияние низкомолекулярных жидкостей на сетку межцепных водородных связей в изучаемых эластомерах при прочих равных условиях зависят от концентрации и молекулярного строения этих жидкостей. На рисунке 6.5 приведены характерные фрагменты ИК-спектров в области валентных колебаний NH-групп линейного ПБУ, растворенного в неполярных жидкостях (пентадекан и трансформаторное масло), и в полярном пластификаторе трибутилфосфате, молекулы которого содержат протоноакцепторные группы. Из этих данных видно, что при комнатной температуре подавляющее большинство NH-групп находится в связанном состоянии (полоса при  $\nu = 3328 \text{ см}^{-1}$ ). Поскольку в спектре практически не проявляется полоса при  $\nu = 3390 - 3400 \text{ см}^{-1}$ , характерная для взаимодействия NH-группы с  $\pi$ -электронами двойных связей олигодиеновых цепей ПБУ [364], можно считать, что межцепные водородные связи в ПБУ обусловлены самоассоциацией уретановых групп.

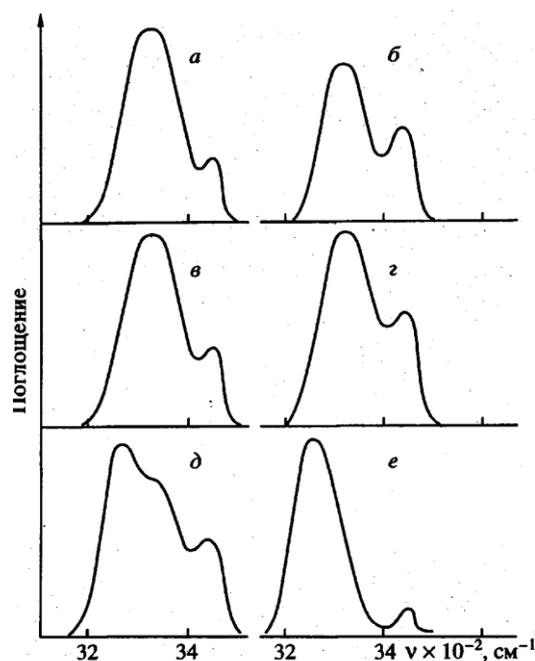
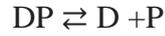
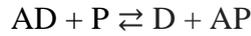


Рисунок 6.5 – Фрагменты ИК-спектров исходного ПБУ (*а*) и ПБУ, пластифицированного трансформаторным маслом (*б*), пентадеканом (*в*, *з*) и трибутилфосфатом (*д*, *е*) при 23 °С; *в*, *д*– 20 % пластификатора; *б*, *з*, *е*– 60 % пластификатора в полиуретане

Введение неполярных жидкостей в полиуретан приводит к перераспределению интенсивностей полос поглощения связанных и свободных NH-групп. Судя по увеличению доли неассоциированных NH-групп (полоса при  $\nu = 3445 - 3450 \text{ см}^{-1}$ ) с введением пентадекана и трансформаторного масла в ПБУ, неполярные низкомолекулярные жидкости не являются инертными разбавителями. Частичное разрушение сетки водородных связей в присутствии этих жидкостей можно объяснить тем, что молекулы растворителя экранируют как гибкие, так и жесткие блоки в полимерной цепи. В результате с увеличением концентрации растворителя постепенно снижается доля NH-групп, связанных водородными связями. Действие же жидкостей-акцепторов протонов на сетку водородных связей существенно отличается. Наиболее ярко это проявляется на системе ПБУ-трибутилфосфат (Рисунок 6.5, спектры *д* и *е*). В ИК-спектре этой смеси при  $\nu = 3270 \text{ см}^{-1}$  появляется дополнительная полоса поглощения NH-групп, связанных с протоноакцепторной группой  $P=O$  трибутилфосфата. Согласно работе [364], в системе ПБУ-диэтилгексилсебацинат (ДЭГС) имеет место конкурирующее взаимодействие карбонила ДЭГС и карбонила уретановых групп с NH-группами полиуретана, что также приводит к разрушению сетки межцепных водородных связей по мере увеличения концентрации пластификатора в материале.

Качественная оценка влияния исследуемых жидкостей на концентрацию межцепных водородных связей может быть сделана с позиции теории химического равновесия.

Рассматривая образование водородных связей как совокупность обратимых процессов для системы полимер–низкомолекулярная жидкость, можно записать:



где  $A$  и  $D$  – протоноакцепторные и протонодонорные группы полимера,  $P$  – протоноакцепторные группы низкомолекулярного компонента. В такой записи предполагается, что молекулы жидкости не содержат протонодонорных групп (это характерно для большинства жидкостей, используемых в качестве пластификаторов и растворителей полимеров). Выражения для констант равновесия указанных реакций образования водородных связей имеют вид:

$$K_1 = C_{AD}/C_A C_D \quad (6.14)$$

$$K_2 = C_{DPC_A}/C_{AD} C_P \quad (6.15)$$

$$K_3 = C_{DC_P}/C_{DP} = 1/K_1 K_2 \quad (6.16)$$

Введем обозначения концентраций всех протоноакцепторных групп полимера в системе полимер жидкость  $C_1 = C_A + C_{AD}$ , концентрации всех протонодонорных групп полимера  $C_2 = C_D + C_{DP} + C_{AD}$  и протоноакцепторных групп жидкости  $C_3 = C_P + C_{DP}$ . Обозначим  $C_h = C_{AD}$  концентрацию межцепных водородных связей. С учетом этого система уравнений (6.14) – (6.16) может быть приведена к выражению:

$$K_2 C_h C_3 (C_1 - C_h) / [C_1 + C_h (K_2 - 1)] = (C_1 - C_h) C_2 - (C_1 - C_h) C_h - C_h / K_1 \quad (6.17)$$

В частном случае, если акцепторные свойства протоноакцепторных групп полимера и жидкости одинаковы ( $K_1 = K_3$ ), уравнение (6.17) можно упростить:

$$C_h^2 \left[ \frac{m(1-\varphi_2)}{V_1} + C_{10} \varphi_2 \right] + C_h C_{10} \varphi_2 \left[ \left( \frac{m}{V_1} - C_{10} - C_{20} \right) \varphi_2 - \frac{m}{V_1} - K_1^{-1} \right] + C_{10}^2 C_{20} \varphi_2^3 = 0 \quad (6.18)$$

где  $\varphi_2$  – объемная доля полимера в системе полимер–жидкость,  $m$  – число протоноакцепторных групп в молекуле жидкости,  $V_1$  – мольный объем жидкости.  $C_{10}$  и  $C_{20}$  – значения концентраций  $c_1$  и  $c_2$  в полимере, не содержащем пластификатора.

В соответствии с работой [364] можно считать, что взаимодействие карбонила уретановых групп и карбонила молекулы ДЭГС с NH-группами ПБУ примерно одинаково. Это позволяет провести по уравнению (6.18) оценочные расчеты изменения концентрации водородных связей между цепями полимера для исследуемого ПБУ с молекулярной массой гибких цепей  $\sim 2000$  и  $c_{10} = c_{20} = 0,9$  кмоль/м<sup>3</sup>. Учитывая то, что при комнатной температуре около 90 % уретановых групп в образце ассоциировано, то  $C_{h0} = 0,9C_{20}$ . Величина  $K_1$  была определена из начальных условий при  $\varphi_2 = 1$  (когда в материале нет пластификатора):

$$C_{h0}^2 - C_{h0}(C_{10} + C_{20} + K_1^{-1}) + C_{10}C_{20} = 0 \quad (6.19)$$

Исходя из указанных исходных данных по уравнению (6.18) были рассчитаны значения концентрации межцепных водородных связей в системе ПБУ-ДЭГС при разных содержаниях последнего. Расчетная зависимость  $C_h/C_{h0}$  от объемной доли пластификатора представлена на рисунке 6.6. Здесь же приведены аналогичные зависимости относительной эффективной концентрации  $N_\phi/N_{\phi0}$  эластически активных цепей, обусловленных межцепными физическими связями, построенные по данным работы [365] для ПБУ, пластифицированного ДЭГС и пентадеканом. Как и следовало ожидать, в присутствии жидкости-акцептора протонов резко снижается концентрация межцепных водородных связей и соответственно эффективная концентрация эластически активных цепей  $N_\phi$  физической сетки.

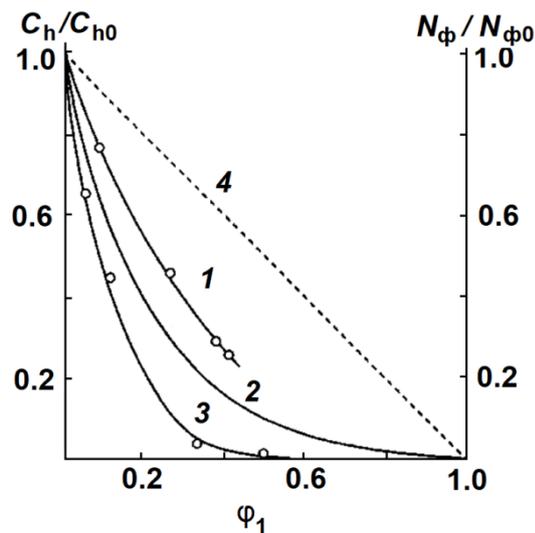


Рисунок 6.6 – Зависимость относительной концентрации  $C_h/C_{h0}$  межцепных водородных связей (1), эффективной концентрации эластически активных цепей сетки межцепных физических связей от объемной доли пентадекана (2) и ДЭГС (3) в ПБУ, а также влияние эффекта "разбавления" на физическую сетку эластомера (4)

Существенное отклонение влияния неполярной жидкости – пентадекана на сетку физических связей ПБУ от влияния эффекта ее "разбавления" (штриховая линия на рисунке 6.6) качественно коррелирует с результатами проведенного выше анализа спектральных данных. Вместе с тем значительное изменение физической сетки полиуретана в присутствии неполярной жидкости может быть связано не только с частичным разрушением межцепных водородных связей, но и снижением количества перехлестов цепей, обусловленных стерическими факторами. К такому выводу можно прийти, например, при анализе работы [281]. Согласно работе [365] зависимость эффективной концентрации эластически активных цепей физической сетки аморфных эластомеров от объемной доли полимера в пластифицированном материале может быть выражена степенной функцией:

$$N_{\phi} = N_{\phi 0} \varphi_2^n \quad (6.20)$$

Параметр  $n$  в этом выражении можно рассматривать как меру способности низкомолекулярной жидкости разрушать физическую сетку эластомера. Значения этого параметра для ПБУ, пластифицированного различными жидкостями, даны в работе [365]. Величина  $n$  для системы ПБУ – пентадекан равна 2,6, а не 1, как бы это следовало из «разбавления» сетки. Для системы ПБУ-ДЭГС  $n = 6,7$ . Способом, изложенным в указанной работе, были также найдены значения этого параметра для сшитого эластомера ПДУЭ-1, пластифицированного ДЭГС ( $n = 7,0$ ), трибутилфосфатом ( $n = 6,6$ ) и неполярным пластификатором трансформаторным маслом ( $n = 2,5$ ).

Разрушение физической сетки полиуретанов в присутствии низкомолекулярных жидкостей, как выяснилось в эксперименте, приводит к резким изменениям в деформационном поведении исследуемых материалов. Как показано в предыдущем разделе, для описания деформационного поведения сшитых непластифицированных полиуретанов в широком интервале скоростей растяжения предложено выражение (6.12), учитывающее как релаксационные свойства эластомера, так и его высокоэластическую природу. Ниже представлены результаты развития данного подхода применительно к описанию вязкоупругого поведения сшитых пластифицированных эластомеров в широком диапазоне изменения концентрации пластификаторов. Как и в предыдущем разделе было принято, что трансформация свойств эластичной сетки зависит от уровня деформации и практически не зависит от скорости деформирования сшитого эластомера в широком интервале скоростей растяжения. Принятое, допущение позволяет функцию  $W$ , найденную из теории эластичности, использовать для описания вязкоупругих свойств исследуемых материалов.

При определении вида функции  $W$  трансформации свойств сетки эластомеров с различным содержанием низкомолекулярной жидкости использовали представления теории высокоэластичности Эрмана-Моннери. В соответствии с этой теорией [281], свободная энергия эластичности рассматривается как сумма фантомной составляющей  $\Delta A_{ph}$  и составляющей стерических затруднений  $\Delta A_c$ :

$$\Delta A_{el} = \Delta A_{ph} + \Delta A_c = \frac{1}{2} \xi kT \sum_t \lambda_t^2 - 1 + \frac{v}{\xi} [B_t + D_t - \ln(1 + B_t) - \ln(1 + D_t)] \quad (6.21)$$

здесь  $\xi$  – циклический ранг,  $v$  – величина, имеющая размерность концентрации эластически активных цепей,  $t = x, y, z$  – направления деформации,

$$B_t = h_t^2(\lambda_t^2 - 1)/(\lambda_t^2 + h_t)^2 \quad (6.22)$$

$$D_t = \lambda_t^2 B_t / h_t \quad (6.23)$$

$$h_t = k_G [1 + (\lambda_t^2 - 1)\Phi]^{-1} \quad (6.24)$$

где  $k_G$  – безразмерный параметр сетки,  $\Phi = 1/9$  для трехфункциональных сеток.

При деформации  $t$ -й компонент напряжения равен:

$$f_t = 2V^{-1} \lambda_t^2 (\partial A_{el} / \partial \lambda_t^2) \quad (6.25)$$

где  $V$  – объем сетки после завершения деформации.

После дифференцирования выражение для  $f_t$  имеет вид:

$$f_t = \xi kTV^{-1} \lambda_t^2 \left[ 1 + \frac{v}{\xi} K(\lambda_t^2) \right] \quad (6.26)$$

где

$$K(\lambda_t^2) = \frac{\dot{B}_t B_t}{1+B_t} + \frac{\dot{D}_t D_t}{1+D_t} \quad (6.27)$$

$$\dot{B}_t = \frac{\partial B_t}{\partial \lambda_t^2} = B_t \left[ (\lambda_t^2 - 1) - 2(\lambda_t^2 - h_t)^{-1} - \frac{2h_t \lambda_t^2 \Phi}{k_G(\lambda_t^2 + h_t)} \right] \quad (6.28)$$

$$\dot{D}_t = \frac{\partial D_t}{\partial \lambda_t^2} = D_t \left[ h_t^{-1} + \frac{\lambda_t^2 \Phi}{k_G} \right] + \frac{B_t \lambda_t^2}{h_t} \quad (6.29)$$

Отсюда можно получить выражение для главного истинного напряжения:

$$f = f_x - f_y = \xi kTV^{-1} (\lambda_x^2 - \lambda_y^2) \left\{ 1 + \frac{v[K(\lambda_x^2)\lambda_x^2 - K(\lambda_y^2)\lambda_y^2]}{\xi(\lambda_x^2 - \lambda_y^2)} \right\} \quad (6.30)$$

Для симметричного двусосного растяжения  $\lambda_x = \lambda_z = \lambda$ ,  $\lambda_y = \lambda^{-2}$  и

$$f = \xi kTV^{-1} (\lambda^2 - \lambda^{-4}) \left\{ 1 + \frac{v[K(\lambda_x^2)\lambda^2 - K(\lambda_y^2)\lambda^{-4}]}{\xi(\lambda^2 - \lambda^{-4})} \right\} \quad (6.31)$$

Для простого растяжения  $\lambda_x = \lambda$ ,  $\lambda_{y,z} = \lambda^{-1/2}$ . Тогда:

$$f = \xi kTV^{-1}(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \left\{ 1 + \frac{v[K(\lambda_x^2)\lambda^2 - K(\lambda_y^2)\lambda^{-1}]}{\xi(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \right\} \quad (6.32)$$

Для образца, содержащего низкомолекулярную жидкость

$$\lambda_x = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} \lambda = \left(\frac{\varphi_{2c}}{\varphi_2}\right)^{\frac{1}{3}} \lambda, \quad \lambda_y = \left(\frac{\varphi_{2c}}{\varphi_2}\right)^{\frac{1}{3}} \lambda^{-\frac{1}{2}} \quad (6.33)$$

где  $\varphi_{2c}$  – объемная доля полимера в образце при образовании химической сетки,  $V_0$  – объем ненабухшей недеформированной сетки. С учетом этого выражение (6.32) для напряжения  $\sigma$ , рассчитанного на исходное сечение пластифицированного образца, может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \sigma &= \xi kTV^{-1}(\lambda - \lambda^{-2}) \left\{ 1 + \frac{v[K(\lambda_x^2)\lambda - K(\lambda_y^2)\lambda^{-2}]}{\xi(\lambda - \lambda^{-2})} \right\} \left(\frac{\varphi_{2c}}{\varphi_2}\right)^{\frac{1}{3}} = \\ &= \xi kTV^{-1}(\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + \frac{vg(\lambda)}{\xi} \right] \left(\frac{\varphi_{2c}}{\varphi_2}\right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (6.34)$$

Функция  $g(\lambda)$  в уравнении (6.34) зависит от  $\varphi_2$ , поскольку  $K(\lambda_x^2)$  и  $K(\lambda_y^2)$  зависят от  $\varphi_2$  через уравнения (6.33), необходимые для расчета по формулам (6.22) – (6.24), (6.27) – (6.29).

Так как функция  $g(\lambda)$  является очень громоздкой, имело смысл рассмотреть возможность ее упрощения. При исследовании непластифицированных эластомеров в предыдущем разделе для выражения  $g(\lambda)$  были использованы уравнения (6.8). Анализ расчетов этой функции, проведенный в соответствии с работами [281,318,363], показал, что для набухших эластомеров в интервале  $0,4 \leq \varphi_2 \leq 1$  для ее выражения можно использовать эти уравнения, если учесть зависимость параметров  $b$  и  $d$  от  $\varphi_2$  (при  $0,4 \leq \varphi_2 \leq 1$ ) в аппроксимированном виде:

$$b/b_0 = \varphi_2 \quad (6.35)$$

$$d/d_0 = 1 + d_1(1 - \varphi_2)/d_0 \quad (6.36)$$

В результате подстановки  $b$  и  $d$  как функций  $\varphi_2$  из выражений (6.35) и (6.36) в уравнения (6.12) и последующего дифференцирования выражения (6.34), получим уравнение для текущего модуля  $E$  при растяжении пластифицированного эластомера:

$$E = E_0W \quad (6.35)$$

где при  $\lambda^{-1} \geq d$  для трехфункциональных сеток:

$$W = \frac{[(1+2\lambda^{-3})\{1-3b_0\varphi_2[d_0+(1-\varphi_2)d_1]\}+9b_0\varphi_2\lambda^{-4}]}{3\{1-3b_0\varphi_2[d_0+(1-\varphi_2)d_1]\}+9b_0\varphi_2} \quad (6.36)$$

а при  $\lambda^{-1} < d$ :

$$W = \frac{(1-2\lambda^{-3})}{3\{1-3b_0\varphi_2[d_0+(1-\varphi_2)d_1]\}+9b_0\varphi_2} \quad (6.37)$$

Функция  $W$  отражает снижение текущего модуля эластомера по отношению к начальному его значению  $E_0$  по мере развития деформации за счет трансформации свойств сетки:  $W=1$  при  $\lambda=1$  и  $W<1$  при  $\lambda>1$ . Выражения (6.36) и (6.37) учитывают влияние низкомолекулярной жидкости на трансформацию свойств сетки.

Разрушение вторичной сетки межцепных физических связей исследуемых эластомеров при введении низкомолекулярных жидкостей проявляется в снижении релаксационных параметров  $E_1$  и  $E_2$  процесса релаксации напряжения. Это снижение тем сильнее, чем больше величина параметра  $n$ , который, как уже отмечалось, характеризует способность пластификатора разрушать физическую сетку эластомера. Например, при объемной доле трансформаторного масла и ДЭГС, равной 0,28 ( $\varphi_2 = 0,72$ ) для эластомера, пластифицированного трансформаторным маслом ( $n = 2,5$ ),  $E_1 = 0,10$ ,  $E_2 = 0,36$  МПа, а для материала с ДЭГС ( $n = 7,1$ ),  $E_1 = 0,04$  и  $E_2 = 0,07$  МПа. Значения  $E_1$  и  $E_2$  для непластифицированного ПДУЭ-1 составляют 0,25 и 0,69 МПа соответственно. Изменение параметра релаксации  $E_3$ , обусловленного химической сеткой, практически не зависит от природы пластификатора и определяется "разбавлением" сетки. Введение низкомолекулярных жидкостей в исследуемые полиуретаны не приводит к существенному изменению времен  $\tau_1$  и  $\tau_2$  процесса физической релаксации. Мало изменяется и время химической релаксации  $\tau_3$  (Таблица 6.2).

Влияние пластификаторов на трансформацию свойств пространственной сетки аморфных эластомеров выражается в том, что с увеличением содержания жидкости в шитом эластомере свойства сетки постепенно приближаются к свойствам фантомной сетки  $W=(1+2\lambda^{-3})/3$  (кривая 4', Рисунок 6.8). Небольшой скачок функции  $W$  на кривых 1 и 2 обусловлен переходом от расчета величины  $W$  по уравнению (6.36) к расчету по формуле (6.37).

С использованием данных таблицы 6.2 и рисунка 6.7 по уравнению (6.12) для ПБУ и ПДУЭ были рассчитаны зависимости  $\sigma(\lambda)$  при скорости растяжения  $\nu = 0,56, 0,28 \text{ с}^{-1}$  и

$2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а также при температуре  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  (штриховые линии на рисунках 6.8–6.10). Расчеты при  $0,4 \leq \varphi_2 \leq 1$  проводили с применением упрощенных выражений (6.36) и (6.37) функции  $W$ . Расчеты при  $\varphi_2 = 0,3$  и  $0,33$  проведены без упрощений. Из сравнения расчетных кривых с данными эксперимента (сплошные линии на рисунках 6.8–6.10) видно, что предложенная модель адекватно описывает деформационное поведение как пластифицированных, так и непластифицированных эластомеров. Аналогичные результаты нами были получены и в случае, когда пластификатор вводили в полиуретан непосредственно при изготовлении (30 и 40 % ДЭГС вводили в реакционную смесь при изготовлении ПДУЭ).

Таблица 6.2 – Параметры процесса релаксации напряжения эластомеров ПБУ-2 и ПДУЭ-1 при  $23 \text{ }^\circ\text{C}$

| Система                               | $\varphi_2$ | $E_1$ ,<br>МПа | $E_2$ ,<br>МПа | $E_3$ ,<br>МПа | $\tau_1 \times 10^{-2}$ ,<br>с | $\tau_1 \times 10^{-3}$ ,<br>с | $\tau_1 \times 10^{-5}$ ,<br>с |
|---------------------------------------|-------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ПБУ-2 + ДЭГС                          | 1,0         | 1,34           | 0,85           | 0,45           | 1,2                            | 1,02                           | 1,40                           |
|                                       | 0,85        | 0,82           | 0,27           | 0,45           | 1,2                            | 1,01                           | 1,35                           |
|                                       | 0,66        | 0,38           | 0,05           | 0,43           | 1,2                            | 1,01                           | 1,30                           |
|                                       | 0,33        | 0,05           | 0,01           | 0,39           | 1,15                           | 1,0                            | 1,1                            |
| ПДУЭ-1 +<br>трансформаторное<br>масло | 1,0         | 0,25           | 0,69           | 0,31           | 1,15                           | 1,1                            | 1,45                           |
|                                       | 0,9         | 0,19           | 0,56           | 0,47           | 1,0                            | 1,1                            | 1,45                           |
|                                       | 0,88        | 0,18           | 0,53           | 0,45           | 1,0                            | 1,1                            | 1,35                           |
|                                       | 0,72        | 0,11           | 0,32           | 0,45           | 1,0                            | 1,05                           | 1,3                            |
|                                       | 0,63        | 0,08           | 0,23           | 0,40           | 0,98                           | 1,05                           | 1,2                            |
|                                       | 0,48        | 0,04           | 0,12           | 0,37           | 0,98                           | 1,05                           | 1,15                           |
|                                       | 0,3         | 0,01           | 0,04           | 0,31           | 0,96                           | 1,05                           | 1,0                            |
| ПДУЭ-1 +<br>трибутилфосфат            | 0,92        | 0,15           | 0,41           | 0,46           | 1,0                            | 1,051,1                        | 1,42                           |
|                                       | 0,86        | 0,10           | 0,27           | 0,45           | 1,0                            | 1,1                            | 1,35                           |
|                                       | 0,72        | 0,03           | 0,09           | 0,42           | 1,0                            | 1,06                           | 1,32                           |
|                                       | 0,45        | 0,01           | 0,05           | 0,36           | 0,98                           | 1,04                           | 1,15                           |
| ПДУЭ-1 + ДЭГС                         | 0,91        | 0,13           | 0,35           | 0,46           | 1,0                            | 1,1                            | 1,42                           |
|                                       | 0,72        | 0,03           | 0,07           | 0,45           | 1,0                            | 1,05                           | 1,3                            |
|                                       | 0,61        | 0,01           | 0,02           | 0,40           | 0,95                           | 1,05                           | 1,2                            |
|                                       | 0,49        | 0              | 0,01           | 0,37           | 0,95                           | 1,05                           | 1,15                           |
|                                       | 0,45        | 0              | 0              | 0,36           | 0,95                           | 1,05                           | 1,15                           |

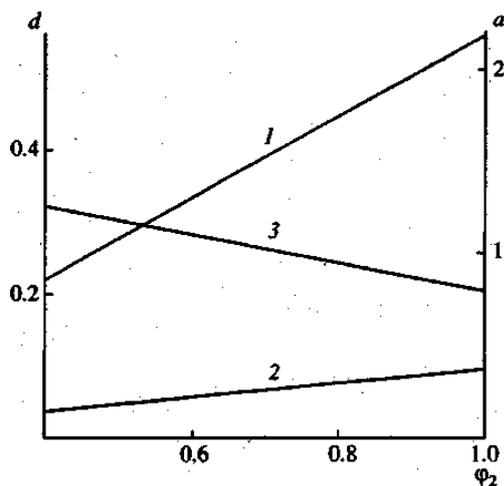


Рисунок 6.7 – Зависимость параметров  $b$  (1, 2) и  $d$  (3) от объемной доли полимера в пластифицированных ПБУ-2 и ПДУЭ-1.  $b = 2,2\varphi_2$  для ПБУ-2 (1),  $b = 0,33\varphi_2$  для ПДУЭ-1 (2),  $d = 0,2 + 0,2(1 - \varphi_2)$  для ПБУ-2 и ПДУЭ-1 (3)

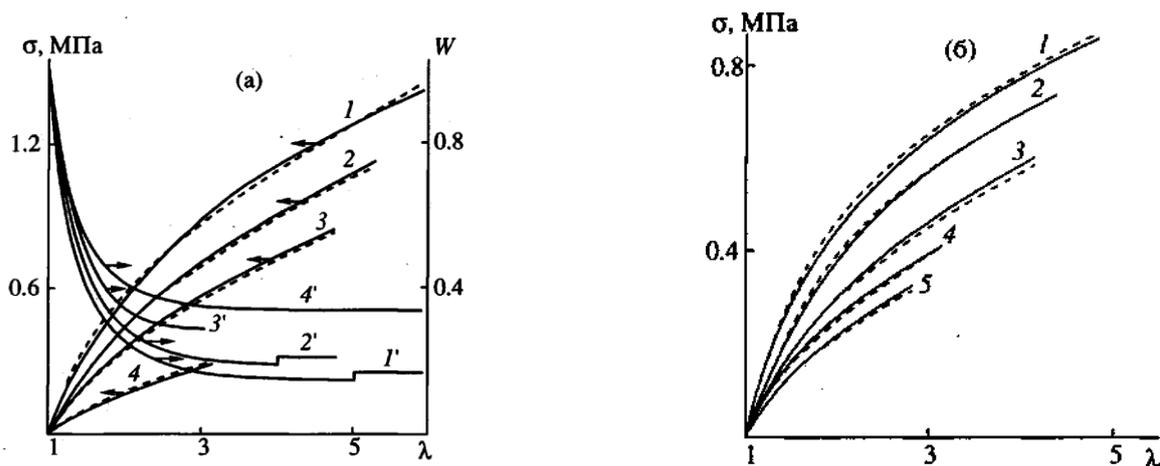


Рисунок 6.8 – Расчетная и экспериментальная зависимости напряжение-деформация при растяжении со скоростью  $0,28 \text{ с}^{-1}$  (а) и  $2,8 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (б) ПДУЭ-1, пластифицированного трансформаторным маслом, и зависимость функции  $W$  от  $\lambda$  для пластифицированного ПДУЭ-1 при  $\varphi_2 = 1,0$  (1а, 1'а, 1б и 4' для фантомной сетки), 0,88 (2а), 0,9 (2б), 0,72 (2'а, 3а, 3б), 0,63 (4 б), 0,48 (5 б), 0,3 (3'а, 4а)

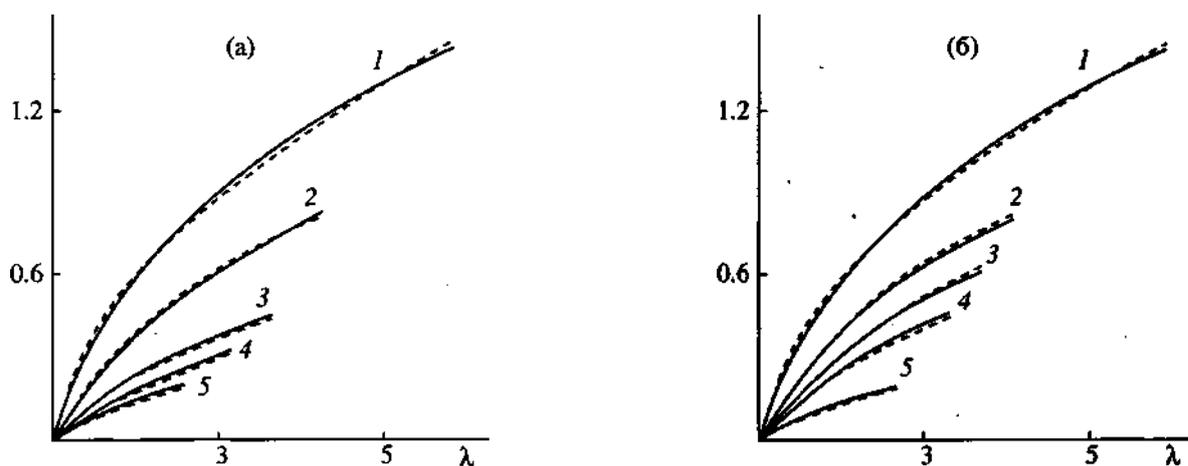


Рисунок 6.9 – Расчетная и экспериментальная зависимости напряжение-деформация при растяжении со скоростью  $0,28 \text{ с}^{-1}$  ПДУЭ-1, пластифицированного ДЭГС (а) и трибутилфосфатом (б) при  $\varphi_2 = 1,0$  (1а, 1б), 0,91(2а), 0,92 (2б), 0,86 (3б), 0,72 (3а, 4б), 0,61 (4а) и 0,45 (5а,5б)

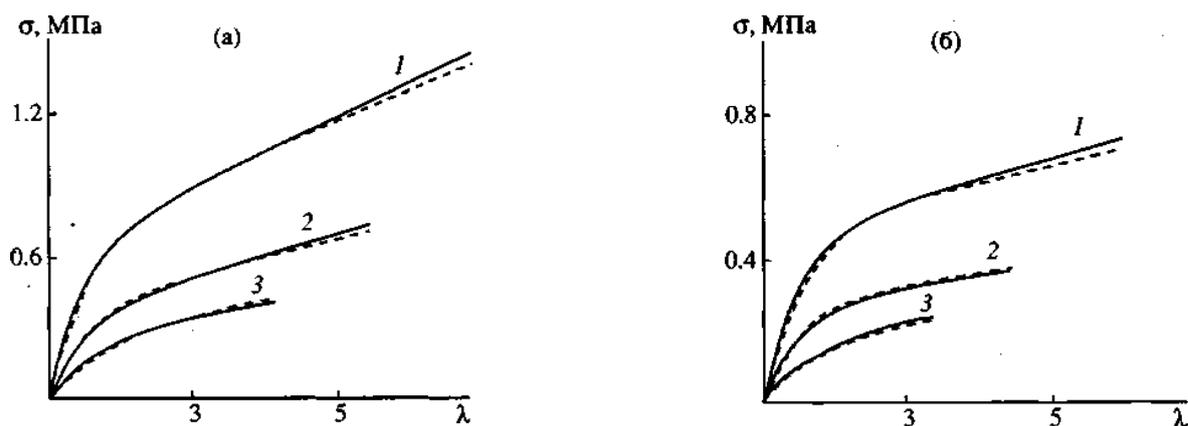


Рисунок 6.10 – Расчетная и экспериментальная зависимости напряжение-деформация при растяжении со скоростью  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (а) и  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (б) ПБУ, пластифицированного ДЭГС, при  $\varphi_2 = 1,0$  (1а, 1б), 0,85(2а, 2б), и 0,66 (3а, 3б)

При одинаковых значениях  $\varphi_2$  и скорости растяжения меньшему влиянию неполярного пластификатора трансформаторного масла на физическую сетку полидиенуретана по сравнению с ДЭГС и ТБФ соответствует меньшее отклонение зависимости  $\sigma(\lambda)$  от кривой для непластифицированного эластомера (Рисунки 6.8, 6.9). Можно сделать вывод, что деформационное поведение исследуемых сшитых пластифицированных эластомеров тесно связано с состоянием их физической сетки, которое

зависит от концентрации и природы пластификатора в материале (в частности, от параметра  $n$ ).

В целом модель описания деформационного поведения сшитых уретановых эластомеров удалось доработать с учетом возможности учета их набухания в пластификаторах или растворителях. Выявлена природа ослабления упругих свойств эластомеров при набухании.

### 6.3 Описание процесса деформирования аморфных сшитых эластомеров уретанового типа в условно-равновесных условиях

Для изучения данных материалов были использованы полиэфируретаны, синтезированные на основе ОТМО с  $M \sim 1000$  г/моль, ТДИ и сшивающего агента лапрола 373 (серия PU). Для вспомогательных целей был синтезирован образец полибутадиеуретана ПБУ-3 на основе СКД-ГТР-А, ТДИ и лапрола 373.

Синтез проводился в два этапа. На первой стадии синтеза реакцией ОТМО и ТДИ получали форполимер при соотношении  $NCO/OH=2,04$  при  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . На второй стадии синтеза форполимер смешивали с лапролом 373 в мольном соотношении, указанном в таблице 6.3 в течение 10 мин при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  под вакуумом (0,2 кПа). Мольные соотношения между компонентами составов приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Соотношения компонентов (мольные) в составе образцов серии PU

| Образец | Форполимер | Лапрол 373 | ОТМО | $T_g^s, \text{ }^\circ\text{C}$ |
|---------|------------|------------|------|---------------------------------|
| PU-1    | 1,05       | 0,08       | 0,92 | -51                             |
| PU-2    | 1,055      | 0,09       | 0,91 | -50                             |
| PU-3    | 1,06       | 0,10       | 0,90 | -49                             |
| PU-4    | 1,065      | 0,11       | 0,89 | -47                             |
| PU-5    | 1,08       | 0,14       | 0,86 | -44                             |

Аналогичным образом, через стадию форполимера (при синтезе использовали соотношение  $NCO/OH=2,04$ ), был также проведен синтез образца ПБУ-3. На стадии реакции форполимера со смесью гидроксилсодержащих олигомеров использовали следующие мольные соотношения: форполимер SKU-ДФ-2 –1,03, СКД-ГТР-А –0,9, лапрол 373 –0,1.

В общем случае графики зависимостей напряжения от деформации для эластомера при простом растяжении могут быть трех различных типов (Рисунок 6.11). Во-первых, это

кривые вогнутого типа (кривая 1 на Рисунке 6.11), которые могут наблюдаться для резин на основе высокомолекулярных каучуков [298]. Во-вторых, кривые с перегибом (кривая 2 на Рисунке 6.11), типичные для полиэфируретанов [287, 299] и ряда сшитых каучуков [272, 285]. Такие кривые имеют начальный участок выпуклой формы и ярко выраженный вогнутый участок на последних стадиях деформирования материала при его существенном упрочнении. Третий тип кривых (кривая 3 на Рисунке 6.11) – это кривые выпуклого типа, характерные, например, для полибутадиенуретанов (раздел 6.2).

Имеющиеся теоретические модели механического поведения эластомеров, как правило, хорошо описывают зависимость напряжение-деформация в ограниченном интервале деформации.

В рамках классической теории эластичности зависимость напряжение-деформация при простом растяжении отражается формулой (1.2). Дифференцирование уравнения (1.2) по  $\lambda$  приводит к выражению:  $\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = N_c k T (1 + 2\lambda^{-3})$ , из которого следует, что с ростом значений  $\lambda$  величина  $\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda}$  непрерывно снижается. График зависимости  $\sigma$ - $\lambda$  имеет выпуклую форму во всем диапазоне растяжения.

Для описания кривых растяжения при небольших деформациях, обычно до 200-250 %, используется также уравнение Муни-Ривлина (1.21). Производная  $\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda}$  выражения (1.21) также является непрерывно убывающей функцией, что указывает на отсутствие перегибов на кривой  $\sigma$ - $\lambda$  (как на кривой 3, Рисунок 6.11).

Использование модификации теории эластичности путем учета стерических затруднений в процессе растяжения сшитого эластомера (МСС-модель Эрмана-Моннери [281]) позволила описать кривые напряжение-деформация с быстрым снижением угла наклона на начальном участке при отсутствии существенного упрочнения материала в условиях большой деформации (раздел 6.1). По форме график зависимости напряжение-деформация, соответствующий данной модели, близок к кривой 3 на рисунке 6.11.

Однако, указанные модели не описывают зависимости напряжения от деформации с резким подъемом напряжения при больших деформациях (обычно  $\lambda > 5$ ), как на кривой 2, рисунок 6.11. Привлекательным для предсказания механического поведения сшитых эластомеров с таким эффектом является подход, основанный на концепции конечной растяжимости полимерных цепей. Предполагается, что по мере приближения деформации к критическому значению, напряжение должно интенсивно возрастать до достижения предела прочности [286,304]. Получаемые с использованием такого подхода расчетные диаграммы

растяжения эластичных полимеров по форме могут быть относительно близки наблюдаемым в опытах зависимостям  $\sigma-\lambda$  [36,287]. Однако, как будет показано ниже, на отдельных участках диаграммы растяжения конкретных сшитых полиуретановых эластомеров расчетные и экспериментальные данные могут существенно различаться.

В общем случае все три типа графиков  $\sigma-\lambda$  возможны для сшитых полиуретановых эластомеров. Для описания кривых растяжения сшитых эластомеров во всем диапазоне деформаций в настоящем разделе использовано сочетание двух моделей: МСС-модели Эрмана-Моннери, описывающей выпуклые кривые зависимости  $\sigma = f(\lambda)$ , и модели, учитывающей эффект конечной растяжимости полимерных цепей [285]. Причем вклад последнего эффекта учитывали отдельно.

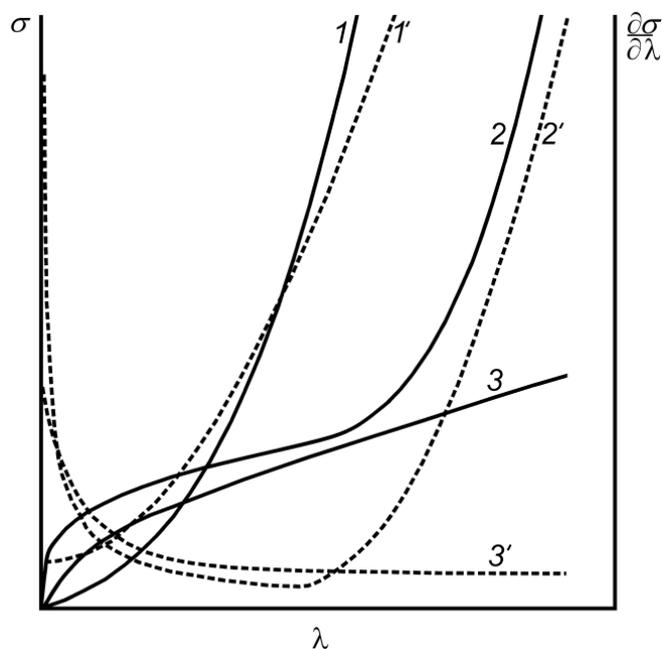


Рисунок 6.11 – Основные типы графиков зависимостей  $\sigma = f(\lambda)$  при растяжении сшитых эластомеров: 1 – кривая вогнутая вниз, 2 – кривая с перегибом, 3 – кривая вогнутая вверх. 1', 2', 3' – соответствующие производные

Предварительно при разной относительной деформации была проведена оценка степени равновесного набухания образцов  $Q$  (отношение массы набухшего и массы исходного полиуретана) в двух растворителях: в толуоле и 1,4-диоксане. Результаты опытов показали, что для всех пяти полиуретановых эластомеров значения равновесного набухания  $Q$  в растворителях до и после растяжения материала не меняются (Таблица 6.4). Полученные данные позволяют при теоретическом описании деформационного поведения рассматриваемых материалов исключить необходимость учета эффекта Муллинса,

связанного с частичным разрушением перенапряженных коротких участков цепей между узлами сетки [307].

Таблица 6.4 – Изменение равновесного набухания (Q, масс.%) исследуемых образцов до и после деформирования

| Образец | Деформация, % | Q, масс. % |             |
|---------|---------------|------------|-------------|
|         |               | толуол     | диоксан-1,4 |
| PU-1    | 0             | 334        | 678         |
|         | 100           | 334        | 679         |
|         | 300           | 335        | 677         |
|         | 500           | 334        | 678         |
|         | 593 (разрыв)  | 335        | 678         |
| PU-2    | 0             | 325        | 665         |
|         | 100           | 325        | 664         |
|         | 300           | 324        | 667         |
|         | 548(разрыв)   | 326        | 668         |
| PU-3    | 0             | 305        | 612         |
|         | 478 (разрыв)  | 306        | 612         |
| PU-4    | 0             | 287        | 575         |
|         | 445(разрыв)   | 286        | 576         |
| PU-5    | 0             | 267        | 521         |
|         | 420(разрыв)   | 267        | 522         |

Ранее было показано, что при низкой молекулярной массе олиготетраметиленоксиддиола ( $M \sim 1000$  г/моль) полиэфирные гибкие сегменты практически не кристаллизуются [311]. Наличие одной температуры стеклования свидетельствует о термодинамической совместимости гибких сегментов олиготетраметиленоксида и олигопропиленоксида. Температура стеклования исследуемых образцов полиэфируретанов от  $-44$  до  $-51$  °С (Таблица 6.3) значительно ниже температуры механических испытаний. Температура стеклования образца ПБУ-3 была минус  $76$  °С.

На первом этапе теоретического анализа была выбрана модель Эдвардса-Вилгиса, для нее выражение для зависимости напряжения от деформации при простом растяжении образца дается формулой (1.17), которая интересна тем, что в нее входит параметр нерастяжимости  $\alpha$ . Необходимо отметить, что физический смысл параметра  $\alpha$  раскрыт в работе [285]. Для одиночной полимерной цепи дано следующее выражение  $\alpha = 1/\lambda_{\max}$ , где  $\lambda_{\max}$ -степень растяжения, при которой конформации цепей не подчиняются распределению Гаусса, и простая гауссова статистика теории высокоэластичности неприемлема. При больших деформациях энтропия уменьшается и когда полимерная цепь полностью вытянута,

нет больше свободных конформаций, которые бы могла принимать полимерная цепь. Для расплава полимера величина параметра  $\alpha$  определяется выражением, вытекающим из подхода примитивного пути:  $\alpha = \frac{L_{PP}}{L}$ , где  $L_{PP}$  и  $L$  – длины примитивного пути и длины полимерной цепи соответственно. Примитивный путь определяется как «хребет» полимера за исключением петель. Его можно определить как свободный путь вдоль реальной цепи, беря в учет невозможность деформирования отдельных частей цепи из-за ограничивающего действия препятствий, которые обусловлены присутствием соседних цепей.

Рассмотрим возможности данного подхода для описания кривых  $\sigma$ - $\lambda$  с перегибом во всем диапазоне степени деформации  $\lambda$ . Уравнение (1.17) удобно представить в приведенном виде:

$$\sigma_{red} = \frac{\sigma}{N_c kT} = (\lambda - \lambda^{-2}) \left( \frac{1 - \alpha^2}{(1 - \alpha^2 \phi)^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2 \phi} \right) \quad (6.38)$$

Из примеров расчетных кривых  $\sigma_{red}$ - $\lambda$  при различных значениях  $\alpha$  видно, что кривые с ярко выраженным эффектом упрочнения получаются при  $\alpha > 0,1$  (Рисунок 6.12а). Чем больше значение  $\alpha$ , тем при меньшей деформации  $\lambda$  наблюдается значительное отклонение напряжения от значений  $\sigma$ , рассчитанных по классической теории высокоэластичности ( $\alpha=0$ ).

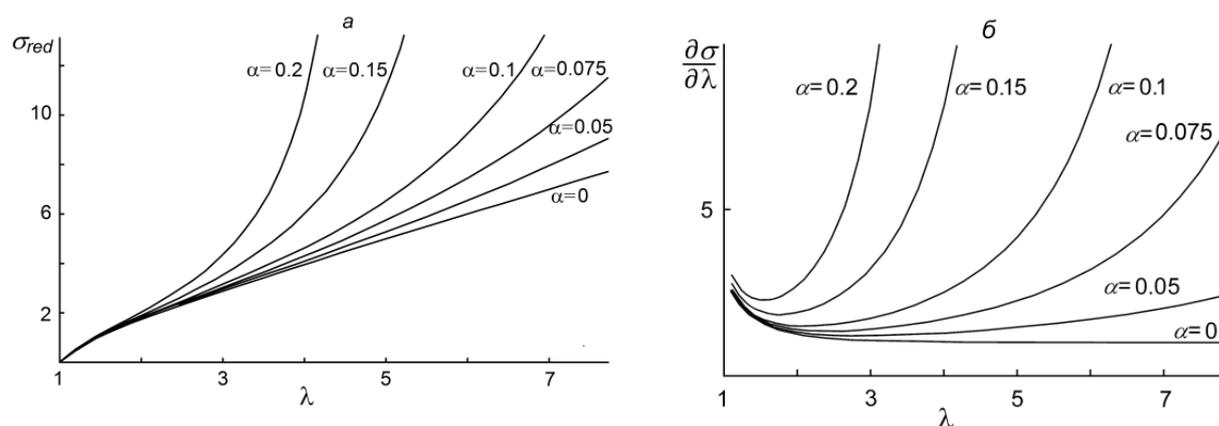


Рисунок 6.12 – Графики степень деформация-напряжение: (а) – рассчитанные по уравнению (6.38); и (б) соответствующие производные, при различных значениях  $\alpha$

Анализ производной  $f'(\lambda) = \frac{\partial \sigma_{red}}{\partial \lambda}$  (текущего модуля) показывает, что при  $\alpha = 0,15-0,3$  минимум функции  $f'(\lambda)$  (Рисунок 6.12б), соответствующий точке перегиба на диаграммах растяжения материала (Рисунок 6.13а), наблюдается при относительной деформации  $\varepsilon$  менее 100 % ( $\lambda < 2$ ). Интенсивного снижения текущего модуля на начальном участке кривой  $\sigma_{red}-\lambda$  не наблюдается.

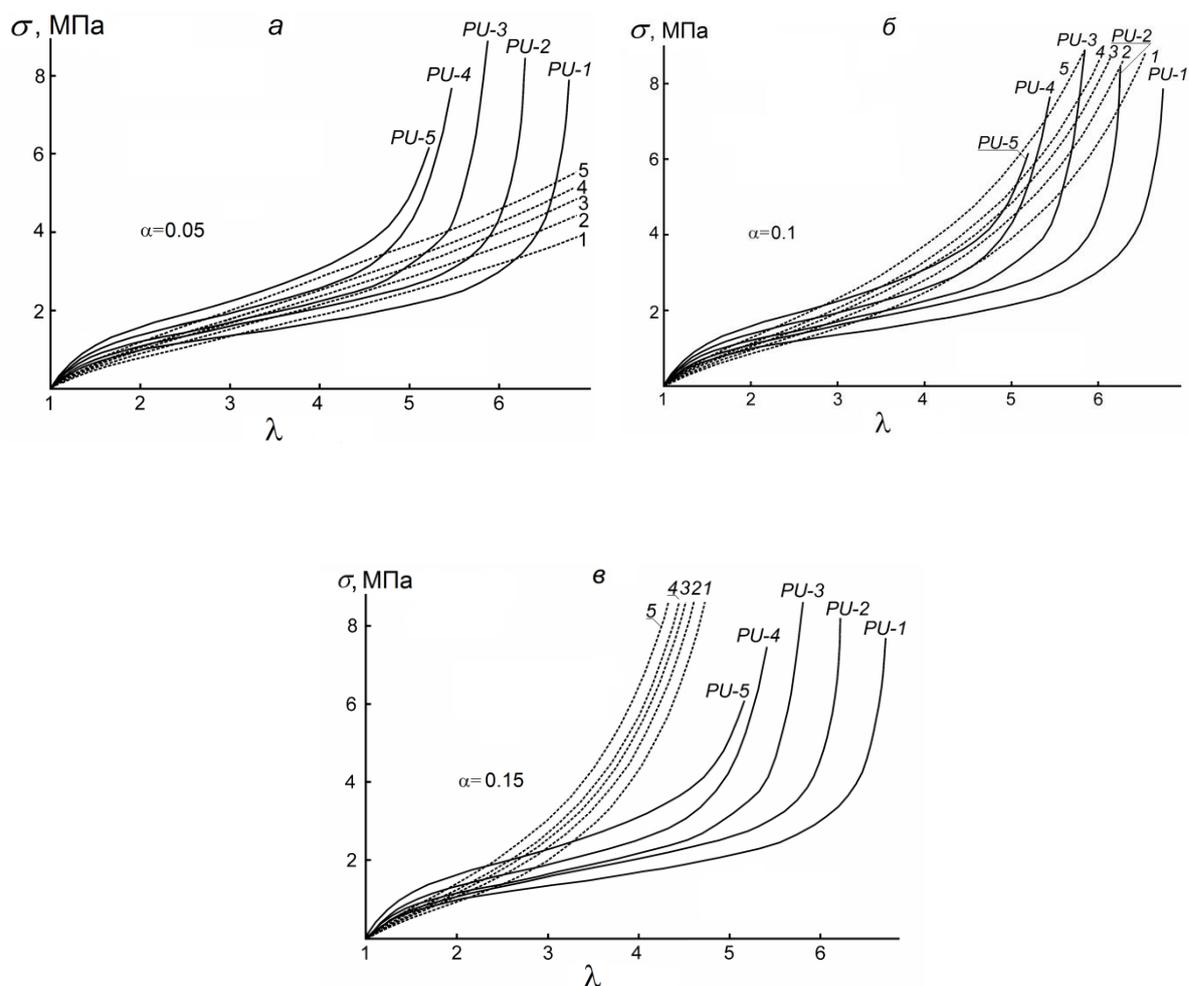


Рисунок 6.13 – Графики деформация-напряжение для полиуретанов серии PU (а, б, в) при различных значениях  $\alpha$ : эксперимент (сплошные линии) и расчет (точки) по выражению (1.17)

Из сравнения расчетных данных и экспериментальных кривых растяжения для образцов полиуретанов PU-1 – PU-5 видно, что расчетные значения  $\sigma$  значительно отклоняются от результатов опытов при любых значениях  $\alpha$  (Рисунок 6.13: а, б, в).

Таким образом, в исходном виде данная физико-математическая модель неприемлема для удовлетворительного описания механического поведения рассматриваемых сшитых эластомеров, включая начальную стадию растяжения ( $\lambda < 2$ ). Однако при соответствующей модернизации этой модели в сочетании с моделью Эрмана-Моннери (МСС-модель) может быть получено выражение, вполне адекватно описывающее экспериментальные данные во всем диапазоне деформации.

Ранее было выяснено, что МСС-модель может успешно применяться для описания зависимости  $\sigma$ - $\lambda$  со значительным снижением текущего модуля при отсутствии существенного упрочнения сшитого эластомера перед разрывом (раздел 6.2).

В соответствии с МСС-моделью изменение свободной эластической энергии единичного объема образца при деформации записывается следующим образом [281]:

$$\Delta A_1 = \frac{1}{2} \xi k T V^{-1} \sum_i \left( \lambda_i^2 - 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} \cdot g \right) \quad (6.39)$$

где  $g$  – сложная полипараметрическая функция степени растяжения, описывающая вклад стерических затруднений;  $\lambda_i$  – степень деформирования вдоль  $i$ -й принципиальной координатной оси,  $i = x, y, z$ ;  $f_n$  – функциональность узла сетки;  $\xi$  – циклический ранг;  $V$  – объем образца.

Циклический ранг – это число независимых контуров в сетке. Его можно выразить как минимальное число разрезов, чтобы превратить сетку в ветвящееся дерево, т.е. унифицированную структуру, включающую все цепи и не содержащую закрытых контуров и петель [275]. Для макроскопической сетки, состоящей из  $\nu$  цепей и  $\mu$  узлов  $\xi = \nu - \mu$ .

Так как модуль реальной сетки со стерическими затруднениями может быть существенно больше модуля аффинной сетки [281], МСС-модель должна быть откорректирована для расширения возможностей описания зависимости  $\sigma$ - $\lambda$  с резким подъемом напряжения на начальном участке кривой растяжения эластомера. В соответствии с работами [320,321=366,367] реальную сетку можно представить как аффинную сетку со стерическими затруднениями. Предположим, что стерические затруднения реальной сетки могут быть описаны такой же функцией, как и для фантомной сетки.

Свободная энергия эластичности для единицы объема образца может быть записана следующим образом:

$$\Delta A_1 = \frac{1}{2} N_c k T \sum_i \left( \lambda_i^2 - 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} \cdot g \right) \quad (6.40)$$

Тогда зависимость  $\sigma$ - $\lambda$  для простого растяжения сшитого эластомера получим в виде:

$$\sigma = N_c k T (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} g \right] \quad (6.41)$$

Выражение (6.40) отличается от выражения (6.39) тем, что вместо модуля фантомной сетки  $\xi k T V^{-1}$  используется модуль аффинной сетки  $N_c k T$ . Функция  $g$ , описывающая стерические затруднения, остается без изменений.

В предыдущем разделе была описана аппроксимация функции  $g$ , тогда с учетом аппроксимации ее параметров (6.35), (6.36) можно записать:

$$\sigma = N_c k T (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} b (\lambda^{-1} - d) \right] \quad (6.42)$$

Это выражение по форме близко к уравнению Муни-Ривлина, записанному в следующем виде:

$$\sigma = 2C_1 (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + \frac{C_2}{C_1} \lambda^{-1} \right] \quad (6.43)$$

Наличие в выражении (6.42) члена  $(\lambda^{-1} - d)$  вместо  $\lambda^{-1}$  в уравнении (6.43) позволяет описывать более интенсивное снижение модуля в начальной стадии растяжения, чем в уравнении Муни-Ривлина. Это видно, например, из сравнения результатов обработки эксперимента по растяжению образца сшитого эластомера ПБУ-3 (Рисунок 6.14). Параметры моделей, использованных при построении графика, получены с применением программы OriginPro 8.6.0 (OriginLab Corporation, США) и алгоритма Левенберга-Маркардта. Таким же образом аналогичные параметры определяли и для прочих образцов (в последующих разделах).

Видно, что скорректированная МСС-модель, в отличие от уравнения Муни-Ривлина, практически адекватно описывает начальный участок графика зависимости напряжения от деформации ( $\lambda < 3$ ). Расчеты по уравнению Муни-Ривлина выполнены при значении

$2C_1 = 0,225$  МПа и  $2C_2 = 0,520$  МПа. Расчеты по МСС-модели выполнены при  $d = 0,16$ ,  $b = 1$  и значении  $N_c kT = 0,27$  МПа.

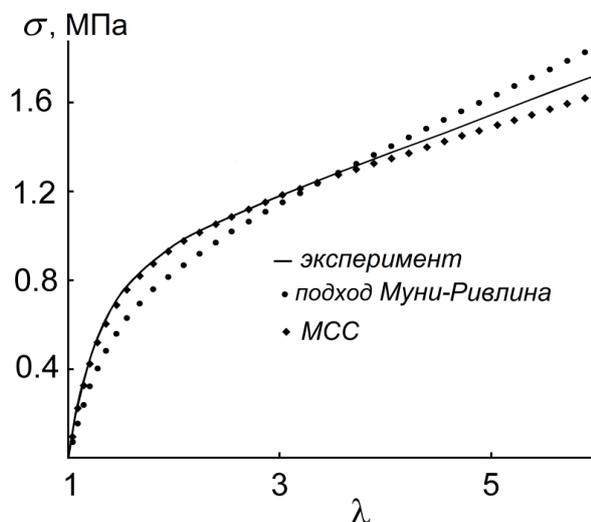


Рисунок 6.14 – Зависимость напряжения от степени деформации для образца ПБУ-3

Если  $\lambda^{-1}$  заменить на  $(\lambda^{-1} - d)$  в уравнении Муни-Ривлина, то оно станет эквивалентно выражению (6.42) скорректированной МСС-модели:

$$\sigma = 2C_1(\lambda - \lambda^{-2})\left[1 + \frac{C_2}{C_1}(\lambda^{-1} - d)\right]$$

Этот факт свидетельствует о единстве разных подходов теории эластичности в описании выпуклых кривых  $\sigma$ - $\lambda$ .

Однако, выражение (6.42) не содержит членов, учитывающих эффект упрочнения реальных эластомеров на конечной стадии растяжения. Его можно и нужно дополнить, используя концепцию конечной растяжимости полимерных цепей в рамках теории Эдвардса-Вилгиса. В этой теории полное изменение свободной энергии  $\Delta A_2$  при деформировании единичного объема образца дается следующим уравнением [286]:

$$\Delta A_2 = \frac{1}{2} N_c kT \left[ \frac{(1 - \alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1 - \alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1 - \alpha^2 \sum_i \lambda_i^2) \right] \quad (6.44)$$

Вклад в  $\Delta A_2$  свободной энергии за счет изменения конформации полимерных цепей  $\Delta A_3$  в соответствии с классической теорией эластичности:

$$\Delta A_3 = \frac{1}{2} N_c k T \sum_i \lambda_i^2$$

Из правой части выражения (6.44) вычтем  $\Delta A_3$  и получим изменение энергии  $\Delta A_{fm}$ , обусловленное только эффектом конечной растяжимости цепей при деформации образца:

$$\Delta A_{fm} = \Delta A_2 - \Delta A_3$$

С учетом этого и выражения (6.40) общую свободную энергию эластичности для единицы объема образца можно представить в виде:  $\Delta A = \Delta A_1 + \Delta A_{fm}$

$$\Delta A = \frac{1}{2} N_c k T \sum_i \left( \lambda_i^2 - 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} \cdot g \right) + \frac{1}{2} N_c k T \left[ \frac{(1 - \alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1 - \alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1 - \alpha \sum_i \lambda_i^2) - \sum_i \lambda_i^2 \right] \quad (6.45)$$

Предположим, что эффект конечной растяжимости проявляется неодинаково на разных отрезках цепей между узлами сетки. Такое допущение, на наш взгляд, вполне оправдано для реальных полимерных сеток и связано с их неоднородностью, а также с тем, что не все цепи при растяжении эластомера ориентированы в направлении действия силы. В связи с этим во второй член правой части выражения (6.43) введен поправочный коэффициент  $\gamma_s < 1$ . С учетом этого:

$$\Delta A = \frac{1}{2} N_c k T \sum_i \left( \lambda_i^2 - 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} \cdot g \right) + \frac{1}{2} N_c \gamma_s k T \left[ \frac{(1 - \alpha^2) \sum_i \lambda_i^2}{1 - \alpha^2 \sum_i \lambda_i^2} + \ln(1 - \alpha \sum_i \lambda_i^2) - \sum_i \lambda_i^2 \right] \quad (6.46)$$

Для простого растяжения  $\lambda_i : \lambda_x = \lambda ; \lambda_y, \lambda_z = \lambda^{-1/2}$ .

В результате подстановки значений  $\lambda_i$  в выражение (6.46) и его дифференцирования с учетом коррекции МСС-модели, получено следующее выражение для зависимости  $\sigma$ - $\lambda$  при простом растяжении единицы объема образца:

$$\sigma = N_c k T \left[ \left[ 1 + \frac{f_n}{(f_n - 2)} g \right] (\lambda - \lambda^{-2}) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi) (\alpha^2 \phi - 2) (\lambda - \lambda^{-2}) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] \quad (6.47)$$

При этом  $\phi = \lambda^2 + 2\lambda^{-1}$ . Для сетки с трехфункциональными узлами  $f_n=3$  и уравнение (6.47) переходит в:

$$\sigma = N_c kT \left[ (1+3g)(\lambda - \lambda^{-2}) + \gamma_s \alpha^2 (1-\phi)(\alpha^2 \phi - 2)(\lambda - \lambda^{-2}) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] \quad (6.48)$$

Или с учетом (6.42)

$$\sigma = N_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ (1+3b)(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1-\phi)(\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] \quad (6.49)$$

Первый член в квадратных скобках выражения (6.48) соответствует скорректированной МСС-модели, а второй – соответствует модифицированной модели Эдвардса-Вилгиса, включающей поправочный структурный параметр  $\gamma_s$ .

Очевидно, что при  $\gamma_s=0$  это выражение будет соответствовать скорректированной МСС-модели, а при  $\gamma_s=1$  будет отличаться от выражения (1.17) составляющей напряжения, не связанной с эффектом конечной растяжимости цепи.

Значения параметров, входящих в уравнение (6.48), для образцов PU-1 – PU-5 были найдены с использованием программы OriginPro 8.6.0.

Для получения значений параметра  $b$  использовались данные для начальных участков зависимости  $\sigma-\lambda$  (в интервале  $1 < \lambda < 2$ ). Плотность сетки  $N_c$  исследуемых полиуретанов и значения параметров  $b$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma_s$  приведены в таблице 6.5.  $d=0,2$ .

Таблица 6.5 – Значения параметров, входящих в выражение (6.49), для исследованных эластомеров и  $1/\lambda_{max}$ .

| Образец | $N_c, 10^{25} \text{ м}^{-3}$ | $\gamma$ | $\alpha$ | $b$  | $1/\lambda_{max}$ |
|---------|-------------------------------|----------|----------|------|-------------------|
| PU-1    | 3,49                          | 0,02     | 0,14     | 0,30 | 0,151             |
| PU-2    | 3,73                          | 0,06     | 0,15     | 0,30 | 0,159             |
| PU-3    | 4,33                          | 0,09     | 0,16     | 0,30 | 0,170             |
| PU-4    | 4,87                          | 0,09     | 0,17     | 0,30 | 0,182             |
| PU-5    | 5,84                          | 0,09     | 0,17     | 0,30 | 0,189             |

Сравнение расчетных и экспериментальных данных (Рисунок 6.15) показывает, что предложенная комбинированная модель практически адекватно описывает зависимость напряжения от деформации для всех образцов полиуретана при  $b = 0,3$ . Удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных наблюдалось при усредненном

значении  $\gamma_s = 0,075$ , результаты расчетов заметно отличаются от эксперимента только для 241

образцов PU-1 и PU-4 при  $\lambda$  близких к  $\lambda_{max}$ . Интересно отметить, что полученные значения параметра  $\alpha$  в предложенной модели не намного отличаются от экспериментальных значений  $1/\lambda_{max}$  (значения  $1/\lambda_{max}$  вычислены по максимальной степени деформирования образца  $\lambda$ ), как это изначально полагалось в теории Эдвардса-Вилгиса.

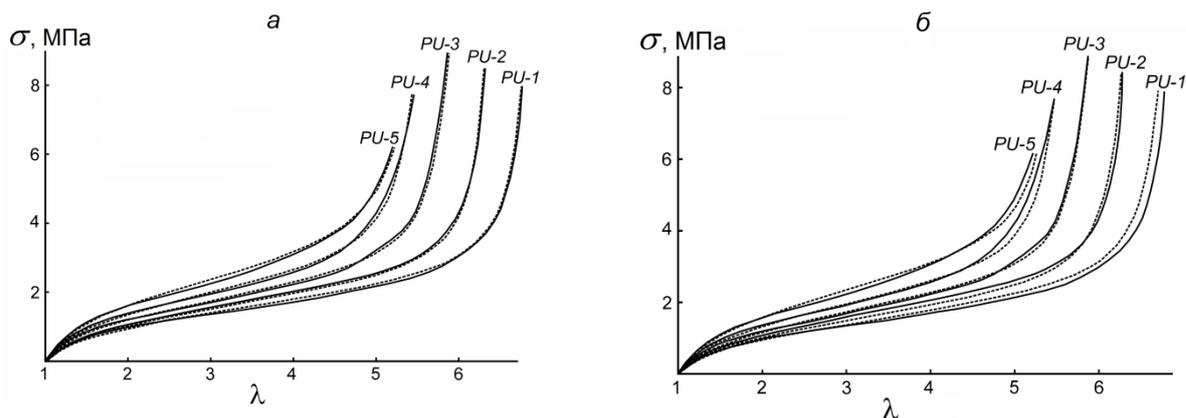


Рисунок 6.15 – Графики деформация-напряжение для исследованных полиуретанов.

Сплошная линия – эксперимент. (а) – расчет (точки) по выражению (6.44),

(б) по выражению (6.44) при  $\gamma_s=0,075$

Таким образом, еще раз показано, что МСС-модель хорошо описывает только начальный участок кривых растяжения с крутым подъемом. Выявлены существенные ограничения применения для полиуретанов имеющейся модели, основанной на концепции конечной растяжимости полимерных цепей в сшитом эластомере. Для описания кривых растяжения однофазных полиуретанов с перегибом и существенным упрочнением перед разрывом предложена обобщенная модель. В основу нового подхода положено сочетание МСС-модели и концепции конечной растяжимости полимерных цепей сшитого эластомера. Возможности модернизированной модели для адекватного описания зависимости напряжение-деформация продемонстрированы на пяти образцах сшитых полиэфируретанов с различной плотностью химической сетки.

#### 6.4 Описание процесса деформирования сегментированных эластомеров полиэфируретанового типа в условно-равновесных условиях

Как указано в литературном обзоре, для полиуретановых эластомеров свойственно наличие отдельных надмолекулярных структур, полимерные цепочки которых состоят из сегментов, сильно различающихся по химическому строению, и образующих при фазовом разделении домены жестких и гибких блоков. Домены жестких блоков в таких эластомерах играют роль усиливающего наполнителя. Однако эти домены являются наполнителями с весьма специфичными свойствами, т.к. будучи связаны друг с другом через эластичные цепочки, они играют роль узлов пространственной сетки. В условиях повышенных температур, высоких степеней деформирования, или при воздействии растворителей или пластификаторов жесткие домены могут частично или полностью разрушаться.

В предшествующем разделе описан подход, с помощью которого удалось адекватно описать зависимость напряжения и деформации для однофазных полиуретанов. В настоящем разделе даны результаты изучения возможности описания деформационного поведения широкого круга сшитых сегментированных эластомеров.

Исследовали эластичные материалы различного химического строения: 4 серии образцов полидиенуретанмочевин, полиэфируретанов и полиэфируретанмочевин с различным содержанием жестких сегментов. Все они были изготовлены на основе соответствующих олигомерных диолов. В качестве олигомерных диолов использовали олигобутадиендиол СКД-ГТР-А, олиготетраметиленоксиддиол (ОТМО) с  $M \sim 1000$  г/моль, и сложный олигоэфир. В качестве изоцианатов использовали 2,4-толуилендиизоцианат и 4,4'-дифенилметандиизоцианат. В качестве сшивающего агента использовали олигопропиленоксидтриол лапрол 373 с  $M \sim 370$  г/моль.

Синтез эластомеров проводился в два этапа. На первой стадии синтеза при реакции олигомерного диола и диизоцианата получали форполимер. При этом в случае использования ТДИ применялось соотношение  $NCO/OH=2,04$ , а в случае использования МДИ вышеуказанное соотношение составляло 3. Необходимое время реакции 6 ч при  $70^\circ C$  предварительно было установлено анализом содержания свободных NCO-групп в реакционной массе. На второй стадии синтеза проводили реакцию форполимеров со смесями ароматического диамина МОСА с олигомерными диолами (при получении полиуретанмочевин), либо реакцию форполимера со смесями олигомерных и низкомолекулярных диолов (при получении полиуретанов). Соотношения компонентов при синтезе приведены в таблицах 6.6–6.9.

Моделирование физико-механических свойств сегментированных эластомеров можно разделить на несколько аспектов. Наиболее известны модели, позволяющие связать молекулярное строение и модуль Юнга [368,369] и модели, позволяющие описывать деформационное поведение таких эластомеров, описанные в литературном обзоре. Наиболее простое представление модуля СПУ дается в рамках микромеханической модели [368,369], например, в виде функции объемной концентрации жестких сегментов и температуры:

$$E(f, T) = v_p E_H + (1 - v_p) E_{FS} \quad (6.50)$$

где  $E_H$  – модуль жесткой фазы (обычно приравнивается равным 5 ГПа),  $E_{FS}$  – модуль наполненной мягкой фазы,  $v_p$  – объемная доля эластически активной жесткой фазы, которая определяется следующим образом:

$$v_p = \left[ \frac{f - f_{perc}}{1 - f_{perc}} \right]^\delta \quad (6.51)$$

Здесь  $\delta$  – это перколяционная экспонента (взятая=2,5),  $f_{perc}$  – порог перколяции для жесткой фазы. Порог перколяции зависит от морфологии перколяционных кластеров, и таким образом от несовместимости между двумя фазами.

Для описания механического отклика в условиях изменения структуры при знакопеременных нагрузках часто используются модели, основанные на подходе Симо [370,371]. В этих моделях любое напряжение рассматривается как совокупность вкладов высокоэластичного и пластического. Более важным является возможность описания всей кривой зависимости напряжения от деформации во всем диапазоне значений степени деформирования. Для этого должны использоваться подходы в рамках теории высокоэластичности, использующие параметры, измеряемые в единицах плотности сетки. В работах Мейснера и Матейко для описания зависимости напряжения от деформации двухфазных эластомеров предлагается использовать выражение, в котором используется функция Ланжевена [295, 297]:

$$\sigma = 2C_1(\lambda_m/3) \{L^{-1}(\lambda/\lambda_m) - \lambda^{-3/2} L^{-1}(1/\lambda^{1/2} \lambda_m)\} + 2C_2(1 - 1/\lambda^{3n}) \quad (6.52)$$

где  $L^{-1}$  – обратная функция Ланжевена,  $\lambda_m$  – максимально возможная относительная степень удлинения (при разрыве).  $2C_1$  и  $2C_2$  – константы Муни-Ривлина.

Функция Ланжевена в исходном виде представляет собой больцмановское статистическое среднее величины косинуса угла между вектором магнитного момента или электрического дипольного момента и внешним полем (магнитным или электрическим):

$$L^{-1}(x) = cthx - x^{-1}$$

В дальнейшем данная функция использовалась в некоторых моделях в качестве элементов выражений, связывающих свойства эластичных цепей с параметрами воздействующих на полимер полей, в том числе механической нагрузки. Вычисление обратной функции обычно проводится с использованием аппроксимирующих выражений. Наиболее простым и сравнительно точным таким выражением является следующее [327=372]:

$$L^{-1} = 3x + 1.8x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \frac{1539}{875}x^7 \quad (6.53)$$

Более сложные варианты аппроксимаций данной функции можно найти в работе [328=373].

График обратной функции Ланжевена имеет форму кривой с возрастающим наклоном (Рисунок 6.16), что удачно соответствует конечной части графиков зависимостей напряжение-деформация, где проявляется резкий подъем напряжения. Подстановка данной функции в выражение Муни-Ривлина в качестве корректирующего переменного параметра позволило подогнать данное выражение для описания реальных зависимостей напряжение-деформация некоторых исследованных эластомеров, для которых было характерно упрочнение при достижении высоких деформаций.

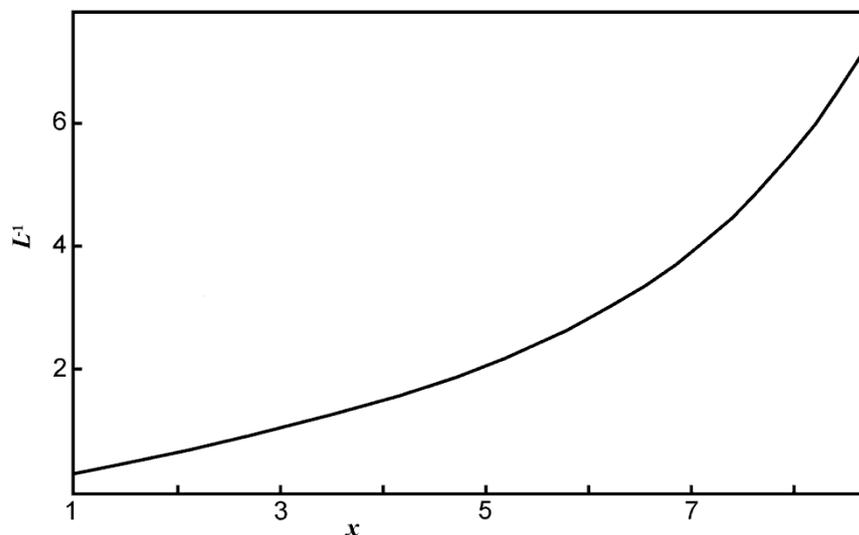


Рисунок 6.16 – График зависимости  $L^{-1} = f(x)$  согласно выражению (6.53)

Недостатком данного подхода является размытый физический смысл параметров, входящих в уравнение (6.52), т.к. они не идентичны аналогичным параметрам уравнения Муни-Ривлина, и фактическая невозможность их определения независимым путем. Наиболее

наглядным недостатком данного подхода являются проблемы адекватного описания с его помощью начального участка зависимости напряжения от деформации. Действительно, рассмотрим выражение (6.52) в безразмерном виде:

$$\frac{\sigma}{2C_1} = (\lambda_m/3) \left\{ L^{-1}(\lambda/\lambda_m) - \lambda^{-3/2} L^{-1}(1/\lambda^{1/2}\lambda_m) \right\} + \frac{C_2}{C_1} (1 - 1/\lambda^{3n}) \quad (6.54)$$

На рисунке 6.17 показаны графики данной зависимости при трех соотношениях  $C_2/C_1$ .

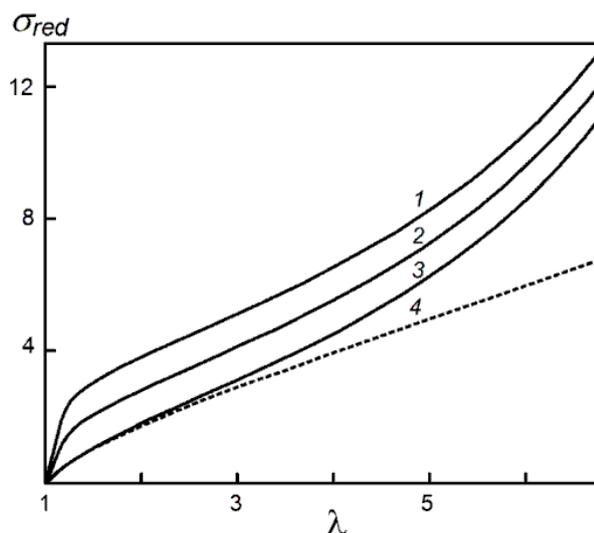


Рисунок 6.17 – График зависимости (6.54) при различных значениях соотношения  $C_2/C_1$ :

2 (кривая 1), 1 (кривая 2), 0 (кривая 3). Кривая 4 соответствует уравнению (6.55).

Кривые рассчитаны при  $\lambda_m = 7$

Очевидно, что при нулевом значении этого соотношения ( $C_2=0$ ) выражение (6.54) дает результаты, совпадающие при небольших значениях  $\lambda$  с зависимостью, вытекающей из классической теории высокоэластичности:

$$\frac{\sigma}{E} = (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (6.55)$$

где  $E$  – модуль, совпадающий по значению с величиной  $2C_1$  если  $C_2=0$ . В предыдущих разделах было доказано, что при использовании выражения (6.55) невозможно описать типичные эффекты сильного снижения текущего модуля на начальном участке кривой зависимости напряжения от деформации.

Наиболее интересными являются более простые подходы, с минимальным количеством параметров. Именно такой подход, использующий теорию Эдвардса-Вилгиса, описан в работе [287], в которой рассматривается деформационное поведение сегментированных полиэфируретанов. Здесь в качестве параметров используется плотность полимерной сетки  $N$  и параметр нерастяжимости  $\alpha$ , а конечная зависимость напряжения от деформации дается выражением (1.17). Однако оба этих параметра определяются также из самой зависимости напряжение-деформация, а сама форма уравнения математически не позволяет адекватно описывать экспериментальные зависимости напряжения от деформации (раздел 6.3).

В предыдущем разделе описан комбинированный подход, учитывающий не только конечную растяжимость полимерных цепей, но и изменение эластичности на начальной стадии деформирования эластомера. В рамках данного подхода было выведено уравнение (6.49) для зависимости напряжения от деформации при простом растяжении эластомеров. В рамках настоящего раздела работы была установлена закономерность применимости этого уравнения и для сегментированных эластомеров.

Были исследованы полиуретановые эластомеры четырех серий, полученные при взаимодействии форполимеров со смесями олигомерных диолов и бутандиола и полиуретанмочевинные эластомеры, полученные при взаимодействии форполимеров со смесями олигомерных диолов и МОСА. В состав данных серий включены полидиенуретанмочевины (образцы GDL), сложные полиэфируретаны (образцы BPL), сложные полиэфируретанмочевины (образцы BTL) и простые полиэфируретанмочевины (образцы PFL).

В таблицах 6.6–6.9 приведены мольные соотношения между компонентами композиций и расчетное массовое содержание жестких сегментов в полимерной системе  $C_{HS}$ . Все образцы исследованных материалов имели температуру стеклования существенно ниже температуры испытаний, что обеспечивает правомерность отнесения исследованных материалов к эластомерам. Так для образцов на основе полидиендиола данная температура ниже  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , для образцов на основе ОТМО ниже  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Раздел 6.3 и [311]), для полиуретанов и полиуретанмочевин на основе сложных полиэфиров были определены температуры стеклования для образцов с максимальным содержанием жестких блоков, они составляли  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  для композиции BTL-5 и  $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$  для BPL-28. На высокоэластичное поведение указывают также высокие значения разрывных деформаций (Рисунки 6.18–6.21) и низкие величины остаточных деформаций после испытаний (не более 10%).

Таблица 6.6 – Составы серии GDL

| Образец | СКУ-ДФ-2 | СКД-ГТР-А | Лапрол 373 | МОСА | C <sub>НС</sub> | Набухание равновесное, % об. |               |       | N <sub>c</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/см <sup>3</sup> |              |                  |
|---------|----------|-----------|------------|------|-----------------|------------------------------|---------------|-------|--------------------------------------------------------|--------------|------------------|
|         |          |           |            |      |                 | ЭА*                          | Толуол        |       | по растяжению                                          | по набуханию |                  |
|         |          |           |            |      |                 |                              | Перед экспер. | После |                                                        | ЭА<br>χ=0,45 | Толуол<br>χ=0,34 |
| GDL-1   | 1,08     | 0,925     | 0,075      | 0    | 0               | 413                          | 554           | 559   | 1,11                                                   | 1,10         | 1,11             |
| GDL-2   | 1,09     | 0,825     | 0,075      | 0,1  | 0,013           | 382                          | 516           | 512   | 1,28                                                   | 1,28         | 1,26             |
| GDL-3   | 1,1      | 0,725     | 0,075      | 0,2  | 0,026           | 347                          | 450           | 453   | 1,59                                                   | 1,56         | 1,61             |
| GDL-4   | 1,1      | 0,525     | 0,075      | 0,4  | 0,057           | 284                          | 373           | 376   | 2,3                                                    | 2,33         | 2,25             |

\*Этилацетат

Таблица 6.7 – Составы серии BPL

| Образец  | ОМА-МДИ | ОМА-2100 | Лапрол 373 | БД   | C <sub>НС</sub> | Набухание равновесное, % об. |                  |       | N <sub>c</sub> ·10 <sup>4</sup> моль/см <sup>3</sup> |              |                   |
|----------|---------|----------|------------|------|-----------------|------------------------------|------------------|-------|------------------------------------------------------|--------------|-------------------|
|          |         |          |            |      |                 | ЭА                           | Диоксан          |       | По растяжен                                          | По набуханию |                   |
|          |         |          |            |      |                 |                              | Перед испытанием | После |                                                      | ЭА<br>χ=0,53 | Диоксан<br>χ=0,23 |
| PBL-29   | 1,08    | 0,95     | 0,05       | 0    | 0               | 263                          | 685              | 687   | 1,44                                                 | 1,44         | 1,44              |
| PBL-23/2 | 1,1     | 0,75     | 0,1        | 0,1  | 0,026           | 256                          | 639              | 642   | 1,56                                                 | 1,55         | 1,57              |
| PBL-24   | 1,1     | 0,7      | 0,1        | 0,2  | 0,052           | 243                          | 580              | 584   | 1,80                                                 | 1,77         | 1,86              |
| PBL-28   | 1,08    | 0,6      | 0,05       | 0,35 | 0,094           | 224                          | 534              | 537   | 2,16                                                 | 2,18         | 2,16              |

Таблица 6.8 – Составы серии BTL

| Образец | PROM A/TDI | ОМА-2100 | Лапрол 373 | МОСА | C <sub>НС</sub> | Набухание равновесное, % об. |                  |                 | N <sub>c</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/см <sup>3</sup> |              |               |
|---------|------------|----------|------------|------|-----------------|------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------------------------|--------------|---------------|
|         |            |          |            |      |                 | ЭА                           | ТГФ              |                 | По растяжению                                          | по набуханию |               |
|         |            |          |            |      |                 |                              | Перед испытанием | После испытания |                                                        | ЭА<br>χ=0.50 | ТГФ<br>χ=0.17 |
| BTL-1   | 1,08       | 0,8      | 0,1        | 0,1  | 0,013           | 360                          | 1101             | 1113            | 0,9                                                    | 0,92         | 0,9           |
| BTL-2   | 1,08       | 0,7      | 0,1        | 0,2  | 0,027           | 335                          | 975              | 985             | 1,11                                                   | 1,09         | 1,11          |
| BTL-3   | 1,08       | 0,6      | 0,1        | 0,3  | 0,042           | 307                          | 862              | 858             | 1,35                                                   | 1,35         | 1,37          |
| BTL-4   | 1,08       | 0,4      | 0,1        | 0,5  | 0,077           | 290                          | 805              | 808             | 1,53                                                   | 1,54         | 1,54          |
| BTL-5   | 1,08       | 0,2      | 0,1        | 0,7  | 0,12            | 239                          | 614              | 617             | 2,4                                                    | 2,41         | 2,44          |

Таблица 6.9 – Составы серии PFL

| Образец | Состав образца,<br>Мольные доли |              |               |      | $C_{нс}$ | ЭА  | Набухание<br>равновесное,<br>% объемн. |              | $Ne \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup> |                   |                        |
|---------|---------------------------------|--------------|---------------|------|----------|-----|----------------------------------------|--------------|----------------------------------------|-------------------|------------------------|
|         | СКУ-<br>ПФЛ                     | ОТМО<br>1000 | Лапрол<br>373 | МОСА |          |     | растяжению                             | по набуханию |                                        |                   |                        |
|         |                                 |              |               |      |          |     |                                        | Исх.         | После<br>теста                         | ЭА<br>$\chi=0.42$ | Диоксан<br>$\chi=0.39$ |
| PFL-1   | 1,076                           | 0,95         | 0,05          | 0    | 0        | 421 | 495                                    | 497          | 1,3                                    | 1,30              | 1,31                   |
| PFL-2   | 1,076                           | 0,76         | 0,05          | 0,19 | 0,05     | 393 | 462                                    | 464          | 1,5                                    | 1,49              | 1,49                   |
| PFL-3   | 1,076                           | 0,57         | 0,05          | 0,38 | 0,11     | 315 | 357                                    | 357          | 2,4                                    | 2,29              | 2,43                   |
| PFL-4   | 1,076                           | 0,38         | 0,05          | 0,57 | 0,17     | 203 | 234                                    | 237          | 5,4                                    | 5,38              | 5,49                   |
| PFL-5   | 1,076                           | 0,19         | 0,05          | 0,76 | 0,24     | 139 | 158                                    | 159          | 10,9                                   | 11,1              | 10,8                   |

Можно полагать, что прямое измерение упругости набухшей сетки является методически более правильным способом определением величины плотности сетки, которая используется в дальнейшем в расчетах механического поведения, т.к. исключается стадия учета взаимосвязи величин плотности сетки и равновесного набухания. Но ввиду большей простоты метод равновесного набухания незаменим при сравнительной оценке величин плотности сетки и поэтому был в дальнейшем использован в настоящей работе для сравнительной оценки возможного изменения после механических испытаний (см. Таблицы 6.6–6.9).

Для определения плотности эффективной сетки сегментированных эластомеров должны использоваться растворители, не разрушающие доменов жестких блоков. Известно, что доменная структура полиуретанов не разрушается в ароматических углеводородах или сложных эфирах карбоновых кислот. С другой стороны некоторые амины, амиды и сложные эфиры минеральных кислот (трибутилфосфат и диметилформамид) способны полностью растворять домены жестких блоков в полиуретанах и полиуретанмочевинах, вследствие чего эластомеры, не имеющие поперечных химических связей, при набухании в таких растворителях полностью растворяются или деструктируют [154]. С другой стороны, для правильного определения плотности эффективной сетки необходимо исключить межмолекулярное взаимодействие между соседними полимерными цепями. Это достигается при набухании сшитого эластомера не менее чем примерно на 200-300% [313]. Были установлены оптимальные растворители для определения эффективной плотности сетки у всех исследованных серий образцов, которые не вызывают необратимого полного или частичного разрушения образцов вследствие деструкции сетки. Для серии GDL таким

растворителем является толуол, для остальных может использоваться этилацетат или диоксан. Кроме того, для образцов полиэфируретанмочевин, синтезированных с использованием МОСА, может использоваться тетрагидрофуран. Для набухания образцов полиэфируретанов, синтезированных с использованием бутандиола, использование ТГФ неприемлемо вследствие деструкции набухших образцов.

Величины эффективной плотности пространственной сетки, полученные с использованием данных по модулю набухших образцов, были использованы для расчета зависимости напряжения от деформации по уравнению (6.49). Величины параметров данного уравнения (Таблица 6.10) были определены с использованием программы OriginPro 8.6.0.

Таблица 6.10–Параметры уравнения (6.49) для исследованных эластомеров

| Образец  | $N_c$ | $\alpha$ | $\gamma_s$ | $a$  |
|----------|-------|----------|------------|------|
| GDL-1    | 1,11  | 0,08     | 0,09       | 0,50 |
| GDL-1    | 1,28  | 0,08     | 0,09       | 0,50 |
| GDL-2    | 1,59  | 0,08     | 0,09       | 0,50 |
| GDL-3    | 2,30  | 0,09     | 0,09       | 0,50 |
| PBL-16   | 0,90  | 0,08     | 0,15       | 0,50 |
| PBL-17   | 1,11  | 0,08     | 0,11       | 0,50 |
| PBL-18   | 1,35  | 0,09     | 0,10       | 0,50 |
| PBL-19   | 1,53  | 0,09     | 0,09       | 0,50 |
| PBL-21   | 2,4   | 0,09     | 0,11       | 0,50 |
| PBL-29   | 1,44  | 0,08     | 0,15       | 0,50 |
| PBL-23/2 | 1,56  | 0,08     | 0,15       | 0,50 |
| PBL-24   | 1,80  | 0,08     | 0,15       | 0,50 |
| PBL-28   | 2,16  | 0,09     | 0,11       | 0,50 |
| ПЛ-5     | 1,29  | 0,07     | 0,10       | 0,30 |
| ПЛ-3     | 1,50  | 0,08     | 0,11       | 0,30 |
| ПЛ-4     | 2,40  | 0,09     | 0,08       | 0,30 |
| ПЛ-6     | 5,40  | 0,10     | 0,09       | 0,35 |
| ПЛ-7     | 10,9  | 0,11     | 0,11       | 0,35 |

По величине равновесного набухания рассчитывали величину эффективной плотности сетки с использованием уравнения Флори-Ренера. При этом использовали величины параметра Хаггинса  $\chi$ , полученные при сопоставлении данных равновесного набухания эластомеров, не содержащих жестких блоков, и данных по модулю упругости соответствующих набухших образцов. Данные по величине  $N_e$  исследованных полимеров, полученные в различных растворителях, весьма близки друг к другу (Таблицы 6.6–6.9), что свидетельствует не только об отсутствии деградации сетки в избранных растворителях, но и об отсутствии заметной концентрационной зависимости параметра  $\chi$  в исследованных системах полимер-растворитель. Отсутствие заметного изменения величины равновесного набухания эластомеров после механических испытаний подтверждает постоянство плотности сетки в данных условиях.

Как показано на рисунках 6.18–6.21, совпадение экспериментальных кривых и зависимостей, рассчитанных по уравнению (6.49) достаточно удовлетворительное, что позволяет сделать вывод о безусловной применимости соответствующего подхода для сегментированных эластомеров.

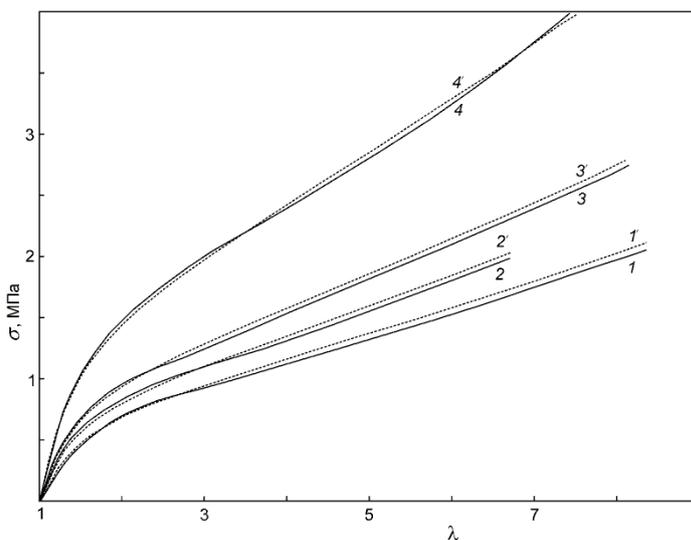


Рисунок 6.18 – Графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для серии GDL. Сплошные линии – эксперимент, пунктир – данные расчета по уравнению (6.49)

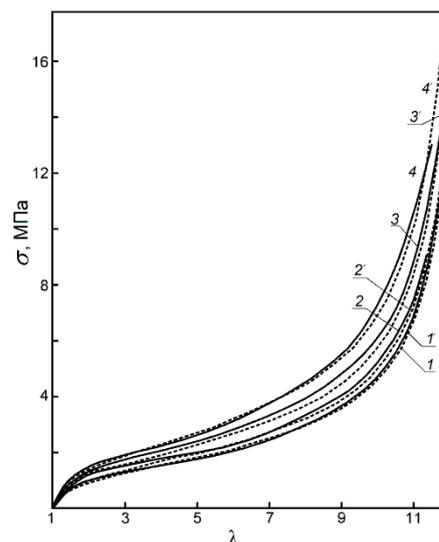


Рисунок 6.19 – Графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для серии PBL. Сплошные линии – эксперимент, пунктир – данные расчета по уравнению (6.49)

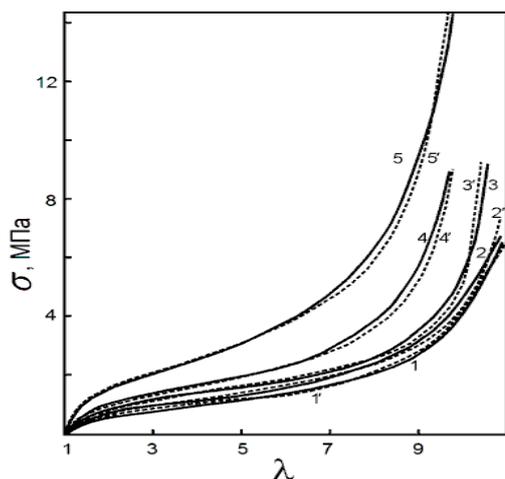


Рисунок 6.20 – Графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для серии BTL. Сплошные линии – эксперимент, пунктир – данные расчета по уравнению (6.49)

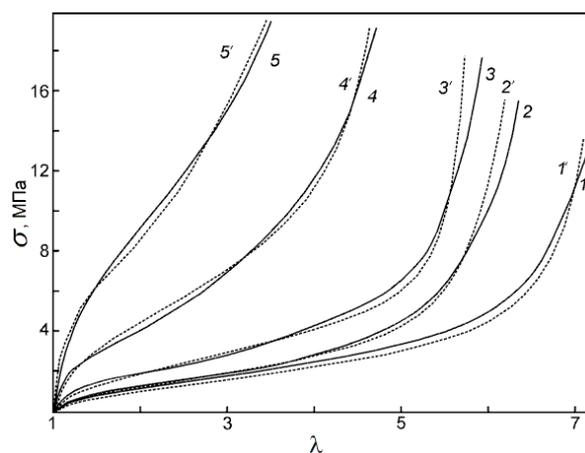


Рисунок 6.21 – Графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для серии PFL. Сплошные линии – эксперимент, пунктир – данные расчета по уравнению (6.49)

Анализ численных значений параметров уравнения (1.17), приведенных в таблице 6.9, выявил несколько интересных результатов. Во-первых, очевидно, что величина параметра  $\alpha$  для каждой серии образцов имеет относительно постоянное значение с небольшим трендом в сторону повышения при увеличении плотности сетки. Относительно заметное изменение данного параметра наблюдается для серии PFL, в которой вариация плотности сетки самая большая среди исследованных материалов. Такое поведение вполне закономерно ввиду очевидной взаимосвязи плотности сетки и величины критической деформации сшитых эластомеров при растяжении. Действительно, в первом приближении величина параметра  $\alpha$  связана с критической степенью удлинения  $\lambda_{\max}$  следующим соотношением:  $\alpha \approx \frac{1}{\lambda_{\max}}$ .

Таким образом, повышение эффективной плотности сетки, ведущее к очевидному снижению величины  $\lambda_{\max}$ , должно однозначно способствовать увеличению параметра  $\alpha$ , что и подтверждается экспериментально за исключением нескольких образцов, например ГДЛ-2 и БТЛ-4, результаты которых выбиваются из общей картины из-за разброса экспериментальных данных. Область вариации значений другого параметра  $\gamma_s$ , оказывающего влияние на зависимость напряжение-деформация в области высоких деформаций, не имеет однозначных трендов. Такое поведение соответствует тому предположению, что данный параметр отражает степень упорядоченности топологической структуры сетки, т.е. наличие обрывов, захлестов, и т.п.

А вот те параметры, которые оказывают основное влияние на начальную стадию процесса растяжения (параметры  $b$  и  $d$ ), либо не меняются практически совсем ( $d$ ), либо постоянны для каждой серии образцов ( $b$ ).

Таким образом, экспериментальная зависимость напряжения от степени деформации для сшитых сегментированных полиуретановых эластомеров может быть успешно описана с использованием уравнения, уже апробированного для сшитых аморфных эластомеров. Экспериментальное подтверждение данного факта дано на четырех сериях образцов полиуретанов и полиуретанмочевин с различным химическим строением и плотностью сетки. Доля жестких блоков в структуре исследованных эластомеров находилась в диапазоне до 24 масс. %

### **6.5 Описание процесса деформирования сегментированных эластомеров полиэфируретанового типа на основе простых полиэфиров при постоянной скорости растяжения**

В настоящем разделе представлены результаты исследования зависимости напряжения от деформации нескольких серий полиуретановых эластомеров в условиях деформирования с постоянной скоростью.

Были исследованы образцы двух серий полиуретановых образцов с различной плотностью сетки. Первая серия BTN была изготовлена на основе олигопропиленоксиддиола с молекулярной массой 1000 (Voranol 1010 L), дифенилметандиизоцианата, Лапрола 373. Вторая серия BDN была изготовлена на основе СКД-ГТР-А, ТДИ и ТМП.

Синтез образцов проводился в две стадии. На первой стадии синтеза синтезировали форполимеры с функциональными NCO-группами. SCU-VL на основе Voranol 1000 L и МДИ, и SCU-DF на основе СКД-ГТР-А и ТДИ. Мольное соотношение NCO/OH=2,04 было использовано в обоих случаях. На второй стадии форполимеры отверждали смесями исходных олигомерных диолов и сшивающего агента (Лапрол 373 или ТМП) в соответствии с соотношениями, указанными в таблицах 6.11 и 6.12. При этом соотношение групп NCO/OH поддерживали равным 2,06 для всех реакций отверждения.

Таблица 6.11– Состав композиций серии BTN (в мольных долях)

| Образец | SCU-VL | Voranol 1010 L | Лапрол 373 |
|---------|--------|----------------|------------|
| BTN-1   | 1,035  | 0,97           | 0,03       |
| BTN-2   | 1,05   | 0,96           | 0,04       |
| BTN-3   | 1,06   | 0,95           | 0,05       |
| BTN-4   | 1,08   | 0,92           | 0,08       |

Таблица 6.12 – Состав композиций серии BDN (в мольных долях)

| Образец | СКУ-ДФ-2 | СКД-ГТР-А | ТМП   |
|---------|----------|-----------|-------|
| BDN-1   | 1,04     | 0,98      | 0,02  |
| BDN-2   | 1,07     | 0,925     | 0,075 |
| BDN-3   | 1,08     | 0,9       | 0,1   |
| BDN-4   | 1,13     | 0,8       | 0,2   |

Один из наиболее ранних подходов, позволяющих учитывать роль скорости при деформировании сшитых эластомеров, был предложен Тобольским на базе классической теории высокоэластичности с учетом концепции перестраивающихся сеток [310]. Этот подход был впервые разработан применительно для полисульфидных каучуков, для которых был обнаружен эффект некоторой лабильности поперечных связей.

В рамках подхода Тобольского зависимость напряжения от деформации лабильной сетки может, например, описываться тем же в принципе выражением, что и для стабильной нерелаксирующей, с тем изменением, что эффективное количество проходных цепей сетки рассматривается как переменная величина, зависящая от ее релаксационных характеристик и условий испытания. Так, например, для эластомера для образца с начальной длиной  $L_u$ , внезапно растянутого до длины  $L(0)$  в момент времени  $t=0$  и у которого, начиная с этого момента, его текущая длина  $L(t')$  с течением времени  $t'$  непрерывно изменяется, Тобольский получил следующее выражение зависимости напряжения  $f$  от удлинения:

$$f(t) = NkT \left\{ \left[ \frac{L(0)}{L_u} \right]^2 - \frac{L_u}{L(0)} \right\} \exp(-\kappa t) + NkT \int_0^t \left\{ \left[ \frac{L(t)}{L(t')} \right]^2 - \frac{L(t')}{L(t)} \right\} \exp[-\kappa(t-t')] \kappa dt' \quad (6.56)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $\kappa$  – величина обратная времени релаксации,  $N$  – число эластически активных цепей в единице объема,  $T$  – температура.

В рамках данной концепции было сделано предположение, что в определенных рамках скорость разрыва и обмена связей не зависит от деформации. Тобольский также предположил, что рассмотрение процесса разрыва связей можно представить как совокупность обменных взаимодействий, связанных с величиной удлинения. Таким образом, предполагается, что при растяжении сетки релаксирующих связей непрерывно идет процесс разрыва напряженных связей, и образования новых связей, в последующем также участвующих в формировании уровня механического напряжения в деформируемой сетке. При этом выражение типа (6.56) можно отнести для каждого типа лабильных связей, что

дает основание предполагать, что в целом напряжение в образце является суммой напряжений, определяемых для каждого типа связей.

Данный подход позволяет в аналитическом виде связать развивающееся напряжение со скоростью деформирования. Полученные Тобольским выражения при определенных условиях переходят в выражения, характерные для модели Максвелла. Подход Тобольского не получил распространения в силу определенной упрощенности используемой модели высокоэластичности, не учитывающей изменение упругости полимерной сетки в процессе деформирования.

Однако, разработка обобщенного подхода теории высокоэластичности, учитывающего особенности деформирования реальных эластомеров, позволила существенно улучшить возможности описания зависимости напряжения от деформации в равновесных условиях (предыдущий раздел). Рассмотрим новые возможности, открывающиеся для разработки соответствующего подхода для неравновесного деформирования.

Зависимость напряжения от деформации сшитых высокоэластичных материалов является функцией величины, в первую очередь, относительной деформации. При этом в самом приближенном варианте для равновесного деформирования с использованием статистики Гаусса в качестве параметра выступает величина плотности сетки, а сама зависимость отражается формулой (1.2). Данное уравнение не учитывает изменения возможных конформаций полимерных цепей при приближении степени деформирования к критическому значению, при котором начинают деформироваться уже химические связи и нарушаются условия применения статистики Гаусса.

В рамках моделей, учитывающих конечность деформативности сшитых эластомеров, выражение (1.2) можно модифицировать, как это, например, сделано в формуле (1.17). Хотя последнее выражение качественно предсказывает появление перегиба на графике, что означает видимое проявление эффекта упрочнения эластомера при высоких деформациях, зависимости напряжения от деформации, но в количественном отношении приводит к появлению серьезных отклонений от экспериментальных данных. Указанные отклонения были проанализированы в предыдущем разделе с учетом развития современных моделей высокоэластичности.

В рамках развиваемого подхода ранее было приведено выражение (6.49) для связи напряжения и деформации. Для сетки с трехфункциональными узлами его удобнее записать следующим образом:

$$\sigma = N_c k T (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ D_1 + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi) (\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] \quad (6.57)$$

$D_I$  – вспомогательная функция, которая записывается следующим образом (см. раздел 6.3):

$D_I = 1 + 3b(\lambda^{-1} - d)$  при  $\lambda < d^{-1}$ ,  $D_I = 1$  при  $\lambda > d^{-1}$  параметры  $b$ ,  $d$  приблизительно соответствуют:  $d \approx 0,2$ ,  $0,5 > b > 0,1$ . Величина структурного параметра  $\gamma_s$  должна находиться в пределах:  $0 < \gamma_s < 1$ . При этом значение  $\gamma_s = 0$  соответствует модели без учета конечности растяжимости, а  $\gamma_s = 1$  соответствует максимально возможному вкладу эффекта конечности растяжимости. Можно сделать предположение, что данный параметр отражает долю полимерных цепей, подвергающихся нагружению валентных связей. В предыдущем разделе он был использован для описания испытаний с малой скоростью, что приближалось к условиям равновесного растяжения.

Очевидно, что для испытаний с постоянной скоростью, которые наиболее широко распространены при материаловедческих исследованиях высокоэластичных материалов, выражения типа  $\sigma = f(\lambda)$  должны включать в себя поправки на релаксационную природу реальных полимеров.

Наиболее просто релаксационные свойства полимерных систем передаются релаксационными элементами Максвелла. При использовании модели Максвелла зависимость напряжение–деформация для растяжения высокоэластичных объектов при постоянной скорости может быть записана следующим образом (для одного элемента Максвелла):

$$\sigma = kTN_{t=0}(\lambda - \lambda^{-2})e^{\left(-\frac{\lambda L_0}{v\tau}\right)} \quad (6.58)$$

где  $L_0$  – начальная длина образца,  $v$  – скорость деформирования,  $\tau$  – время релаксации,  $N_{t=0}$  – количество эластически активных цепей в нулевой момент времени. Более точно релаксационная сторона природы эластомеров может быть учтена с использованием нескольких релаксационных элементов.

В разделе 6.1 приведено выражение (6.12) для зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости растяжения для обобщенной модели Максвелла (или Максвелла-Вихерта). Необходимо понимать, что под функцией  $W$  можно понимать изменение упругости релаксационных элементов по мере деформирования, не связанное с релаксационными процессами. Ее значение можно рассчитать, дифференцируя соответствующие выражения применяемой модели высокоэластичности:

$$W = \left(\frac{d\sigma}{d\lambda}\right) / \left(\frac{d\sigma}{d\lambda}\right)_{\lambda=1} \quad (6.59)$$

Для классической теории высокоэластичности дифференцирование уравнения (1.2) дает, например, следующее выражение:

$$W = \frac{1 + 2\lambda^{-3}}{3} \quad (6.60)$$

Данная формула в графическом виде отображается кривой 1 на рисунке 6.21а. Аналогичные графики можно построить и для других подходов теории высокоэластичности. Так для МСС-модели Эрмана-Моннери такой график можно построить аналитическим дифференцированием соответствующего уравнения для зависимости напряжения от степени растяжения:

$$\sigma = \frac{\xi k T}{L_0 S_0} (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + \frac{\nu}{\xi} g(\lambda) \right], \quad (6.61)$$

где  $\xi$  – циклический ранг,  $\nu$  – параметр, имеющий размерность концентрации эластически активных цепей сетки,  $L_0$  – исходная длина образца,  $S_0$  – площадь поперечного сечения образца,  $g(\lambda)$  – функция сложного рода, параметром которой является величина коэффициента  $\kappa_G$ . Для построения графика для  $W$ -функции, соответствующей уравнению (3.61) можно воспользоваться зависимостями  $g(\lambda)$  при различных значений коэффициента  $\kappa_G$  [281]. Аналогичную зависимость  $W=f(\lambda)$  для обобщенного подхода можно вывести аналитически, дифференцируя исходное выражение (6.57), которое удобно представить в следующем виде:

$$\sigma = N_c k T (\lambda - \lambda^{-2}) D_1 + N_c k T (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi) (\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] = N_c k T (Z_1 + Z_2) \quad (6.62)$$

Рассмотрим дифференцирование обеих функции  $Z_1$  и  $Z_2$  отдельно:

$$Z_2' = \frac{\alpha^2 \gamma_s}{r^2} \left[ r (2P_1 L^2 + P_2 P_3) - 4\alpha^2 P_2 L^2 (\alpha^2 \phi - 1) \right], \quad (6.63)$$

где вспомогательные функции обозначены как:

$$r = (1 - \alpha^2 \phi)^2$$

$$P_1 = 2 + \alpha^2 (1 - \phi)$$

$$P_2 = (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2)$$

$$P_3 = 1 + 2\lambda^{-3}$$

$$L = \lambda - \lambda^{-2}$$

Для функции  $Z_1$  дифференцирование было проведено отдельно по двум диапазонам изменения величины  $\lambda$ , для которых, как указано выше, выражение для функции  $D_1$  имеет различный вид:

для  $\lambda < d^{-1}$ :

$$Z'_{12} = P_3(1 - 3bd + 3b\lambda^{-1}) - 3bL\lambda^{-2}, \quad (6.64)$$

и при  $\lambda > d^{-1}$ :

$$Z'_{11} = P_3 \quad (6.65)$$

В дальнейшем все расчеты проводились также отдельно в рамках указанных диапазонов изменения величины  $\lambda$ .

Подстановка значений вспомогательных функций в (6.63, 6.64) позволяет получить исходное значение производной  $Z'_0$  при  $\lambda=1$ :

$$Z'_0 = 1 + \frac{2\gamma_s \alpha^2 (2 - 3\alpha^2)}{(1 - 3\alpha^2)^2} \quad (6.66)$$

В целом общие выражения для функции  $W$ , используемые в дальнейших расчетах, можно представить в зависимости от диапазона  $\lambda$ :

$$W = \frac{Z'_{11} + Z'_2}{Z'_0} \text{ для диапазона } \lambda > d^{-1} \quad (6.67)$$

$$W = \frac{Z'_{12} + Z'_2}{Z'_0} \text{ для диапазона } \lambda < d^{-1} \quad (6.68)$$

В целом представить зависимость  $W = f(\lambda)$  можно по графикам на рисунке 6.22. Расчеты для рисунка 6.22а были сделаны для трех кривых численным методом для следующих параметров:  $k_G=1$  (2),  $k_G=3$  (3),  $k_G=10$  (4) для МСС-модели. При этом пунктиром (1 на указанном рисунке) обозначен соответствующий график для классической теории высокоэластичности, рассчитанный по формуле (6.60). Расчеты функции  $W$  на рисунке 6.22б, 6.22в были выполнены по выражениям (6.67), (6.68) при значениях параметров  $b=0,3$ ,  $d=0,2$ . При этом для графика 1б были выбраны значения  $\alpha=0,12$  (1),  $\alpha=0,10$  (2),  $\alpha=0,08$  (3),  $\gamma_s=0,05$ , а для графика 1в при постоянном значении  $\alpha=0,12$  были взяты переменные значения  $\gamma_s$ : 0,05 (1), 0,1 (2) и 0,3 (3).

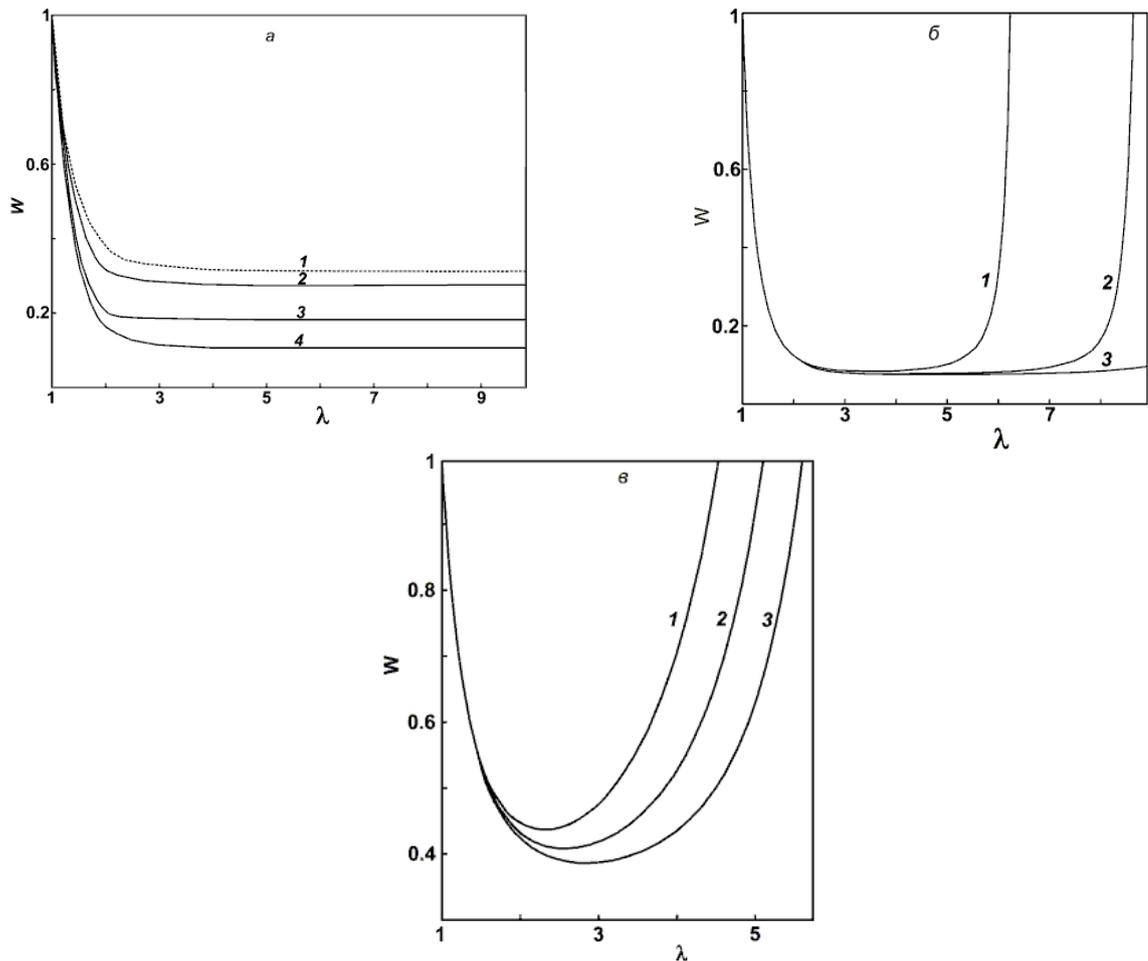


Рисунок 6.22 – Графики функции  $W = f(\lambda)$  для различных моделей высокоэластичности: МСС-модели Эрмана-Моннери и классической теории высокоэластичности (**а**), а также для обобщенной модели высокоэластичности (**б, в**).

Ясно видно из графиков указанного рисунка, что как классическая модель высокоэластичности, так и МСС-модель предполагают монотонное снижение функции  $W$  по мере увеличения степени растяжения. Такое поведение соответствует эластомерам, для которых нехарактерно упрочнение при высоких деформациях. Более сложную картину зависимости деформация-напряжение, связанную с упрочнением, можно наблюдать на графиках 6.22б и 6.22в указанного рисунка. В принципе кривые на рисунке 6.22а являются частным случаем кривых более общего типа на рисунках 6.22б, 6.22в.

Анализ сравнительной роли параметров  $\alpha$  и  $\gamma_s$  на функцию  $W$ , который можно сделать из рисунка 6.22, позволяет сделать вывод, что величина параметра  $\alpha$  имеет определяющее влияние на форму графика функции  $W = f(\lambda)$ . Так при изменении значения  $\alpha$  с 0,08 до 0,10 в рассматриваемом диапазоне величин  $\lambda$  принципиально меняется характер изменения  $W$ -функции. При этом параметр  $\gamma_s$  играет корректирующую роль, что важно на конечных стадиях растяжения.

В любом случае обобщенное выражение для зависимости напряжения от деформации эластомера при конечной скорости деформирования должно включать два вклада в напряжение: вклад, который не зависит от скорости растяжения и, соответственно, релаксации, и вклад, зависящий от степени релаксации. Однако, встает вопрос правомерности отнесения того или иного вида функции  $W$  для каждого из вкладов.

Рассмотрим возможные варианты вида  $W$ -функций, которые могут быть использованы в расчете с использованием уравнения (6.12). Обозначим  $W_1$  как функцию, которая не учитывает эффект упрочнения. В простейшем случае вид  $W_1$  соответствует уравнению (6.60). Для модели Эрмана-Моннери соответствующая функция должна соответствовать выражениям (6.9). Далее обозначим  $W_2$  как функцию, в которой эффект упрочнения учитывается. При рассмотрении, например, уравнения (6.62) функция  $W_2$  соответствует выражениям (6.67) и (6.68).

И, если для первого вклада, не зависящего от релаксации, правомерно отнесение функции, учитывающей эффект конечности растяжения ( $W_2$ ), то для второго вклада такое отнесение лишено физического смысла, т.к. этот вклад относится к такому деформированию полимерной системы, при котором полимерные цепи перемещаются относительно друг друга с некоторым скольжением без нагружения валентных связей. А это означает, что для релаксационного вклада в напряжение функция  $W$  должна рассчитываться по выражениям без учета конечности растяжения полимерной цепи, т.е. по выражениям для  $W_1$ .

В целом, вне зависимости от того, какой вид функции  $W$  используется в выражении типа (6.12) можно записать для разложения напряжения по вкладам:

$$\sigma = N_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + 3b(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] + \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda \quad (6.69)$$

Мы можем использовать в качестве параметров в обеих частях последнего уравнения термины плотности сетки, используя формальное соотношение между модулем сшитого эластомера и эффективной величиной плотности сетки  $E_i = N_i kT$ , считая, что каждый релаксационный элемент представляет собой соответствующий эластомер с сеткой лабильных связей:

$$\sigma = N_c kT (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + 3b(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] + kT \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n N_i e^{\frac{1-\lambda}{v\tau_i}} d\lambda \quad (6.70)$$

Или, наоборот, использовать параметры в размерности модулей:

$$\sigma = E_0 (\lambda - \lambda^{-2}) \left[ 1 + 3b(\lambda^{-1} - d) + \gamma_s \alpha^2 (1 - \phi)(\alpha^2 \phi - 2) / (1 - \alpha^2 \phi)^2 \right] + \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{\nu \tau_i}} d\lambda = \sigma_{el} + \int_1^\lambda W \sum_{i=1}^n E_i e^{\frac{1-\lambda}{\nu \tau_i}} d\lambda \quad (6.71)$$

где  $\sigma_{el}$  – высокоэластическая часть напряжения, не связанная с релаксационными свойствами объекта.  $E_0$  можно рассматривать в качестве параметра релаксационного элемента с бесконечным временем релаксации.

Расчет по выражению (6.71) был проведен с использованием различных выражений для функции  $W$ , что и позволило подтвердить обоснованность их применения для исследуемых объектов. В данную формулу в качестве функции  $W$  подставляли функции  $W_1$  и  $W_2$ , рассчитанные для МСС-модели Эрмана-Моннери и обобщенной модели высокоэластичности соответственно. При этом функция  $W_1$  рассчитывалась по выражениям (6.9), а функция  $W_2$  численным дифференцированием выражения (6.57). Величины параметров  $\gamma_s$  и  $\alpha$  определялись по данным для минимальной скорости растяжения.

Образцы эластомеров, использованные в работе, были предварительно до испытаний и после подвергнуты набуханию в толуоле и этилацетате для подтверждения сохраняемости химической сетки во время испытаний. Полученные данные (Таблица 6.13) подтвердили отсутствие деградации химической сетки при испытаниях, что дало основание для обоснованного применения релаксационных параметров этих образцов в дальнейших расчетах. Указанные релаксационные параметры были получены в ходе экспериментов по релаксации напряжения при  $\lambda = 2$ . Сравнительная оценка показала, что они имеют значения весьма близкие друг другу для соответствующих релаксационных элементов (Таблица 6.14). В принципе это позволяет использовать обобщенные значения параметров для каждой серии образцов. Как было установлено, для адекватного описания исследованных объектов достаточно было использовать параметры четырех релаксационных элементов.

Таблица 6.13–Изменения в равновесном набухании,  $Q$ , образцов после проведения испытания на растяжение

| Образец        | Характеристика образца | $Q$ , % мас. |            |
|----------------|------------------------|--------------|------------|
|                |                        | Толуол       | Этилацетат |
| BTN-1(ВР-18)   | до испытаний           | -            | 1332       |
|                | после разрыва          | -            | 1369       |
| BTN-2(ВР-16)   | до испытаний           | -            | 743        |
|                | после разрыва          | -            | 747        |
| BTN-3(ВР-11/2) | до испытаний           | -            | 429        |
|                | после разрыва          | -            | 433        |
| BTN-4(ВР-10)   | до испытаний           | -            | 293        |
|                | после разрыва          | -            | 292        |
| BDN-1(ПГЛ-42)  | до испытаний           | 660          | -          |
|                | после разрыва          | 663          | -          |
| BDN-2(ПГЛ-38)  | до испытаний           | 538          | -          |
|                | после разрыва          | 540          | -          |
| BDN-3(ПГЛ-33)  | до испытаний           | 496          | -          |
|                | после разрыва          | 495          | -          |
| BDN-4(ПГЛ-36)  | до испытаний           | 341          | -          |
|                | после разрыва          | 342          | -          |

Таблица 6.14 – Параметры уравнения (6.68) для эластомеров серии BBN

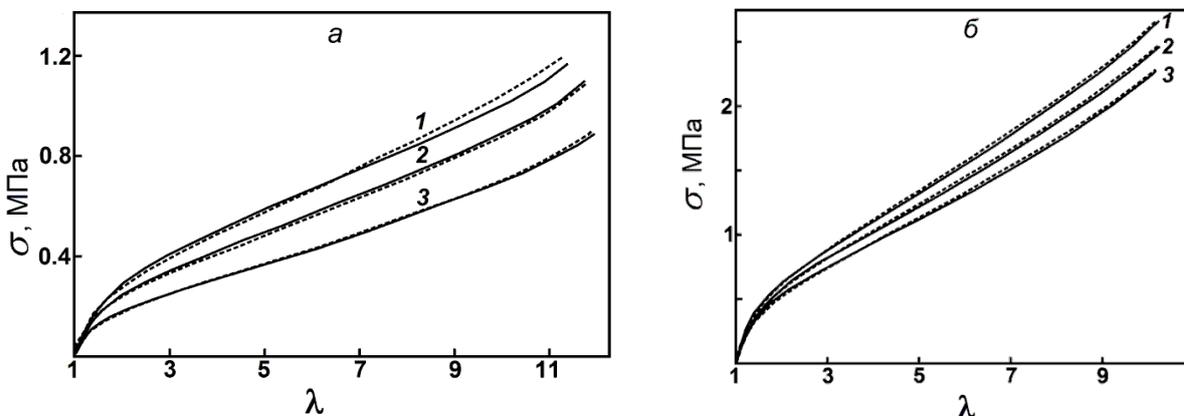
| Образец | $\alpha$ | $\gamma_s$ | Релаксационные элементы |              |             |              |             |              |             |              |             |              |
|---------|----------|------------|-------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
|         |          |            | 0                       |              | 1           |              | 2           |              | 3           |              | 4           |              |
|         |          |            | $E_i$ , МПа             | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с |
| BTN-1   | 0,06     | 0,1        | 0,07                    | $\infty$     | 0,05        | 1020         | 0,06        | 100          | 0,14        | 9,1          | 0,10        | 1            |
| BTN-2   | 0,06     | 0,1        | 0,12                    | $\infty$     | 0,05        | 1110         | 0,06        | 89           | 0,14        | 9,4          | 0,10        | 1            |
| BTN-3   | 0,06     | 0,1        | 0,24                    | $\infty$     | 0,05        | 1170         | 0,06        | 97           | 0,14        | 10,5         | 0,10        | 1            |
| BTN-4   | 0,06     | 0,1        | 0,28                    | $\infty$     | 0,05        | 990          | 0,06        | 101          | 0,14        | 11,0         | 0,10        | 1            |
| BDN-1   | 0,117    | 0,04       | 0,15                    | $\infty$     | 0,18        | 1050         | 0,07        | 110          | 0,12        | 10,0         | 0,15        | 1            |
| BDN-2   | 0,117    | 0,04       | 0,27                    | $\infty$     | 0,17        | 1060         | 0,07        | 112          | 0,13        | 10,5         | 0,16        | 1            |
| BDN-3   | 0,117    | 0,04       | 0,30                    | $\infty$     | 0,16        | 1120         | 0,08        | 99           | 0,12        | 11,3         | 0,15        | 1            |
| BDN-4   | 0,117    | 0,04       | 0,41                    | $\infty$     | 0,19        | 1140         | 0,08        | 106          | 0,14        | 10,4         | 0,15        | 1            |

Наряду с экспериментальными данными на рисунках 6.23–6.25 представлены результаты расчетов. Экспериментальные данные для исследованных образцов были получены для трех скоростей растяжения: 0,0028, 0,056 и 0,56 с<sup>-1</sup>. Видно, что экспериментальные графики деформации-напряжения (сплошные линии) хорошо согласуются с расчетными (пунктирные линии). Наблюдаемое расхождение между

экспериментальными и расчетными данными практически для всех образцов серии ВТН не превышало 0,5 % (Рисунок 6.23). Указанное расхождение составило 4–5 % для теста ВТН -1 со скоростью  $0,56 \text{ с}^{-1}$  только при высоких степенях деформирования ( $\lambda > 9$ ). Лучшее расхождение наблюдалось для серии ВДН (Рисунок 6.24).

Следует отметить, что результаты расчетов зависят от правильного выбора  $W$ -функции. На рисунке 6.24а, например, показан расчет  $W$ -функции обоих вкладов напряжений с помощью уравнения (6.58). Как видно, экспериментальные и расчетные кривые разошлись сильнее, чем в случае раздельного использования разных  $W$ -функций для указанных вкладов (линии для  $W=W_2$ ). Этот рисунок также иллюстрирует, как можно варьировать результаты расчета в случае использования различных  $W$ -функций ( $W_1$  и  $W_2$ ) для достаточных вкладов в общее напряжение в исследуемом объекте. Кроме того, использование для расчета той же  $W_1$ -функции должно привести к исчезновению эффекта упрочнения для расчетных графиков, поскольку эта функция не учитывает эффект конечной растяжимости. Однако это неприемлемо для экспериментальных участков с указанным эффектом (Рисунок 6.24а).

Зависимость напряжения от деформации для сшитых эластомеров, деформируемых с постоянной скоростью в широком диапазоне скоростей растяжения, можно приблизительно проиллюстрировать графиками (Рисунок 6.25), где показано изменение всего напряжения в соответствии с соответствующими изменениями вкладов в эту величину. Видно, что эффект упрочнения обусловлен нерелаксирующим вкладом в напряжение (кривая 1). Второй вклад, обусловленный процессами релаксации (кривые 2',3',4'), определяет скоростную зависимость всего напряжения в деформируемом образце (кривые 2-4).



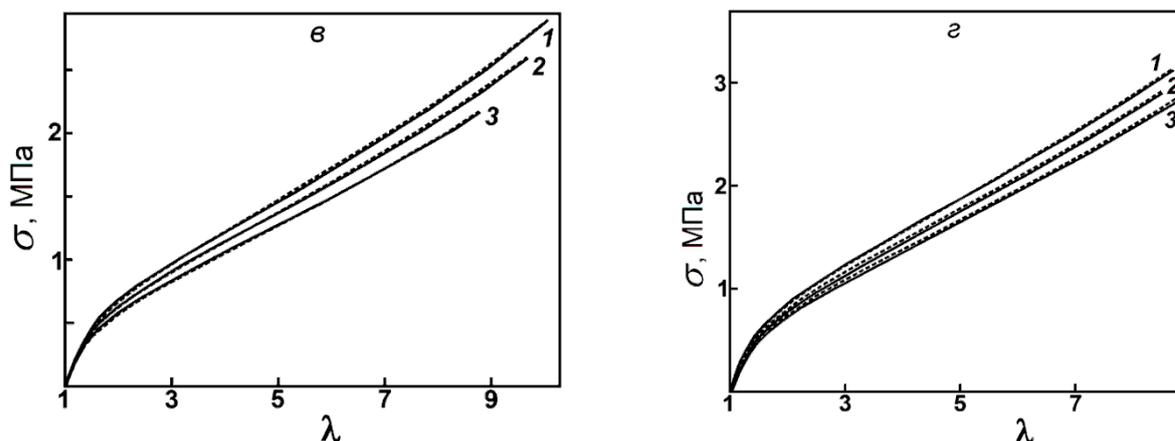


Рисунок 6.23 – Графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для серии BTN: BTN-1 (а), BTN-2 (б), BTN-3 (в) и BTN-4 (г). Сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчетные согласно уравнению (6.71). Графики соответствуют следующим скоростям растяжения:  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (1),  $0,028 \text{ с}^{-1}$  (2), и  $0,0028 \text{ с}^{-1}$  (3)

Линии, рассчитанные для  $W=W_2$ , отмечены отдельно на рисунке 6.24а. Графики соответствуют следующим скоростям растяжения:  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (1),  $0,028 \text{ с}^{-1}$  (2), и  $0,0028 \text{ с}^{-1}$  (3).

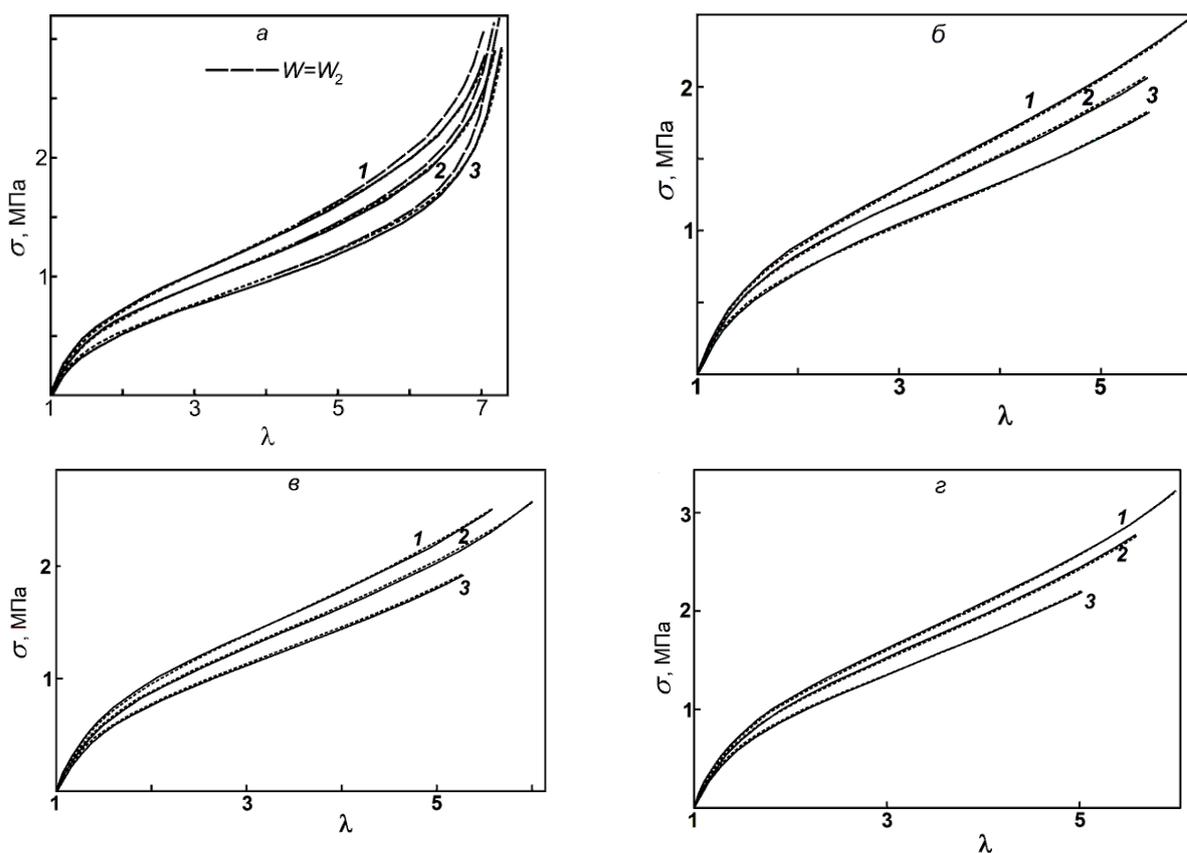


Рисунок 6.24 – Графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  для серии BDN: BDN-1 (а), BDN-2 (б), BDN-3 (в) и BDN-4 (г). Сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчетные согласно уравнению (6.71)

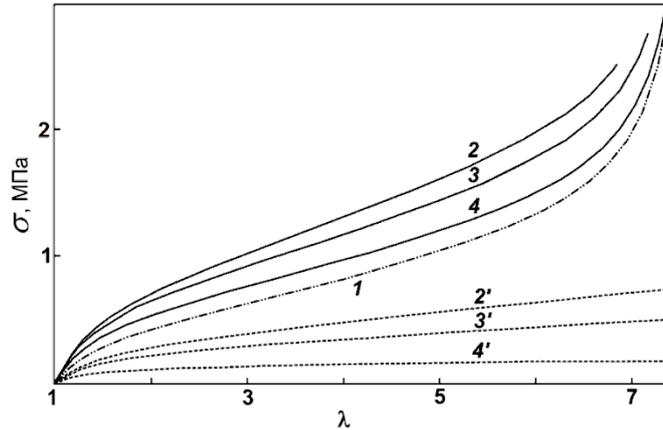


Рисунок 6.25 – Расчетные графики зависимостей  $\sigma=f(\lambda)$  образцов BDN-1 (1–4) с учетом вкладов релаксирующих элементов (2', 3', 4') и нерелаксирующего вклада (1), который можно отметить как  $\sigma_{el}$  из уравнения (6.71). Графики соответствуют следующим скоростям растяжения:  $0,56 \text{ с}^{-1}$  (2, 2'),  $0,028 \text{ с}^{-1}$  (3, 3'),  $0,0028 \text{ с}^{-1}$  (4, 4'). Вычисления были сделаны согласно уравнению (6.70), за исключением кривой 1, которая была получена из данных для члена  $\sigma_{el}$  из уравнения (6.71)

Следует отметить, что рассмотрение деформационного поведения эластомеров при различных более высоких скоростях (более  $10 \text{ с}^{-1}$ ) может сопровождаться необходимостью увеличения количества рассматриваемых релаксационных элементов. С другой стороны, можно ожидать значительного увеличения вклада процессов, связанных с реакцией лабильных связей на напряжение.

Поэтому общий подход к описанию деформационного поведения сшитых эластомеров в условиях простой деформации с постоянной скоростью деформации должен учитывать необходимость использования двух разных  $W$ -функций для вклада в напряжение, соответствующее как релаксирующей части напряжения, так и нерелаксирующей.

### 6.6 Описание процесса деформирования сегментированных эластомеров полиэфируретанового типа на основе сложных полиэфиров при постоянной скорости растяжения

Для расширения круга исследуемых типов эластомеров были исследованы образцы серий сшитых сложноэфирных полиуретанов МЛ и МЛЛ с различной плотностью сетки. Для синтеза использовали сложный полиэфир ОМА-2100 с молекулярной массой 2100, ОМА-1950 с молекулярной массой 1838, ТМП и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ).

Синтез образцов проводился в две стадии. На первой стадии синтеза синтезировали форполимеры с функциональными NCO-группами: СКУ-7ЛБА на основе полиэфира ОМА-2100 и ТДИ и СКУ-7Л на основе полиэфира ОМА-1950 и ТДИ с использованием мольного

соотношения NCO/OH=2.06. На второй стадии форполимеры отверждали смесями исходного полиэфира, олигомерного диола (того же полиэфира из которого синтезировали форполимер) и ТМП в соответствии с соотношениями, указанными в таблице 6.15. При этом для синтеза образцов серии МЛЛ использовали ОМА-2100, а для серии МЛ ОМА-1950. При этом соотношение групп NCO/OH поддерживали равным 1,03 для всех реакций отверждения.

Образцы испытывали при  $25 \pm 1$  °С при трех скоростях растяжения в диапазоне  $0,0028 \div 0,56$  с<sup>-1</sup>. Контроль возможных изменений плотности сетки в образцах после механических испытаний проводился, используя равновесное набухание образцов в этилацетате.

Таблица 6.15 – Состав компонентов образцов серии МЛЛ и МЛ (в мольных долях) и значения параметров уравнения (6.71) в зависимости от состава

| Образец | Форполимер | Олигоэфирдиол | ТМП  | $\alpha$ | $E_0$ , МПа |
|---------|------------|---------------|------|----------|-------------|
| МЛЛ-1   | 1,235      | 0,67          | 0,33 | 0,112    | 0,48        |
| МЛЛ-2   | 1,219      | 0,7           | 0,3  | 0,112    | 0,42        |
| МЛЛ-3   | 1,159      | 0,75          | 0,25 | 0,112    | 0,38        |
| МЛЛ-4   | 1,133      | 0,8           | 0,2  | 0,10     | 0,28        |
| МЛЛ-5   | 1,107      | 0,85          | 0,15 | 0,10     | 0,25        |
| МЛЛ-6   | 1,08       | 0,9           | 0,1  | 0,10     | 0,21        |
| МЛЛ-7   | 1,06       | 0,95          | 0,05 | 0,10     | 0,18        |
| МЛ-1    | 1,235      | 0,67          | 0,33 | 0,136    | 0,46        |
| МЛ-2    | 1,219      | 0,7           | 0,3  | 0,136    | 0,43        |
| МЛ-3    | 1,159      | 0,75          | 0,25 | 0,132    | 0,34        |
| МЛ-4    | 1,133      | 0,8           | 0,2  | 0,132    | 0,30        |
| МЛ-5    | 1,107      | 0,85          | 0,15 | 0,125    | 0,24        |
| МЛ-6    | 1,08       | 0,9           | 0,1  | 0,125    | 0,22        |
| МЛ-7    | 1,06       | 0,95          | 0,05 | 0,125    | 0,19        |

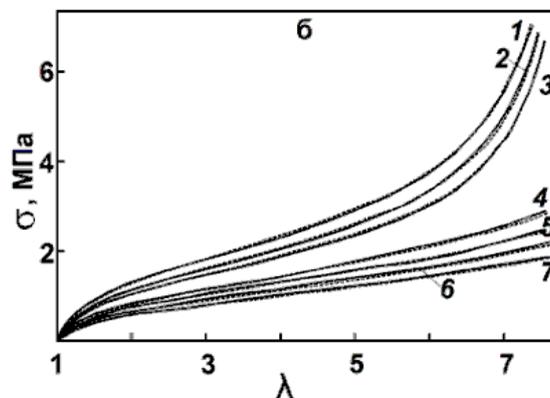
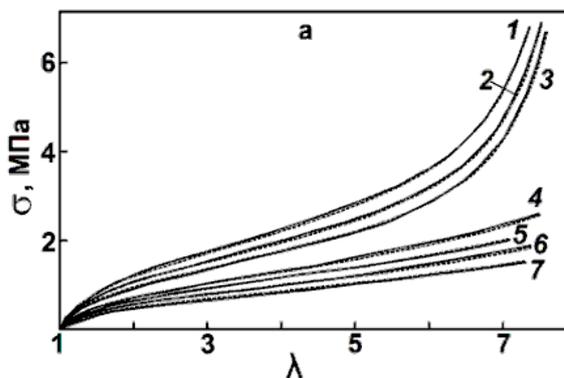
Как было установлено, полученные параметры релаксационных элементов для одной и той же серии образцов, отличающихся друг от друга только плотностью сетки химических связей, весьма близки друг к другу, и, поэтому, в расчетах могут быть успешно заменены значениями, усредненными для всей серии (Таблица 6.16). Исключением из данного факта является вариация значения параметра  $E_0$ . Кроме того, значимым фактором, влияющим на

результаты расчетов, явилось варьирование коэффициента нерастяжимости  $\alpha$  в зависимости от состава системы отверждения, что весьма объяснимо с точки зрения известного влияния концентрации сшивающего агента на конечную деформативность получаемых полимерных сеток.

Таблица 6.16 – Усредненные параметры уравнения (6.71) для эластомеров МЛ и МЛЛ

| Образец | $b$  | $\gamma_s$ | Релаксационные элементы |              |             |              |             |              |             |              |
|---------|------|------------|-------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
|         |      |            | 1                       |              | 2           |              | 3           |              | 4           |              |
|         |      |            | $E_i$ , МПа             | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с | $E_i$ , МПа | $\tau_i$ , с |
| МЛ      | 0,35 | 0,1        | 0,12                    | 1200         | 0,14        | 95           | 0,18        | 9,0          | 0,12        | 1,0          |
| МЛЛ     | 0,32 | 0,09       | 0,11                    | 1270         | 0,16        | 102          | 0,19        | 8,5          | 0,15        | 1,1          |

Полученные для трех скоростей растяжения зависимости напряжения от деформации для исследованных эластомеров позволили на первом этапе расчетов (анализ кривых при низкой скорости растяжения) получить значения параметров, относящиеся к типу формирующейся сетки химических связей:  $b$  (начальный участок кривой) и  $\alpha$ ,  $\gamma_s$  (конечный участок кривой), далее, с учетом данных по релаксации, были рассчитаны значения  $E_i$ ,  $\tau_i$ , и, в конечном виде, был сделан расчет всех зависимостей напряжения от деформации. Результаты сопоставления расчетных кривых и экспериментальных зависимостей  $\sigma$ – $\lambda$  представлены на рисунках 6.26, 6.27.



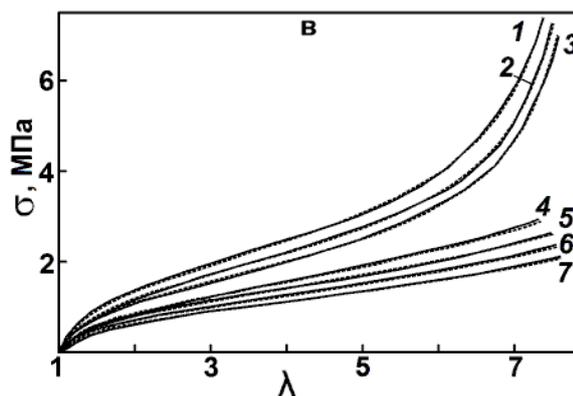


Рисунок 6.26 – Зависимость напряжения от деформации для образцов МЛ-1–МЛ-7 (кривые 1 – 7 соответственно) при трех скоростях растяжения:  $0,56 \text{ c}^{-1}$  (а),  $0,056 \text{ c}^{-1}$  (б) и  $0,0028 \text{ c}^{-1}$  (в). Сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет по уравнению (6.71)

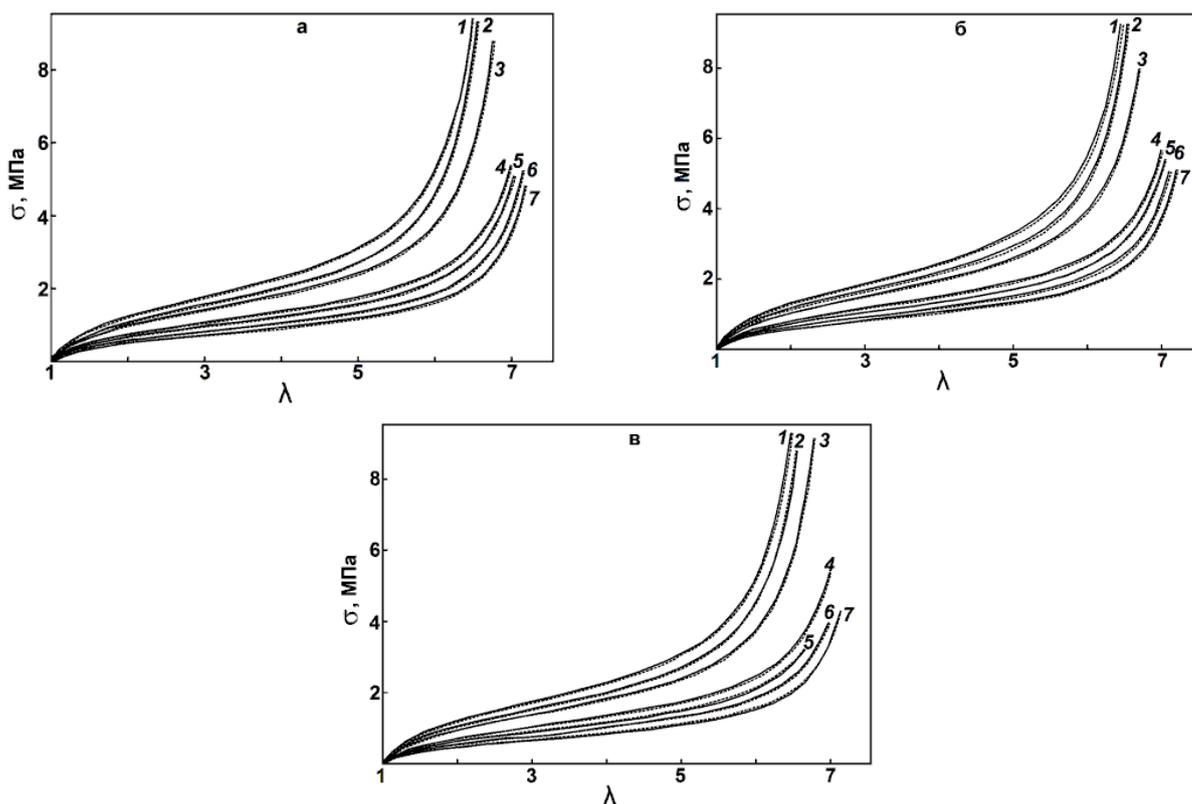


Рисунок 6.27 – Зависимость напряжения от деформации для образцов МЛЛ-1–МЛЛ-7 (кривые 1 – 7 соответственно) при трех скоростях растяжения:  $0,56 \text{ c}^{-1}$  (а),  $0,056 \text{ c}^{-1}$  (б) и  $0,0028 \text{ c}^{-1}$  (в). Сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет по уравнению (6.71)

Как видно из указанных графиков, предложенный подход описания деформационных свойств эластомеров позволила адекватно описать деформационное поведение исследованных систем в широком диапазоне скоростей растяжения.

Представленные в настоящем разделе теоретические и экспериментальные данные были получены в рамках весьма продолжительного временного диапазона, что наложило определенный отпечаток на порядок представления материала. Однако, последовательный переход от относительно простых объектов к более сложным позволил сохранить логику развития подхода, который инкорпорировал наиболее значимые достижения в области теории высокоэластичности последних лет.

Следует понимать, что использование настоящего подхода в практике материаловедения полиуретановых эластомеров является необходимым инструментом взаимосвязей между основными значимыми физико-механическими параметрами изучаемых объектов. Возможность оценки вариативности их деформационного поведения при изменении скорости механического нагружения, индуцировании эффектов упрочнения, оценки роли модуля и деформативности в обосновании уровня прочности – все это может быть использовано при разработке новых эластичных материалов с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия с широким спектром применения.

Результаты исследований, представленные в главе 6, опубликованы в работах [301, 374-381] автора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработаны научные и технологические основы получения высокопрочных и абразивостойких полиуретановых эластомеров.

Разработаны основные методы управления характеристиками полиуретановых эластомеров путем направленного молекулярного дизайна полимерных цепей. При использовании олигомеров различного химического строения при синтезе полиуретановых эластомеров можно регулировать термодинамическое сродство между жесткими и мягкими сегментами полимерных цепей и тем самым корректировать степень фазового разделения между эластичной матрицей полимера и фазой жестких блоков. Применение указанных методов позволяет резко повысить как общий уровень деформационно-прочностных характеристик указанных материалов, так и их стабильность в широком диапазоне скоростей механического нагружения.

Разработаны принципы построения рецептуры высокопрочных морозостойких полиуретановых эластомеров на основе олигоэфиров с использованием фактора термодинамического сродства жестких и мягких сегментов. Наименьшая степень такого сродства способствует понижению содержания жестких сегментов в эластичной матрице, что дает возможность эффективно снижать нижнюю границу диапазона высокоэластичности эластомера. Разработаны рецептуры литьевых полиуретанов и полиуретанмочевин с температурой стеклования ниже  $-60^{\circ}\text{C}$ .

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. 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.

Впервые установлены физические особенности абразивного износа полиуретановых эластомеров. В процессе указанного износа происходит закономерное снижение плотности

пространственной сетки, причем снижается плотность, как сетки химических связей, так и сетки физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Доказано, что плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

Впервые количественно установлено воздействие относительной влажности воздуха на весь комплекс физико-механических характеристик полиуретановых эластомеров. Доказано, что механизм воздействия влаги на их деформационно-прочностные и абразивные свойства соответствует временной пластификации эластомеров водой. Установлено, что наилучшую стабильность указанных характеристик в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира олиготетраметиленоксиддиола.

Разработаны композиционные модификаторы трения на основе структурных пластификаторов и стеаратов щелочноземельных металлов, снижающие абразивный износ полиуретановых эластомеров в 1,5-2 раза.

Впервые разработан обобщенный подход для оценки зависимости напряжения от деформации полиуретановых эластомеров с учетом особенностей их надмолекулярной структуры и релаксационных характеристик. Предложенный подход позволяет численно оценивать деформационное поведение указанных эластомеров в широком диапазоне скоростей механического нагружения.

**В качестве дальнейшего направления работ** можно рассматривать исследование полиуретановых эластомеров на основе поликапролактондиолов, олигоэфируретанэпоксидов или других перспективных олигомеров. Использование теоретических и практических результатов, представленных в настоящей работе, в рамках новых направлений развития полиуретановых эластомеров, должно значительно ускорить развитие полимерного материаловедения эластомеров со сложным фазовым строением.

## 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. Somarathna, H. M. C. C. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review / H.M.C.C. Somarathna, S.N. Raman, D. Mohotti, A.A. Mutalib, K.H. Badri // Construction and Building Materials. – 2018. – V. 190. – P. 995-1014.
4. Das, A. A brief discussion on advances in polyurethane applications / A. Das, P. Mahanwar // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. – 2020. – V. 3. – N. 3. – P. 93-101.
5. Fink, J. K. Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers / J. K. Fink / Third Edition– William Andrew, 2017. – 688 p.
6. Nikoukalam, M. T. Experimental characterization and constitutive modeling of polyurethanes for structural applications, accounting for damage, hysteresis, loading rate and long term effects / M.T. Nikoukalam, P. Sideris // Engineering Structures. – 2019. – V. 198. – P. 109462.
7. Chen, Q. Performance development of polyurethane elastomer composites in different construction and curing environments / Q. Chen, C. Wang, Y. Li, L. Feng, S. Huang // Construction and Building Materials. – 2023. – V. 365. – P. 130047.
8. Kim, G. B. Novel applications of urethane/urea chemistry in the field of biomaterials / G.B. Kim, J. Guo, J. Hu, D. Shan, J. Yang // Advances in Polyurethane Biomaterials/ – Woodhead Publishing. – 2016. – P. 115-147.
9. Shoaib, M. Relationship of hard segment concentration in polyurethane-urea elastomers with mechanical, thermal and drug release properties / M. Shoaib, A. Bahadur, S. Iqbal, M. S. U.Rahman c, S. Ahmed, G. Shabir, M. A. Javaid // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2017. – V. 37. – P. 88-96.
10. Nicolae, A. Recent progress in polyester–urethanes / A. Nicolae, A. M. Grumezescu // Materials for Biomedical Engineering. – 2019. – P. 409-423.
11. Cui, M. Developments of polyurethane in biomedical applications: A review / M. Cui, Z. Chai, Y. Lu, J. Zhu, J. Chen // Resources Chemicals and Materials. – 2023. – V. 2, - N. 4. – P. 262-276.

12. Duran, M. M. 3D printing of silicone and polyurethane elastomers for medical device application: A review / M. M. Duran, G. Moro, Y. Zhang, A. Islam // *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering*. – 2023. – V. 7. – P. 100125.
13. Delebecq, E. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane/ E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud // *Chemical reviews*. – 2013. – V. 113. – N. 1. – P. 80-118.
14. Липатов, Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеева. – Киев: Наукова думка, 1970. – 279 с.
15. Керча, Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов / Ю.Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 1979. – 224 с.
16. Райт, П. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
17. Любартович, С.А. Реакционное формование полиуретанов / С.А. Любартович, Ю.Л. Морозов, О.Б. Третьяков. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
18. 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.
19. Фаркас, А. Каталитические эффекты в реакциях изоцианатов / А. Фаркас, Г. Миллс // *Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции*. – М: Мир, 1965. – С. 281–342.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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. – V. 51. – N 10. – P. 1299-1300.
24. 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. – V. 82. – N. 3. – P. 642-645.

25. Лазурин, Е.А. Достижения в области получения уретановых латексов / Е.А. Лазурин, В.Т. Самородов, Г.Н. Спиридонова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 66 с.
26. 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. – V. 26. – N 8. – P. 3004-3005.
27. Dusek K. Network formation of polyurethanes due to side reactions / K. Dusek, M. Spirikova, I. Havlicek // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – N. 6. – P. 1774-1781.
28. Prisacariu, C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects / C. Prisacariu. – New York: Springer Science & Business Media, 2011. – 280 p.
29. Sonnenschein, M.F. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends / M.F. Sonnenschein. – New York: John Wiley & Sons, 2014. – 432 p.
30. Lee, H. S. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes / H. S. Lee , S. L. Hsu // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – N. 3. – P. 1100-1105.
31. Pangon, A. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers / A. Pangon, G. P. Dillon, J. Runt // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – N. 7. – P. 1837-1844.
32. Hsieh, A. J. New insight into microstructure-mediated segmental dynamics in select model poly (urethane urea) elastomers / A.J. Hsieh, T.L. Chantawansri, W. Hub, K.E. Strawhecker, D.T. Casem, J.K. Eliason, K.A. Nelson, E.M. Parsons. // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – N. 7. – P. 1883-1892.
33. Li, X. Crystallization of hard segments in MDI/BD-based polyurethanes deformed at elevated temperature and their dependence on the MDI/BD content / X. Li, Y. Lu, H. Wang, E. Pösel, B. Eling, Y. Men // *European Polymer Journal*. – 2017. – V. 97. – P. 423-436.
34. Smith, T.L. Elastomers: Strength and Extensibility in simple Tension / T.L. Smith // *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. – 1986. – P. 1341-1343.
35. Smith, T.L. Strength of elastomers. A perspective / T.L. Smith // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1978. – V. 51. – N. 2. – P. 225-252.
36. 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. – 1982. – N. 19.– 419 p.
37. Smith, T.L. Strength and extensibility of elastomers / T.L. Smith // *Rheology – Theory and Applications*. – 1969. – V. 5. – P. 127-221.
38. Smith, T.L. Tensile strength of polyurethane and other elastomeric block copolymers / T.L. Smith // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. – 1974. – V. 12. – N. 9. – P. 1825-1848.

39. Ophir, Z. H. Time dependence of mechanical properties and domain formation of linear and crosslinked segmented polyurethanes / Z. H. Ophir, G. L. Wilkes// In: Cooper SL, Estes GM, editors. *Multiphase Polymers. Advances in chemistry series.* – 1979. – V. 176. USA: ACS; – P. 53-67.
40. Киселев, М. Р. Самоорганизация сетчатой структуры полиуретана / М. Р. Киселев, В. И. Ролдугин // *Журнал физической химии.* – 2010. –Т. 84. – № 8. –С. 1519–1524.
41. Waterlot, V. Structure and physical properties in crosslinked polyurethanes / V. Waterlot, D. Couturier, C. Waterlot // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2011. – V. 119. – N. 3. – P. 1742-1751.
42. Holzworth, K. Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea / K. Holzworth, Z. Jia, A.V. Amirkhizi, J. Qiao, S. Nemat-Nasser // *Polymer.* – 2013. – V. 54. – N. 12. – P. 3079-3085.
43. Lei, W. Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate / W. Lei, C. Fang, X. Zhou, J. Li, R. Yang, Z. Zhang, D. Liu// *Journal of materials science & technology.* – 2017. – V. 33. – N. 11. – P. 1424-1432.
44. Houton, K. A. Hydrogen-bonded supramolecular polyurethanes / K.A. Houtona, A.J. Wilson // *Polymer International.* – 2015. – V. 64. – N. 2. – P. 165-173.
45. Lu, R. Q. Supramolecular hierarchical polyurethane elastomers for thermal and mechanical property optimization / R. Q. Lu, A. Concellón, P. Wang, T. M. Swager, A. J. Hsieh // *Polymer.* – 2022. – V. 260. – P. 125363.
46. *Polyurethane handbook* / Edited by G. Oertel. – Hanser Publishers: Munich, 1985. – 629 p.
47. Gunatillake, P. A. Polyurethane elastomers with low modulus and hardness based on novel copolyether macrodiols / P.A. Gunatillake, G.F. Meijs, S.J. McCarthy, N. Sherriff// *Journal of applied polymer science.* – 1997. – V. 63. – N. 10. – P. 1373-1384.
48. Petrovic, Z.S. Polyurethanes / Z.S. Petrovic// *Handbook of Polymer Synthesis* – ed. by Kricheldorf H. R., Nuyken O., Swift G. – 2nd ed. – New-York: Marcel Dekker, 2005. – P. 503-541.
49. Buckley, C. P. Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure/ C.P. Buckley, C. Prisacariu, C. Martin // *Polymer.* – 2010. – V. 51. – N. 14. – P. 3213-3224.
50. 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. – V. 5. – N. 14. – P. 218-232.

51. 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.
52. Bayer, O. Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan“ / O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, E. Windemuth // *Angewandte Chemie*. – 1950. – V. 62. – N 3. – P. 57-66.
53. Saunders, J.H. The relations between polymer structure and properties in urethans / J.H. Saunders // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1960. – V. 33. – N. 5. – P. 1259-1292.
54. Axelrod, S.L. Cast urethane elastomers from polypropylene glycols / S.L. Axelrod, K.C. Frisch // *Rubber Age*. – 1960. – V. 88. – N. 3. – P. 465.
55. 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.
56. Валуев, В.И. Зависимость свойств уретановых эластомеров от структуры исходных сложных полиэфиров / В. И. Валуев, Р.А. Шляхтер, Д.Ш. Короткина, М.Г. Зимина, К.С. Лифшиц, Н. П. Апухтина // *Уретановые эластомеры*. – 1971. – С. 53-56.
57. Naheed, S. Impact of Macrodiols on the Morphological Behavior of H12MDI/HDO-Based Polyurethane Elastomer / S. Naheed, M. Zuber, M. Salman, N. Rasool, Z. Siddique, M R. Shaik, M. A. F. Sharaf , A. Abdelgawad , D. Sekou and E. M. Awwad // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – N. 13. – P. 2060.
58. Naheed, S. Molecular engineering and morphology of polyurethane elastomers containing various molecular weight of macrodiol /S. Naheed, M. Zuber , M. Barikani, M. Salman // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – V. 264. – P. 114960.
59. Бакирова, И. Н. Анализ влияния природы олигомерных гидроксилсодержащих соединений на свойства полиуретановых эластомеров / И. Н. Бакирова, Л. А. Зенитова // *Вестник технологического университета*. – 2019. – Т. 22. – №. 6. – С. 27-33.
60. Bailey, Jr. F. E. Poly (ethylene oxide) / Jr. F.E. Bailey, J.V. Koleske. – Academic Press: New York, NY, USA. – 1976.
61. Dreyfuss, P. Poly (tetrahydrofuran) / P. Dreyfuss – New York, USA: Gordon and Breach Science Publishers; 1982. – V. 8.
62. Odarchenko, Y. I. Structure formation and hydrogen bonding in all-aliphatic segmented copolymers with uniform hard segments / Y. I. Odarchenko, N. J. Sijbrandi, M. Rosenthal, A.J. Kimenai, E.P.C. Mes, R Broos // *Acta biomaterialia*. – 2013. – V. 9. – N. 4. – P. 6143-6149.

63. Peng, F. Effect of the symmetry of polyether glycols on structure-morphology-property behavior of polyurethane elastomers / F. Peng, X. Yang, Y. Zhu, G. Wang // *Polymer*. – 2022. – V. 239. – P. 124429.
64. Yilgör, I. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review / I. Yilgor, E. Yilgor, G. L. Wilkes. // *Polymer*. – 2015. – V. 58. – P. A1-A36.
65. O'Sickey, M. J. Structure–property relationships of poly (urethane urea) s with ultra low monol content poly (propylene glycol) soft segments. I. Influence of soft segment molecular weight and hard segment content / M.J. O'Sickey, B. D. Lawrey, G. L. Wilkes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 84. – N. 2. – P. 229-243.
66. Velankar, S. Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 1. Effect of block length / S. Velankar, S. L. Cooper. // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – N. 26. – P. 9181-9192.
67. Saralegi, A. Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties / A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernandez-d'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza, M. A. Corcuera. // *Polymer International*. – 2013. – V. 62. – N. 1. – P. 106-115.
68. Woodruff, M. A. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century / M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher // *Progress in polymer science*. – 2010. – V. 35. – N. 10. – P. 1217-1256.
69. Kricheldorf, H. R. Telechelic polyesters of ethane diol and adipic or sebacic acid by means of bismuth carboxylates as non-toxic catalysts / H. R. Kricheldorf, G. Behnken, G. Schwarz // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – N. 25. – P. 11219-11224.
70. Odian, G. Principles of polymerization / G. Odian. – USA: John Wiley & Sons, 2004. – 839 p.
71. Gallardo, A. Random polyester transesterification: prediction of molecular weight and MW distribution / A. Gallardo, J. Roman, P.J. Dijkstra, J. Feijen // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – N. 21. – P. 7187-7194.
72. Saralegi, A. Effect of H 12 MDI isomer composition on mechanical and physico-chemical properties of polyurethanes based on amorphous and semicrystalline soft segments / A. Saralegi, A. Etxeberria, B. Fernandez-d'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza, M. A. Corcuera // *Polymer bulletin*. – 2013. – V. 70. – P. 2193-2210.
73. Castagna, A. M. The role of soft segment molecular weight on microphase separation and dynamics of bulk polymerized polyureas / A. M. Castagna, A. Pangon, T. Choi, G. P. Dillon, J. Runt // *Macromolecules*. – 2012. – V. 45. – N. 20. – P. 8438-8444.

74. Lin, J. R. Study on shape-memory behavior of polyether based polyurethanes. II. Influence of soft segment molecular weight / J. R. Lin, L. W. Chen //Journal of applied polymer science. – 1998. – V. 69. – N. 8. – P. 1575-1586.

75. Eceiza, A. Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: Mechanical and thermal properties / A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera //Polymer Engineering & Science. – 2008. – V. 48. – N. 2. – P. 297-306.

76. Zdrahala, R. J. Polyether based thermoplastic polyurethanes effect of the soft segment molecular weight / R. J. Zdrahala, S. L. Hager, R. M. Gerkin //Journal of Elastomers & Plastics. – 1980. – V. 12. – N. 4. – P. 225-244.

77. Lunardon, G. Effects of molecular weight and molecular weight distribution of polyester based soft segments on the physical properties of linear polyurethane elastomers / G. Lunardon, Y. Sumida, O. Vogl //Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. – 1980. – V. 87. – N. 1. – P. 1-33.

78. Nozaki, S. Effect of chain architecture of polyol with secondary hydroxyl group on aggregation structure and mechanical properties of polyurethane elastomer / S. Nozaki, T. Hirai, Y. Higaki, K. Yoshinaga, K. Kojio, A. Takahara //Polymer. – 2017. – V. 116. – P. 423-428.

79. Klinedinst, D. B. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1, 4-butanediol and PTMO soft segments / D. B. Klinedinst, I. Yilgor, E. Yilgor, M. Zhang, G. L. Wilkes //Polymer. – 2012. – V. 53. – N. 23. – P. 5358-5366.

80. Sheth, J. P. A comparative study of the structure–property behavior of highly branched segmented poly (urethane urea) copolymers and their linear analogs / J. P. Sheth, S. Unal, E. Yilgor, I. Yilgor, F. L. Beyer, T. E. Long //Polymer. – 2005. – V. 46. – N. 23. – P. 10180-10190.

81. Sheth, J. P. Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective / J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor //Polymer. – 2004. – V. 45. – N. 20. – P. 6919-6932.

82. Jing, X. Effect of the amide units in soft segment and urea units in hard segment on microstructures and physical properties of polyurethane elastomer / X. Jing, X. Li, Y. Di, Y. Zhao, J. Wang, M. Kang, Q. Li //Polymer. – 2021. – V. 233. – P. 124205.

83. Mukhametshin, T. I. Synthesis of segmented polyurethanes based on furazan units / T. I. Mukhametshin, D. B. Vinogradov, P. V. Bulatov, V. G. Nikitin, V. A. Petrov // *Mendeleev Communications*. – 2023. – V. 33. – N. 3. – P. 408-410.

84. Oprea, S. Synthesis and properties of new crosslinked polyurethane elastomers based on isosorbide / S. Oprea, V. O. Potolinca, V. Oprea // *European Polymer Journal*. – 2016. – V. 83. – P. 161-172.

85. Нестеров С. В. Влияние фенольного соединения Irganox-1010 на упруго-прочностные свойства и термо-, теплостойкость литьевого полиуретана на основе сложного полиэфира / С. В. Нестеров, Я. Д. Самуилов, И. Н. Бакирова, А. Я. Самуилов // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 30. – №. 6. – С. 127-131.

86. Lei, W. Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate / W. Lei, C. Fanga, X. Zhou, J. Li, R. Yangb, Z. Zhang, D. Liu // *Journal of materials science & technology*. – 2017. – V. 33. – N. 11. – P. 1424-1432.

87. Yilgor, I. Preparation of segmented, high molecular weight, aliphatic poly (ether-urea) copolymers in isopropanol. In-situ FTIR studies and polymer synthesis / I. Yilgor, B. D. Mather, S. Unal, E. Yilgor, T. E. Long // *Polymer*. – 2004. – V. 45. – N. 17. – P. 5829-5836.

88. Hergenrother, R. W. Blood-contacting properties of polydimethylsiloxane polyureaurethanes / R. W. Hergenrother, Y. Xue-Hai, S. L. Cooper // *Biomaterials*. – 1994. – V. 15. – N. 8. – P. 635-640.

89. Kajiyama, M. Synthesis and properties of new multiblock copolymers based on dimethyl siloxane and N-phenylated polyureas / M. Kajiyama, M. A. Kakimoto, Y. Imai // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23. – N. 5. – P. 1244-1248.

90. Li, C. Synthesis and properties of polycyanoethylmethylsiloxane polyurea urethane elastomers: A study of segmental compatibility / C. Li, X. Yu, T. A. Speckhard, S. L. Cooper // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1988. – V. 26. – N. 2. – P. 315-337.

91. Yilgör, E. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers / E. Yilgor, E. Burgaz, E. Yurtsever, I. Yilgor // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – N. 3. – P. 849-857.

92. Yilgör, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds / E. Yilgor, I. Yilgor, E. Yurtsever // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – N. 24. – P. 6551-6559.

93. Erdodi, G. Polyisobutylene-based polyurethanes. III. Polyurethanes containing PIB/PTMO soft co-segments / G. Erdodi, J. M. Kang, J. P. Kennedy, E. Yilgor, I. Yilgor // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – V. 47. – N. 20. – P. 5278-5290.

94. Jewrajka, S. K. Polyisobutylene-based polyurethanes. II. Polyureas containing mixed PIB/PTMO soft segments / S. K. Jewrajka, J. M. Kang, G. Erdodi, J. P. Kennedy, E. Yilgor, I. Yilgor //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V. 47. – N. 11. – P. 2787-2797.
95. Kang, J. PIB-based polyurethanes. IV. The morphology of polyurethanes containing soft co-segments / J. Kang, G. Erdodi, J. P. Kennedy, E. Yilgor, I. Yilgor //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – V. 47. – N. 22. – P. 6180-6190.
96. Yilgor, I. Silicone-urea copolymers modified with polyethers / I. Yilgor, E. Yilgor – In: Clarson S. J., Fitzgerald J. J., Owen M. J., Smith S. D., Van Dyke M. E., editors. Science and technology of silicones and silicone-modified materials. ACS Symposium, 2007 – V. 964.– P. 100-115.
97. Sheth, J. P. Structure–property behavior of poly (dimethylsiloxane) based segmented polyurea copolymers modified with poly (propylene oxide) / J. P. Sheth, E. Yilgor, B. Erenturk, H. Ozhalici, I. Yilgor, G. L. Wilkes //Polymer. – 2005. – V. 46. – N. 19. – P. 8185-8193.
98. Stanciu, A. Polyurethane/polydimethylsiloxane segmented copolymers / A. Stanciu, A. Airinei, D. Timpu, A. Ioanid, C. Ioan, V. Bulacovschi //European polymer journal. – 1999. – V. 35. – N. 11. – P. 1959-1965.
99. Saunders, J. H. Polyurethanes: chemistry and technology / J.H. Saunders, K.C. Frisch. – New York: Interscience Publishers, 1962. – 280 p.
100. 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. – V. 32. – N. 5. – P. 4959-4969.
101. Knaub, P. New linear polyurethaneureas based on polyoxytetramethylene, aliphatic diisocyanates, and aromatic diamines / P. Knaub, Y. Camberlin //Journal of applied polymer science. – 1986. – V. 32. – N. 6. – P. 5627-5645.
102. Prisacariu, C. The effect of hard segment ordering in copolyurethane elastomers obtained by using simultaneously two types of diisocyanates / C. Prisacariu, R. H. Olley, A. A. Caraculacu, D. C. Bassett, C. Martin //Polymer. – 2003. – V. 44. – N. 18. – P. 5407-5421.
103. Prisacariu, C. Mechanical response of dibenzyl-based polyurethanes with diol chain extension / C. Prisacariu, C. P. Buckley, A. A. Caraculacu //Polymer. – 2005. – V. 46. – N. 11. – P. 3884-3894.
104. Prisacariu, C. Structural studies and the correlation with the stress–strain response in polyurethanes / C. Prisacariu, E. Scortanu. –Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation – John Wiley & Sons, Ltd. – 2006. – P. 1–24.

105. Das, S. Effect of symmetry and H-bond strength of hard segments on the structure-property relationships of segmented, nonchain extended polyurethanes and polyureas / S. Das, D. F. Cox, G. L. Wilkes, D. B. Klinedinst, I. Yilgor, E. Yilgor // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2007. – V. 46. – N. 5. – P. 853-875.

106. Das, S. Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: effect of soft segment molecular weight / S. Das, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Inci, O. Tezgel, F. L. Beyer // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – N. 1. – P. 290-301.

107. Hu, S. Rational design of a novel NDI-based thermoplastic polyurethane elastomer with superior heat resistance S. Hu, T. Shou, X.Zhao, Z.Wang, S. Zhang, X. Qin, M. Guo, L. Zhang // *Polymer*. – 2020. – V. 205. – P. 122764.

108. 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. – V. 5. – N. 3. – P. 391-395.

109. Hepburn, C. Polyurethane elastomers / C. Hepburn. – 2nd ed. – New York: Elsevier, 1992. – 457 p.

110. Prisacariu, C. Influence of the type of chain extender and urethane group content on the mechanical properties of polyurethane elastomers with flexible hard segments / C. Prisacariu, E. Scortanu // *High Performance Polymers*. – 2011. – V. 23. – N. 4. – P. 308-313.

111. Prisacariu, C. Influence of the type of chain extender and urethane group content in the mechanical properties of Polyurethanes based on 4,4– дибензил diisocyanate / C. Prisacariu, C.P. Buckley / *13th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Conf. Proceedings*. – 2006. – P. 456 – 459.

112. Born, L. The physical crosslinking of polyurethane elastomers studied by X-ray investigation of model urethanes / L. Born, H. Hespe, J. Crone, K. H. Wolf // *Colloid and Polymer Science*. – 1982. – V. 260. – P. 819-828.

113. Sioun, L. Comparison of diol and diamine crosslinkers in castable urethane elastomers / L. Sioun, J. Biranowski, D. H. Lorenz // *Adv. UrethaneSci. Technol.*– 1981. –V. 8. – P. 105

114. Нестеров, С. В. Влияние различных фенольных соединений на термо-, теплостойкость литьевого полиуретана / С. В.Нестеров, Я. Д. Самуилов, И. Н. Бакирова, А. Я. Самуилов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15. – №. 9. – С. 364-366.

115. Lei, W. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders / W. Leia, C. Fang, X. Zhoua,, Y. Chengb, R. Yangb, D. Liu // *Thermochimica Acta*. – 2017. – V. 653. – P. 116-125.

116. Oprea, S. Design-properties relationships of polyurethanes elastomers depending on different chain extenders structures / S. Oprea, D. Timpu, V. Oprea //Journal of Polymer Research. – 2019. – V. 26. – P. 1-15.
117. Kojio, K. Influence of chemical structure of hard segments on physical properties of polyurethane elastomers: a review / K. Kojio, S. Nozaki, A. Takahara, S. Yamasaki //Journal of Polymer Research. – 2020. – V. 27. – P. 1-13.
118. Wright, P. Solid Polyurethane Elastomers / P. Wright, A. Cumming. –London: Maclaren Sons, 1969.
119. Pukánszky, B. Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers: Effect of specific interactions on structure and properties / B. Pukánszky, K. Bagdi, Z. T'ov'olgyi, J. Varga, L. Botz, S. Hudak, T. D'oczi //European Polymer Journal. – 2008. – V. 44. – N. 8. – P. 2431-2438.
120. Marcos, A. Dynamic properties of copolyetherureas / A. Marcos, A. Rodriguez, L. González //Journal of non-crystalline solids. – 1994. – V. 172 -174 (Part 2). – P. 1125-1129.
121. Bonart, R. Inhomogene entropiedichten in gedehnten segmentierten polyurethan elastomeren / R. Bonart, R. Ortmann, G. Mulzer // Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications. – 1984. – V. 5. – N. 8. – P. 447-452.
122. Bonart, R. Segmentierte polyurethane / R. Bonart // Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. – 1977. – V. 58. – N. 1. – P. 259-297.
123. Bonart, R. Beiträge zum physikalischen Verständnis der Erweichungstemperatur von nebenvaleanzvernetzten Urethan-Elastomeren / R. Bonart, L. Morbitzer, H. Rinke //Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1970. – V. 240. – P. 807-819.
124. 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. – V. 58. – N. 4. – P. 701-712.
125. Ferguson, J. Influence of chemical structure on the rheological properties of polyurethane fibres with varying hard segment concentrations / J. Ferguson, D. Patsavoudis //Rheologica Acta. – 1974. – V. 13. – N. 1. – C. 72-77.
126. 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. – V. 8. – N. 3. – P. 385-396.
127. 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. – V. 26. – N 7. – P. 987-996.

128. Pechhold, E. Polytetramethylene ether glycol: effect of concentration, molecular weight, and molecular weight distribution on properties of MDI/BDO-based polyurethanes / E. Pechhold, G. Pruckmayr // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1982. – V. 55. – N. 1. – P. 76-87.
129. Kosoric, P. The effect of type and concentration of the soft segment on properties of Polyesterurethanes / P. Kosoric, Z. Petrovic // *Plastika i Guma*. – 1985. – V. 5(2). – P. 53-57.
130. Yilgör, E. Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers / E. Yilgor, I. Yilgor // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – N. 19. – P. 7953-7959.
131. Yilgor, E. Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents / E. Yilgor, G. E. Atilla, A. Ekin, P. Kurt, I. Yilgor // *Polymer*. – 2003. – V. 44. – N. 26. – P. 7787-7793.
132. Yilgor, I. Contribution of soft segment entanglement on the tensile properties of silicone-urea copolymers with low hard segment contents / I. Yilgor, T. Eynur, E. Yilgor, G. L. Wilkes // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – N. 19. – P. 4432-4437.
133. Aneja, A. A systematic series of 'model' PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy / A. Aneja, G. L. Wilkes // *Polymer*. – 2003. – V. 44. – N. 23. – P. 7221-7228.
134. Harrell, Jr L. L. Segmented polyurethans. Properties as a function of segment size and distribution / Jr L. L. Harrell // *Macromolecules*. – 1969. – V. 2. – N. 6. – P. 607-612.
135. Samuels, S. L. Anisotropic superstructure in segmented polyurethanes as measured by photographic light scattering / S. L. Samuels, G. L. Wilkes // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. – 1971. – V. 9. – N. 10. – P. 761-766.
136. Samuels, S. L. The rheo-optical and mechanical behavior of a systematic series of hard-soft segmented urethanes / S. L. Samuels, G. L. Wilkes // *Journal of polymer science: Polymer symposia*. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1973. – V. 43. – N. 1. – P. 149-178.
137. Xu, Y. J. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments / Y. J. Xu, Z. Petrovic, S. Das, G. L. Wilkes // *Polymer*. – 2008. – V. 49. – N. 19. – P. 4248-4258.
138. Sonnenschein, M. F. Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization / M. F. Sonnenschein, Z. Lysenko, D. A. Brune, B. L. Wendt, A. K. Schrock // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – N. 23. – P. 10158-10166.
139. Čulin, J. Motional heterogeneity and phase separation of functionalized polyester polyurethanes / J. Culin, M. Andreis, I. Smit, Z. Veksli, A. Anzlovar, M. Zigon // *European polymer journal*. – 2004. – V. 40. – N. 8. – P. 1857-1866.

140. Zheng, L. C. Investigation on isothermal crystallization, melting behaviors, and spherulitic morphologies of multiblock copolymers containing poly (butylene succinate) and poly (1, 2-propylene succinate) / L. C. Zheng, C. C. Li, G. H. Guan, D. Zhang, Y. N. Xiao, D. J. Wang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 119. – N. 4. – P. 2124-2134.

141. Lips, P. A. M. Incorporation of different crystallizable amide blocks in segmented poly (ester amide) s / P. A. M. Lips, R. Broos, M. J. M. van Heeringen, P. J. Dijkstra, J. Feijen // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – N. 19. – P. 7834-7842.

142. Sauer, B. B. Crystalline morphologies in segmented copolymers with hard segments of uniform length / B. B. Sauer, R. S. McLean, R. J. Gaymans, M. Niesten // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2004. – V. 42. – N. 9. – P. 1783-1792.

143. Chen, K. Y. Influence of fluorocarbon chains on the crystallization behaviors of aliphatic polyurethanes / K. Y. Chen, J. F. Kuo // *Journal of applied polymer science*. – 2009. – V. 111. – N. 1. – P. 371-379.

144. Pergal, M. V. Synthesis and characterization of novel urethane-siloxane copolymers with a high content of PCL-PDMS-PCL segments / M. V. Pergal, V. V. Antic, M. N. Govedarica, D. Goevac, S. Ostojic, J. Djonlagic // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 122. – N. 4. – P. 2715-2730.

145. Mizera, K. Polyurethane elastomers from polyols based on soybean oil with a different molar ratio / K. Mizera, J. Ryszkowska // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – V. 132. – P. 21-31.

146. Norhisham, S. M. Soft polyurethane elastomers with adhesion properties based on palm olein and palm oil fatty acid methyl ester polyols / S. M. Norhisham, T.I.T. Noor Maznee, H. Nurul Ain, P.P. Kosheela Devi, A. Srihanum, M.N. Norhayati, S.K. Yeong, A.H. Hazimah, C. M. Schiffman, A. Sendijarevic, V. Sendijarevic, I. Sendijarevic. // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2017. – V. 73. – P. 38-44.

147. Corcuera, M. A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil / L. Rueda, B. Fernandez d'Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon, A. Eceiza // *Polymer degradation and stability*. – 2010. – V. 95. – N. 11. – P. 2175-2184.

148. Апухтина, Н. П. Производство и применение полиуретановых эластомеров / Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Ю. Л. Морозов // М.: ЦНИИТ Энефтехим, – 1969. – С.94.

149. Пантелеева, Б. Н.. Строеение сшитых полимочевино-уретановых эластомеров / Б. Н. Пантелеева, О. Н. Саракуэ, Д. Ш. Короткина, А. Г. Синайский // *Уретановые эластомеры*. – 1971. – С. 138-141.

150. Gogoi, R. Study of effect of NCO/OH molar ratio and molecular weight of polyol on the physico-mechanical properties of polyurethane plaster cast / R.Gogoi, U. K. Niyogi, S. Alam, D. S.Mehra //World Applied Sciences Journal. – 2013. – V. 21. – N. 2. – P. 276-283.

151. Abusaidi H. Influences of NCO/OH and triol/diol ratios on the mechanical properties of nitro-HTPB based polyurethane elastomers / H.Abusaidi; H. R. Ghaieni, M.Ghorbani // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE). – 2017. – V. 36. – N. 5. – P. 55-63.

152. Gogoi R. Effect of increasing NCO/OH molar ratio on the physicomachanical and thermal properties of isocyanate terminated polyurethane prepolymer / R.Gogoi, M. S. Alam, R. K. Khandal // International journal of basic and applied sciences. – 2014. – Т. 3. – №. 2. – С. 118.

153.Spathis, G. Morphological changes in segmented polyurethane elastomers by varying the NCO/OH ratio / G. Spathis, M. Niaounakis, E. Kontou, L. Apekis, P. Pissis, C. Christodoulidis //Journal of applied polymer science. – 1994. – V. 54. – N 7. – С. 831-842.

154. 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.

155. 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. СерияБ. – 1992. – Т. 34. – №. 8. – С. 22-26.

156. Wypych, G. Handbook of plasticizers / G. Wypych – Toronto: ChemTec Publishing, 2004. – 670p.

157. Разумовский, Л. П. Особенности сорбционно-диффузионных процессов в сегментированных полиэфируретанах / Л. П. Разумовский, А. Л. Иорданский, Е. В. Золотова, А. В. Трезвова, О. Г. Фортунатов, Г. Е. Заиков //Высокомолекулярные соединения. СерияА. – 1991. – Т. 33. – №. 5. – С. 989-996.

158. 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. –V. 49. – N. 12. – P. 1714-1721.

159. 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. –V. 12. – N 3. – P. 527-532.

160. Kanapitsas, A. Molecular mobility and hydration properties of segmented polyurethanes with varying structure of soft- and hard-chain segments / A. Kanapitsas. P. Pissis, J. G. Ribelles, M. M. Pradas, E. G. Privalko, V. P. Privalko //Journal of applied polymer science. – 1999. – V. 71. – N. 8. – P. 1209-1221.

161. 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. – V. 34. – N. 9. – P. 1529-1539.

162. 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.

163. Possart, W. Water in polyurethane networks: Physical and chemical ageing effects and mechanical parameters / W. Possart, B. Zimmer //Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2022. – P. 1-27.

164. Wang, Y. Understanding water absorption effect on molecular dynamics, microstructures and relaxation behavior of segmented polyurethane elastomers / Y. Wang, J. Song, Q. Tian, N. Song, S. Liang, C. Tian, X. Qiang, Y. Lei, K. Chen, L. Almásy // Polymer Degradation and Stability. – 2023. – V. 214. – P. 110415.

165. Schallamach, A. Friction and abrasion of rubber / A. Schallamach // Wear. – 1958. – V. 1. – N. 5. – P. 384-417.

166. Бродский Г. И. Истирание резин / Г. И. Бродский, В. Ф. Евстратов, Н. Л. Сахновский, Л. Д. Слюдинов. – Москва: Химия, – 1975. – 238 с.

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

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

169. 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.

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

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

172. 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.

173. 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.

174. Wright, P. *Solid Polyurethane Elastomers* / P. Wright, A.P.C. Cumming– London: Maclaren and Sons, – 1969. – 304p.

175. Athey, R.J. Adiprene L-100, A Liquid Urethane Elastomer / R.J. Athey, J.G. DiPinto, J.M. Keegan // *Du Pont Bulletin*, – 1965. – V. 7.

176. Smith, F.M. Properties of elastomers up to 550° F / F.M. Smith // *Rubber World*. – 1959. – V. 139. – N. 4. – P. 533.

177. Singh, A. Thermal Stability of Polyester vs. Polyether-Based Urethans / A. Singh, L. Weissbein, J.C. Mollica // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1969. – V. 42. – N. 2. – P. 648-657.

178. Rogozhina, L. G. Frost-and heat-resistant composite materials based on polyurethanes / L. G. Rogozhina, M. V. Kuz'min, V. A. Ignat'ev, O. A. Kolyamshin, N. I. Kol'tsov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – V. 87. – P. 957-965.

179. Panwiryarat, W. Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes / W. Panwiryarat, V. Tanrattanakul, J. F. Pilard, P. Pasetto, C. Khaokong // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – V. 130. – N. 1. – P. 453-462.

180. Shaw M. T. *Introduction to polymer viscoelasticity* / M. T. Shaw, W. J. MacKnight. – John Wiley & Sons, 2018. – 349p.

181. Yokoyama T. Elasticity and structure of polyurethane networks / T. Yokoyama // *Advances in Urethane Science and Technology* – 1978. – V. 6. – P. 30.

182. Müller-Riederer, G. Orientierungsvorgänge bei der Dehnung von Polyurethan-Elastomeren / G. Muller-Riederer, R. Bonart // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1977. – V. 62. – P.99-105.

183. Bonart, R. Orientierungsverhalten von segmentierten polyurethanen in abhängigkeit von der folienpräparation und dem zeitpunkt der orientierungsbestimmung / R. Bonart, K. Hoffman // *Colloid and Polymer Science*. – 1982. – V. 260. – P. 268-277.

184. Estes, G. M. Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. II. Infrared dichroism / G. M. Estes, R. W. Seymour, S. L. Cooper // *Macromolecules*. – 1971. – V. 4. – N. 4. – P. 452-457.

185. Hoffmann, K., Orientierungsverhalten von segmentierten Polyetherurethanen in Abhängigkeit von der Dehnung und den verwendeten Lösungsmitteln / K. Hoffman, R. Bonart // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1983. – V. 184. – N. 7. – P. 1529-1546.

186. Bonart, R. Modellvorstellungen zur Molekülorientierung in gedehnten segmentierten Polyurethan Elastomeren / R. Bonart, G. Muller-Riederer // *Colloid and Polymer Science*. – 1981. – V. 259. – P. 926-936.

187. Bonart, R. Kreuzinterferenzen im röntgenkleinwinkeldiagramm von gedehnten segmentierten PU elastomeren / R. Bonart, F. Botzl, Schmid // Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1987. – V. 188. – N. 4. – P. 907-919.
188. Kozlova, T. V. Influence of the structure of isocyanate on mechanical and orientational characteristics of polyurethane rubbers / T.V. Kozlova, M. P. Letunovskii, V. V. Zharkov // Vysokomool. Soyed., Seriya A., – 1989. – V. 31. – N. 12. – P. 2523-2526.
189. Shibayama, M. Structure and properties of fatigued segmented poly (urethaneurea) I. Segment orientation mechanism due to fatigue / M. Shibayama, T. Kawauchi, T. Kotani, T. Nomura, T. Matsuda // Polymer journal. – 1986. – V. 18. – N. 10. – P. 719-733.
190. Shibayama, M. Structure and properties of fatigued segmented poly (urethaneurea) s ii. Structural analyses of fatigue mechanism / M. Shibayama, Y. Ohki, T. Kotani, S. Nomura // Polymer journal. – 1987. – V. 19. – N. 9. – P. 1067-1080.
191. Shibayama, M. Structure and orientational behaviour of polyurethane containing polydimethylsiloxane /M. Shibayama, M. Inoue, T. Yamamoto, S. Nomura // Polymer. – 1990. – V. 31. – N. 4. – P. 749-757.
192. Chen, H. M. Recent progress in shape memory polymers for biomedical applications / H. M. Chen, L. Wang, S. Zhou // Chinese Journal of Polymer Science. – 2018. – V. 36. – P. 905-917.
193. Горбунова, М. А. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы / М. А. Горбунова, Д. В. Анохин, Э. Р. Бадамшина //Высокомолекулярные соединения. СерияБ. – 2020. – Т. 62. – №. 5. – С. 323-347.
194. Candau, N. Mechanical reinforcement and memory effect of strain-induced soft segment crystals in thermoplastic polyurethane-urea elastomers / N. Candau, G. Stoclet, J.-F. Tahon, A. Demongeot, E. Yilgor, I. Yilgor, Y. Z. Menceloglu, O. Oguz. // Polymer. – 2021. – V. 223. – P. 123708.
195. Mueller, H. K. The fracture energy and some mechanical properties of a polyurethane elastomer /H. K. Mueller, W. G. Knaus // Transactions of the Society of Rheology. – 1971. – V. 15. – N. 2. – P. 217-233.
196. Zhang, X. Structure variation of tensile-deformed amorphous poly (l-lactic acid): Effects of deformation rate and strain / X. Zhang, K. Schneider, G. Liu, J. Chen, K. Brüning, D. Wang, M. Stamm// Polymer. – 2011. – V. 52. – N. 18. – P. 4141-4149.
197. 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. – V. 58. – P. 1-13.

198. Friedrich, K. Scratch resistance of high performance polymers / K. Friedrich, H. J. Sue, P. Liu, A. A. Almajid // *Tribology International*. – 2011. – V. 44. – N. 9. – P. 1032-1046.
199. Agić, A. Kinetic parameters estimation for thermal degradation of polyurethane elastomers / A. Agić, E. Bajsić G., V. Rek // *Journal of Elastomers & Plastics*. – 2006. – V. 38. – N. 2. – P. 105-118.
200. Бартенев, Г. М. Трение и износ полимеров / Г.М. Бартенев, В.В. Лаврентьев. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
201. Gent, A.N. Mechanisms of rubber abrasion / A.N. Gent, C.T.R. Pulford // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1983. – V. 28. – N. 3. – P. 943-960.
202. Jiang, H. Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers / H. Jiang, R. Browning, H.J. Sue // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – N. 16. – P. 4056-4065.
203. Ратнер, С.Б. Сопоставление истирания резин и пластмасс / С.Б. Ратнер // *Фрикционный износ резин: сборник статей*. – 1964. – С. 31-45.
204. 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. – V. 418. – P. 281-289.
205. Xiao, S. Scratch behavior of model polyurethane elastomers containing different soft segment types / S. Xiao, M. M. Hossain, P. Liu, H. Wang, F. Hu, H.-J. Sue. // *Materials & Design*. – 2017. – V. 132. – P. 419-429.
206. 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.
207. 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. – V. 23. – P. 100130(1-7).
208. Бартенев, Г. М. Релаксационная природа и закономерности износа резин в потоке абразивных частиц / Г.М. Бартенев, Н.С. Пенкин // *Трение и износ*. – 1980. – Т. 1. – № 4. – С. 584-594.
209. 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.
210. 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.

211. 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.
212. 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.
213. Гребнев, Л. В. Исследование износостойкости нагруженных образцов из высокоэластичных материалов в потоке абразивных частиц / Л. В. Гребнев // Проблемы повышения износостойкости и снижения металлоемкости промышленного оборудования методом гуммирования. – Ставрополь, 1981. – С. 51-55.
214. Хорольский, М. С. Об использовании резиновых футеровочных плит в мокрых золоуловителях тепловых электростанций / М. С. Хорольский // Энергетик. –1988. – № 8. – С. 93-97.
215. Гаркунов, Д.Н. Триботехника / Д.Н. Гаркунов. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.
216. Палласе, А.Я. О механизме эрозионного износа эластомеров / А.Я. Палласе // Труды Таллинского политехнического института. Серия А. – 1989. – № 690. – С. 35-45.
217. Пенкин, Н.С. Гуммированные детали машин / Н. С. Пенкин. – М.: Машиностроение, 1977. – 200 с.
218. Tilly, G. P. Erosion caused by impact of solid particles / G. P. Tilly // Treatise on Materials Science & Technology. – 1979. – V. 13. – P. 287-319.
219. 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.
220. 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.
221. Тененбаум, М. М. Сопротивление абразивному изнашиванию / М.М. Тененбаум. – М.: Машиностроение, 1976. – 271 с.
222. Bowers, R. C. Frictional behavior of polyethylene, polytetrafluoroethylene, and halogenated derivatives / R. C. Bowers, W. C. Clinton, W. A. Zisman // Lubrication Eng. – 1953. – V. 9. – N. 8. – P. 204-209.
223. Shooter, K. V. The frictional properties of plastics / K. V. Shooter, D. Tabor // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1952. – V. 65. – N 9. – P. 661.

224. Rees, B. L. Static friction of bulk polymers over a temperature range / B. L. Rees // *Research*. – 1957. – V. 10. – P. 331-338.
225. Kar, M. K. Micromechanism of wear at polymer-metal sliding interface / M. K. Kar, S. Bahadur // *Wear*. – 1978. – V. 46. – N. 1. – P. 189-202.
226. 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. – V. 181. – P. 250-257.
227. 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. – V. 169. – P. 107459(1-9).
228. 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. – V. 16. – N. 3. – P. 213-219.
229. 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. – V. 10. – N. 6. – P. 905-910.
230. Kalin, M. Comparison of different theoretical models for flash temperature calculation under fretting conditions / M. Kalin, J. Vižintin // *Tribology International*. – 2001. – V. 34. – N. 12. – P. 831-839.
231. Ludema, K. C. The friction and visco-elastic properties of polymeric solids / K.C. Ludema, D. Tabor // *Wear*. – 1966. – V. 9. – N. 5. – P. 329-348.
232. Ashrafizadeh, H. Evaluation of the effect of temperature on mechanical properties and wear resistance of polyurethane elastomers / H. Ashrafizadeh, P. Mertiny, A. McDonald // *Wear*. – 2016. – V. 368. – P. 26-38.
233. Hakami, F. Developments of rubber material wear in conveyor belt system / F. Hakami, A. Pramanik, N. Ridgway, A.K. Basak // *Tribology International*. – 2017. – V. 111. – P. 148-158.
234. 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. – V. 356. – P. 1-8.
235. 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. – V. 328. – P. 414-421.
236. Petrica, M. Abrasive wear mechanisms and their relation to rock properties / M. Petrica, E. Badisch, T. Peinsitt // *Wear*. – 2013. – V. 308. – N. 1-2. – P. 86-94.

237. 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. – V. 120. – P. 376-380.
238. 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. – V. 32. – N. 1. – P. 3-18.
239. Archard, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces / J. F. Archard // *Journal of Applied Physics*. – 1953. – V. 24. – N. 8. – P. 981-988.
240. 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. – V. 183. – N. 16. – P. 98-106.
241. Ashrafizadeh, H. Erosive and abrasive wear resistance of polyurethane liners / H. Ashrafizadeh, A. McDonald, P. Mertiny // *Aspects of polyurethanes*. – 2017. – V. 6. – P. 131-153.
242. Abdelbary, A. *Wear of polymers and composites* / A. Abdelbary. – New York: Elsevier, 2014. – 243 p.
243. Panda, S. An analytical model of mechanistic wear of polymers / S. Panda, M. Sarangi, S. K. Roy Chowdhury // *Journal of Tribology*. – 2018. – V. 140. – N. 1. – P. 011609(1-11).
244. Meng, H. C. Wear models and predictive equations: their form and content / H. C. Meng, K. C. Ludema // *Wear*. – 1995. – V. 181. – P. 443-457.
245. Budinski, K. G. Resistance to particle abrasion of selected plastics / K. G. Budinski // *Wear*. – 1997. – V. 203. – N. 302-309.
246. Fukahori, Y. Mechanism of rubber abrasion part 3: how is friction linked to fracture in rubber abrasion? / Y. Fukahori, H. Yamazaki // *Wear*. – 1995. – V. 188. – N. 1-2. – P. 19-26.
247. Harsha, A. P. Three-body abrasive wear behaviour of polyaryletherketone composites / A. P. Harsha, U. S. Tewari, B. Venkatraman // *Wear*. – 2003. – V. 254. – N. 7-8. – P. 680-692.
248. Rhee, S. K. Wear equation for polymers sliding against metal surfaces / S. K. Rhee // *Wear*. – 1970. – V. 16. – N. 6. – P. 431-445.
249. Kar, M. K. The wear equation for unfilled and filled polyoxymethylene / M. K. Kar, S. Bahadur // *Wear*. – 1974. – V. 30. – N. 3. – P. 337-348.
250. Viswanath, N. Development of an equation for the wear of polymers / N. Viswanath, D. G. Bellow // *Wear*. – 1995. – V. 181. – P. 42-49.
251. Burr, B. H. An equation for the abrasive wear of elastomeric O-ring materials / B. H. Burr, K. M. Marshek // *Wear*. – 1982. – V. 81. – N. 2. – P. 347-356.
252. Rajesh, J. J. Dimensional analysis for abrasive wear behaviour of various polyamides / J. J. Rajesh, J. Bijwe // *Tribology Letters*. – 2005. – V. 18. – N. 3. – P. 331-340.

253. Ligier, K. Wear of polyethylene and polyurethane elastomers used for components working in natural abrasive environments / K. Ligier, K. Olejniczak, J. Napiórkowski. // *Polymer Testing*. – 2021. – V. 100. – P. 107247.
254. 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. – V. 43. – N. 8. – P. 1542-1550.
255. Апухтина, Н. П. К вопросу о сопротивлении истиранию уретановых эластомеров / Н.П. Апухтина, Л.В. Мозжухина, А.И. Марей // *Синтез и физико-химические свойства полимеров: сборник научных трудов*. – 1973. – Вып. 12. – С. 123–127.
256. Апухтина, Н. П. О сопротивлении истиранию литевых уретановых эластомеров сложноэфирного типа / Н.П. Апухтина, Л.В. Мозжухина, А.И. Марей // *Уретановые эластомеры*. – 1971. – С. 141-146.
257. 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.
258. 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.
259. 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
260. Xiao, S. Effect of molecular weight on scratch and abrasive wear behaviors of thermoplastic polyurethane elastomers / S. Xiao, H. J. Sue // *Polymer*. – 2019. – V. 169. – P. 124-130.
261. 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. – V. 9. – N. 12. – P. 705(1-13).
262. Junik, K. 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. Błażejowski, A. Niemiec, M. Grobelny, K. Otczyk, J.A.F.O. Correia // *Engineering Failure Analysis*. – 2021. – V. 121. – P. 105201(1-15).
263. Анисимов, В.Н. Полимерные композиционные материалы с повышенной износостойкостью на основе блок-сополиуретанов : дисс. ... д-ра техн. наук : 05.17.06 / Анисимов Владимир Николаевич. – Днепропетровск, 2014. – 314 с.
264. Семенец, А. А. Разработка абразивостойких материалов на основе термопластичных полиуретанов: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Семенец Александр Анатольевич. – Днепропетровск, 2004. – 185 с.

265. 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.

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

267. 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.

268. 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.

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

270. Лабутин, А. Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков / А.Л. Лабутин. – Ленинград: Химия, 1982. – 214 с.

271. Wypych, G., Handbook of fillers, 4th edition / G. Wypych. – Toronto: ChemTec Publishing, 2016. – 1033 p.

272. Treloar, L. R. G. The physics of rubber elasticity / L. R. G. Treloar– 3rd ed. – Oxford University Press: Oxford, England, 1975 –309p.

273. Kuhn, W. Relationships between elastic constants and stretching double refraction of highly elastic substances / W. Kuhn, F.Grun // Kolloid-z. – 1942. – V. 101. – P. 248-253.

274. Treloar, L. R. G. The elasticity and related properties of rubbers / L.R.G. Treloar // Reports on progress in physics. – 1973. – V. 36. – N. 7. – P. 755-826.

275. Flory, P. J. Molecular theory of rubber elasticity // P. J. Flory // Polymer. – 1979. – V. 20. – N. 11. – P. 1317-1320.

276. Guth, E. Elastic and thermoelastic properties of rubber like materials / E. Guth, H. M. James // Industrial & Engineering Chemistry. – 1941. – V. 33. – N. 5. – P. 624-629.

277. James, H. M. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure / H. M. James, E. Guth // The Journal of Chemical Physics. – 1947. – V. 15. – N. 9. – С. 669-683.

278. Flory, P. J. Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions / P. J. Flory // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – V. 66. – N. 12. – P. 5720-5729.

279. Erman, B. Rubber-like elasticity / B. Erman, J. E. Mark // *Annual Review of Physical Chemistry*. – 1989. – V. 40. – N. 1. – P. 351-374.
280. Mark, J. E. Rubberlike elasticity: a molecular prime / J. E. Mark, B. Erman – Cambridge University Press, 2007. – 213p.
281. Erman B. Theory of elasticity of amorphous networks: effect of constraints along chains / B. Erman; L. Monnerie // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – N. 8. – C. 3342-3348.
282. Kloczkowski A. A diffused-constraint theory for the elasticity of amorphous polymer networks. 1. Fundamentals and stress-strain isotherms in elongation / A. Kloczkowski, J. E. Mark, B. Erman // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28. – N. 14. – P. 5089-5096.
283. Bischoff, J. E. A new constitutive model for the compressibility of elastomers at finite deformations / J. E. Bischoff, E. M. Arruda, K. Gosh // *Rubber chemistry and technology*. – 2001. – V. 74. – N. 4. – P. 541-559.
284. Arruda, E. M. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials / E. M. Arruda, M. C. Boyce // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 1993. – V. 41. – N. 2. – P. 389-412.
285. Edwards S. F. The tube model theory of rubber elasticity / S.F. Edwards; T. A. Vilgis // *Reports on Progress in Physics*. – 1988. – V. 51. – N. 2. – P. 243.
286. Edwards, S. F. The effect of entanglements in rubber elasticity / S.F. Edwards; T. A. Vilgis // *Polymer*. – 1986. – V. 27. – N. 4. – P. 483-492.
287. Christenson E. M. Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers / E.M. Christenson, J.M. Anderson, A. Hiltner, E. Baer // *Polymer*. – 2005. – V. 46. – N. 25. – P. 11744-11754.
288. Rivlin R.S. Large elastic deformations of isotropic materials VII. Experiments on the deformation of rubber / R.S. Rivlin, D.W. Saunders // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1951. – V. 243. – N. 865. – P. 251-288.
289. Rivlin, R. S. The elasticity of rubber / R. S. Rivlin // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1992. – V. 65. – N. 3. – P. 51-66.
290. Yeoh, O. H. Some forms of the strain energy function for rubber / O. H. Yeoh // *Rubber Chemistry and technology*. – 1993. – V. 66. – N. 5. – P. 754-771.
291. Boyce, M. C. Constitutive models of rubber elasticity: a review / M.C. Boyce, E.M. Arruda // *Rubber chemistry and technology*. – 2000. – V. 73. – N. 3. – P. 504-523.
292. Valanis, K. C. The strain energy function of a hyperelastic material in terms of the extension ratios / K.C. Valanis, R.F. Landel // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – V. 38. – N. 7. – P. 2997-3002.

293. Ogden, R. W. Large deformation isotropic elasticity—on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids / R.W. Ogden // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1972. – V. 326. – N. 1567. – P. 565-584.

294. Przybylo, P. A. Experimental investigations and numerical modeling of incompressible elastomers during non-homogeneous deformations / P. A. Przybylo, E.M. Arruda // *Rubber Chemistry and Technology.* – 1998. – V. 71. – N. 4. – P. 730-749.

295. Meissner, B. Potential of recent rubber-elasticity theories for describing the tensile stress-strain dependences of two-phase polymer networks / B. Meissner, M. Spirkova // *Macromolecular Symposia.* – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – V. 181. – N. 1. – P. 289-302.

296. Meissner, B. Langevin-elasticity-theory-based description of the tensile properties of double network rubbers / B. Meissner, L. Matejka // *Polymer.* – 2003. – V. 44. – N. 16. – P. 4611-4617.

297. Meissner, B. Description of the tensile stress–strain behavior of filler-reinforced rubber-like networks using a Langevin-theory-based approach. Part I / B. Meissner, L. Matejka // *Polymer.* – 2000. – V. 41. – N. 21. – P. 7749-7760.

298. Heinrich G. Contribution of entanglements to the mechanical properties of carbon black-filled polymer networks / G. Heinrich, T.A. Vilgis // *Macromolecules.* – 1993. – V. 26. – N. 5. – P. 1109-1119.

299. Waletzko R. S. Role of increased crystallinity in deformation-induced structure of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with PEO and PEO– PPO–PEO soft segments and HDI hard segments / R. S. Waletzko, L. T. J. Korley, B. D. Pate, E.D. Thomas, P.T. Hammond // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – N. 6. – P. 2041-2053.

300. Johlitz M. Experimental and theoretical investigation of nonlinear viscoelastic polyurethane systems / M. Johlitz, H. Steeb, S. Diebels, A. Chatzouridou, J. Bata, W. Possart // *Journal of Materials Science.* – 2007. – V. 42. – P. 9894-9904.

301. Терешатов В. В. О деформационном поведении пространственно сшитых полибутадиенуретанов / В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1995. – Т. 37. – №. 7. – С. 1166-1169.

302. Spathis G. D. Polyurethane elastomers studied by the Mooney–Rivlin equation for rubbers / G.D. Spathis // *Journal of applied polymer science.* – 1991. – V. 43. – N. 3. – P. 613-620.

303. Joly, S. Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber / S. Joly, G. Garnaud, R. Ollitrault, L. Bokobza, J. E. Mark // *Chemistry of Materials.* – 2002. – V. 14. – N. 10. – P. 4202-4208.

304. Zrinyi, M. On the decisive role of finite chain extensibility and global interactions in networks / M. Zrinyi, H.-G. Kilian, E. Horkay // *Colloid and Polymer Science*. – 1989. – V. 267. – P. 311-322.
305. Терешатов, В. В. Изменение параметров сетки сегментированных полиуретанов в условиях их деформирования / В.В. Терешатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 1995. – Т. 37. – № 9. – С. 1529-1534.
306. Qi, H. J. Constitutive model for stretch-induced softening of the stress–stretch behavior of elastomeric materials / H. Qi, M. Boyce // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2004. – V. 52. – N. 10. – P. 2187-2205.
307. Diani J. A review on the Mullins effect / J. Diani, B. Fagolle, P. Gilormani // *European Polymer Journal*. – 2009. – V. 45. – N. 3. – P. 601-612.
308. Бартенева, Г. М. Релаксационные свойства полимеров / Г.М. Бартенева, А.Г. Бартенева. – Т. 1. – Москва: Химия, 1992. – 384с.
309. Бартенева, Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров / Г.М. Бартенева. – Москва: Химия, 1979. – 288с.
310. Тобольский А. Свойства и структура полимеров / А. Тобольский, Г. Л. Слонимский, Г. М. Бартенева. – Пер. с англ. – Москва: Химия, 1964. – 322с.
311. Бартенева, Г. М. Релаксация напряжения в сеточных каучукоподобных полимерах / Г. М. Бартенева, Н. М. Лялина // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 1970. – Т. 12. – №. 2. – С. 368-384.
312. Flory, P. J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling / P. J. Flory, Jr. J. Rehner // *The Journal of chemical physics*. – 1943. – V. 11. – N. 11. – P. 521-526.
313. 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. – V. 45. – N. 146. – P. 341-345.
314. Luo, N. Hydrogen bonding between urethane and urea: band assignment for the carbonyl region of FTIR spectrum / N. Luo, D. N. Wang, S. K. Ying // *Polymer*. – 1996. – V. 37. – N. 14. – P. 3045-3047.
315. Атаходжаев А. К. Флуктуации концентрации и ширина линий комбинационного рассеивания растворов пиридина в воде / А. К. Атаходжаев // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1990. – Т. 52. – № 5. – С. 790-797.
316. Карякин, А.В. Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова. – Москва: Наука, 1973. – 174 с.

317. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Рипол Классик, 2013. – 234 р. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси.— М.: Мир, 1965.— 216 с.

318. Fontaine, F. Stress-strain-swelling behavior of amorphous polymeric networks: comparison of experimental data with theory / F. Fontaine, C. Noel, L. Monnerie, B. Erman // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – N. 8. – P. 3352-3355.

319. Tereshatov, V. V. Interrelationship between ultimate mechanical properties of variously structured polyurethanes and poly (urethane urea) s and stretching rate thereof / V. V. Tereshatov, M. A. Makarova, V. Yu. Senichev, A. I. Slobodinyuk // *Colloid and Polymer Science*. – 2012. – V. 290. – P. 641-651.

320. Терешатов, С. В. Структура и свойства полиуретанмочевин на основе смесей термодинамически несовместимых олигомердиизоцианатов / С. В.Терешатов, В. Ю. Сеничев, Э. Н. Терешатова, М. А. Макарова, Терешатов В. В. // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77. – № 5. – С. 843-846.

321.Терешатов, В. В. Структура и свойства сегментированных полиуретанмочевин с разнородными гибкими блоками / В. В. Терешатов, В. Н. Стрельников, М. А. Макарова, В. Ю. Сеничев, Е. Р. Волкова // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т. 83. – № 8. – С. 1274-1278.

322.Макарова, М. А. Сегментированные полиэфируретаны на основе смесей олигоэфирдиизоцианатов и смешанного отвердителя / М. А.Макарова, В. В. Терешатов, В. Н. Стрельников, В. Ю. Сеничев., Е. Р. Волкова, А. И. Слободинюк // *Химическая технология*. – 2011. – Т. 12. – № 7. – С. 411-415.

323.Tereshatov, V. V. The role of the soft phase in the hardening effect and the rate dependence of the ultimate physico-mechanical properties of urethane-containing segmented elastomers / V. V. Tereshatov, M. A. Makarova, V. Y. Senichev, E. R. Volkova, Z. A. Vnutskikh, A. I. Slobodinyuk // *Colloid and Polymer Science*. – 2015. – V. 293. – P. 153-164.

324. Терешатов, В. В. Исследование полиэфируретанов со смешанными гибкими сегментами, полученных двух и трехстадийным способами / В. В.Терешатов, А. И. Слободинюк, М. А. Макарова, Ж. А. Внутских, А. В. Пинчук, В. Ю. Сеничев // *Журнал прикладной химии*. – 2016. – Т. 89. – № 6. – С. 784-789.

325. Терешатов, В. В. Мультиблоксополимеры со смешанными гибкими и разнородными жесткими сегментами / В. В.Терешатов, М. А. Макарова, Ж. А. Внутских, В. Ю. Сеничев // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2018. – № 1. – С. 84-93.

326. Терешатов, В. В. Исследование тетра-блок-сополимеров на основе олигоэфирдиолов, 2,4-толуилендиизоцианата, изофорондиизоцианата и метилен-бис-о-хлоранилина / В. В. Терешатов, М. А. Макарова, Ж. А. Внутских, В. Ю. Сеничев, И. А. Борисова, Т. Е. Ощепкова // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 2. – С. 267-272.

327. Терешатов, В. В. Влияние бинарного пластификатора на механическое поведение полибутадиенуретанмочевины / В. В. Терешатов, В. В. Федченко, В. Ю. Сеничев, М. А. Макарова, Е. Р. Волкова, С. Ф. Красносельских // Пластические массы. – 2008. – № 5. – С. 30-32.

328. Терешатов, В. В. Влияние двухкомпонентного пластификатора на структуру и свойства полиуретанмочевины со смешанными полибутадиеновыми и полипропиленоксидными гибкими блоками / В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев, М. А. Макарова // Пластические массы. – 2009. – № 2. – С. 17-20.

329. Внутских, Ж. А. Влияние молекулярной массы гибких сегментов на термодинамическую устойчивость и физико-механические свойства пластифицированного полиэфируретана / Ж. А. Внутских, В. В. Терешатов, М. А. Макарова, В. Ю. Сеничев, А. И. Слободинюк, С. А. Астафьева, Е. Р. Волкова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 6. – С. 778-783.

330. Tereshatov, V. V. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Peculiarities of plasticization of polyurethanes by binary plasticizers / V. V. Tereshatov, V. Y. Senichev, V. N. Strel'nikov, E. N. Tereshatova, M. A. Makarova // Handbook of Plasticizers: Third Edition. – 2017. – P. 308-313.

331. Терешатов, В. В. Влияние пластификаторов на термические, термомеханические и физико-механические свойства сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин / В. В. Терешатов, М. А. Макарова, Ж. А. Внутских, В. Ю. Сеничев, И. А. Борисова, Т. Е. Ощепкова // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2018. – № 1. – С. 130-137.

332. Tereshatov, V. V. The effect of plasticization on the properties of poly (urethaneureas) based on oligoether diols, 2, 4-toluenediisocyanate, and aromatic diamines / V. V. Tereshatov, M. A. Makarova, V. Y. Senichev, Z. A. Vnutskikh, T. E. Oshchepkova, I. A. Borisova // Journal of Elastomers & Plastics. – 2019. – V. 51. – N. 4. – P. 337-358.

333. Терешатов, В. В. Влияние сорбции влаги на механические свойства сегментированных полиэфируретанов с уретанмочевинными и уретановыми жесткими блоками / В. В. Терешатов, М. А. Макарова, Е. Р. Волкова, В. Ю. Сеничев // Пластические массы. – 2008. – № 7. – С. 7-9.

334. Терешатов, В. В. Влияние сорбции влаги на физико-механические свойства пластифицированных полиэфируретанмочевин / В. В. Терешатов, В. Н. Стрельников, М. А. Макарова, В. Ю. Сеничев, Е. Р. Волкова // Пластические массы. – 2010. – № 11. – С. 32-35.

335. Макарова, М. А. Влияние пластификации на устойчивость физико-механических свойств полиэфируретана во влажной среде / М. А. Макарова, В. В. Терешатов, А. И. Слободинюк, В. Ю. Сеничев, Е. Р. Волкова, М. С. Федосеев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 4. – С. 601-606.

336. Makarova, M. A. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Stability of physico-mechanical properties of plasticized polyetherurethane in a humid medium / M. A. Makarova, V. V. Tereshatov, A. I. Slobodinyuk, V. Y. Senichev, Z. A. Vnutsikh // Handbook of Plasticizers: Third Edition. – 2017. – P. 314-318.

337. 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. – V. 36. – N. 11. – P. 4195-4200.

338. 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.

339. 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. – V. 112. – P. 141-152.

340. Luo, N. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly (urethane urea) copolymer / N. Luo, D. N. Wang, S. K. Ying // Macromolecules. – 1997. – V. 30. – N. 15. – P. 4405-4409.

341. Pechar, T. W. Characterization of soy-based polyurethane networks prepared with different diisocyanates and their blends with petroleum-based polyols / T. W. Pechar, G. L. Wilkes, B. Zhou, N. Luo // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – V. 106. – N. 4. – P. 2350-2362.

342. Billmeyer, Jr F. W. Engineering design for plastics / edited by Eric Baer – New York, Reinhold Publishing Corp., 1964. – 1202 p.

343. 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.

344. Терешатов, В. В. Исследование взаимодействия атмосферной влаги с полиэфиуретанами 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. Пермь. – 2008. – С.273-275.

345. 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*. – SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2013. – V. 449. – P. 83-87.

346. Senichev, V. Y. The relationship between abrasive wear behavior and chemical structure of polyurethane urea elastomers / V. Y.Senichev, E. V. Pogoreltsev // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – V. 1399. – N. 4. – P. 044006.

347. Сеничев, В. Ю. Влияние наполнителей на абразивный износ сегментированной полиуретанмочевины / В. Ю.Сеничев, Э. В. Погорельцев, М. А. Макарова, А. И. Слободинюк // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2021. – № 3. – С. 16-20.

348. Сеничев, В. Ю. Взаимосвязь абразивного износа полиуретановых эластомеров с их физико-механическими свойствами / В. Ю.Сеничев, Э. В. Погорельцев, А. И. Слободинюк, М. А. Макарова // *Материаловедение*. – 2021. – № 2. – С. 25-28.

349. Senichev, V.Y. Abrasive resistance of polyetherurethane ureas / V. Y.Senichev, E. V. Pogoreltsev // *Journal of Physics: Conference Series. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Krasnoyarsk, Russia, 2021. P. 42077.*

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

351.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.

352. Senichev, V.Y. The effect of moisture on abrasive wear of urethane-containing elastomers / V. Y. Senichev, E. V. Pogoreltsev, V. N. Strelnikov // *Wear*. –2024. – V.548-549. – P. 205387.

353. Портнягина, В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для Севера / В.В. Портнягина, автореф. канд. Диссертации. – М.: МИТХТ, 2010. – 20 с.

354. Rutkowska, M. Polyurethane networks / M. Rutkowska, A. Kwiatkowski // *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. – New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. – 1975. – V. 53. – N. 1. – P. 141-149.

355. Tereshatov V. V. New multi-block isophorone diisocyanate-based copolymers with urethane urea hard segments / V. V. Tereshatov, Z. A. Vnutskikh, A. I. Slobodinyuk, M. A. Makarova, V. Y. Senichev // *Journal of Elastomers & Plastics*. – 2016. – V. 48. – N. 4. – P. 289-304.

356. Petrović, Z. S. Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols / Z. S. Petrovic, A. Guo, W. Zhang // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – V. 38. – N. 22. – P. 4062-4069.

357. Сеничев, В. Ю. Пластификация сегментированной поли-диенуретанмочевины смесью эфиров себациновой и фосфорной кислот / В. Ю. Сеничев, В. В. Федченко, В. В. Терешатов, М. А. Макарова, М. С. Федосеев // *Химическая технология*. – 2008. – Т. 9. – № 6. – С. 262-264.

358. Терешатов, В. В. Влияние ди-(2-этилгексил) себацината на механические характеристики и морозостойкость полиэфируретана / В. В. Терешатов, М. А. Макарова, А. И. Слободинюк, Ж. А. Внутских, Е. Р. Волкова, В. Ю. Сеничев, Д. М. Кисельков // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2016. – № 2. – С. 54-58.

359. Терешатов, В. В. Влияние пластификаторов-акцепторов протонов на микрофазовое разделение и температуру стеклования полиуретановых блоксополимеров / В. В. Терешатов, М. А. Макарова, Ж. А. Внутских, В. Ю. Сеничев, Т. Е. Ощепкова, И. А. Борисова, Е. Н. Решетова // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2017. – № 2. – С. 59-65.

360. Senichev, V. Y. Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Influence of plasticizers on the glass transition temperature of polymers / V. Y. Senichev, V. V. Tereshatov // *Handbook of Plasticizers: Third Edition*. – 2017. – P. 243-254.

361. Сеничев, В. Ю. Морозостойкие полиуретанмочевинные материалы на основе простых олигоэфиров / В. Ю. Сеничев, М. А. Макарова, А. В. Савчук // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 9. – С. 1284-1293.

362. Бартенев, Г. М. О законе высокоэластических деформаций сеточных полимеров / Г. М. Бартенев, Т. Н. Хазанович // *Высокомолекулярные соединения*. – 1960. – Т. 2. – С. 21-28.

363. Fontaine, F. Mechanical properties of dry and swollen cis-1, 4-polyisoprene networks in simple tension: experiment and comparison with theory / F. Fontaine, C. Morland, C. Noel, L. Monnerie, B. Erman // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – N. 8. – P. 3348-3352.

364. Карманов, В. И. Исследование водородных связей в системе полибутадиенуретан – низкомолекулярная жидкость методом ИК-спектроскопии / В. И. Карманов, В. В.Терешатов, М. И. Балашова // Сб. научн. трудов Уральского отделения АН СССР. Свердловск. –1990. – С.24-30.
365. Терешатов, В. В. О зависимости модуля упругости набухших сшитых эластомеров от объемной доли полимера в набухшем геле / В. В.Терешатов, В.Ю. Сеничев // Высокомолекулярные соединения. – 1990. –Т.32. –№11. – С.848-851.
366. Akagi, Y. Examination of the theories of rubber elasticity using an ideal polymer network / Y. Akagi, T. Katashima, Y. Katsumoto, K. Fujii, T. Matsunaga, U. Chung, M. Shibayama, T. Sakai // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – N. 14. – P. 5817-5821.
367. Akagi, Y. Evaluation of topological defects in tetra-PEG gels / Y.Akagi, T. Matsunaga, M. Shibayama, U. Chung, T. Sakai // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – N. 1. – P. 488-493.
368. Furukawa, M. Characterization of polyurethane network elastomers / M. Furukawa, M. Komiya, T. Yokoyama // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1996. – V. 240. – N. 1. – P. 205-211.
369. Laity, P. R. Mechanical deformation of polyurethanes / P.R.Laity, J.E. Taylor, S. S. Wong, P. Khunkamchoo, K. Norris, M. Cable, V. Chohan, G. T.Andrews, A.F. Johnson, R.E. Cameron // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2004. – V. 43. – N. 1. – P. 95-124.
370. Simo, J. C. On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model: formulation and computational aspects / J. C. Simo // *Computer methods in applied mechanics and engineering*. – 1987. – V. 60. – N. 2. – P. 153-173.
371. Govindjee, S. Mullins' effect and the strain amplitude dependence of the storage modulus / S.Govindjee, J. C.Simo // *International journal of solids and structures*. – 1992. – V. 29. – N. 14-15. – P. 1737-1751.
372. Cohen, A. A. Padé approximant to the inverse Langevin function / A. A. Cohen // *Rheologica acta*. – 1991. – V. 30. – P. 270-273.
373. Itskov, M. Taylor expansion of the inverse function with application to the Langevin function / M. Itskov, R. Dargazany, K. Hörnes // *Mathematics and Mechanics of Solids*. – 2012. – V. 17. – N. 7. – P. 693-701.
374. 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.

375. Терешатов, В. В. Деформационное поведение сегментированных полиуретанмочевин / В. В. Терешатов, В. Ю. Сеничев, М. А. Макарова, С. В. Терешатов // Пластические массы. – 2005. – №. 4. – С. 29-31.

376. Терешатов, В. В. Влияние набухания в органических жидкостях на механические свойства сегментированных полиуретанов / В. В. Терешатов, М. А. Макарова, В. Ю. Сеничев // Пластические массы. – 2006. – №12. – С.4-7.

377. Tereshatov, V. V. Stress-strain dependence of cross-linked single-phase polyether urethane / V. V. Tereshatov, V. Y. Senichev // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2014. – V. 53. – N. 4. – P. 575-587.

378. Tereshatov, V. V. Stress-strain dependence of segmented polyurethanes and polyurethane ureas / V. V. Tereshatov, V. Y. Senichev // Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. – 2015. – V. 54. – N 4. – P. 356-380.

379. Сеничев, В. Ю. Описание деформационного поведения сшитых эластомеров в условиях растяжения с постоянной скоростью / В. Ю. Сеничев, В. В. Терешатов, М. А. Макарова, А. И. Слободинюк // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – №. 2. – С. 97-102.

380. Сеничев, В. Ю. Исследование деформационного поведения полиуретановых эластомеров аморфного типа / В. Ю. Сеничев, Е. Р. Волкова, М. А. Макарова, А. И. Слободинюк, С. Ф. Красносельских // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 51. – №. 8. – С. 135-140.

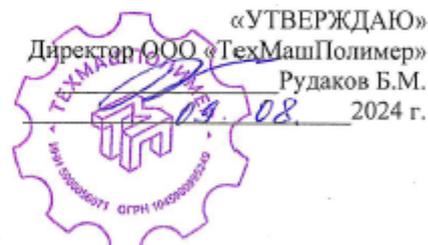
381. Senichev, V. Y. A Generalized High-Elasticity Model to Describe the Stress-Strain Dependence for Polyurethane Elastomers When Stretched at a Constant Rate / V. Y. Senichev, V. N. Strelnikov, V. V. Tereshatov, M. A. Makarova // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2018. – V. 57. – N. 3. – P. 196-209.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1



## 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@tmpolymer.ru](mailto:zakaz@tmpolymer.ru) Сайт: [tmpolymer.ru](http://tmpolymer.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



«09» августа 2024 г.

АКТ № 0018

Об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой степени  
 доктора технических наук сотрудника «Института технической химии УрО РАН»  
 Сеничева Валерия Юльевича

Комиссия в составе: председатель Лыков С.А., члены комиссии: Рудаков Б.М., Змеев П.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Сеничева В.Ю. были использованы при модификации полиуретановых составов ТМП-201 и ТМП-203 (ТУ 2253-001-72188469-2015).

При корректировке указанных составов, в том числе введении модификаторов трения ХСТ и ХДМ, разработанных с использованием диссертационной работы Сеничева В.Ю., удалось достигнуть значительного увеличения срока службы изделий (более чем в полтора раза для состава ТМП-201 с использованием модификатора ХСТ и в 1,3 раза с использованием модификатора ХДМ).

Модифицированные составы внедрены в производство без изменения основных параметров технологического процесса изготовления полиуретановых изделий методом литья. Физико-механические характеристики отвержденных составов ТМП-201 и ТМП-203 (по ГОСТ 270-75) после модификации не ухудшились и соответствуют техническим условиям предприятия (ТУ 2253-001-72188469-2015).

Экономический эффект от внедрения модифицированных составов составил 16,3 млн. руб.

Председатель комиссии

Члены комиссии

\_\_\_\_\_  
 Лыков С.А.  
 \_\_\_\_\_  
 Кошкин А.А.  
 \_\_\_\_\_  
 Змеев П.А.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Эластопласт»



Ничкова Е.В.

16.08.2024 г.

## АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук сотрудника «Института технической химии УрО РАН» Сеничева Валерия Юльевича

Комиссия в составе:

Федосеев Н.А. (председатель комиссии),

Борисова Т.Ю. (член комиссии),

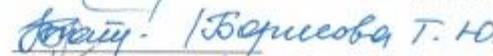
Ничков Р.Н. (член комиссии)

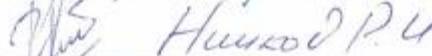
подтверждает, что результаты диссертационного исследования Сеничева В.Ю. были использованы для модернизации следующих составов полиуретановых композиций для повышения уровня физико-механических и эксплуатационных характеристик: ЭП СКУ ПТ-74 марка 1 (ТУ 22.29.29-011-24064306-2017), ЭП СКУ ПТ-74 марка 2 (ТУ 22.29.29-011-24064306-2017) ЭП СКУ ПТ-74 марка 3 (ТУ 22.29.29-011-24064306-2017). На указанных модернизированных составах достигнутый уровень прочности при растяжении превышал средний штатный уровень на 15-17% при сохранении требуемого уровня прочих характеристик. Разработанный с участием Сеничева В.Ю. модификатор износостойкости полиуретанов (патент 2802663, принадлежит ООО «Эластопласт») используется на предприятии для изготовления изделий с повышенным уровнем требований к абразивному износу. Экономический эффект от внедрения модернизированных составов составил 12,8 млн.руб.

Председатель комиссии

 Федосеев Н.А.

Члены комиссии

 Борисова Т.Ю.

 Ничков Р.Н.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Акционерное Общество «Корпорация «Тактическое Ракетное Вооружение»

Акционерное общество  
**«Концерн «Морское подводное оружие — Гидроприбор»**  
 (АО «Концерн «МПО — Гидроприбор»)

От 24.04.24г.

АКТ  
 Санкт-Петербург

№ 049.03.24

О внедрении полиуретанового  
 эластомера

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора –  
 руководитель направления ТО

А.А. Никитин

» \_\_\_\_\_ 2024 г.



Об использовании результатов диссертационной работы, посвященной исследованию полиуретановых эластомеров, на соискание ученой степени доктора технических наук Сеничева Валерия Юльевича, сотрудника «Института технической химии УрО РАН»

Составлен научно-технической комиссией:

Председатель комиссии: начальник НТО – начальник отдела 079  
 Е.В. Щукина

Члены комиссии: начальник сектора Н.О. Шарова  
 главный специалист, научный руководитель НИР  
 шифр «Эластомер-ЭЛ» С.А. Чижев

Комиссия составила настоящий Акт в том, что результаты диссертационного исследования Сеничева В.Ю. использованы в АО «Концерн «МПО-Гидроприбор» при разработке «Программы и методики лабораторных испытаний образцов из полиуретана на сохраняемость физических характеристик после проведения испытаний полиуретана имитирующих 5, 10, 15, 20 лет хранения» ПМ-ИТХ-128-2023 при проведении НИР шифр «Эластомер-ЭЛ». Разработанная Сеничевым В.Ю. методика МТ ИТХ-135-2024 «Экспериментальной оценки плотности пространственной сетки сшитых эластомеров» позволила оценить структурные изменения

полиуретановых эластомеров после испытаний с использованием данных по модулю упругости набухших в избранных растворителях образцов, изготовленных в виде колец. Применение кольцеобразных образцов, закрепляемых на металлических стержнях, впервые сделало возможным механические испытания высоконабухших эластомеров на разрывных машинах, что позволило повысить точность определения плотности пространственной сетки сшитых эластомеров практически на порядок по сравнению с известным методом Клаффа-Глэдинга.

Использование указанной методики позволило успешно выполнить задачи НИР шифр «Эластомер-ЭЛ» в части сохраняемости основных физических свойств полиуретанового эластомера после проведенных испытаний.

Председатель комиссии

Е.В. Щукина

Члены комиссии

Н.О. Шарова

С.А. Чижев