

УДК 678.6

*В.Л. Мазурин*

## **ПОЛИУРЕТАН КАК КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ XXI ВЕКА**

*V.L. Mazurin*

### **POLYURETHANE — STRUCTURAL MATERIAL OF XXI CENTURY**

В статье рассмотрены вопросы становления полиуретана конструкционным материалом, его основные физико-механические и химические свойства, а также основные сферы применения деталей из полиуретана.

ПОЛИУРЕТАН. СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ.

In article consider questions of becoming polyurethane as structural material, its physical and chemical properties, also the main applications of polyurethane's details.

POLYURETHANE. APPLICATION. PHYSICAL PROPERTIES. PAINTS COATINGS. CHEMICAL RESISTANCE.

Полиуретановые эластомеры, образующие широкий класс высокомолекулярных каучукоподобных соединений, были впервые синтезированы 13 ноября 1937 года Отто Байером и его сотрудниками в Германии [1]. Полиуретаны относятся к синтетическим полимерным материалам, в основной цепи которых содержатся уретановые группы. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или твердыми веществами. Их твердость изменяется по Шору от 15 единиц по шкале А до 97 единиц по шкале Д (твердые пластики).

Начиная с 50-х годов прошлого века в передовых промышленно развитых странах мира резины во многих технических приложениях стали вытесняться полиуретанами, имеющими важные конструктивные, технологические и эксплуатационные преимущества, хотя полиуретаны в 1,5–3 раза дороже резин. Отставание валового выпуска полиуретанов объясняемое не только конъюнктурными и технологическими ограничениями, но и отсутствием методик проектирования, в перспективе будет неуклонно преодолеваться.

На сегодняшний день согласно [2] каждый год перерабатывается более 3 миллионов тонн полиуретановых материалов. Перспективность полиуретанов для современной промышленности обусловлена тем, что их свойства существенно дополняют возможности использования других эластомеров, каучуков, резин и пр. [3–5]. По своим конструкционным и технологическим возможностям полиуретаны — наиболее универсальный полимерный материал.

Наиболее широко в качестве конструкционных материалов используются линейные (не сшитые) полиуретаны, которым и посвящена данная статья. Линейные полиуретаны в своей основе имеют блочную структуру макромолекул, которая состоит из жестких и гибких сегментов с сильно изогнутыми молекулярными цепями.

Полиуретаны характеризуются высокими физико-механическими свойствами, имеют большой диапазон твердости, эластичности, низкую истираемость, высокую прочность, высокое сопротивление раздиру, маслостойкость, кислотостойкость, рабочий температурный интервал от  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Стоимость полиуретана, как уже отмечено, несколько выше, чем резины. Однако совокупный экономический эффект применения полиуретана вместо резины оказывается высоким как благодаря большей долговечности изделий, так и за счет применения энергосберегающих технологий синтеза компонентов и их промышленной переработки.

Полиуретан как конструкционный материал применяется для изготовления деталей машин, работающих главным образом на деформацию сжатия и сдвига. Полиуретан воспринимает и другие виды деформации, проявляя при этом весьма ценные конструкционные свойства. Так, для деформации растяжения полиуретана характерны большие удлинения, достигающие 500 %. Однако трудности прочного и надежного крепления полиуретанового массива, работающего на растяжение с другими деталями, и большая чувствительность растянутого полиуретана к концентраторам напряжений (царапины, надрывы) сильно ограничивают его применение.

Сравнение потребительских свойств полиуретанов и резин на основе различных каучуков представлено в таблице.

При работе на изгиб полиуретановые детали отличаются высокой эластичностью и прак-

тически не могут нести нагрузку. Аналогичные причины ограничивают применение полиуретановых деталей, работающих на кручение. Полиуретан практически не может сопротивляться срезу. Во всех перечисленных случаях ограниченного применения полиуретана детали из него предназначаются не для восприятия и передачи силовых нагрузок, а для выполнения роли эластичных кинематических связей.

Нагрузки, действующие на детали машин в процессе работы, можно разделить на статические и динамические.

Динамические нагрузки, действующие на детали машин, различают по характеру и времени действия. По характеру они могут быть стационарными и нестационарными, знакопеременными и постоянными по знаку, периодическими и непериодическими. По времени действия динамические нагрузки бывают медленно изменяющимися (когда время изменения нагрузки близко ко времени протекания релаксационных процессов в материале) и ударными. В практике более распространены промежуточные по времени нагрузки, скорость изменения которых находится между медленно изменяющимися и ударными.

**Потребительские свойства эластомеров**

| Свойства                             | Оценка свойств |                     |            |             |           | Полиуретаны |
|--------------------------------------|----------------|---------------------|------------|-------------|-----------|-------------|
|                                      | Каучуки        |                     |            |             |           |             |
|                                      | Натуральный    | Бутадиен-стирольный | Нитрильный | Неопреновый | Бутиловый |             |
| Предел прочности на растяжение, МПа: |                |                     |            |             |           |             |
| ненаполненный эластомер              | Выше 21        | Ниже 7              | Ниже 7     | Выше 21     | 18        | 28          |
| наполненный эластомер                | Выше 21        | Выше 14             | Выше 14    | Выше 21     | 18        | 46          |
| Сопротивление раздиру                | X              | C                   | C          | C/X         | C         | И           |
| Абразивная стойкость                 | 0              | X                   | 0          | X           | C/X       | И           |
| Старение в атмосфере                 | П              | П                   | C          | О           | X/O       | 0           |
| Стойкость к окислению кислородом     | X              | X                   | C          | X           | X         | О           |
| Стойкость к углеводородам:           |                |                     |            |             |           |             |
| алифатическим                        | П              | П                   | О          | X           | П         | О           |
| ароматическим                        | П              | П                   | C          | C           | П         | X           |
| Стойкость к нефти и маслам           | П              | П                   | О          | X           | П         | О           |

Обозначено: И — исключительно, О — отлично, X — хорошо, C — средне, П — плохо.

Расчет деталей машин, работающих при статических нагрузках, в силу специфических свойств полиуретана как материала, обладающего значительным внутренним сопротивлением, существенно отличается от расчета деталей, работающих при динамических нагрузках. Это отличие заключается прежде всего в том, что полиуретановые детали вследствие высокой эластичности материала могут подвергаться [6, 7] значительным относительным деформациям, достигающим в отдельных случаях 100 %, но с полным восстановлением геометрической формы и размеров, если прикладываемая нагрузка носит статический, медленно изменяющийся характер или если динамическая нагрузка имеет разовый характер, когда динамические нагружения следуют друг за другом с известными перерывами по времени.

Важнейшим критерием, определяющим работоспособность деталей машин из полиуретана, является температура полиуретанового массива. Для полиуретановых деталей, испытывающих воздействие статических и разовых ударных нагрузок, когда температура полиуретана не превышает температуру других деталей, она не относится к физическим величинам, определяющим работоспособность детали.

У полиуретановых деталей, подверженных динамическому нагружению, вследствие действия внутреннего сопротивления происходит нагрев полиуретана и постоянное повышение температуры детали. С повышением температуры в полиуретане протекают необратимые физико-химические процессы [8–10], ухудшающие его эластичность, причем протекают они тем быстрее, чем выше температура нагрева полиуретана. Тепловое разрушение полиуретана приводит к выходу детали из строя.

Отличительной особенностью этого процесса является тот факт, что нагрев полиуретана может происходить при деформациях, в несколько раз меньше допустимых с точки зрения их полной обратимости, сохранения механических свойств и полного восстановления геометрической формы и размеров. Из этого следует, что при расчете полиуретановых деталей, работающих при динамической нагрузке, необходимо исходить не только из условия недопустимости деформаций, вызывающих разрушение или потерю механических свойств, но также и из

условия недопустимости такого нагрева полиуретана, который вызывал бы тепловое разрушение. Нагрев полиуретана определяется прежде всего скоростью и величиной деформации полиуретанового массива. Поэтому на совокупность этих параметров, определяющих режим деформации детали при динамическом нагружении, должны быть наложены ограничения, сохраняющие работоспособность детали.

Таким образом, расчет полиуретановых деталей, работающих при статических и разовых динамических нагрузках, существенно отличается от расчета деталей, работающих при динамических нагрузках. Расчет деталей в последнем случае существенно усложняется тем, что нагрев их зависит не только от режима деформации и свойств полиуретана, но и от условий охлаждения деталей, которые, в свою очередь, определяются их конструкцией, температурой и движением окружающей среды. Учесть аналитическим путем все многообразие факторов, влияющих на тепловой режим работы детали, очень трудно. Поэтому при конструировании и расчетах полиуретановых деталей, работающих под действием динамических нагрузок, важнейшая роль принадлежит эксперименту, как наиболее достоверному способу оценки работоспособности деталей в конкретных условиях.

В зависимости от вида нагружения выделим две основные группы деталей машин из полиуретана.

*Первая группа* — упругие детали, испытывающие воздействие статических и разовых ударных нагрузок:

- прокладки и уплотнения;
- универсальные шарниры в рычажных системах;
- упругие буферы — ограничители перемещений.

*Вторая группа* — упругие и износостойкие детали, испытывающие воздействие динамических нагрузок:

- валы для полиграфии и целлюлозно-бумажного производства;
- массивные шины, опорные колеса, бегунки; амортизаторы.

Помимо представленных двух групп, можно выделить дополнительно еще две группы, в которых полиуретан при работе не испытывает каких-либо значительных деформаций и где используются его специфические свойства.

*Третья группа* включает в себя детали машин, где используется высокая стойкость полиуретана к абразивному изнашиванию (в частности, в водяных насосах большой производительности для футеровки внутренних поверхностей). Диэлектрические свойства и высокая текучесть полиуретана нужны для герметизации электрических машин, работающих в воде. Химическая стойкость полиуретана используется при изготовлении уплотнительных манжет и подшипников скольжения, работающих в агрессивных средах.

*Четвертая группа* деталей машин — та, где полиуретан применяют в виде защитного покрытия. В последние десятилетия полиуретан стали широко использовать в производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ). На сегодняшний день ЛКМ на основе полиуретана — в числе самых бурно развивающихся, востребованных и в наибольшей степени соответствующих современным представлениям о промышленных лакокрасочных материалах. Лаки и краски на основе полиуретана имеют очень разнообразные свойства (твердые и мягкие, эластичные и жесткие и т. д.). Полиуретаны обладают превосходной адгезией к древесине, пластику, металлу и т. д. В последние годы стали широко использовать водоразбавимые ЛКМ на основе полиуретана, которые полностью удовлетворяют высоким современным экологическим требованиям. К известным преимуществам полиуретановых покрытий (длинный срок службы) следует также добавить:

- защиту от агрессивных сред (топливо, масло, чистящие средства);
- защиту от погодных эффектов (пожелтение, поверхностное растрескивание);
- защиту от царапин;
- свободный выбор цвета;
- низкую склонность к загрязнению.

Еще одним важным достоинством, которое объясняет широкое распространение полиуретановых покрытий, в частности в автомобилестроении, является высокая гибкость покрытия.

Существуют три основных области применения полиуретановых покрытий:

1) защитное покрытие пластмасс, в частности деталей интерьера автомобиля, колпаков колес, бамперов и т. д.;

2) защита бетона от диффузии кислых газов, что напрямую увеличивает его долговечность и погодоустойчивость;

3) антикоррозионная защита стальных конструкций.

Фактически полиуретановые покрытия могут применяться независимо от влажности и в холодные месяцы года, что предоставляет огромные экономические преимущества перед традиционными защитными материалами.

В инженерной практике используются полиуретаны твердостью 90–98 ShA, работающие постоянно в режиме скольжения. Это уплотнения и подшипники скольжения применяемые в химической промышленности, где полиуретаны используются ввиду их высокой химической стойкости к агрессивным средам (кислоты, щелочи и т. д.).

При работе в уплотнениях и подшипниках скольжения в качестве контртела выступает шлифованная стальная поверхность.

Все основные свойства эластомеров зависят от окружающей среды, которая может вызывать в материале физические или механические изменения. Физические изменения в большинстве случаев (хотя и не везде) обратимы. Так, полиуретаны набухают в некоторых жидкостях. Однако, если образцы удалить из этой среды и высушить, они восстановят свои первоначальные размеры. Это не всегда верно в отношении других эластомеров или пластмасс, так как они могут содержать пластификаторы, которые вымываются данной жидкостью, и тогда происходит необратимая усадка материала.

В полиуретанах, подвергающихся действию высоких температур, могут происходить два процесса: временное ухудшение свойств, вызванное общим ослаблением связей, и деструкция — разрушение материала, при котором происходит необратимое изменение химической структуры.

В первом случае все свойства меняются в одинаковой степени. Для большинства полиуретанов [11] показатели при 45–55 °С составляют лишь 50 % от величин при комнатной температуре. Аналогичные зависимости получены для прочностных свойств и истираемости. Так что неизбежен вывод о нецелесообразности эксплуатации полиуретанов при температуре выше 70 °С. Это свойственно не только полиуретанам

и наблюдается в той или иной степени у всех синтетических каучуков.

Второй процесс — деструкция. Деструкция — это процесс разрушения материала, который обычно протекает при температуре 70–80 °С и начинается у полиуретанов с разрушения вторичных химических связей (поперечные сшивки).

При низких температурах полиуретановые эластомеры изменяют свои свойства, но при этом деструкции не происходит, и изменения носят обратимый характер. Главное изменение заключается в увеличении модуля упругости при температуре ниже 0 °С, что сопровождается увеличением показателей твердости, сопротивления разрыву, жесткости при кручении и снижением эластичности. Две из перечисленных величин могут ограничить использование полиуретана при низких температурах — это уменьшение эластичности и увеличение жесткости.

Нижний предел температуры, при котором возможно использование ПУ в качестве конструкционного материала, находится в пределах минус 20–30 °С. Температура стеклования полиуретана (температура, при которой материал становится хрупким) находится в пределах минус 30–40 °С. Она зависит от упорядоченности молекулярной структуры полиуретана. Хотя все полиуретаны становятся значительно более жесткими при низких температурах, хрупкость обычно не проявляется, пока температура не снизится до минус 40–60 °С.

При длительной эксплуатации полиуретановой конструкции в ней происходят необратимые процессы, приводящие в конечном итоге к изменению физико-механических характеристик материала. Такие процессы [12] обусловлены циклической усталостью и старением полиуретана. При этом циклическую усталость связывают с воздействием механических факторов, а понятие «старение» охватывает все — механические, физические и химические — действующие факторы, которые вызывают необратимые изменения свойств материала.

Старению полиуретана [13] способствует длительное соприкосновение с атмосферным воздухом. Под действием кислорода и влаги воздуха, особенно при более высокой температуре и под воздействием солнечных лучей, на поверхности полиуретана образуется сетка мелких трещин, полиуретаны меняют цвет на более темный, теряют свою эластичность и прочность. Интенсивность старения полиуретана зависит главным образом от состава полиуретана и уменьшается при добавлении в него противостарителей.

Полиуретан как эластомерный материал обладает большим внутренним трением, которое широко используется в амортизаторах, для гашения колебаний.

В дальнейшем для изучения вопросов деформативности полиуретанов необходимо спроектировать и изготовить измерительное устройство для замера статической деформации полиуретановых амортизаторов различной твердости и геометрии, работающих на сдвиг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **German Patent DRP 728981.** A process for the production of polyurethanes and polyureas / O. Bayer, W. Siefken, H. Rinke, L. Orthner, H. Schild.— 13.11.1937.
2. **Wieczorrek, W.** Polyurethane coatings — new developments and applications [Текст] / W. Wieczorrek // Journal of elastomers and plastics.— 1986. Vol. 18.
3. **Райт, П.** Полиуретановые эластомеры [Текст] / П. Райт, А. Камминг. — М.: Химия, 1973. — 304 с.
4. **Зуев, Ю.С.** Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях [Текст] / Ю.С. Зуев, Т.Г. Дегтева. — М.: Химия, 1986. — 262 с.
5. **Яковлев, С.Н.** Проектирование и основы технологии деталей машин из полиуретана [Текст] / С.Н. Яковлев. — СПб.: Реноме, 2013. — 176 с.: ил.
6. **Огибалов, Л.М.** Конструкционные материалы [Текст] / Л.М. Огибалов. — М.: Изд-во МГУ, 1972. — 322 с.
7. **Zhang, H.** Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers [Текст] / H. Zhang // Journal of Elastomers and Plastics.— 2008. Vol. 40.— P. 161–177.
8. **Гуль, В.Е.** Структура и механические свойства полимеров [Текст] / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнов. — М.: Высшая школа, 1972. — 320 с.
9. **Регель, В.Р.** Разрушение и усталость полимеров [Текст] / В.Р. Регель, А.М. Лексовский, А.И. Слуцкер, В.П. Тамуж // Механика полимеров. — Vol. 172, № 4. — С. 597–611.
10. **Datta, J.** Synthesis and Investigation of Glycolysates and Obtained Polyurethane Elastomers [Текст] /

J. Datta // Journal of Elastomers and Plastics.— 2010. Vol. 42.— P. 117–127.

11. **Maity, M.** Polyblend Systems of Polyurethane Rubber and Silicone Rubber in the Presence of Silane Grafting Agent [Текст] / M. Maity // Journal of Elastomers and Plastics.— 2001. Vol. 33.— P. 211–224.

12. **Rek, V.** Thermal Degradation of Polyurethane

Elastomers: Determination of Kinetic Parameters [Текст] / V. Rek // Journal of Elastomers and Plastics.— 2003. Vol. 35.— P. 311–323.

13. **Rek, V.** Kinetic Parameters Estimation for Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers [Текст] / V. Rek // Journal of Elastomers and Plastics.— 2006. Vol. 38.— P. 105–118.

**МАЗУРИН Валерий Леонидович** — аспирант кафедры автоматизации технологических комплексов и процессов (сектор прикладной механики) Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Политехническая ул., д. 29, Санкт-Петербург, Россия  
(812) 440-07-62