

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ І ЧАСТОТИ ДІЇ НАВАНТАЖЕННЯ НА ДЕФОРМАЦІЮ ПОЛІЕФІРУРЕТАНОВИХ ЕЛАСТОМЕРІВ

Фарбові валики працюють при динамічному режимі і температурах до 80°C. Статичні дослідження явно недостатні для визначення поведінки еластичної оболонки валика в динамічних умовах [1]. У зв'язку з цим проводились дослідження впливу частоти додаваного навантаження і температури на здатність різних щодо якісного і кількісного складу поліефіруретанів реалізувати вискоеластичну деформацію.

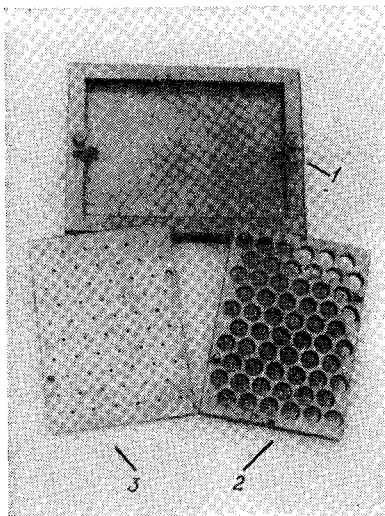


Рис. 1. Пресформа для відливання зразків:
1 — корпус; 2 — сотова форма;
3 — кришка.

Уявлення про високопластичну деформацію як про релаксаційний процес зводиться до того, що величина деформації, яка спостерігається, залежить від співвідношення між часом впливу навантаження і часом, необхідним для перегрупування частинок речовини при деформації. Якщо час дії навантаження t менший від часу релаксації τ , що характеризує швидкість перегрупування частинок, то вискоеластична деформація не встигає розвинути і матеріал буде поводитись як твердий. Якщо час впливу навантаження більший, ніж час релаксації, то вискоеластична деформація відбудеться і полімер поводитиметься як вискоеластичний матеріал. Проте ця залежність спостерігається тільки тоді,

коли час деформації і час релаксації співрозмірні щодо величини.

При низьких температурах τ значно більше t і, таким чином, практично скільки завгодно довгий проміжок часу виявляється недостатнім для перегрупування кілець. При високих температурах τ значно менше t і вискоеластична деформація встигає розвинути при будь-якому часі впливу, а тому величина деформації також не залежить від часу впливу навантаження [2]. Але для кожного поліефіруретану існує така проміжна область температур, у якій спостерігається різко виражена залежність деформації від часу впливу навантаження.

В процесі досліджень вивчалась поведінка зразків поліефіуретанів, виготовлених за рецептурами, що відрізнялись вмістом діізоціанатів, зшиваючих агентів, пластифікатора, регенерату, а також природою зжитого діізоціанату.

Зразки одержували вулканізацією в пресформі (рис. 1) у вигляді циліндрів висотою 10 мм і діаметром 10 мм. Виміри величини деформації зразків залежно від температури при різному часі додавання навантаження (при різних частотах) проводились на приладі типу Олександрова і Гаєва [3, 4].

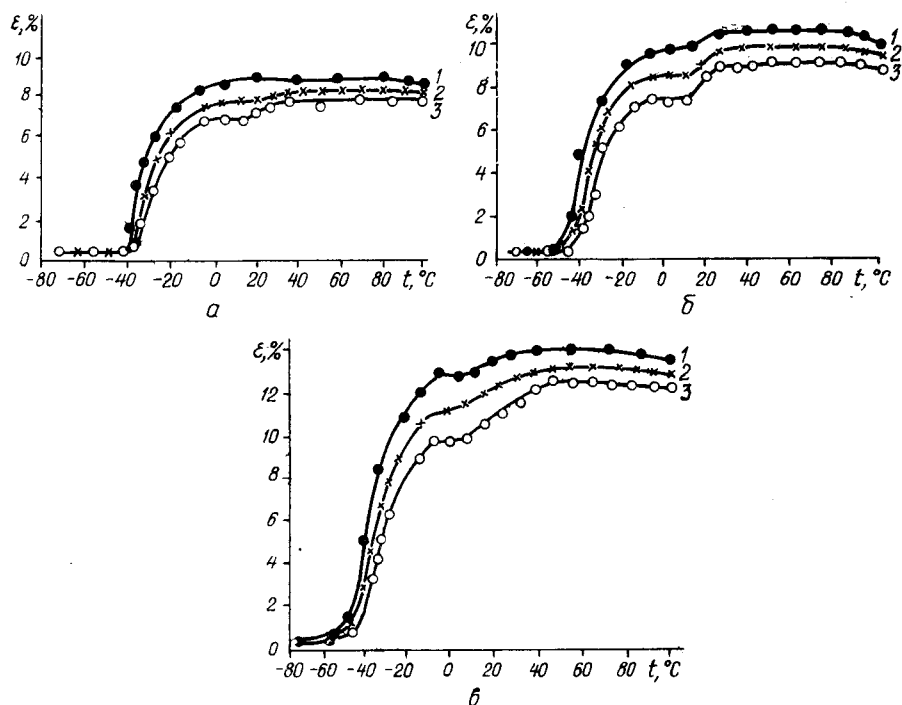


Рис. 2. Залежність деформації поліефіуретану від температури при різних частотах дії навантаження:
а — непластифікований зразок; б і в — зразки, які містять відповідно 10 і 25% дибутилфталату.

Досліджувані зразки піддавали вібраційній деформації стиску при постійній амплітуді напруги, рівній $2,2 \text{ кг/см}^2$. Механічне тренування (для стабілізації властивостей зразків) проводили з амплітудою напруги, що в два рази перевищувала робочу [5]. Після цього зразки еластомерів охолоджували до температури -72°C і вимірювали амплітуду деформації при частотах 2, 20, 200 коливань у хвилину в умовах теплової рівноваги через кожні 4° нагрівання до 100°C . Швидкість збільшення температури дорівнювала приблизно $0,4^\circ\text{C}$ у хвилину.

Графічне зображення залежності деформації поліефіуретану від температури при різних частотах впливу навантаження ($\omega_1=2$; $\omega_2=20$; $\omega_3=200$ коливань у хвилину), типове для досліджуваних зразків, наведено на рис. 2.

При повільних впливах усі непластифіковані зразки, в залежності від складу, починали переходити у вискоеластичний стан при температурах від -48 до -36°C . При швидших впливах цей перехід зміщувався

в бік більш високих температур всього на 4°C (табл. 1 і 2). Збільшення надміру діізоціанату від 0,3 до 0,7 моля привело до збільшення модуля і часу релаксації, тобто до зміщення кривих в бік вищих температур. Проте температура склування підвищилась при цьому не більш як на 4°C (табл. 1).

Таблиця 1

Температура склування поліефіуретанів
на основі різних діізоціанатів¹

Назва діізоціанату	Надмір діізоціанату (в молях)	Температура склування (в °C)	
		ω_1	ω_2
2,4-толуїлендіізоціанат	0,3	—40	—36
2,4-толуїлендіізоціанат	0,5	—38	—36
2,4-толуїлендіізоціанат	0,7	—36	—32
2,4-толуїлендіізоціанат (х)	0,5	—38	—36
1,6-гексаметилендіізоціанат	0,3	—48	—44
Суміш 2,4-толуїлен- і 1,6-гексаметилендіізоціанату (1:1)	0,3	—40	—36
4,4'-дифенілметандіізоціанат	0,3	—44	—40
4,4', 4''-трифенілметантриізоціанат	0,3	—36	—34

Введення пластифікатора змістило криві деформація—температура вліво. Так, при введенні 25% дибутилфталату температура переходу у високоеластичний стан знизилась на 24°C (рис. 2, в, табл. 2). При цьому відносна деформація в температурному інтервалі 10—80°C збільшилась на 65%.

Таблиця 2

Температура склування різних зразків поліефіуретанів

Склад поліефіуретану (молярне співвідношення поліефір: толуїлендіізоціанат: суміш етаноламінів)	Вміст дибутилфталату (в %)	Температура склування (в °C)	
		ω_1	ω_2
1: 1,3: 0,12	—	—36	—34
1: 1,3: 0,16	—	—40	—36
1: 1,3: 0,16	10	—52	—48
1: 1,3: 0,16	25	—64	—58
1: 1,3: 0,20	—	—42	—38

Майже таку ж дію, як пластифікація поліефіуретану на основі толуїлендіізоціанату, показує його заміна гексаметилендіізоціанатом при синтезі поліефіуретанового еластомеру. Температура склування зменшилась при цьому на 8°C, а відносна деформація збільшилась на 24%.

Відомо, що положення температури склування визначається в першу чергу еластичністю ланцюга молекул: чим жорсткіший ланцюг, тим вища температура склування [6]. Таким чином, більш висока темпе-

¹ Вміст суміші етаноламінів становить 80% від кількості, еквівалентної надміру діізоціанату. Зразок, який містить 20% регенерату, позначений літерою «х».

ратура склування в зразках на основі ароматичних діізоціанатів свідчить про те, що вони утворюють жорсткіші ланцюги, ніж аліфатичний діізоціанат.

Області переходу від скловидного у високоеластичний стан зразків на основі толуїлєндіізоціанату і трифенілметантриізоціанату взяті з надміром, що відповідно дорівнює 0,7 і 0,3 моля, і характеризуються однаковою температурою склування (табл. 1). Це свідчить про те, що трифункціональний ізоціанат створює щільну структуру з порівняно високим модулем.

Зменшення вмісту етаноламінів у реакційній масі сприяє одержанню еластомерів з більш високою температурою склування (табл. 2). Це свідчить про збільшення модуля пружності матеріалу завдяки додатковому створенню поперечних мостиків по алофанових групах за рахунок реакції вільних, не зв'язаних етаноламінами, ізоціанатних і уретанових груп. Тут, мабуть, також виявляється роль етаноламінів як агентів, що порушують регулярність структури й обумовлюють утворення зв'язків між окремими макромолекулами [7].

Зменшення вмісту етаноламінів сприяє створенню більш упорядкованої структури еластомеру.

В більшості зразків у температурному інтервалі 90—100°C спостерігається незначне збільшення модуля. Це можна пояснити деяким збільшенням твердості з підвищенням температури [8].

З одержаних даних видно, що в температурному інтервалі 10—100°C деформація зразків не залежить від температури і мало залежить від частоти впливу навантаження. Збільшення частоти від 2 до 200 коливань у хвилину зменшує деформацію в середньому на 12%. У щільніше зшитих зразків (твердість за Шором вище 45°) ці явища спостерігаються в інтервалі від -10 до +100°C.

Введення регенерату не позначається на температурі склування еластомеру (табл. 1).

Шляхом екстраполяції можна легко довести, що збільшення частоти впливу навантаження до 2000 коливань у хвилину приведе до дальшого зменшення деформації в інтервалі 10—100°C всього на 6%.

Враховуючи, що в процесі друківання частота навантаження валика відповідає кількості його обертів і є значно нижчою 2000 коливань у хвилину, слід вважати, що фарбові валики на основі досліджуваних зразків можуть бути експлуатовані на швидкісних машинах.

ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. М., 1963.
2. Г. Гурович, П. Кобенко. Изучение полимеров. III. К методике механических испытаний вулканизаторов каучука и пластмасс, ЖТФ, № 14, 1939.
3. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин. Изучение полимеров. I. Высокоэластическая деформация полимеров. ЖТФ, № 14, 1939.
4. Ю. С. Лазуркин. Изучение полимеров. II. Динамический метод исследования эластичных материалов. ЖТФ, № 14, 1939.
5. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. Температурно-частотные зависимости деформации и механических потерь каучукоподобных полимеров при периодическом режиме нагружения. «Высокомолекулярные соединения», № 1, 1962.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. К вопросу о трех физических состояниях аморфно-жидких линейных полимеров. ЖФХ, № 5, 1949.
7. В. М. Шиманский. Влияние низкомолекулярных добавок на свойства полиэфир-уретанового материала для красочных валиков. Сб. трудов УНИИПП, вып. VI, 1960.
8. Ф. Бильмайер. Введение в химию и технологию полимеров. ИЛ, М., 1958.

С. И. ШКОЛЬНИК, В. М. ШИМАНСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЧАСТОТЫ ДЕЙСТВИЯ НАГРУЗКИ
НА ДЕФОРМАЦИЮ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Резюме

Исследована зависимость деформации сетчатых полиэфируретанов от температуры и частоты воздействия нагрузки. Показано, что температура стеклования образцов в зависимости от состава лежит в пределах от -64 до -36°C . В интервале $10-100^{\circ}\text{C}$ деформация не зависит от температуры и мало зависит от частоты воздействия нагрузки.

S. I. SHKOLNIK, W. M. SHYMANSKY

**THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND LOADING FREQUENCY
UPON THE DEFORMATION OF POLYETHERURETAN ELASTOMERS**

Summary

The dependence of net polyetheruretan on the temperature and on the frequency of loading is investigated. It is established, that depending on the structure the specimens become glassy at the temperatures from -64° to -36°C . In the temperature range between 10° and 100°C the deformation depends not on the temperature and is only slightly influenced by the frequency of loading.
