

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ АБРАЗИВНОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ЛИТЬЕВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ТИПА С ИХ СТРУКТУРНЫМИ И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ\*

В.Ю. Сеничев, *Институт технической химии УрО РАН*

Э.В. Погорельцев, *Институт технической химии УрО РАН*

М.А. Макарова, *Институт технической химии УрО РАН*

А.В. Савчук, *Институт технической химии УрО РАН*

### Для цитирования:

Сеничев В.Ю., Погорельцев Э.В., Макарова М.А., Савчук А.В. Исследование взаимосвязи абразивной износостойкости литевых эластомеров полиуретанового типа с их структурными и физико-механическими особенностями // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2025. – № 3. – С. 33–50. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2025.3.3>

Синтезировано несколько серий литевых полиуретановых и полиуретанмочевинных эластомеров, потенциально перспективных для эксплуатации в агрессивных абразивных средах. Исследованы взаимосвязи между степенью абразивного износа в условиях сухого трения и такими факторами, как химическое строение исследованных материалов, их фазовое состояние, влажность окружающей среды и содержание модификаторов трения. Произведена оценка возможности прогнозирования абразивного износа исследованных материалов с использованием их физико-механических характеристик, получаемых при растяжении. Выявлены особенности механизма изменения параметров пространственной сетки полиуретановых и полиуретанмочевинных эластомеров при абразивном износе. Установлено, что зависимость степени абразивного износа изученных эластомеров от содержания жестких сегментов в полимерной цепи имеет вид функции с экстремумом. Изучение влияния содержания модификаторов трения на абразивный износ указанных эластомеров позволило определить оптимальный уровень таких добавок в известных литевых композициях, используемых в промышленности.

**Ключевые слова:** полиуретан, полиуретанмочевина, эластомер, абразивный износ.

\* Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации темы 124022200003-8) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Современное развитие техники тесно связано с инновациями в области разработки новых полимерных композиционных материалов, которые находят применение во всех отраслях промышленности. В настоящее время остро стоит проблема защиты деталей и конструкций от абразивного износа. В индустрии строительных материалов, на обогатительных фабриках, в цветной и черной металлургии, а также на предприятиях горнодобывающего комплекса эксплуатируются пневмопроводы, дробилки, шаровые и стержневые мельницы, ситовые и спиральные классификаторы, циклоны, пескоструйные аппараты, флотационные вентиляторы и другое оборудование. Низкая износостойкость рабочих деталей в абразивных средах стимулирует разработку и создание эффективных методов повышения их абразивостойкости [1-2].

Уже более 40 лет полиуретановые эластомеры используются в качестве эффективных материалов, стойких к самым различным видам износа в условиях сухого и «мокрого» трения, гидро- и аэроабразивного воздействия [3-4]. Однако жизнь не стоит на месте, и в промышленности постоянно требуются новые материалы, позволяющие увеличить межремонтный пробег оборудования, работающего в агрессивных абразивных средах.

В целом прогнозирование износостойкости полимерных материалов, особенно полиуретановых эластомеров, затруднено в основном из-за большого разнообразия их свойств. Действительно, полиуретаны отличаются переменным химическим составом, использованием для синтеза различного сырья. Кроме этого, для повышения износостойкости различные добавки, агенты скольжения, внутренние и внешние смазки в виде смесей могут вводиться в полимерные материалы или наноситься на поверхности полимеров для уменьшения поверхност-

ного трения и увеличения сопротивления истиранию [5]. Также дальнейшее развитие абразивостойких полимерных материалов наталкивается на необходимость адекватного учета конкретных условий эксплуатации полимерных материалов. И, в первую очередь, необходимо отметить, что такая эксплуатация часто происходит в условиях высокой влажности или вообще в среде водных суспензий или растворов [6-7]. Особенно такая ситуация характерна для горно-обогатительной промышленности.

Исследования в области износа эластомеров, проводимые особенно широко для резин, позволили выяснить отдельные моменты взаимосвязи степени износа указанных материалов с твердостью материала, деформационно-прочностными характеристиками [8-10], но не позволили дать окончательный ответ как на вопрос оптимального строения полиуретанов с точки зрения обеспечения их минимального износа в агрессивных абразивных средах, так и на вопрос наилучшей компоновки состава промышленных композитов на основе данных полимеров.

Целью работы была разработка научных основ создания композиционных материалов на основе полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа с повышенной износостойкостью с учетом влияния параметров структурной организации всех уровней полимерного материала на его свойства.

### **Объекты исследования**

В качестве объектов исследования выбраны полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы литьевого типа, синтезированные по следующей методике.

На первой стадии синтеза получаем форполимеры, исходя из мольного соотношения диизоцианата к олигоэфиру, принятого для синтеза (обычно 2,06:1).

Для получения форполимера исходные компоненты должны иметь влажность не более 0,03 %. Такой уровень содержания влаги достигается в процессе сушки при 80 °С под вакуумом (давление остаточное не более 10 мм рт. ст.) при перемешивании 4-6 часов. Поэтому олигоэфиры сушили при 80 °С 6 ч, а затем проводили непосредственную реакцию олигоэфира с диизоцианатом (1 ч при комнатной температуре и 5 ч при 80 °С). У полученного форполимера анализировалось содержание изоцианатных групп, сравнивали с рассчитанным теоретическим значением.

На второй стадии проводилось отверждение форполимера смесями на основе исходного олигоэфира и удлинителя цепи (низкомолекулярный диол или диамин). Перемешивали при 60 °С под вакуумом 5 минут. Готовую композицию выливали в предварительно приготовленные металлические формы щелевого типа. Пластины форм перед заполнением очищались, покрывались антиадгезивом и собирались в сборки. Залитые формы отверждались в воздушном термостате при 90 °С 2 суток.

Характеристики исходных компонентов (с их химическими формулами) для синтеза изучаемых полиуретановых и полиуретанмочевинных материалов литьевого типа представлены в табл. 1. В качестве простых олигоэфиров использованы производные тетрагидрофурана с молекулярной массой 1000 и 2000. В качестве сложных олигоэфиров использованы производные гликолей (этиленгликоль, смесь этилен- и бутенгликоля) и адипиновой кислоты с молекулярной массой 2000. В качестве изоцианатов использованы 2,4-толуилеандиизоцианат (ТДИ), 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ), получившие наибольшее распространение при синтезе ТПУ. В качестве удлинителя

цепи выбраны 1,4-бутандиол (БД) и диамин 4,4'-метиленис (2-хлоранилин) (МОСА). Расчет содержания жестких сегментов (ЖС) выполнен в соответствии с работой [9].

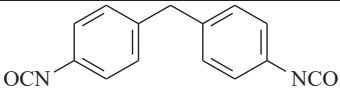
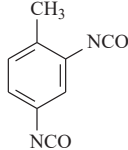
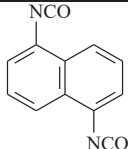
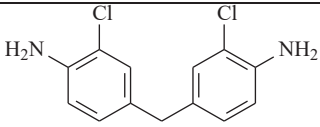
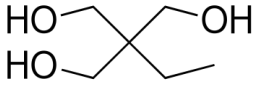
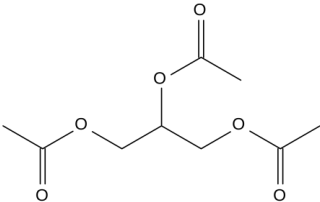
#### Методики исследования свойств полученных материалов

Деформационно-прочностные свойства композитов определяли в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине INSTRON 3365 при комнатной температуре ( $25 \pm 1$  °С) (тип 5, эквивалентная длина 50 мм) в соответствии с ГОСТ 270-75. Скорость деформации образцов при растяжении  $0.28 \text{ с}^{-1}$  (скорость раздвижения зажимов испытательной машины 500 мм/мин). Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной  $\sim 2.0$  мм. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 270-75.

ИК-спектры отвержденных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-80v фирмы Bruker при разрешении  $1 \text{ см}^{-1}$  при помощи приставки НПВО. Для удобства сравнения спектральные кривые нормировали по полосе при  $1600 \text{ см}^{-1}$ , характеристической для валентных колебаний C-C арильного кольца.

Износостойкость по наждачной бумаге исследовали на приборе GT-7012-D рис. 1. Испытания соответствовали ГОСТ 23509-79/ISO 4649-85. Для испытаний образцы цилиндрической формы диаметром 16 мм вырезали из прессованных пластин толщиной 3 мм и наклеивали на металлические цилиндры того же диаметра толщиной 6 мм. Образец истирался вдоль продольной оси вращающегося барабана, покрытого наждачной бумагой. Абразивный износ происходил на одной плоской поверхности цилиндрического тестового образца. Наждачную бумагу прикрепляли

Характеристики исходных компонентов, которые использовались для синтеза полиуретановых и полиуретамочевинных материалов литьевого типа

Наименование компонента	Молекулярная масса	Назначение	Структурная формула
олиготетраметиленоксиддиол (Полифурит-1000)	~1000	простой олигоэфир	$\text{HO} \left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$
олигопропиленоксиддиол (Лапрол-1052)	~1000	простой олигоэфир	$\text{HO} \left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} \right]_n \text{H}$
олигоэтиленгликольадипинат (П6)	~2000	сложный олигоэфир	$\text{HO} \left[ \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$
олигоэтиленбутиленгликольадипинат (П-6БА)	~2000	сложный олигоэфир	Продукт конденсации (1:1) $\text{HO} \left[ \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$ + $\text{HO} \left[ \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} \right]_n \text{H}$
4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ)	250	диизоцианат	
2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ)	174	диизоцианат	
1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ)	210	диизоцианат	
1,4-бутандиол (БД)	90	удлинитель цепи	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
4,4'-метиленис(2-хлоранилин) (МОСА)	267	удлинитель цепи	
Триметилпропан (ТМП)	134	сшивающий агент	
1,2,3-триацетоксипропан (Триацетин)	218	пластификатор	

к поверхности вращающегося цилиндрического барабана, во время испытания образец вращался вокруг своей оси и смещался на свежую поверхность шкурки по вертикальной оси. После пройденного пути прибор автоматически выключался, и измеряли потерю массы образца. Нагрузка на образец составляла 10 Н. Путь, пройденный образцом по наждачной бумаге, составлял 40 метров. Потерю объема образца (сопротивление истиранию) ( $V$ ) в кубических миллиметрах вычисляем по формуле:

$$V = \frac{1}{K_{S_m}} \cdot \frac{m}{\rho},$$

где  $K_{S_m}$  – коэффициент средней истирающей способности шлифовальной шкурки;  $m$  – потеря массы образца, мг;  $\rho$  – плотность образца, определенная по ГОСТ 267, мг/мм<sup>3</sup>.

Определение плотности пространственной сетки эластомеров проводилось согласно методу, приведенному в работах [11-12].

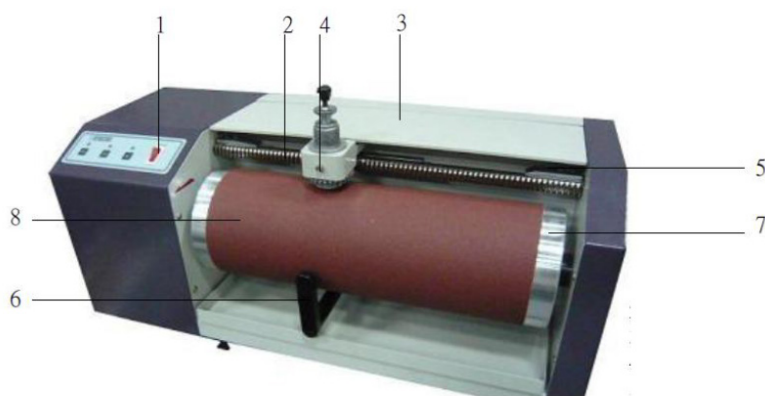


Рис. 1. Тестер устойчивости к истиранию GT-7012-D: 1 – панель управления; 2 – направляющая балка; 3 – крышка; 4 – держатель для образца; 5 – регулятор наклона; 6 – труба для удаления продуктов износа; 7 – барабан; 8 – наждачная бумага

### Обсуждение результатов

*Влияние содержания жестких сегментов (ЖС).* Исследование влияние строения диизоцианата и удлинителей цепи на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин было проведено с использованием семи серий образцов сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин.

Как видно из рисунков 2, 3, объемный износ полиуретановых материалов, синтезированных на основе сложного олигоэфира и диизоцианатов (ТДИ, МДИ, НДИ) с содержанием жестких блоков от 0 до 20 %, характеризуется близкими значениями. При средних и низких содержаниях жестких сегментов для СПУМ на основе сложного олигоэфира наблюдается

меньшая степень износа, что, на наш взгляд, связано с большей величиной энергии когезии у сложных олигоэфиров по сравнению с простыми.

Для полиуретановых материалов, синтезированных на основе сложного олигоэфира и МДИ, с содержанием жестких блоков свыше 20 %, наблюдается резкое увеличение объемного износа, что можно связать с проявлением ухудшения равномерности распределения жестких доменов при относительно большом содержании жестких сегментов в процессе фазового разделения, о чем свидетельствует снижение деформативности материала и, далее, его прочности.

Была получена и охарактеризована корреляция объемного износа с твердо-

стью исследованных материалов. Как видно на рис. 4, при средних значениях твердости 50-85 ед. износостойкость лучше выражена для полиуретана на основе сложного олигоэфира и НДИ, а также для полиуретанмочевин на основе сложного олигоэфира. При твердости более 85 ед.

лучшей износостойкостью обладают полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров, тем более что твердость материала более 85 единиц в системе на основе сложного олигоэфира затруднительно получить в техническом плане (низкое время жизнеспособности).

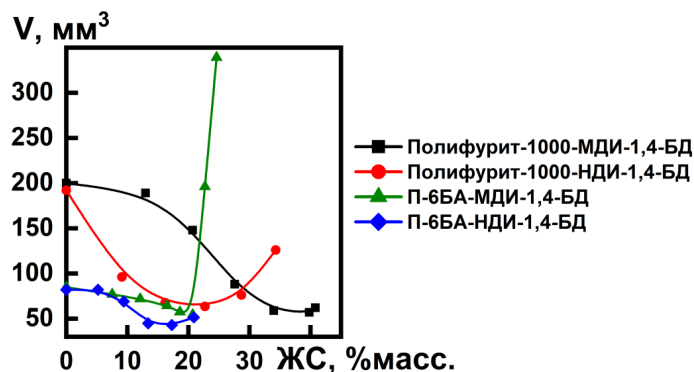


Рис. 2. Зависимость объемного износа от содержания жестких сегментов полиуретановых материалов

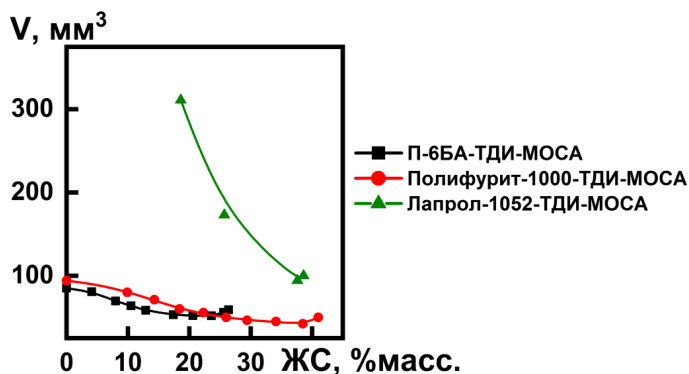


Рис. 3. Зависимость объемного износа от содержания жестких сегментов полиуретанмочевинных материалов

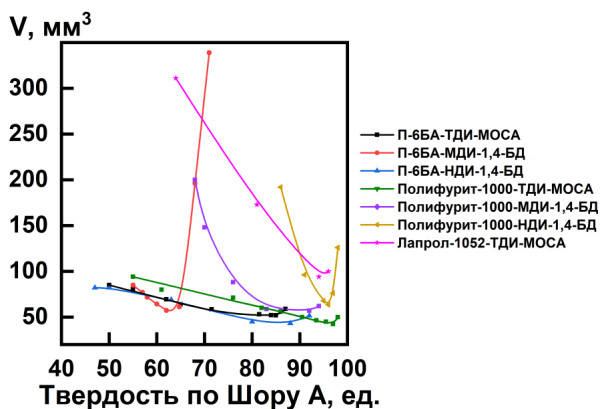


Рис. 4. Зависимость объемного износа полиуретановых и полиуретанмочевинных образцов от твердости по Шору А



Для более полярных полимеров на основе сложных олигоэфиров вклад межцепного или когезионного взаимодействия более ярко выражен на относительно мягких составах (твердость по Шору А менее 70 единиц), что обуславливает повышенные прочностные свойства и износостойкость. Для менее полярных полимеров на основе простых олигоэфиров больший вклад может внести фактор фазового разделения, когда достигается большее содержание жестких блоков, оказывающих усиливающее воздействие.

Несмотря на проявление того или иного механизма износа, абразивный износ представляет собой механохимический процесс разрушения полимера, сопровождающийся соответствующим

изменением структуры полимера. Представляло интерес оценить физические аспекты влияния абразивного износа на структурные параметры исследуемых эластомеров с учетом выбранных условий испытаний.

Была исследована серия сегментированных полиуретанмочевинных образцов ПФД с разным содержанием ЖС (масс.%): 11.0, 19.2 и 26.4. В качестве основы гибких сегментов использовали простой олигоэфир Полифурит-1000, в качестве диизоцианата использовали ТДИ, а в качестве удлинителя цепи – МОСА.

Прежде всего, необходимо отметить, что внешний вид большинства образцов после износа имел довольно схожий характер (см. рис. 5).

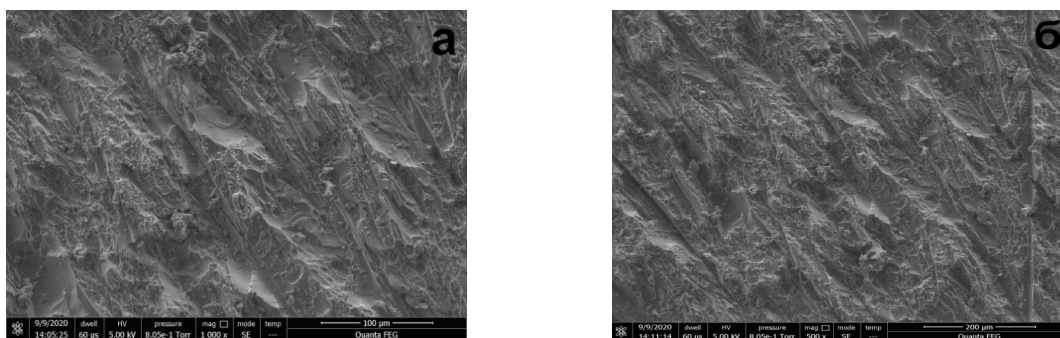


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов полиуретановых эластомеров серии ПФД после абразивного износа с содержанием ЖС: а – 26.4 % масс., б – 19.2 % масс

Наличие характерных полос пропахания свидетельствовало о превалировании в абразивном износе исследованных материалов механизма резания, характерного, например, для особо твердых резин и пластиков. Более детально характер механохимического разрушения был изучен с помощью методов ИК-спектроскопии.

Так на ИК-спектре образца серии ПФД с содержанием ЖС 26.4 % масс. (рис. 6), выбранном в качестве базового, присутствует полоса поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$ , относимая к колебаниям упорядоченных С=О групп мочевиновых фрагментов, связанных водородными связями.

По данной полосе судят о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах. Кроме того, в исследованных спектрах проявляется полоса при  $1729\text{--}1731\text{ см}^{-1}$ , которая относится к поглощению свободного карбонила, и полоса при  $1714\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к поглощению связанных С=О групп в составе разупорядоченных уретановых фрагментов, имеющих в гибкой фазе полимера.

После изнашивания образца интенсивность полос поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  резко уменьшается. Это говорит о разрушении надмолекулярных структур, содержащих упорядоченные связанные

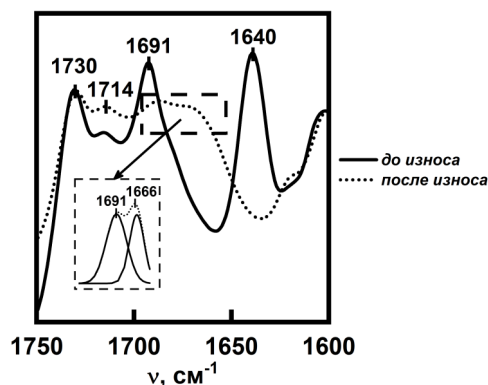


Рис. 6. Фрагмент ИК-спектров образца серии ПФД с содержанием ЖС 26.4 % масс. до и после изнашивания

C=O-группы в мочевиновых фрагментах. С другой стороны, в спектре появляется полоса поглощения при  $1666\text{ см}^{-1}$ , что говорит о появлении разупорядоченных C=O-групп в указанных выше фрагментах. Оба этих факта свидетельствуют, что абразивный износ вызывает частичное разрушение жестких блоков.

Важным фактором изменения физической структуры материала после износа является повышение температуры стеклования материала после изнашивания. Как было установлено, после изнашивания температура стеклования образца с содержанием жестких сегментов 26.4 % масс. выросла с  $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Данное явление связано с улучшением сегментальной подвижности полимерных цепей эластичной матрицы, которое можно соотнести только с переходом в мягкую фазу жестких сегментов из разрушенных доменов. Таким образом, процесс механохимического разрушения поверхности полиуретанового образца сопровождается заметным снижением уровня фазового разделения за счет разрушения доменов жестких сегментов.

Указанное разрушение структуры полимерных материалов при абразивном износе неминуемо сказывается и на параметрах, характеризующих плотность пространственной сетки эластомеров.

Указанные выше образцы СПУМ с разным содержанием жестких сегментов подверглись набуханию в двух растворителях: толуоле и тетрагидрофуране. По полученным данным величин равновесного набухания ( $Q_v$ ) были установлены величины общей плотности пространственной сетки в образцах  $N_{\Sigma}$  и составляющих последней: плотности химической сетки  $N_x$  и плотности физической сетки  $N_{\phi}$ , обусловленной доменами жестких сегментов.

Как видно из таблиц 2 и 3, абразивный износ вызывает однозначное увеличение набухания в выбранных растворителях, что связано с деградацией обеих указанных составляющих плотности пространственной сетки. Результаты определения равновесного набухания в толуоле и тетрагидрофуране, а также параметров сетки СПУМ представлены в табл. 2 и 3.

Данные, приведенные на рисунке 7, показывают, что за время, соответствующее стандартному испытанию, плотность химической сетки  $N_x$  снижается в диапазоне от 4 до 18%, а плотность физической сетки  $N_{\phi}$  от 2 до 8 %, причем стабильность последней величины повышается для образца с более высоким содержанием жестких сегментов.

Что касается стабильности плотности химической сетки, то она имеет статистический характер, что объясняется тем,



Таблица 2.

**Результаты определения равновесного набухания образцов серии ПФД в толуоле и параметров сетки**

Содержание ЖС, %масс.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_v$ , объемн.%	$E$ , МПа	$\chi$	$N_z \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>
26,4	1,13	113	9,1	0,47	12,2
19,2	1,13	159	5,15	0,45	6,9
11,0	1,09	427	0,80	0,43	1,08

Таблица 3.

**Результаты определения равновесного набухания образцов серии ПФД в тетрагидрофуране и параметров сетки**

Содержание ЖС, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_v$ , объемн.%	$E$ , МПа	$\chi$	$N_x \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$N_f \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>
26,4	1,13	677	0,86	0,31	1,16	11,04
19,2	1,13	649	0,72	0,36	0,97	5,93
11,0	1,09	972	0,18	0,44	0,24	0,84

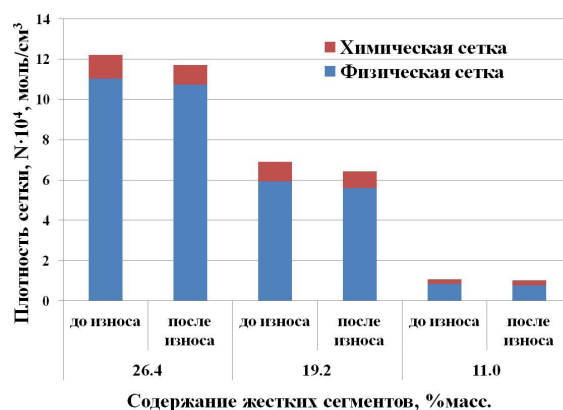


Рис. 7. Плотности пространственной сетки (и ее составляющих) исследованных образцов серии ПФД до и после абразивного износа

что эта сетка формируется при отверждении сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин по остаточному принципу и сильно зависит от условий проведения синтеза (качество осушки компонентов, точность определения NCO-групп и т.п.).

Но если уменьшение плотности химической сетки не влечет за собой изменения основных физических параметров полимера, то изменение плотности сетки, обусловленной доменами жестких сегментов, такие изменения, как указано выше, может вызывать. При разрушении доменов жестких сегментов эти сегменты неминуемо переходят в эластичную матрицу, что должно сказываться на ее сегментальной подвижности.

Отдельной частью работы было исследование зависимости величины объемного износа полиуретанов и полиуретанмочевин от физико-механических характеристик.

В качестве объектов исследования использовали сшитые полиуретаны и полиуретанмочевины на основе сложного олигоэфира П-6БА. В качестве компонентов использовали также ТДИ, МОСА (серия образцов SD), триметилпропан (ТМП) и триацетин в качестве пластификатора (серия образцов SP).

Для оценки адекватности описания зависимости величины абразивного износа от значимых физико-механических факторов был проанализирован ряд известных выражений, выведенных для резин.

Объемный износ резиноподобных материалов можно связать сразу с тремя физико-механическими характеристиками, как, например, это сделано в формуле Клитеника-Ратнера [13]:

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

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

С другой стороны, величина абразивного износа может быть связана с величиной прочности на раздир [14]:

$$I_v = k \frac{1}{\sigma_{tear}} \quad (2)$$

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

Согласно формулам (1), (2) были построены соответствующие графики, обработанные по методу наименьших квадратов.

Наиболее адекватное описание зависимости абразивного износа от исследованных факторов может быть дано формулой (2), связывающей величину износа с прочностью на раздир. Коэффициент корреляции для формулы (2) составлял 0,97–0,98 в зависимости от типа материала. В то же время для формулы (1) такой коэффициент находился на уровне 0,89–0,92, что совершенно недостаточно для проведения качественного прогноза (рис. 8).

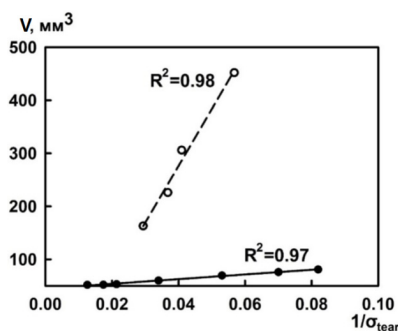


Рис. 8. Зависимость износа образцов эластомеров серий SD и SP от обратного значения прочности на раздир (● – SD, ○ – SP)

Для изучения влияния кристаллизации на износостойкость полиуретанов исследования выполнялись с использованием в качестве основы гибких сегментов сложного олигоэфира П-6 (серия образцов СПВ). В качестве диизоцианата использовали ТДИ, а в качестве удлинителя цепи – МОСА. В качестве образцов сравнения были использованы образцы, синтезированные на основе олигоэфира П6-БА (серия образцов ПШБ).

Как было установлено, увеличение содержания исходного олигоэфира в отверждающей смеси приводит к появлению, а затем к усилению эффекта кристаллизации, что отражается в появлении эндотерм на ДСК-термограммах

(рис. 9) и увеличении теплового эффекта плавления (см. значения  $\Delta H_m$ ).

На рисунках 10 и 11 приведены зависимости прочности, а также величины абразивного износа от твердости по Шору А исследованных серий образцов. Зависимость прочности образцов от твердости по Шору А (рис. 10) носит экстремальный характер. Образец с содержанием МОСА 1,0 мольных долей с максимальным содержанием жестких сегментов в полимерной цепи и не склоненный к частичной кристаллизации (отсутствие эндотермического эффекта, рис. 8) характеризуется максимальным значением прочности (точка б) при твердости 88 единиц по Шору А. На левой ветви кривой (точки 4, 5, 6, рис. 9) по мере движения от точки б до точки 4

## ИССЛЕДОВАНИЯ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

в образцах исследуемой серии и соответствующего снижения твердости, вследствие остающихся стерических препятствий для упорядоченности упаковки макромолекул, образцы менее

склонны к кристаллизации, в результате чего величина прочности снижается по мере падения твердости, что соответствует уменьшению содержания жестких сегментов.

### ДСК-термограммы серии образцов СКУ-7Л

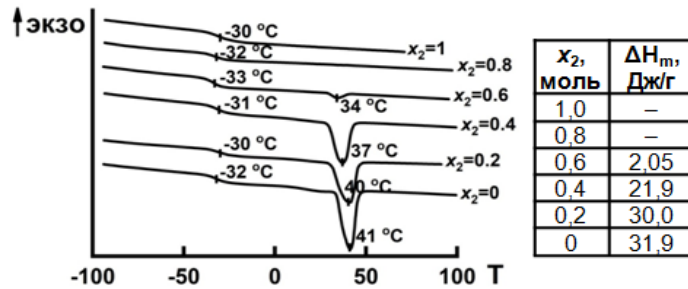


Рис. 9. ДСК-термограммы серии образцов СПВ



Рис. 10. Зависимость прочности образцов серии СПВ от твердости по Шору А. Над кривой – нумерация точек на рисунке, соответствует номерам образцов серии СПВ. Под точками указано соответствующее молярное содержание МОСА в отверждающей смеси



Рис. 11. Зависимость объемного износа образцов эластомеров от твердости по Шору А образцов серии СПВ (■) и образцов серии ПШБ (●). Рядом с точками указано соответствующее молярное содержание МОСА в отверждающей смеси

На правой ветви кривой (точки 1, 2, 3, рис. 10) влияние содержания жестких сегментов имеет ограниченный характер, т.к. при невысоких значениях этого параметра появляется возможность упорядоченности упаковки макромолекул, что приводит к кристаллизации образцов (обозначена на рисунке). В результате кристаллизации твердость материалов увеличивается, а прочностные характеристики ухудшаются. Зависимость абразивного износа исследованных полиуретанмочевин от твердости также имеет экстремальный характер. На рисунке 11 приведены экспериментальные данные, полученные для серий СПВ и ПШБ. Для образцов данной серии кристаллизация имела незначительный характер, и поэтому зависимость величины износа от твердости определялась только содержанием жестких сегментов. Экспериментальные точки для данной серии сформировали левую ветвь кривой на описываемом графике, при этом минимальный износ наблюдался для образца с максимальным мольным содержанием МОСА в отверждающей смеси (0,6). Для серии СПВ минимальный износ также был получен при использовании максимального количества МОСА в отверждающей смеси (1,0). При снижении содержания МОСА абразивный износ для серии образцов на основе П-6 резко возрастает и достигает наибольших значений для закристаллизованных образцов с высокой твердостью, формируя правую ветвь кривой.

Развитие износостойких полимерных материалов наталкивается на необходимость адекватного учета конкретных условий эксплуатации полимерных материалов. И, в первую очередь, необходимо отметить, что такая эксплуатация часто происходит в условиях высокой влажности или вообще в среде водных суспензий или растворов.

Были исследованы серия сегментированных полиуретановых на основе олигоэфира Полифурит-1000, МДИ и 1,4-бутандиола с переменным содержанием жестких сегментов и три серии сегментированных полиуретанмочевин на основе простых олигоэфиров Полифурита-1000 и Лапрола-1052, сложного олигоэфира П-6БА, диизоцианата ТДИ и удлинителя цепи МОСА с переменным содержанием жестких сегментов.

Как видно из рисунка 12, увлажнение образцов приводит к ухудшению износостойкости материалов. Наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влажности продемонстрировали полиуретановые и полиуретанмочевинные материалы на основе простого олигоэфира Полифурит-1000. Для материалов такого рода абразивный износ может увеличиться во влажной среде примерно на 5-7%. Для полиуретановых материалов на основе сложного олигоэфира П-6БА увеличение абразивного износа при увлажнении может достигать 40%. Наименее стойким к действию влаги показал себя материал на основе олигопропиленоксидполиолов, для которого было зафиксировано увеличение абразивного износа во влажной среде до 120%. Такой эффект может быть связан с относительной неустойчивостью доменной структуры в таких полимерах из-за наличия в гибких цепях боковой метильной группы.

Также было показано, что процесс сорбции влаги уретансодержащими эластомерами является обратимым и десорбция воды приводит к восстановлению уровня износостойкости таких материалов до исходного значения.

Использование различных антиадгезионных добавок, агентов скольжения, внутренних и внешних смазок в виде смесей или на поверхности полимеров

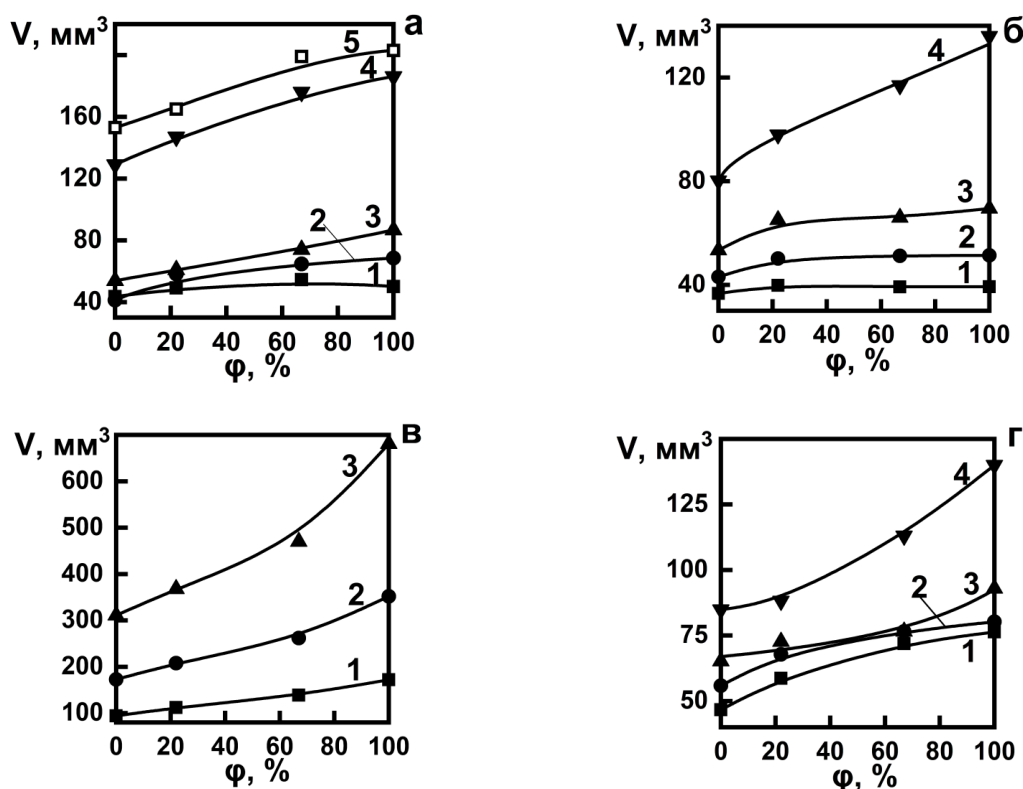


Рис. 12. Зависимость объемного износа полиуретановых (а) и полиуретанмочевинных (б, в, г) образцов на основе различных олигоэфиров с переменным содержанием жестких сегментов (ЖС) в полимерной цепи от относительной влажности воздуха:

- а) Полифурит-1000-МДИ-1,4-бутандиол, содержание ЖС в % масс., кривые: 1 – 39.2 %, 2 – 27.2 %, 3 – 20.3 %, 4 – 8.7%, 5 – 0 %;  
 б) Полифурит-1000-ТДИ-МОСА, содержание ЖС в % масс., кривые: 1 – 38.6 %, 2 – 26.4 %, 3 – 19.2 %, 4 – 6.4 %;  
 в) Лапрол-1052-ТДИ-МОСА, содержание ЖС в % масс., кривые: 1 – 37.6 %, 2 – 25.7 %, 3 – 18.6 %;  
 г) П-6БА-ТДИ-МОСА, содержание ЖС в % масс., кривые: 1 – 24.2 %, 2 – 18.0 %, 3 – 15.8 %, 4 – 6.2 %

уменьшает поверхностное трение и увеличивает сопротивление истиранию. Учитывая наличие промышленной базы таких наполнителей, как стеараты щелочноземельных металлов и дисульфид молибдена, исследование влияния наполнителей на износостойкость полиуретанов решено было выполнить на их основе при использовании в качестве основного объекта полиуретанмочевинной композиции СКУ-ПФЛ-100 на основе Полифурита-1000, ТДИ и МОСА с содержанием жестких сегментов 35,8 % масс.

Дополнительно в качестве сопутствующей добавки, играющей роль структурного пластификатора, были использованы хлорпарафин ХП-470 и силиконовые жидкости (ПМС-200, ПМС-300, ПМС-350). В данной работе было исследовано влияние указанных наполнителей на структуру, физико-механические свойства и абразивную износостойкость полиуретановых материалов литьевого типа. Также представлены результаты разработки рецептуры добавок, которые будут вводиться в состав литьевых полиуретановых материалов для повышения их стойкости к истиранию.



На рисунке 13 представлены микрофотографии типичных модификаторов: стеарата кальция и дисульфида молибдена, ниже показаны снимки поверхности наполненных композиций в сравнении с исходным материалом (рис. 14).

Как видно из рис. 15, введение таких наполнителей практически не изменило характер картины износа поверхности,

только полосы пропахивания стали выглядеть более рельефно, что можно связать с более быстрой релаксацией участков поверхности материала после механического воздействия. В целом зоны поверхности изношенного материала рядом с полосами пропахивания имеют менее разрушенный характер.

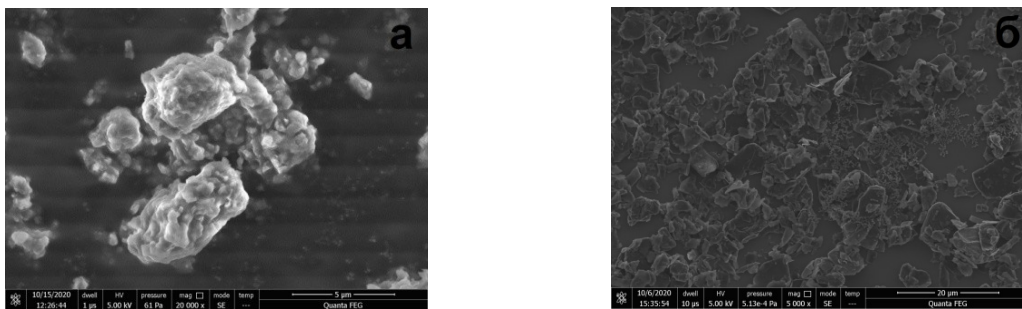


Рис. 13. Микрофотографии образцов наполнителей: а) стеарат кальция, б) дисульфид молибдена

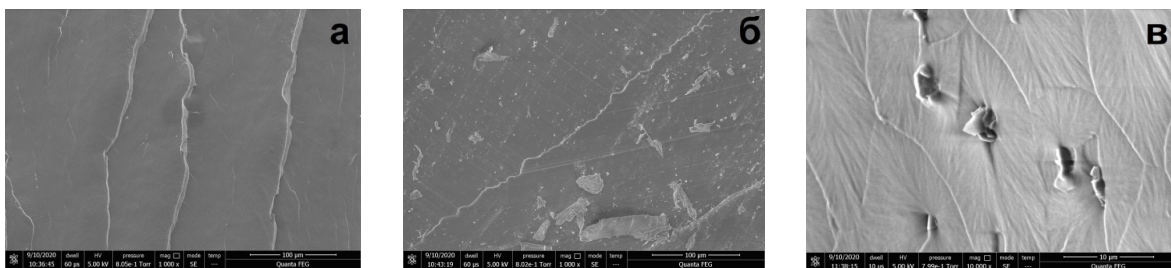


Рис. 14. Микрофотографии поверхности образцов SKU-PFL-100: а – образец без добавки, б – добавка 0,5% стеарата кальция, в – добавка 0,5% дисульфид молибдена

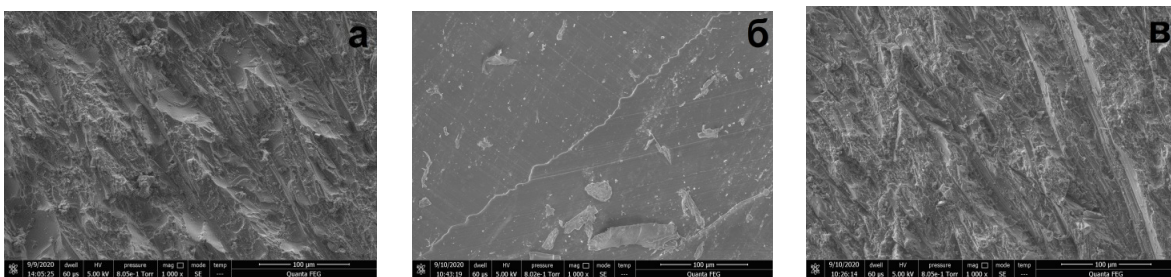


Рис. 15. Микрофотографии поверхности образцов SKU-PFL-100 после износа: а – образец без добавки, б – добавка 0,5% стеарата кальция, в – добавка 0,5% дисульфид молибдена

Как видно из рис. 16, ввод таких модификаторов разнонаправлено действует на факторы, напрямую влияющие на степень абразивного износа (коэффициент трения между полимерным материалом и абразивной поверхностью и прочность материала). Видно, что ввод даже несколько более 1% наполнителя приводит к падению прочности почти на 20-45 % и на 10-20 % к снижению уровня критических деформаций при растяжении. И это надо

иметь в виду при проектировании перспективных материалов.

Наличие такой картины явления предопределяет появление экстремальной зависимости объемной степени износа от количества введенного модификатора (рис. 17). Установлено, что оптимальное содержание модификаторов находится обычно в диапазоне менее 1% масс. (например, 0.5 % масс. стеарата кальция для исследованных уретансодержащих эластомеров).

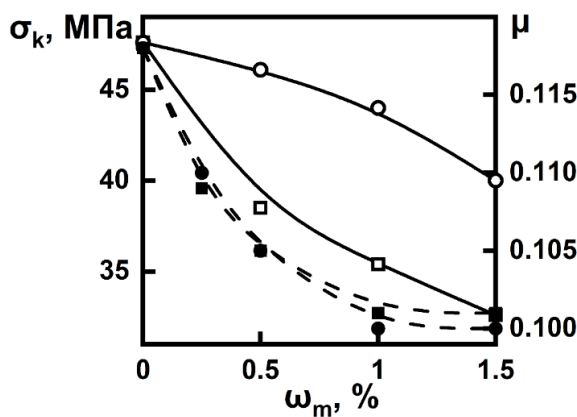


Рис. 16. Зависимость прочности (—) образцов СКУ-ПФЛ-100 и коэффициента трения (---) от содержания наполнителей: стеарата кальция (○, ●) и дисульфида молибдена (□, ■)

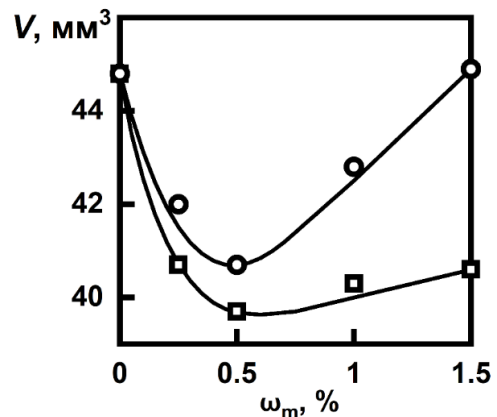


Рис. 17. Зависимость объемного износа образцов СКУ-ПФЛ-100 от содержания наполнителей: стеарата кальция (○) и дисульфида молибдена (□)

Для модификаторов на основе стеарата кальция и дисульфида молибдена удалось добиться снижения объемного износа на уровне 15-20 %. Еще более сильное снижение абразивного износа было достиг-

нуто на смесях стеаратов и силиконовых жидкостей (18-22 мм<sup>3</sup> для смесей стеарата кальция и ПМС-200 и 16-19 мм<sup>3</sup> для смесей стеарата кальция и ПМС-350) (рис. 18).

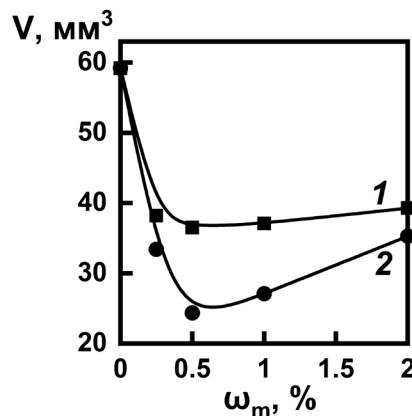


Рис. 18. Зависимость объемного износа образцов СКУ-ПФЛ-100 от содержания модификатора трения: 1 – паста на основе стеарата кальция и хлорпарафина; 2 – паста на основе стеарата кальция и ПМС-350

Разработан состав добавки – модификатор трения на основе стеарата кальция и хлорпарафина, который улучшает абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа в 1,5-2 раза. (Патент РФ № 2779254, Патент РФ № 2802663).

### Выводы

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. 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 преимущественно 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, что связано с разным вкладом в прочностные свойства когезионного взаимодействия.

2. Установлено, что при средних значениях твердости 50-85 ед. по Шору А износостойкость лучше выражена для полиуретана на основе сложных 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. Полученный факт объясняется тем, что для более полярных уретансодержащих эластомеров на основе сложных олигоэфиров наиболее важную роль в обеспечении прочностных свойств и абразивной стойкости играет вклад межцепного или коге-

зионного взаимодействия, а для менее полярных аналогов на основе простых олигоэфиров – фактор фазового разделения, когда достигается большее содержание жестких сегментов, оказывающих усиливающее действие.

3. Установлено, что изменение объемного износа полиуретанмочевинных материалов литьевого типа от содержания жестких сегментов носит экстремальный характер, при высоких содержаниях указанных сегментов (>35 % масс.) дальнейшее повышение такого содержания приводит к ухудшению абразивной стойкости.

4. Абразивный износ полиуретановых эластомеров сегментированного типа вызывает закономерное снижение плотности их пространственной сетки, причем снижается плотность как сетки химических связей, так и сетки физических связей, обусловленных доменами жестких сегментов. Этот процесс сопровождается соответствующими изменениями в физических свойствах исследуемых объектов, фиксируемыми самыми различными методами. Доказано, что плотность сетки физических связей, обусловленной доменами жестких сегментов, имеет большую стабильность для эластомеров с повышенным содержанием жестких сегментов.

5. Установлено, что абразивный износ изученных полиуретановых материалов с высокой степенью адекватности описывается как функция прочности на раздир, что может быть использовано при необходимости прогнозирования абразивного износа подобных материалов.

6. Установлено, что частичная кристаллизация полиуретановых материалов приводит к ухудшению их износостойкости. Обнаруженный эффект увеличения износа полиуретанов при кристаллизации объясняется резким

ухудшением как деформационных, так и прочностных свойств эластомеров под действием кристаллизации.

7. Впервые количественно установлено воздействие относительной влажности воздуха на абразивную стойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа. Доказано, что механизм воздействия влаги на абразивные свойства соответствует временной пластификации эластомеров водой. Установлено, что наилучшую стабильность абразивной стойкости в условиях действия влаж-

ности продемонстрировали полиуретановые материалы на основе простого олигоэфира типа полифурит.

8. Установлены особенности абразивного износа полиуретанов в условиях введения в них наполнителей, играющих роль модификаторов трения. Разработаны смесевые модификаторы на основе стеаратов кальция и структурных пластификаторов, позволяющие улучшить абразивную износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа в 1,5-2 раза.

#### **Библиографический список**

1. *Nakami F., Pramanik A., Basak A.K., Ridgway N.* Elastomers' wear: comparison of theory with experiment // *Tribology International*. – 2019. – V. – 135. – P. 46-54. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.02.035>
2. *Мышкин Н.К., Петроковец М.И.* Трение, смазка, износ. Физические основы и технические приложения трибологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 368 с.
3. *Попов В.Л.* Механика контактного взаимодействия и физика трения. От нанотрибологии до динамики землетрясений. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 352 с.
4. *Бартенев Г.М.* Трение и износ полимеров / Г.М. Бартенев, В.В. Лаврентьев. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
5. *Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В., Новокишова Л.А., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г.* Износостойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями разного типа // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2017. – № 12. – С. 13-19.
6. *Lancaster J.K.* A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear // *Tribology International*. – 1990. – Vol. 23. – № 6. – P. 371-389. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(90\)90053-R](https://doi.org/10.1016/0301-679X(90)90053-R)
7. *Терешатов А.В., Федченко В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов В.В.* Влияние химического строения гибких блоков на механические свойства полиэфируретанмочевин во влажной среде // *Журнал прикладной химии*. 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1547-1550.
8. *Xiao S., Laux K.A., Wang H., Hu F., Sue H.-J.* Physical correlation between abrasive wear performance and scratch resistance in model polyurethane elastomers // *Wear*. – 2019. – Vol. 418. – P. 281-289. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.10.009>
9. *Kwiatkowski K., Nachman M.* The abrasive wear resistance of the segmented linear polyurethane elastomers based on a variety of polyols as soft segments // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9. – № 12. – P. 705(1-13). <https://doi.org/10.3390/polym9120705>
10. *Anisimov V.N., Semenets A.A., Letunovskii M.P., Strakhov V.V.* Effect of rigid blocks on the mechanical characteristics and abrasive resistance of polyurethanes // *Materials Science*. – 2002. – Vol. 38. – № 1. – P. 95-98. <https://doi.org/10.1023/A:1020180900590>
11. *Терешатов В.В., Сеничев В.Ю.* Влияние низкомолекулярных жидкостей на физическую сетку и вязкоупругие свойства сшитых аморфных полидиенуретанов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 1888-1895
12. *Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р.* Два типа физической сетки в сшитых сегментированных полиуретанах // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1995. – Т. 37. – № 11. – С. 1881-1887
13. *Friedrich K., Sue H.J., Liu P., Almajid A.A.* Scratch resistance of high performance polymers // *Tribology International*. – 2011. – Vol. 44. – № 9. – P. 1032-1046. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.04.008>

14. Fukahori Y., Yamazaki H. Mechanism of rubber abrasion part 3: how is friction linked to fracture in rubber abrasion? // *Wear.* – 1995. – Vol. 188. – № 1-2. – P. 19-26. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)06571-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(94)06571-3)

**STUDY OF THE INTERRELATION BETWEEN ABRASIVE WEAR RESISTANCE OF CAST POLYURETHANE-TYPE ELASTOMERS AND THEIR STRUCTURAL AND PHYSICAL-MECHANICAL FEATURES**

Senichev V.Yu., Pogoreltsev E.V., Makarova M.A., Savchuk A.V.

*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

---

**For citation:**

*Senichev V.Yu., Pogoreltsev E.V., Makarova M.A., Savchuk A.V.* Study of the interrelation between abrasive wear resistance of cast polyurethane-type elastomers and their structural and physical-mechanical features // *Perm Federal Research Center Journal.* – 2025. – № 3. – P. 33–50. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2024.3.3>

---

Several series of cast polyurethane and polyurethane-urea elastomers, potentially promising for use in aggressive abrasive environments, have been synthesized. The relationships between the degree of abrasive wear under dry friction conditions and such factors as the chemical structure of the materials under study, their phase state, ambient humidity, and the content of friction modifiers have been studied. An assessment was made of the possibility of predicting the abrasive wear of the materials under study using their physical and mechanical characteristics obtained during stretching. The features of the mechanism of changing the parameters of the spatial network of polyurethane and polyurethane-urea elastomers during abrasive wear were revealed. It was established that the dependence of the degree of abrasive wear of the studied elastomers on the content of hard segments in the polymer chain had the form of a function with an extremum. Studying the effect of the content of friction modifiers on the abrasive wear of the specified elastomers made it possible to determine the optimal level of such additives in known casting compositions used in industry.

*Keywords: polyurethane, polyurethane urea, elastomer, abrasive wear.*

**Сведения об авторах**

*Сеничев Валерий Юльевич*, доктор технических наук, заведующий лабораторией полимерных материалов, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 614068, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3; e-mail: [senichev85@yandex.ru](mailto:senichev85@yandex.ru)

*Погорельцев Эдуард Владимирович*, кандидат технических наук, научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [e.v.pogoreltsev@yandex.ru](mailto:e.v.pogoreltsev@yandex.ru)

*Макарова Марина Александровна*, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [makmara65@mail.ru](mailto:makmara65@mail.ru)

*Савчук Анна Викторовна*, кандидат технических наук, научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: [ataraksa@mail.ru](mailto:ataraksa@mail.ru)

*Материал поступил в редакцию 10.07.2025*