

PAWEŁ MICHALSKI, MAŁGORZATA NACHMAN, KONRAD KWIATKOWSKI*)

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Tworzyw Polimerowych
Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

Zużycie ścierne elastomerów uretanowych z udziałem monomerycznego lub polimerycznego diizocyjanianu MDI

Streszczenie — Z polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (p-MDI) wytworzono szereg elastomerów uretanowych (PUR) o różnej zawartości polieterowych segmentów giętkich (PTMO). W celach porównawczych otrzymano również analogiczne polimery z monomerycznego MDI (m-MDI) oraz elastomery różniące się rodzajem segmentów giętkich. Wyznaczono: gęstość, twardość, charakterystykę naprężeniowo-odkształceniową do zerwania, charakterystykę naprężeniowo-odkształceniową odkształceń odwracalnych, energię odkształcania, energię powrotu elastycznego, dyssypację energii oraz odporność na zużycie ścierne uzyskanych materiałów. Wykazano istotne różnice badanych właściwości elastomerów uretanowych wytwarzanych z polimerycznego MDI w porównaniu z cechami analogicznych polimerów otrzymywanych z monomerycznego MDI.

Słowa kluczowe: elastomery uretanowe, polimeryczny MDI, zużycie ścierne.

ABRASIVE WEAR OF URETHANE ELASTOMERS BASED ON MONOMERIC OR POLYMERIC DIISOCYANATE MDI

Summary — A range of urethane elastomers (PUR) with different concentration of polyether soft segments (PTMO) were synthesized from polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (p-MDI). For comparison, similar polymers from monomeric MDI (m-MDI) as well as elastomers with different types of soft segments were prepared. The obtained materials were analyzed for: density, hardness, stress-strain characteristics up to break, reversible stress-strain characteristics, elastic return energy, strain energy, energy dissipation and abrasive wear resistance. The significant differences were found between the properties of urethane elastomers synthesized from polymeric MDI and those observed for similar polymers prepared from monomeric MDI.

Keywords: urethane elastomers, polymeric MDI, abrasive wear.

WSTĘP

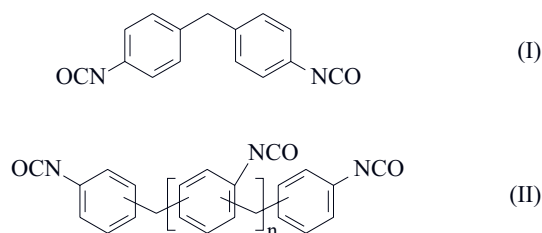
Elastomery uretanowe to grupa polimerów charakteryzujących się doskonałą odpornością na zużycie ścierne. Wykonuje się z nich różnorodne artykuły techniczne wymagające dużej odporności na ścieranie, jak np.: spody obuwia bądź też elementy taśm przenośnikowych do przenoszenia materiałów, takich jak żwir lub węgiel oraz sita do kruszyw [1–4].

Właściwości mechaniczne poliuretanów wynikają z nakładania się wielu cech ich budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej. Zarówno skład chemiczny, jak i struktura materiałów wywierają istotny wpływ na zużycie ścierne. Poliuretany to kopolimery multiblokowe,

składające się z ułożonych na przemian segmentów sztywnych i giętkich. Udział segmentów sztywnych w poliuretanie jest bardzo ważnym parametrem, stanowiącym o jego właściwościach mechanicznych [1, 5–9]. Wielkość zużycia ściernego opisywano w odniesieniu do termoplastycznych poliuretanów różniących się zawartością segmentów sztywnych [6], brak natomiast odpowiednich danych dotyczących właściwości fizykomechanicznych i zużycia ściernego elastomerów uretanowych otrzymywanych z polimerycznego lub monomerycznego MDI.

Elastomery uretanowe są materiałami kosztownymi w porównaniu z klasycznymi kauczukami, podstawowym składnikiem tych elastomerów są bowiem drogie izocyjaniany. Do syntezy elastomerów uretanowych przeważnie jest stosowany 4,4'-diizocyjanian difenylometanu, monomeryczny (m-MDI) [wzór (I)]. Polimerycz-

*) Autor do korespondencji; e-mail: konrad.kwiatkowski@zut.edu.pl



$n = 0, 1, 2 \dots$

ny izocyjanian difenylometanu (p-MDI) [wzór (II)] jest od niego znacznie tańszy. W temperaturze pokojowej p-MDI jest łatwą w użyciu cieczą, dzięki temu jest powszechnie wykorzystywany w charakterze składnika różnego rodzaju systemów do wytwarzania pianek poliuretanowych, brak natomiast szczegółowych doniesień literaturowych na temat właściwości niespionych elastomerów, wykonanych z tego izocyjanianu.

Z p-MDI, stanowiącego mieszaninę izomerów i homologów, ze względu na średnią funkcyjność większą niż 2 (przeważnie ok. 2,7), otrzymuje się elastomery o strukturze usieciowanej bądź silnie rozgałęzionej. W segmentach sztywnych występują rozgałęzienia i zachodzi sieciowanie. Brak symetryczności i powtarzalności w budowie cząsteczek p-MDI powoduje, że krystalizacja tego składnika w temperaturze pokojowej nie zachodzi, można zatem przypuszczać, że utrudniony będzie również proces porządkowania w domenach, rozseparowanego na fazy kopolimeru uretanowego. Używany w technice monomeryczny MDI (m-MDI) składa się natomiast w 98 % z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu. Ze względu na symetryczną budowę cząsteczki, w zależności od udziału, tworzy w elastomerze domeny krystaliczne lub

pseudokrystaliczne, odznaczające się znaczną kohezją. Oddziaływania fizyczne i wiązania wodorowe nie są tak silne jak wiązania atomowe usieciowanego materiału (PUR z udziałem p-MDI), jednak gęstość usieciowania w elastomerze z p-MDI może być niewielka [1, 5, 10].

Różnice w budowie chemicznej poliuretanu (PUR) otrzymanego z polimerycznego lub monomerycznego MDI powinny skutkować odmienną strukturą oraz różnymi właściwościami fizyko-mechanicznymi a także zróżnicowaną odpornością na zużycie ścierne. Aktualnie brak doniesień literaturowych dotyczących tego zagadnienia. Stosowanie p-MDI, ze względu na jego niższą cenę oraz zdolności do sieciowania, skłoniło nas do przeprowadzenia badań mających na celu ocenę, czy użycie do wytwarzania usieciowanych PUR, izocyjanianu o funkcyjności większej niż dwa, kosztem braku symetrii segmentów sztywnych elastomeru, jest właściwym kierunkiem prowadzącym do, m.in. zwiększenia odporności polimeru na zużycie ścierne. Określono również wpływ budowy chemicznej segmentu giętkiego elastomeru na odporność na ścieranie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Polieter (PTMO) o ciężarze cząsteczkowym $M_n = 1000$ lub $M_n = 1800$ (Theratan 1000 lub Theratan 1800, Du Pont);

– Nasycony liniowy poliester na bazie kwasu adypinowego oraz glikolu etylenowego i dietylenowego o ciężarze cząsteczkowym $M_n = 2000$ oraz liczbie hydroksylowej 59 mg KOH/g (Polios 55/20, Purinova);

T a b e l a 1. Skład i udział masowy wytworzonych próbek elastomerów uretanowych

T a b l e 1. Composition and weight content of the prepared urethane elastomer samples

Nr próbki	Skład masowy, g/100 g PUR						Stosunek molowy: oligomerol/izocyjanian/przedłużacz
	segment giętki			segment sztywny			
	PTMO, $M = 1000$	PTMO, $M = 1800$	„Polios”, $M = 2000$	m-MDI	p-MDI	1,4-BD	
1	50,00	—	—	—	41,10	8,90	1/2,98/1,98
2	55,00	—	—	—	37,67	7,33	1/2,48/1,48
3	57,00	—	—	—	36,29	6,71	1/2,31/1,31
4	60,00	—	—	—	34,24	5,76	1/2,07/1,07
5	65,00	—	—	—	30,80	4,20	1/1,72/0,72
6	70,00	—	—	—	27,37	2,63	1/1,42/0,42
7	50,00	—	—	40,07	—	9,93	1/3,31/2,21
8	55,00	—	—	36,73	—	8,27	1/2,67/1,67
9	57,00	—	—	35,39	—	7,61	1/2,48/1,48
10	60,00	—	—	33,38	—	6,62	1/2,23/1,23
11	65,00	—	—	30,04	—	4,96	1/1,85/0,85
12	70,00	—	—	26,69	—	3,31	1/1,53/0,53
13	—	—	50,00	38,42	—	11,58	1/6,15/5,15
14	—	50,00	—	38,60	—	11,40	1/5,56/4,56
15	—	60,00	—	31,62	—	8,38	1/3,79/2,79

- Techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (m-MDI) o czystości 98 % (Sigma-Aldrich);
- Polimeryczny izocyjanian difenylometanu (p-MDI) o zawartości grup NCO $30,5 \pm 1,0$ % mas., gęstości $1,21 \text{ g/cm}^3$ (25 °C), lepkości 125 mPas (25 °C) (Specflex NE113, Dow Chemical);
- 1,4-Butanodiol (1,4-BD) (Du Pont).

Synteza elastomerów uretanowych

Wszystkie oligomerole, bezpośrednio przed użyciem odwadniano w mieszalniku próżniowym, w temp. 160 °C, pod ciśnieniem 10 Pa.

Elastomery uretanowe z udziałem polimerycznego MDI syntezowano jednoetapowo w temperaturze pokojowej. W mieszalniku umieszczano p-MDI, oligomerol i 1,4-butanodiol, zawartość mieszano intensywnie przez 30 s, po czym odlewano do form.

Elastomery uretanowe z m-MDI syntezowano dwuetapowo, ze względu na skłonność m-MDI do krystalizacji. Do szklanego reaktora, wyposażonego w olejowo-płaszczowy termostatyczny system grzania, mieszadło mechaniczne i pokrywę z króćcem służącym do podłączenia instalacji obniżonego ciśnienia, wprowadzano stopiony m-MDI oraz obliczoną ilość oligomerolu, odpowiednio, polieteru lub poliestru. Prepolimeryzację prowadzono w temp. 120 °C i pod ciśnieniem obniżonym do ok. 10 Pa, w ciągu 30 min. W celu spowolnienia reakcji zmniejszono następnie temperaturę prepolimeru do 50 °C i dodawano obliczoną ilość przedłużacza łańcucha, 1,4-BD, całość intensywnie mieszano przez 30 s, po czym niezwłocznie odlewano do form.

Otrzymano elastomery uretanowe różniące się rodzajem zastosowanego izocyjanianu oraz ilością i rodzajem segmentów giętkich. Skład i udział masowy wytworzonych próbek zestawiono w tabeli 1. Podana numeracja obowiązuje w dalszej części pracy i identyfikuje daną próbkę.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki PUR otrzymano w wyniku odlewania wytworzonego elastomeru do form polipropylenowych. Uzyskane w ten sposób, odpowiednio ukształtowane listwy, po pocięciu miały wymiary zgodne z normą PN-80/C-04233 i posłużyły do oznaczenia ścieralności za pomocą aparatu Grasselli'ego. W formach polipropylenowych odlewano również płyty, z których wycinano próbki typu 3 wg PN-ISO 37:2007, do oznaczania wytrzymałości na rozciąganie oraz do wyznaczania charakterystyk powrotów elastycznych.

Wszystkie wytworzone próbki wygrzewano w ciągu 2 h w temp. 60 °C, a następnie przez 3 h w temp. 100 °C.

Metody badań

- Gęstość otrzymanych materiałów wyznaczano przy użyciu wagi hydrostatycznej, w temp. 21 °C.

- Twardość elastomerów uretanowych oceniano zgodnie z normą PN-EN ISO 868:2005, stosując aparat Shore'a typu D firmy Zwick, wyposażony w statyw. Odczyt wartości odbywał się po upływie 15 ± 1 s.

– Zużycie ściernie określano za pomocą aparatu Grasselli. Badane próbki elastomerów dociskano do papieru ściernego „1919 Siawood Top Tec” o numerze 60, firmy SIA Abrasives, przy użyciu obciążenia 4,25 kg. Oceniano ubytek masy próbki po 200 obrotach tarczy. W przypadku każdego rodzaju materiału wykonano przynajmniej 5 oznaczeń. Każde oznaczenie wykonywano na nowym, nieużywanym krążku papieru ściernego.

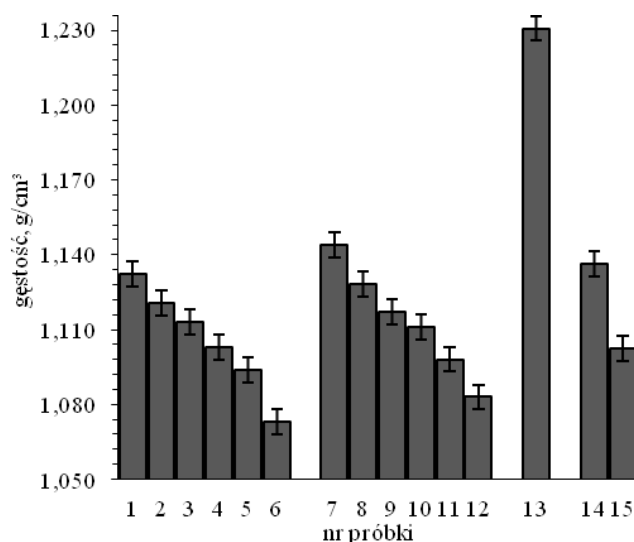
– Charakterystyki naprężeniowo-odkształceniowe uzyskano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej firmy Instron, wyposażonej w ekstensometr optyczny. Prędkość trawersy wynosiła 100 mm/min.

– Dokonano statystycznej interpretacji wyników oznaczeń z estymacją wartości średnich i przedziałów ufności (PN-ISO 2602:1994) oraz stosowano testy związane w wartościami średnimi (PN-ISO 2854:1994).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

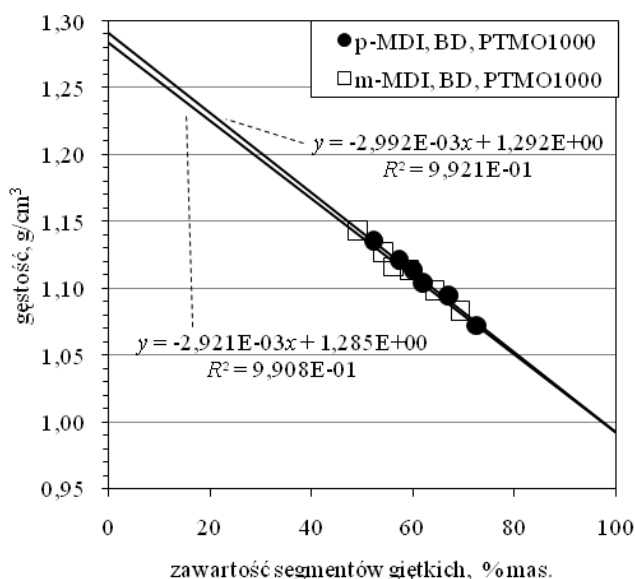
Gęstość

Polimery otrzymane z p-MDI lub m-MDI, o takiej samej zawartości PTMO1000 wykazują istotne statystycznie różnice gęstości na poziomie istotności 95 % (rys. 1), przy czym gęstość próbki z udziałem p-MDI była mniejsza niż analogicznych próbek zawierających m-MDI, średnio o $0,007 \text{ g/cm}^3$. Przedział ufności oznaczenia średniej wartości gęstości danego materiału wynosił $\pm 0,004 \text{ g/cm}^3$.



Rys. 1. Gęstości wytworzonych elastomerów uretanowych. Oznaczenia próbek jak w tabeli 1. Zaznaczono 95-proc. przedział ufności

Fig. 1. The density of prepared urethane elastomers. Sample designations as in Table 1. The 95 % — confidence interval is indicated



Rys. 2. Gęstość elastomerów uretanowych wytworzonych z polimerycznego MDI (p-MDI) lub monomerycznego MDI (m-MDI) w funkcji zawartości segmentów giętkich
 Fig. 2. The density of urethane elastomers prepared from polymeric MDI (p-MDI) or monomeric MDI (m-MDI) as a function of soft segment content

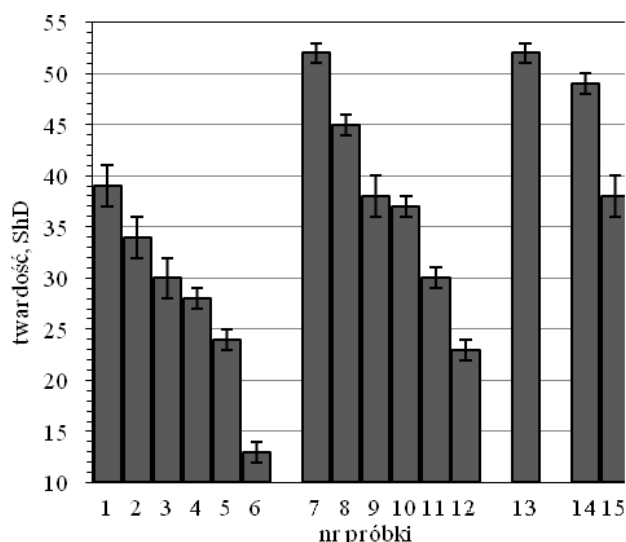
Zależność gęstości polimeru od udziału masowego segmentów giętkich jest liniowa (rys. 2), na co wskazuje bliski jedności kwadrat współczynnika korelacji regresji liniowej. Wyznaczenie tej zależności pozwoliło na określenie gęstości polimeru składającego się, teoretycznie, tylko z segmentów giętkich, lub tylko z segmentów sztywnych. Dokonano tego poprzez ekstrapolację gęstości polimeru do gęstości odpowiadającej stężeniu, odpowiednio, 100 % i 0 % segmentów giętkich.

Teoretyczna, ekstrapolowana gęstość fazy miękkiej, złożonej z segmentów giętkich, w elastomerach uretanowych wytworzonych z polimerycznego lub monomerycznego MDI, statystycznie jest taka sama i wynosi $0,993 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$, średnia gęstość fazy twardej złożonej z segmentów sztywnych, statystycznie, również jest taka sama (wyraz wolny równań regresji liniowej) (rys. 2). Rzeczywiste wartości średnich mogą się różnić w podanym zakresie błędów, dużo większego niż błąd oznaczenia gęstości w punktach pomiarowych, wynika to z rachunku błędów formułowania równań regresji i ekstrapolacji.

Twardość

Twardość elastomerów uretanowych w głównej mierze jest zależna od zawartości segmentu sztywnego, zatem zmiany twardości otrzymanych elastomerów (rys. 3) korelują ze zmianami gęstości materiałów otrzymanych z takich samych składników, a różniących się jedynie ich udziałem (próbki nr 1–6 oraz nr 7–12).

Wraz ze zwiększaniem się zawartości segmentów giętkich zmniejsza się zarówno gęstość, jak i twardość



Rys. 3. Twardość wytworzonych elastomerów uretanowych. Oznaczenia próbek patrz tabela 1. Zaznaczono 95-proc. przedział ufności

Fig. 3. The hardness of prepared urethane elastomers. Sample designations as in Table 1. The 95 % — confidence interval is indicated

elastomeru. Większą twardość wykazują próbki PUR na bazie m-MDI niż analogiczne utworzone z p-MDI. Nie stwierdzono związku ilościowego gęstości z twardością badanych próbek, jeśli materiały zawierały tyle samo segmentów giętkich, ale o różnej budowie chemicznej. Poliuretany charakteryzujące się identyczną zawartością segmentów sztywnych takiego samego rodzaju oraz identycznym udziałem segmentów giętkich różnego rodzaju (polieterowych lub poliesterowych) miały wyraźnie odmienną gęstość, ale taką samą twardość, wynoszącą $52 \pm 1 \text{ ShD}$ (próbki nr 7 i nr 13). Zmiana łańcuchów polieterowych o ciężarze cząsteczkowym 1000, na dłuższe o $M_n = 1800$, ale z zachowaniem 50-proc. udziału segmentów PTMO spowodowała nieznaczny, ale statystycznie istotny, spadek zarówno twardości, jak i gęstości.

Gęstość jest związana z koncentracją materii w jednostce objętości i jeśli porównujemy łańcuchy główne o podobnej budowie to większa gęstość oznacza większe ich upakowanie, czyli mniejsze odległości pomiędzy łańcuchami. Wartości międzycząsteczkowych sił przyciągania van der Waalsa są proporcjonalne do odwrotności odległości między cząsteczkami w 6 potęgę [11]. Nawet nieznaczne różnice średniej gęstości materiałów mogą skutkować istotnymi zmianami właściwości fizycznych, na co wskazują uzyskane wartości gęstości i charakterystyki naprężeniowo-odkształceniowej.

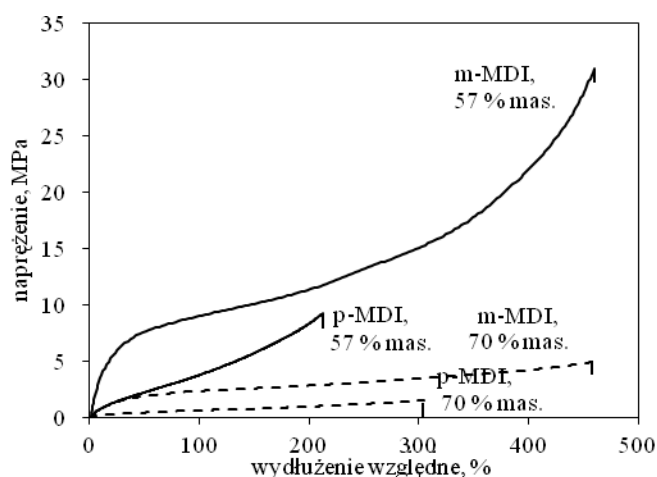
Wytrzymałość na rozciąganie

Do badania wytrzymałości na rozciąganie wybrano materiały o takiej samej zawartości segmentów PTMO1000, wynoszącej 57 % bądź 70 % mas., ale utworzonych z p-MDI lub z m-MDI. Miało to na celu wyzna-

czenie, bez zwiększania liczby pomiarów, statystycznie istotnej tendencji charakterystycznej dla dwóch składów materiału, odpowiadających dwóm przypadkom otrzymanej struktury, mianowicie przenikających się faz (inwersja fazowa) lub fazy ciągłej miękkiej z wydzieleniami fazy twardej.

Początek inwersji fazowej PUR otrzymanego z MDI, 1,4-BD i PTMO występuje wówczas, gdy zawartość segmentów giętkich wynosi mniej niż 60 % [13], dlatego próbom rozciągania poddano próbki o zawartości segmentów niewiele mniejszej (57 % mas.) oraz zdecydowanie większej (70 % mas.). Głównym celem badań było porównanie właściwości przy rozciąganiu materiałów z wymienionym udziałem segmentów giętkich otrzymanych z p-MDI lub m-MDI.

Uzyskane wartości rozciągania do zerwania wykazały istotną różnicę charakterystyk naprężeniowo-odkształceniowych (rys. 4), przy czym poliuretany wytworzone z m-MDI wykazują bardziej strome charakterystyki, większe wytrzymałości i wydłużenia do zerwania niż analogiczne materiały wytworzone z p-MDI (tabela 2). Wynika to niewątpliwie z symetryczności m-MDI i braku węzłów rozgałęziających w segmencie sztywnym, które zawiera faza twarda PUR otrzymanego z p-MDI. Wyniki te sugerują, że silne oddziaływania pochodzące od wiązań kowalencyjnych chemicznych węzłów sieci lub rozgałęzień, obecne w PUR wytworzonym z p-MDI, ze względu na niewielki stopień usieciowania nie odgrywają tak dużej roli jak oddziaływania fizyczne pomiędzy segmentami sztywnymi symetrycznych łańcuchów obecnych w PUR otrzymanym z m-MDI. W niektórych zastosowaniach elastomerów, duże naprężenia związane z odkształcaniem mogą być jednak wadą, wymaga się bowiem, aby materiał ulegał znacznym odkształceniom odwracalnym przy małych naprężeniach i aby nie powstawały odkształcenia trwałe. Do takich zastosowań zdecydowanie nadaje się PUR wytworzony z udziałem p-MDI. Pomiar powrotów elastycznych po odkształceniu 100 % wykazał, że elastomer z p-MDI nie odkształcił się trwale w tak dużym stopniu jak materiał z m-MDI (rys. 5,



Rys. 4. Uśrednione krzywe rozciągania do zerwania wytworzonych elastomerów uretanowych (próbki 3, 6, 9, 12 patrz tabela 1); w nawiasie podano procentowe zawartości segmentów giętkich PTMO1000

Fig. 4. Averaged stress — strain curves up to break of prepared urethane elastomers (samples no. 3, 6, 9, 12, see Table 1); the percentage contents of PTMO1000 soft segments are shown in parentheses

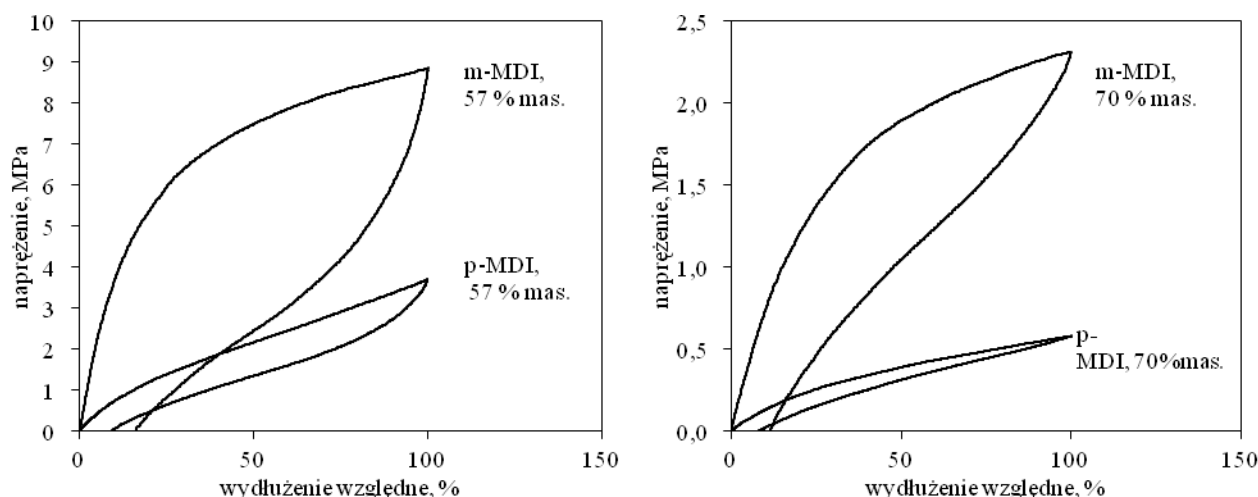
tabela 2), charakteryzuje go również mniejsza dyssypacja energii podczas rozciągania.

Pomiędzy poziomami energii odwracalnej materiałów rozciągniętych do 100 %, uzyskanych z p-MDI lub m-MDI, o takim samym udziale segmentów giętkich występuje zaskakująco duża, aż 2–3-krotna różnica. Mechanizm dużych odkształceń odwracalnych, rzędu 100 %, powinien być zdominowany przez efekty entropowe konformacji łańcuchów fazy miękkiej, rozprostowujących się i ponownie skłębających. Niezależnie od rodzaju użytego izocyjanianu, fazę miękką stanowiły segmenty giętkie PTMO, tak duże zatem różnice wartości gromadzonej, możliwej do odzyskania energii właściwej dla PUR otrzymanego z p-MDI i PUR wytworzonego z m-MDI mogą być tłumaczone jedynie różnicą w morfolo-

T a b e l a 2. Wartości parametrów wyznaczanych w próbach rozciągania do zerwania oraz rozciągania do 100 % i powrotu elastycznego otrzymanych próbek elastomerów uretanowych

T a b l e 2. The values of parameters determined by the tension to break, tension up to 100 % and elastic return tests of the prepared urethane elastomer samples

Parametr	Rodzaj diizocyjanianu i udział segmentów giętkich w poliuretanie			
	m-MDI, 57 % mas.	p-MDI, 57 % mas.	m-MDI, 70 % mas.	p-MDI, 70 % mas.
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	31 ± 5	9,2 ± 0,9	4,9 ± 0,6	1,46 ± 0,18
Wydłużenie do zerwania, %	460 ± 22	213 ± 18	460 ± 70	304 ± 32
Energia rozciągania do zerwania, MJ/m ³	63 ± 7	9,0 ± 1,7	13,8 ± 3,4	2,32 ± 0,46
Energia rozciągania do 100 %, MJ/m ³	6,88 ± 0,51	2,10 ± 0,14	1,68 ± 0,13	0,364 ± 0,026
Energia powrotu elastycznego ze 100 %, MJ/m ³	2,75 ± 0,19	140 ± 11	1,02 ± 0,82	0,295 ± 0,025
Energia rozproszona przy odkształceniu do 100 % i powrocie elastycznym, %	59,0 ± 3,9	33,0 ± 2,1	39,0 ± 2,7	19,0 ± 1,3
Odształcenie trwałe, %	15,4 ± 1,2	8,8 ± 1,1	11,3 ± 0,4	8,6 ± 2,9



Rys. 5. Uśrednione krzywe rozciągania do 100 % i powrotu elastycznego. Oznaczenia jak na rys. 4
 Fig. 5. Averaged stress — strain up to 100 % and elastic return curves. Designations as in Fig. 4

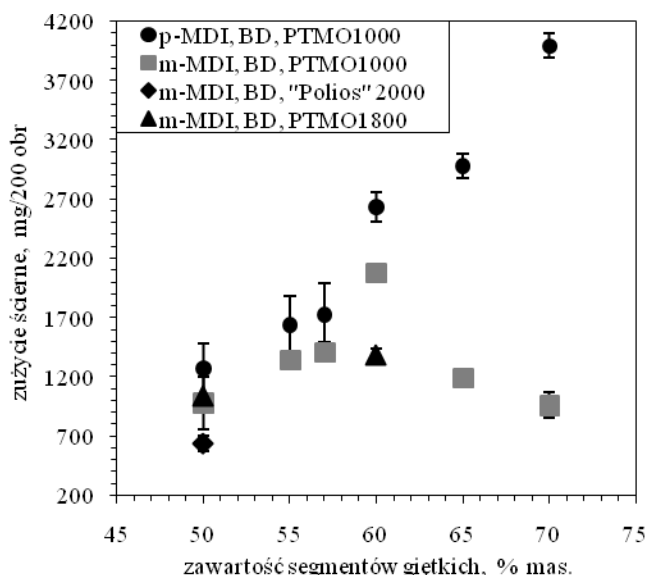
gii wydzielenia fazy twardej i jej zdolnością do wzajemnych oddziaływań podczas odkształcania typu, np. indukowanej naprężeniem odwracalnej krystalizacji.

Zużycie ściernie

Uzyskane wartości zużycia ściernego okazały się, pod pewnym względem, zaskakujące (rys. 6). O ile bowiem łatwo wytłumaczyć większą odporność na ścieranie elastomerów uretanowych wytworzonych z m-MDI, niż analogicznych otrzymanych z p-MDI, to charakter zmian odporności na zużycie ściernie w funkcji zawartości w elastomerze segmentów giętkich nie jest już taki oczywisty.

Poliuretany wytwarzane z p-MDI wykazują prostą i zrozumiałą zależność zużycia ściernego od zawartości segmentów giętkich, ściśle skorelowaną z właściwościami mechanicznymi. Im większy udział segmentów sztywnych, tym większe: gęstość, twardość i energia związana z odkształcaniem, a tym samym większa odporność na ścieranie, związana z dekohezyjną fragmentacją materiału i powstawaniem produktów ścierania wskutek mikroskrawania, bruzdowania i rysowania [12]. Zależności takiej nie obserwuje się w przypadku elastomerów otrzymanych z m-MDI. Wykazują one najmniejszą odporność na ścieranie wówczas, gdy skład odpowiada granicy inwersji fazowej, tj. zawartości 60 % mas. segmentów giętkich. Dalsze zwiększanie, podobnie jak i zmniejszanie udziału segmentów giętkich powoduje zwiększenie odporności na zużycie ściernie materiału. Błędy pomiarów wykluczono wykonując dwukrotnie i niezależnie oznaczenia zużycia ściernego materiałów wytworzonych również dwukrotnie i niezależnie. Odnotowaną zależność można tłumaczyć także mechanizmami zużycia ściernego w danych warunkach, np. ześlizgiwaniem się materiału ze skrawających ziaren papieru ściernego bez przekraczania wydłużenia i naprężenia krytycznego, jednakże bez doświadczalnej weryfikacji tej teorii, pozostaje ona spekulacją.

Zastosowanie jako segmentu giętkiego PTMO o ciężarze cząsteczkowym $M_n = 1800$, przy udziale segmentów giętkich równym 50 % mas. nie wpłynęło w istotnym stopniu na zmianę odporności na ścieranie. Zwiększenie udziału fazy miękkiej do 60 % mas. spowodowało natomiast, że próbka o składzie m-MDI, BD, PTMO1800 wykazała znacznie większą odporność na zużycie ściernie niż próbka analogiczna wykonana z PTMO1000. Przypuszczalnie przy tej długości łańcuchów fazy miękkiej inwersja fazowa może wystąpić w warunkach innego



Rys. 6. Zużycie ściernie elastomerów uretanowych otrzymanych z p-MDI lub m-MDI, różniących się budową chemiczną segmentów giętkich i ich udziałem. Zaznaczono 95-proc. przedział ufności

Fig. 6. Abrasive wear of urethane elastomers prepared from p-MDI or m-MDI, with different chemical structure and content of soft segments. The 95 % — confidence interval is indicated

udziału segmentów giętkich. Należy również zwrócić uwagę, że dłuższe segmenty giętkie implikują odpowiednio dłuższe sekwencje segmentów sztywnych.

PUR wytworzony z udziałem m-MDI i poliestru Polios ($M = 2000$) okazał się materiałem najbardziej odpornym na zużycie ściernie spośród badanych elastomerów. Większa odporność na ścieranie PUR z poliestrowymi segmentami giętkimi jest właściwością ogólnie znaną i wynika z oddziaływań wodorowych pomiędzy tlenem grup estrowych fazy miękkiej a wodorem przy atomach azotu grup uretanowych. Oddziaływania wodorowe są znacznie silniejsze niż oddziaływania van der Waalsa, dlatego też poliestrową fazę miękką charakteryzują silniejsze oddziaływania na granicy faz: miękkiej i twardej. Można przypuszczać, że podobny wzrost odporności na ścieranie można by uzyskać w przypadku poliuretanu otrzymanego z p-MDI i poliestru a jeszcze bardziej zwiększyć tę odporność stosując aminowy przedłużacz łańcucha; takiego wariantu składu jednak nie badaliśmy.

WNIOSKI

Wykazano, że elastomery uretanowe syntezowane z polimerycznego izocyjanianu p-MDI w porównaniu z analogicznymi polimerami otrzymywanymi z monomerycznego m-MDI wykazują mniejszą: gęstość, twardość, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu, dyssypację energii podczas odkształcania, energię odkształcania oraz odporność na zużycie ściernie a także mniejszy udział odkształceń trwałych. Ustalono, że w przypadku materiałów zawierających p-MDI i polieteru wymienione właściwości mechaniczne i fizyczne zależą monotonicznie od udziału segmentów sztywnych w elastomerze i korelują z monotonicznymi zmianami zużycia ściernego.

Stwierdzono również, że zależność zużycia ściernego od udziału segmentów sztywnych w elastomerze otrzymanym z m-MDI, PTMO i BD nie ma charakteru monotonicznego. Wytlumaczenie tego zjawiska wymaga jednak dodatkowych badań weryfikujących.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2012 jako projekt badawczy.

LITERATURA

- Wirpsza Z. „Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
- Stachowiak G., Batchelor A.: „Engineering Tribology”, Butterworth-Heinemann, 2005.
- Król P.: *Polimery* 2009, **54**, 487.
- Wielba W.: *Arch. Civil Mech. Eng.* 2007, **7**, 185.
- Janik H.: *Polimery* 2010, **55**, 419.
- Anisimov V. N., Semenets A. A., Letunovskii M. P., Strakhov V. V.: *Mater. Sci.* 2002, **38**, 95.
- Zhang S. W., Renyang He, Deguo Wang, Qiyun Fan: *J. Mater. Sci.* 2001, **36**, 5037.
- Hill D. J. T., Killeen M. I., O'Donnell J. H., Pomery P. J.: *Wear* 1997, **208**, 155.
- Jia X., Ling R.: *Tribology Int.* 2007, **40**, 1276.
- Janik H., Balas A.: *Polimery* 2009, **54**, 195.
- Ashby M. F., Jones D. R.: „Materiały inżynierskie. Właściwości i zastosowania”, WNT, Warszawa 1995, str. 53.
- Bhushan B.: „Principles and applications of tribology”, John Wiley & Sons, New York 1999, str. 494.
- Petrovic Z., Budinski-Simendie J.: *Rubber Chem. Technol.* 1985, **58**, 658.

Otrzymano 31 II 2012 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3–4 strony maszynopisu z podwójną interlinią i ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele) **prace oryginalne**, którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4–5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.