
КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ PHYSICS OF THE CONDENSED MATTER

УДК 621.311.212., 678.6

Д. Ерболатұлы, Д.Б. Буйткенов, А.Е. Тусупжанов, Н. Кантай

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск
(E-mail: e_dosym@mail.ru)

Исследование свойств полиуретана, модифицированного графитом и термообработанного с различной выдержкой

В статье исследованы физико-механические и коррозионные свойства полиуретановых материалов для дальнейшей разработки из них рабочих колес и улиты промышленных насосов. В качестве материала исследования был выбран полиуретан на основе форполимера СКУ ПФЛ-100, который был модифицирован графитом и термообработан на отверждение. Изготовлены рабочие колеса и улиты насосов типа ЯНЗ и ПНВ из полиуретана с использованием оптимальных режимов обработок, установленных на основе результатов лабораторных исследований.

Ключевые слова: полиуретан, графит, термообработка, выдержка, модификация.

Полиуретан — благодаря своим особенным эксплуатационным свойствам и малой массе широко используется в качестве замены резины различных марок, каучуков, гартблея, металла, пластика во многих отраслях промышленности в щелочно-кислых средах, в условиях гидроабразивного износа, ударных и вибрационных нагрузок, при электролизе, при разности температур от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и как электроизолятор [1, 2]. Простая резина обладает небольшим сроком службы по сравнению с полиуретаном. При специальной обработке полиуретан имеет прочные связи с металлом, высокую износостойкость и влагостойкость. Благодаря этим качествам применение полиуретана экономически выгодно в широком спектре отраслей промышленности. Полиуретан может использоваться при производстве опорных элементов, уплотнительных колец, покрытий колес, валов и роликов и т.д. Однако несмотря на привлекательные свойства эти покрытия неустойчивы к воздействию таких факторов, как интенсивное механическое воздействие, ультрафиолетовое излучение, воздействие атмосферного озона, ряда кислот, перепада температур, теплового расширения и т.д. [1, 2]. В связи с этим необходимо более глубокое изучение свойств полиуретана после различных термомеханических обработок и применения различных модификаторов.

В работе [3] приведена классификация деталей машин из полиуретана по группам и определен важнейший критерий, определяющий работоспособность полиуретановых деталей, которым является температура полиуретанового массива. Представлены экспериментально полученные зависимости модуля упругости полиуретана от твердости, твердости от температуры и зависимость модуля упругости от температуры.

Цель настоящей работы — исследование физико-механических и коррозионных свойств полимерных полиуретановых материалов для изготовления из них рабочих деталей насосов.

В качестве модификатора полиуретана на основе форполимера СКУ ПФЛ-100 был выбран обычный графит. Исходный материал после добавления отвердителя был подвергнут термической обработке при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4, 8 и 12 часов.

Исследование упругопрочностных свойств полиуретана проводили на основе ГОСТа 270–75 на универсальной испытательной машине WDW-5E. Коррозионную стойкость полиуретана испытывали

по потере массы на основе ГОСТа 9.908–85 с использованием 80 %-ной серной кислоты, а также 40 %-ного раствора азотной кислоты. Твердость определяли по Шору по шкале А (ГОСТ 263–75).

Для проведения исследований нами подготовлены полиуретановые заготовки, обработанные по-разному, из которых были изготовлены образцы для определения механических свойств, твердости, сопротивления на сжимаемость и коррозионных свойств. Для определения упругопрочностных свойств нами подготовлены по три образца из каждой партии: образцы с модификатором и без, подвергнутые термической обработке при температуре 110 °С с различной выдержкой (рис. 1а).



Рисунок 1. Образцы до растяжения (а), после растяжения (б), в процессе растяжения (в) и график растяжения (г)

Из рисунка 1в, г видно, что образцы полиуретана обладают высокой пластичностью, удлинение при растяжении в нагруженном состоянии достигает 235 мм.

Поскольку в процессе производства заготовок полиуретана идет небольшой разброс по толщине исходного образца, для более точного определения предела прочности в эксперименте определяли показатель нагрузки на образец (рис. 1г) и в последующем пересчитывали с учетом площади поперечного сечения образца. Из данных таблицы 1 видно, что применение модификатора в виде графита не только увеличивает предел прочности исходных и отожженных образцов, но и сохраняет величину остаточного относительного удлинения образцов до разрыва на достаточном уровне. Однако этот эффект «графитного» упрочнения не наблюдается у образцов при более длительных отжигах (8–12 ч).

В целом на механические и химические свойства полиуретана влияет природа его полиэфира (увеличение групп в полиэфире, наличие боковых цепей в гликольной компоненте, простой полиэфир или сложный) и молекулярный вес (с увеличением молекулярного веса снижаются прочность и истираемость, растет эластичность полиуретанов). Кроме этого, свойства полиуретанов зависят от природы изоцианата, используемого при синтезе, и соотношения в нем изомеров (громоздкие ароматические группы диизоцианатов в значительной степени повышают прочность эластомеров). И конечно

же, на механические свойства значительно влияют сетки полимера в структуре (природа поперечных связей в полиуретанах, количество–густота сшивки, регулярность построения трехмерной сетки).

Таблица 1

Данные исследования упругопрочностных свойств образцов

Наименование образца		F_{bc} , kN	$\sigma_{пр}$, МПа	δ , % (отн. удлинение)
Без графита	0 часов 25 °С	0,793	41	5
	4 часа 110 °С	0,587	37	8
	8 часов 110 °С	0,587	35	8
	12 часов 110 °С	0,740	44	5
С графитом	0 часов 25 °С	0,7793	45	5
	4 часа 110 °С	0,743	41	7
	8 часов 110 °С	0,620	34	6
	12 часов 110 °С	0,663	39	6

Дополнительно проведены исследования на сжатие образцов полиуретана (рис. 2а, б) с помощью автоматизированного гидравлического пресса. Все образцы после сжатия возвращались в свою исходную форму. Из графика видно, что максимальное усилие при сжатии достигало 76,772 кН (рис. 2б). Остаточная деформация после одного цикла не превышала 3 %.

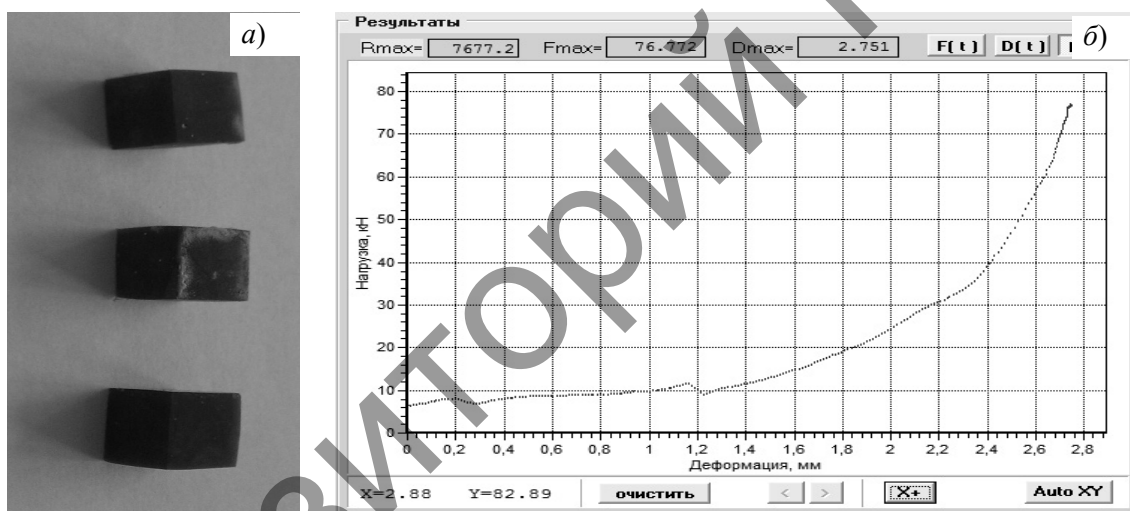


Рисунок 2. Внешний вид образцов (а) и график сжатия полиуретана (б)

Исследование структуры поверхности разрушения полиуретановых образцов после растяжения (рис. 3), проведенное методом сканирующей электронной микроскопии, показывает, что разрушение полиуретана вязко-пластичное. Принято, что полиуретан обладает высокими упругими и релаксационными свойствами, т.е. способностью возвращаться в исходное состояние после деформации. Тем не менее согласно фотографиям поверхности разрушения образцов наблюдаются следы остаточной деформации — сужение поперечного сечения с образованием гребня, волокна, ямок и выступов на вершине (острие) гребня. Причем полосы деформации в виде волокон направлены перпендикулярно острию гребня.

Процесс разрушения происходит таким образом, что трещина образуется в области, в которой имеет место концентрация напряжений (т.е. царапины, надрезы и полости). Напряжения возрастают в вершине трещины, что приводит к ее распространению и, в конечном счете, к разрушению. При этом в момент разрушения образца ковалентные связи в сетке или в структуре поперечных сшивок разрываются.

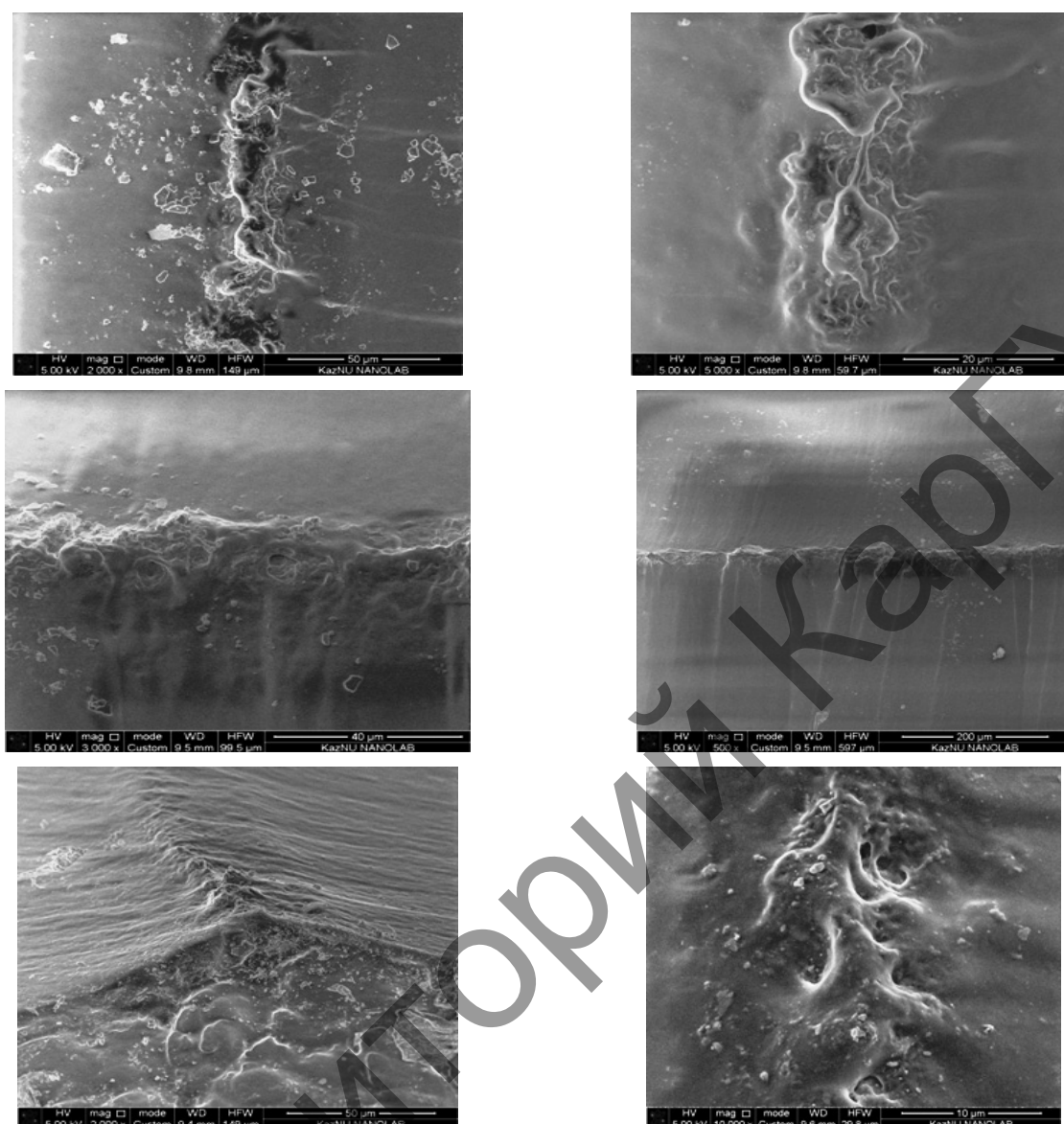


Рисунок 3. Электронно-микроскопические снимки структуры участков разрушения образцов полиуретана

Повышение поверхностной твердости наблюдается у образцов после термообработки в виде отжига, как у партии с модификатором, так и без модификатора. Однако увеличение продолжительности термообработки при отверждении от 4 до 12 часов не приводит к повышению величины твердости. После добавления модификатора в виде графита значительного изменения твердости не наблюдается (табл. 2).

Таблица 2

Твердость образцов по Шору, шкала А

Обработка		HA _{ср}
Без графита	Образец без термообработки	88,5
	Отжиг при 110 °С (4 часа)	94,22
	Отжиг при 110 °С (8 часов)	94,4
	Отжиг при 110 °С (12 часов)	94,04
С графитом	Образец без термообработки	89,54
	Отжиг при 110 °С (4 часа)	94,34
	Отжиг при 110 °С (8 часов)	94,48
	Отжиг при 110 °С (12 часов)	94,28

Поскольку полиуретан широко используется в промышленности в качестве покрытий на ответственных узлах, которые работают в агрессивных средах, в том числе рабочие детали насосов, проведена оценка коррозионной стойкости полиуретана (табл. 3). Исследования проводились в 80 %-ном растворе серной кислоты длительностью 3 часа.

Стойкость исходного полиуретана к кислоте меньше, чем у образцов, подвергнутых термообработке.

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные результаты исследования коррозионной стойкости образцов в 80 %-ном растворе серной кислоты (H₂SO₄). Длительность испытаний — 3 ч

Образцы	Обработка	$m_{исх.}, Г$	$V, мм^3$	$\rho, Г/мм^3 * 10^{-3}$	$m_{ср.посл.кисл.}, гр.$	$m_{пот.}, Г$	К	Потеря массы, %
Без графита	0 часов (25 °С)	0,6362	559,4	1,137	0,5230	0,1132	381	17
	4 часа (110 °С)	0,5595	504,7	1,109	0,4712	0,0883	300	16
	8 часов(110 °С)	0,6551	612,9	1,069	0,5618	0,0933	302	14
	12 часов(110 °С)	0,7230	650,9	1,111	0,6031	0,1199	390	17
С графитом	0 часов (25 °С)	0,6673	612,98	1,089	0,5392	0,1281	414	19
	4 часа (110 °С)	0,6217	564,24	1,102	0,5319	0,0898	289	14
	8 часов(110 °С)	0,6527	587,02	1,112	0,5567	0,096	322	15
	12 часов(110 °С)	0,5509	507,53	1,085	0,4456	0,1053	346	19

Исследования коррозионных свойств полиуретана в 40 %-ном растворе азотной кислоты длительностью 24 часа показали, что образцы набухают, поверхность их становится вязкой, имеются трещины, теряют свою твердость, т.е. происходят деструкционные процессы. Так, например, твердость образцов падает до 80 единиц и ниже, по Шору (шкала А). Установлено также, что плоскость образца, не соприкасавшаяся с поверхностью металла формы-матрицы, имеет блестящую поверхность и сохраняет свою твердость после выдержки в течение 24 часов в растворе азотной кислоты, а плоскость полиуретана, соприкасавшаяся с поверхностью металла формы-матрицы, становится шероховатой (матовой) и при воздействии с кислотой хорошо впитывает её, разбухает, становится вязкой и образуются пузыри и раковины (рис. 4). Следовательно, шероховатость поверхности формы-матрицы передается на поверхность отливаемой детали, что вызывает увеличение поглощающей способности полиуретана, и деталь из него сильнее подвергается коррозии и теряет свою твердость. Поэтому рекомендуется технологам достичь снижения шероховатости поверхности используемых форм-матриц применением качественных материалов и специальных методов полирования. Согласно нашей технологии мы предлагаем делать формы-матрицы из толстого оргстекла, поскольку оно легче обрабатывается на координатных фрезерных станках и при соприкосновении заливаемого в форму полиуретана с поверхностью оргстекла получается блестящая поверхность с низкой водопоглощаемостью и, соответственно, высокими коррозионно-стойкими свойствами. К тому же из-за прозрачности оргстекла процесс литья смеси в форму легко визуально контролируется.

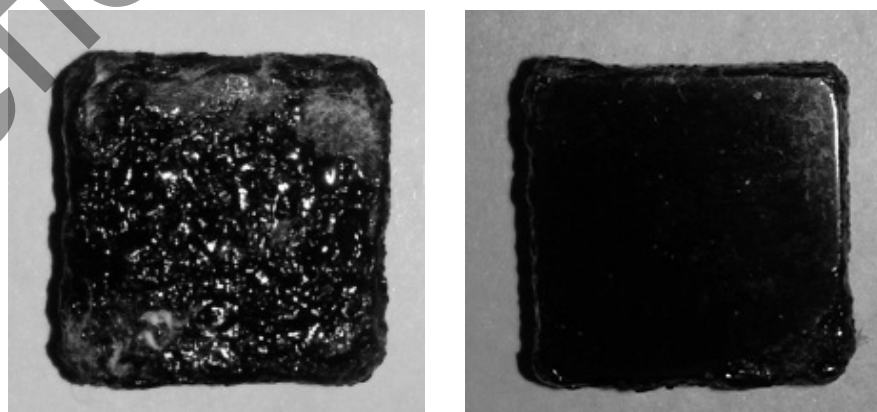


Рисунок 4. Вид образцов полиуретана после коррозионных испытаний в 40 %-ном растворе азотной кислоты длительностью 24 часа

Таким образом, испытания показали, что образцы полиуретана разрушаются при воздействии азотной кислоты. Также известно такое разрушение полиуретана под воздействием ацетонов, соединений, содержащих большой процент хлора (соляная кислота, жидкий хлор), формальдегида, муравьиной и фосфорной кислоты, скипидара, толуола. К недостаткам полиуретанов можно отнести и невысокую стойкость при повышенных температурах к действию щелочей, накопление остаточных деформаций под действием длительных нагрузок, резкую зависимость физико-механических свойств от перепадов температуры.

Одними из недостатков полимерных полиуретанов являются поглощение воды и потеря технологических свойств, поэтому нами проведены экспериментальные работы по определению водопоглощения в соответствии с ГОСТом 2678–94. Для определения водопоглощения нами подготовлены по три образца из каждой партии образцов и испытаны в течение 26 часов. Из данных таблицы 4 видно, что у образцов без графита наблюдается заметное увеличение коэффициента водопоглощения после термической обработки. Также установлено, что водопоглощение у образцов с модификатором ниже, чем у образцов без модификатора.

Таблица 4

Исследование водопоглощения полиуретана

Обработка образца		W, %
Без графита	0 часов 25 °С	0,41
	4 часа 110 °С	0,61
	8 часов 110 °С	0,65
	12 часов 110 °С	0,52
С графитом	0 часов 25 °С	0,40
	4 часа 110 °С	0,43
	8 часов 110 °С	0,33
	12 часов 110 °С	0,58

Относительная погрешность определения коэффициента водопоглощения при оценке не превышает 10 %.

На основе использования метода конечных элементов оптимизирована геометрия рабочего колеса и проточной части насосов типа ЯНЗ и ПНВ (рис. 5а). В программных комплексах CosmosFloworks и Ansysfluent получены математические модели, удовлетворяющие заданным критериям оптимальности. Анализ технологии переработки и физико-химических свойств полиуретана показал перспективность применения армированных полиуретановых покрытий в качестве материала рабочего колеса и улиты.

Разработана технология изготовления рабочего колеса и улиты из полиуретана для производства промышленных насосов. Изготовлены рабочие колеса (рис. 5б, в) и улиты насосов типа ЯНЗ и ПНВ из полиуретана с металлическими вкладышами с использованием оптимальных режимов обработок, установленных на основе результатов лабораторных исследований, которые направлены на промышленные испытания в производственное предприятие ТОО «СтальМашКом».

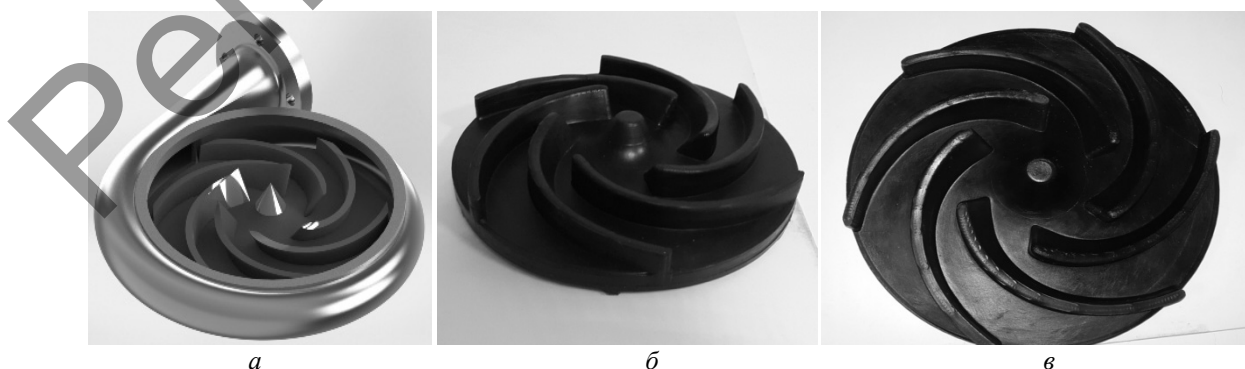


Рисунок 5. Разработанная 3D-модель (а) и образцы рабочего колеса насоса из полиуретана (б, в)

Выводы

Технология изготовления рабочего колеса и улиты из полиуретана позволяет использовать вместо нержавеющей стали полиуретан, модифицированный графитом, соответственно, уменьшается вес рабочего колеса почти в 2 раза. По предварительным подсчетам срок службы полиуретан-металлических деталей должен быть в 1,5–3 раза выше, чем у металлических. Благодаря малому весу полиуретана время демонтажа и монтажа деталей насосов из полиуретана сокращается более чем на 30 %, а в некоторых случаях и в разы. Малый вес полиуретана также значительно снижает динамические нагрузки при эксплуатации колес насосов, что, соответственно, ведет к снижению нагрузок на подшипники и сокращению потребления электроэнергии при эксплуатации насосов.

Благодаря эластичным свойствам полиуретана исчезает эффект заклинивания насосов в результате попадания металлических предметов, а также крупных кусков породы в заторы между корпусом и колесом, приводящий к разрушению муфты, выходу из строя подшипников, к сгоранию электродвигателя.

Работа выполнена в национальной научной лаборатории коллективного пользования ВКГУ имени С. Аманжолова в ходе реализации государственной темы «Разработка технологий получения и внедрение износостойких полиуретано-металлических деталей в производство горизонтальных промышленных насосов» в рамках научно-технической программы (ПЦФ) № О.0728.

Список литературы

- 1 Волкова Е.Р., Терешатов В.В. Исследование возможности использования наполненных полиуретановых материалов в качестве защитных покрытий // Пластические массы. — 2009. — № 5. — С. 39–41.
- 2 Datta J. Synthesis and Investigation of Glycolysates and Obtained Polyurethane Elastomers // J. of Elastomers and Plastics. — 2010. — Vol. 42. — P. 117–127.
- 3 Яковлев С.Н. О некоторых физических свойствах конструкционных полиуретанов // Химия и химическая технология. Процессы и аппараты. Изв. Санкт-Петербургского гос. технологического ин-та. — 2013. — № 20(46) — С. 78–80.

Д. Ерболатұлы, Д.Б. Буйткенов, А.Е. Тусупжанов, Н. Қантай

Әр түрлі термиялық өңдеуге ұшыраған және графит қосылған полиуретанның қасиеттерін зерттеу

Мақалада өндірістік сорғылардың жұмыс доңғалағын және улитасын жасауға арналған модификацияланған полиуретанның физика-механикалық және коррозиялық қасиеттері зерттелген. Зерттеу материалы ретінде форполимер негізіндегі SKU ПФЛ-100 полиуретан алынып, графит қосу және қатайтуға қолданылатын қыздыру арқылы өңделді. Зертханалық зерттеулер негізінде өндеудің оңтайлы тәртібі табылып, ЯНЗ және ПНВ типті өндірістік сорғылардың жұмыс доңғалақтары мен улиталары полиуретаннан жасалды.

D. Erbolatuly, D.B. Buytkenov, A.E. Tusupzhanov, N. Kantay

Investigation of polyurethane, modified graphite and heat-treated with different shutter speeds

In the article the mechanical and corrosion properties of polymeric polyurethane materials for the further development of these pumps working parts. As study material was selected based polyurethane prepolymer SKU PFL-100, which has been modified and the graphite heat treated at a cure. Made impellers and pumps type YaNZ and PNV of polyurethane with optimal treatment regimes, established on the basis of laboratory results.

References

- 1 Volkova E.R., Tereshatov V.V. *Plastics*, 2009, 5, p. 39–41.
- 2 Datta J. *J. of Elastomers and Plastics*, 2010, 42, p. 117–127.
- 3 Yakovlev S.N. *Chemistry and chemical engineering. Processes and devices. Proceedings of the St. Petersburg State Institute of Technology*, 2013, 20(46), p. 78–80.