

УДК 541.18

И. М. КУЗЯЕВ, В. Н. АНИСИМОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Представлены основные механические характеристики для полимерных композитов на основе полиуретанов. Выполнена оценка влияния различных наполнителей, в том числе и с использованием наноматериалов, на механические свойства полиуретановых композитов. Приведены аппроксимирующие зависимости для некоторых механических величин, позволяющие моделировать вязкоупругие свойства материалов.

Введение

В настоящее время практически не существуют машинных агрегатов, в которых отсутствуют элементы, выполненные из полимерных материалов. Это связано с рядом свойств, характерных для полимерных материалов и их композитов, среди которых, в первую очередь, следует выделить высокую коррозионную стойкость, повышенные антифрикционные характеристики и менее энергоемкие методы вторичной переработки. Что же касается механических свойств полимеров, то они, в общем, уступают аналогичным параметрам для изделий, выполненных из металлов и сплавов. С целью повышения этих свойств выполняется модификация полимеров различными веществами. При этом более значительный эффект наблюдается при возникновении свободных радикалов, способствующих образованию новых связей, в том числе и химических. Данные эффекты наиболее ярко выражены в случае использования наноматериалов, при условии разбиения наноагрегатов на отдельные наночастицы, что является достаточно энергозатратной операцией. Кроме того, для улучшения параметров материалов, в том числе и механи-

ческих, используют различного типа энергетические поля, например, магнитные и ультразвуковые.

Одним из наиболее востребованных конструкционных полимерных материалов являются полиуретаны, которые отличаются уникальным сочетанием свойств: высокой прочностью и эластичностью, хорошим противодействием ударным нагрузкам и вибрациям, масло-, бензостойкостью. Различают полиуретаны с трехмерной структурой (синтетические каучуки уретановые), с линейной структурой (термопластичные полиуретаны) и так называемые заливочные компаунды. Общим признаком всех полиуретанов является наличие в полимерной цепи уретановых групп $-\text{NHCOO}-$, расположенных более или менее регулярно. В соответствии с современными представлениями о строении полиуретанов, они представляют собой блок-сополимеры вида $[-\text{A}-\text{B}-]_n$, молекулы которых состоят из сегментов гибких цепей (часто называют гибкими сегментами) и полярных, сравнительно жестких сегментов, которые чередуются между собой. Ввиду ограниченной взаимной растворимости сегментов в полиуретане формируется двухфазная система степень гетерогенности ко-

торой может быть достаточно велика [1].

В последнее время все большее распространение в машиностроении находят термопластичные полиуретаны (ТПУ), которые по своим свойствам подобны высокомолекулярным резиноподобным материалам. Сырьем для получения ТПУ являются олигомерные сложные или простые полиэфиры с молекулярной массой 1000-3000, диизоцианаты и диолы, которые служат в качестве удлинителя цепи. В зависимости от типа полиэфира и соотношения исходных компонентов могут быть получены термопластичные полиуретаны с различным комплексом свойств. Способность многократно перерабатываться в изделия на высокоскоростном и высокоавтоматизированном оборудовании, отсутствие отходов при изготовлении и исключение стадии вулканизации позволяют им успешно конкурировать на рынке резинотехнических материалов.

Анализ механических характеристик полиуретановых композитов по литературным источникам

Важнейшее достоинство ТПУ — их отличная износостойкость в сочетании с превосходными демпфирующими, теплофизическими и эластичными свойствами. Изделия из таких материалов используются, например, в подшипниках скольжения и уплотнительных элементах машин и агрегатов.

В работе [2] приведены физико-механические характеристики ряда промышленных ТПУ, которые представлены в табл. 1.

Значительный интерес представляет изменение механических характеристик ТПУ от содержания жестких блоков ($\Phi_{ж}$) в их цепях. Для исследования этих зависимостей выполнена серия экспериментов с использованием ТПУ на основе полиокситетраметилэтиленгликоля (ПОТМГ) с молекулярной массой 1000 и полибутиленгликолядипината (ПБГА) с молекулярной массой 2000, 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандиизоцианата при получении одностадийным методом синтеза в массе [3]. На рис. 1 представлены полученные зависимости механических характеристик от $\Phi_{ж}$.

Упругопрочностные свойства определяли при скорости перемещения подвижного зажима 50 мм/мин, температуре 293 ± 2 К. При этом использовались образцы типа V по ГОСТ 270-75.

На графиках, приведенных на рис. 1, можно выделить две характерные критические концентрации жестких блоков, которые составляют 0,3 и 0,47 и соответствуют значительным градиентам для механических показателей, вплоть до изменения знака. Первое критическое содержание обусловлено появлением непрерывной структуры (бесконечного кластера), образованной микрофазой жестких блоков, что можно интерпретировать как порог геометрической перколяции. Второе критическое содержание можно характеризовать как порог перколяции жесткости.

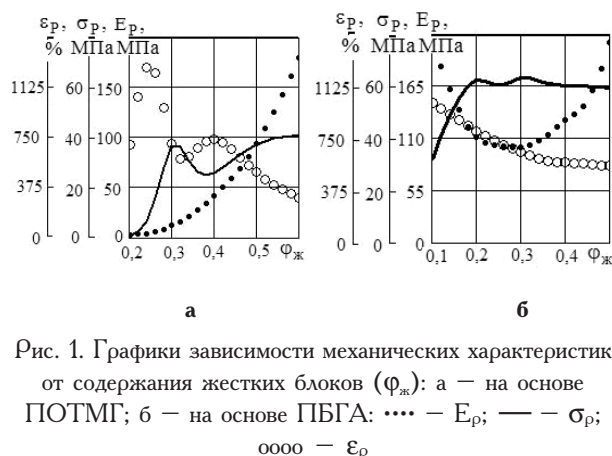


Рис. 1. Графики зависимости механических характеристик от содержания жестких блоков ($\Phi_{ж}$): а — на основе ПОТМГ; б — на основе ПБГА: \dots — $E_{п}$; $—$ — $\sigma_{п}$; $\circ\circ\circ\circ$ — $\epsilon_{п}$

Наличие максимума на кривой зависимости $\sigma_{п}$ и минимума на кривой зависимости $\epsilon_{п}$ от $\Phi_{ж}$ ТПУ на основе ПОТМГ вблизи первого критического содержания жестких блоков обусловлены ориентационной кристаллизацией гибких блоков.

В случае ТПУ на основе ПБГА, гибкие блоки которых способны к кристаллизации в исходном (недеформированном) состоянии, зависимости $E_{п}$, $\sigma_{п}$ и $\epsilon_{п}$ от $\Phi_{ж}$ носят иной характер. Наряду с высокомолекулярной микрофазой жестких блоков, в объеме этих ТПУ присутствуют высокомолекулярные области, состоящие из кристалли-

Таблица 1

Физико-механические характеристики термопластичных полиуретанов

Показатель	Марка материала						Стандарт на метод испытаний
	ВИТУР ТМ-1413-85	ВИТУР ТМ-0213-90	ВИТУР Т-2613-96	ВИТУР ТМ-0333-95	ВИТУР ТМ-0533-90	ВИТУР Т-0433-85	
Твердость по Шору А, усл. ед.	83–87	90–94	92–94	95–99	90–97	85–91	ГОСТ 263-73
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	30	35	45	30	28	28	ГОСТ 270-75
Относит. удлинение при разрыве (не менее), %	400	350	450	380	550	600	ГОСТ 270-75
Остаточное удлинение (не более), %	80	80	90	90	150	80	ГОСТ 270-75
Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	7,0	12,0	9,0	5,0	7,0	5,0	ГОСТ 270-75
Сопротивление раздиру, Н/мм	90	100	80	120	90	90	ГОСТ 262-73

ческих гибких блоков, что приводит к возрастанию E_p в сравнении с ТПУ на основе ПОТМГ. Продолжение исследований механических свойств данного ряда полиуретанов нашло в работе [4].

В работе [5] выполнены исследования полиуретановых композитов, полученных методом пултрузии, с добавлением стекловолокон. При этом исследовались различные структуры с возможностью воздействия на материал пульсирующих энергетических полей. Максимальные значения модуля упругости и предела прочности при разрыве соответственно составили: $E_p=33,16$ ГПа и $\sigma_p=829$ МПа.

Исследования механических свойств композитов на основе полиуретана при добавлении наночастиц двуокиси кремния приведены в работе [6]. На рис. 2 представлены кривые зависимостей напряжение — деформация при различных концентрациях двуокиси кремния, полученных для пленок. Результаты, представленные на рис. 2, демонстрируют сильную зависимость механических свойств полимерных пленок в зависимости от концентрации наночастиц двуокиси кремния. Как видно из приведенного рисунка, с ростом концентрации наполнителя с одной стороны уменьшается максимальное значение предела прочности (при соответствующем уменьшении модуля упругости), а с другой стороны увеличивается общая деформация, что идет в разрез с общей тенденцией при вводе в полимерную матрицу наноматериалов [7–10].

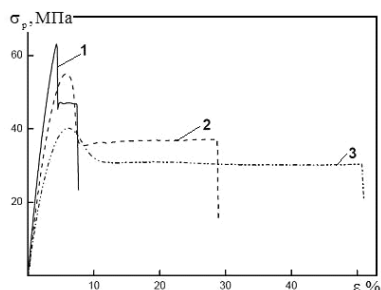


Рис. 2. Кривые для напряжений — деформаций (σ_p — ϵ) в зависимости от концентрации двуокиси кремния:

1 — 7,7 мол; 2 — 20 мол; 3 — 27,3 мол

Значительный интерес при разработке и производстве полимерных композитных материалов в последние годы вызывают магнитные материалы. Среди них, в первую очередь, следует выделить магнетит (Fe_3O_4), имеющий многофункциональные свойства, а именно: небольшой размер частиц, супермагнетизм и низкую токсичность. Исследованию свойств композитов на основе полиуретана с добавлением магнетита посвящена работа [11]. При этом эксперименты проводились на трех составах: 1 — с добавлением 15% Fe_3O_4 ; 2 — с добавлением полианилина; 3 — с добавлением Fe_3O_4 , обработанного полианилином.

На рис. 3 представлены предел прочности и модуль упругости при изгибе исследуемых компо-

зитов.

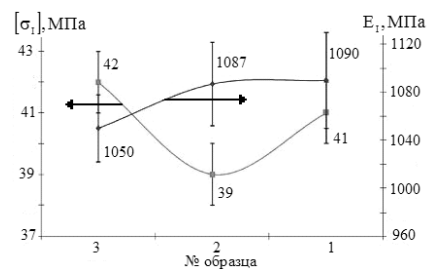


Рис. 3. Графики зависимости предела прочности $[\sigma_1]$ и модуля упругости E_1 при изгибе для исследуемых образцов

Перераспределение механических свойств в исследованных композитах можно объяснить образованием водородных связей между группами C=O полиуретана и группами NH полианилина, что можно наблюдать из ИК-спектров, полученных в данной работе.

С целью повышения стойкости к термоокислительной деструкции в полиуретаны (ПУ) вводят различного типа органоглины (ОГ). Как показывает термогравиметрический анализ, пятипроцентная потеря массы исходного полиуретана происходит при 529 К, а при однопроцентном наполнении органической глиной — при 556 К. При этом температура активной деструкции смещается в сторону более высоких температур при увеличении количества наполнителя в полимере [12,13].

Предел прочности при растяжении полиуретана, наполненного органоглиной, принимает максимальные значения при 8–10% наполнении. Значение предела прочности при растяжении σ_p для наполненного полиуретана в 3 раза выше (рис. 4), а модуля упругости — в 2,0–2,5 раза чем у ненаполненного полиуретана [14,15].

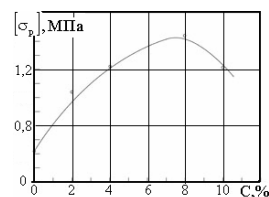


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении σ_p от концентрации ОГ в ПУ

В работе [16] исследованы механические свойства полиуретановых композиций с различными ингредиентами, а именно: двуокисью кремния (SiO_2), углекислыми функциональными диансовыми частицами (M4CPS), газированным маслом сои (CSBO), газированным полипропиленгликолем (CPPG), бутилендиамином (BDA), пиридином и ВУК. Составы образцов приведены в табл. 2, а механические свойства их представлены в табл. 3 (E — модуль упругости, σ_p — напряжение при растяжении, ϵ — относительное удлинение).

Влияние наночастиц карбида кремния на ме-

Составы исследованных образцов

№ образца	Наименование и количество ингредиента						
	SiO ₂ , %	M4CPS, г	ВУК, мл	CSBO, г	CPPG, г	BDA, г	Пиридин, мл
1	0	–	2,5	15,0	15,0	5,13	5,0
2	0,5	0,15	2,5	15,0	15,0	5,14	5,0
3	1,0	0,30	5,0	15,0	15,0	5,15	5,0
4	2,0	0,60	10	15,0	15,0	5,16	5,0
5	4,0	1,20	20	15,0	15,0	5,17	5,0
6	0	–	2,5	30,0	–	5,74	5,0
7	0,5	0,15	2,5	30,0	–	5,75	5,0
8	1,0	0,30	5,0	30,0	–	5,76	5,0
9	2,0	0,60	10	30,0	–	5,77	5,0
10	4,0	1,20	20	30,0	–	5,78	5,0

ханические свойства полиуретановых композитов исследовано в работе [17].

Таблица 3

Механические свойства полиуретановых композитов по табл. 2

№ образца	Наименование и значение параметра		
	E _p , МПа	σ _p , МПа	ε _p , %
1	2,9	2,77	15,26
2	2,39	2,77	20,73
3	2,25	2,79	20,61
4	2,29	3,27	22,61
5	3,29	4,03	22,08
6	5,31	2,87	11,12
7	6,43	3,93	10,21
8	8,34	4,01	9,60
9	9,66	6,25	11,06
10	3,97	3,87	9,75

Полученные результаты соответствуют общей концепции изменения механических свойств при росте содержания наночастиц в полимерной матрице, а именно: при увеличении концентрации наночастиц карбида кремния растет предел прочности при растяжении и модуль упругости, а относительное удлинение — уменьшается. Обобщенные результаты приведены в табл. 4, а кривые зависимостей для напряжений — деформаций (σ_p—ε) при разных значениях концентрации представлены на рис. 5. При этом номера образцов соответствуют следующим составам: 1 — исходный ПУ; 2 — ПУ+5% карбида кремния; 3 — ПУ+20% карбида кремния; 4 — ПУ+35% карбида кремния.

Механические свойства изготовленных нанокompозитов были оценены по стандарту DIN 412-98a с использованием установки Instron 4411, оснащенной рядом программных обеспечений.

Для повышения прочности полиуретановых композиций вводят наночастички CdS и BaTiO₃ [18,19], а также углеродные нанотрубки в количестве 5–10% [20].

Таблица 4

Обобщенные результаты исследования механических свойств полиуретановых композитов при введении наночастиц карбида кремния

№ образца	Наименование и значение параметра		
	E _{об} , МПа	σ _{об} , МПа	ε _{об} , %
1	4,3±0,8	3,7±1,0	441,7±86,4
2	11,5±3,2	6,3±1,0	366,6±64,0
3	21,1±4,8	7,4±1,7	295,4±65,8
4	96,2±16,1	11,9±2,3	225,5±29,9

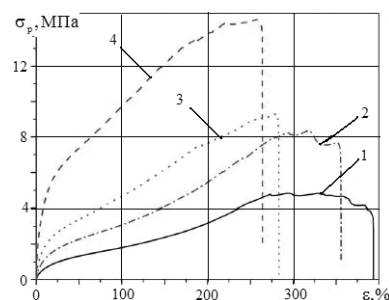


Рис. 5. Кривые для напряжений — деформаций (σ_p—ε) в зависимости от концентрации карбида кремния: 1 — ПУ+0% SiC; 2 — ПУ+5% SiC; 3 — ПУ+20% SiC; 4 — ПУ+35% SiC

Все приведенные выше материалы не учитывают изменения механических свойств полиуретановых композитов во времени, что является существенным недостатком, так как очень важно при описании процессов релаксации и ползучести иметь временные характеристики для механических свойств. Последнее вызвано тем, что практически все полимерные материалы и их композиты относятся к вязкоупругим материалам, и с целью полной оценки работоспособности изделий из полимерных материалов необходимо знать зависимости механических характеристик во времени и учитывать их при анализе напряженно-деформированного состояния элементов из полимерных композитов.

Исследования по определению временных

механических характеристик были проведены в работе [21]. При этом выполнен анализ процессов релаксации при различном содержании жестких блоков в полиуретановой матрице, а также оценено влияние на процессы релаксации наночастиц органоглины марки С20А. Результаты исследований приведены на рис. 6.

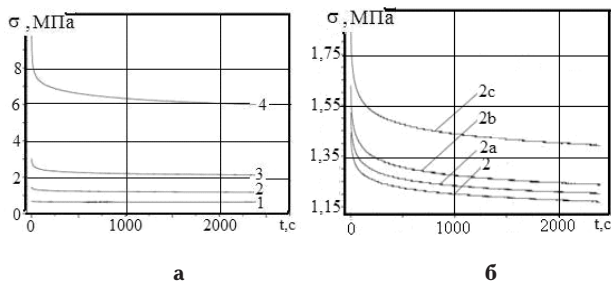


Рис. 6. Графики, характеризующие релаксацию напряжений: а – при различном содержании жестких блоков (1 – $\varphi_{ж}=16\%$; 2 – $\varphi_{ж}=26\%$; 3 – $\varphi_{ж}=36\%$; 4 – $\varphi_{ж}=46\%$); б – при различном содержании органоглины с концентрацией жестких блоков $\varphi_{ж}=26\%$ (2а – С20А =1%; 2б – С20А =3%; 2с – С20А =5%)

Релаксация напряжений исследовалась на образцах с такими размерами: ширина – 3,72 мм; толщина – 1–2 мм; длина – 35 мм. При этом использовалась испытательная машина Hounsfield при комнатной температуре. Образец подвергался нагружению, затем нагрузка снималась, после чего нагрузка опять прикладывалась с более высокими уровнями в следующей последовательности: 10, 25, 50, 100, 200%.

Во время испытаний образцы нагружались при скорости крейцкопфа 50 мм/мин, создавая определенное напряжение, и затем выдерживались в течение 40 мин. Для исследования релаксаций напряжений при различных содержаниях жестких блоков и органоглины устанавливались различные уровни первоначального напряжения. Параметр релаксации определялся как $(\sigma_0 - \sigma_c) / \sigma_0$, где σ_0 – начальное напряжение при $t=0$ и 100%-ой деформации, а σ_c напряжение, снятое после истечения времени $t=40$ мин.

Кроме рассмотренных выше библиографических источников, также следует выделить исследования в этом направлении, проведенные в работах [22-32].

Проведение исследований в рамках данной работы

Как было указано ранее, особый интерес при изучении механических свойств полимерных материалов и их композитов вызывает анализ временных характеристик. Это особенно ценный показатель при анализе напряженно-деформированного состояния элементов конструкций из полимерных материалов, которое следует выполнять с учетом процессов ползучести и релаксации, происходящих в реальных конструкциях узлов машинных

агрегатов.

С целью изучения упругопрочностных свойств термопластичных полиуретанов при растяжении были изготовлены образцы в форме двухсторонних лопаток типа V (ГОСТ 270-75). Исследования проводились на разрывной машине для испытания пластмасс 2166-Р-5, показатели определялись в соответствии с ГОСТ 270-75 и ГОСТ 25.601-80. В качестве объектов исследования были выбраны термопластичные полиуретаны на основе полиэтиленгликольадипината молекулярной массы 2000 (ПЭГА₂₀₀₀), 1-4-бутандиола (БД) и 4-42-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с соотношением ПЭГА₂₀₀₀:БД:МДИ=1:4:5, концентрацией жестких блоков 40–60% и молекулярной массой со значением характеристической вязкости $[\eta]=0,8-1,1$ дл./г (исходный ТПУ). Для уменьшения износа, коэффициента трения и придания материалам свойств самосмазывания в исходный полиуретан путем механического смешивания в расплаве вводился тонкодисперсный коллоидный графит марки С1 (ГОСТ 5261-68) с последующей упрочняющей термической обработкой (композиционный ТПУ).

Результаты исследований продольных ϵ_x и поперечных ϵ_y деформаций во времени t приведены в табл. 5. Также в табл. 5 внесены значения коэффициента Пуассона ν , полученного из выражения $\nu = \epsilon_y / \epsilon_x$.

Таблица 5
Результаты исследования механических свойств ТПУ при растяжении во времени

t_c, c	Исходный ТПУ			Композиционный ТПУ		
	ϵ_x	ϵ_y	ν	ϵ_x	ϵ_y	ν
34	0,1190	0,0530	0,445	0,1190	0,076	0,639
68	0,2381	0,0860	0,361	0,2381	0,095	0,399
102	0,3571	0,1241	0,348	0,3571	0,176	0,493
136	0,4762	0,1442	0,303	0,4762	0,210	0,441
170	0,5952	0,1606	0,270	0,5952	0,240	0,403
204	0,7143	0,1788	0,250	0,7143	0,276	0,386
238	0,8334	0,1898	0,228	0,8334	0,262	0,314
272	0,9524	0,2001	0,210	0,9524	0,300	0,315
306	1,0714	0,2135	0,199	1,0714	0,343	0,320
340	1,1905	0,2226	0,187	1,1905	0,340	0,286
374	1,3095	0,2299	0,176	1,3095	0,343	0,262
408	1,4286	0,2390	0,167	1,4286	0,362	0,253
442	1,5476	0,2500	0,162	1,5476	0,357	0,231
476	1,6667	0,2573	0,154	1,6667	0,400	0,240
510	1,7857	0,2646	0,148	1,7857	0,400	0,224
544	1,9048	0,2737	0,144	1,9048	0,400	0,210
578	2,0238	0,2792	0,138	2,0238	0,424	0,210

С целью использования коэффициента Пуассона при расчетах необходимо провести его аппроксимацию и представление в виде функциональной зависимости, причем лучше это выполнить через математические функции. Такими возможностями обладает математический пакет MathCad,

Программный модуль 1

Аппроксимация исходного ТПУ.

$$t1_e := (34 \ 68 \ 102 \ 136 \ 170 \ 204 \ 238 \ 272 \ 306)^T \quad t2_e := (340 \ 374 \ 408 \ 442 \ 476 \ 510 \ 544 \ 578)^T$$

$$\epsilon1_x := (0.119 \ 0.2381 \ 0.3571 \ 0.4762 \ 0.5952 \ 0.7143 \ 0.8334 \ 0.9524 \ 1.0714)^T \quad t_e := \text{stack}(t1_e, t2_e)$$

$$\epsilon2_x := (1.1905 \ 1.3095 \ 1.4286 \ 1.5476 \ 1.6667 \ 1.7857 \ 1.9048 \ 2.0238)^T \quad \epsilon_x := \text{stack}(\epsilon1_x, \epsilon2_x)$$

$$\epsilon1_y := (0.053 \ 0.086 \ 0.1241 \ 0.1442 \ 0.1606 \ 0.1788 \ 0.1898 \ 0.2001 \ 0.2135)^T$$

$$\epsilon2_y := (0.2226 \ 0.2299 \ 0.239 \ 0.250 \ 0.2573 \ 0.2646 \ 0.2737 \ 0.2792)^T \quad \epsilon_y := \text{stack}(\epsilon1_y, \epsilon2_y)$$

$$v_e := \frac{\bar{\epsilon}_y}{\epsilon_x} \quad n := 0.75 \quad n1 := 0.023 \quad Fl(t) := \begin{pmatrix} t^{-n} \\ \exp(-n1 \cdot t) \end{pmatrix} \quad K_F := \text{linf it}(t_e, v_e, Fl) \quad K_F = \begin{pmatrix} 14.727 \\ -1.3 \end{pmatrix}$$

$$t := 34, 38..578 \quad i := 0..16 \quad v(t) := K_{F0} \cdot t^{-n} + K_{F1} \cdot \exp(-n1 \cdot t)$$

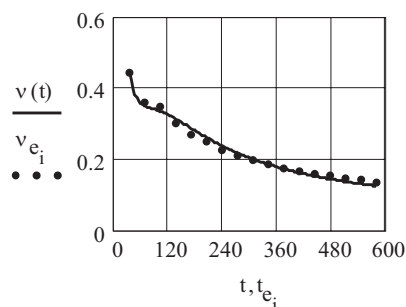


Рис. 7. Графики изменения во времени коэффициента Пуассона для исходного ТПУ:
 — экспериментальные значения; — — — аппроксимированные значения

Аппроксимация композиционного ТПУ.

$$\epsilon1_x := (0.119 \ 0.2381 \ 0.3571 \ 0.4762 \ 0.5952 \ 0.7143 \ 0.8334 \ 0.9524 \ 1.0714)^T$$

$$\epsilon2_x := (1.1905 \ 1.3095 \ 1.4286 \ 1.5476 \ 1.6667 \ 1.7857 \ 1.9048 \ 2.0238)^T \quad \epsilon_x := \text{stack}(\epsilon1_x, \epsilon2_x)$$

$$\epsilon1_y := (0.076 \ 0.095 \ 0.176 \ 0.210 \ 0.240 \ 0.276 \ 0.262 \ 0.300 \ 0.343)^T$$

$$\epsilon2_y := (0.340 \ 0.343 \ 0.362 \ 0.357 \ 0.4 \ 0.4 \ 0.4 \ 0.424)^T \quad \epsilon_y := \text{stack}(\epsilon1_y, \epsilon2_y)$$

$$v_e := \frac{\bar{\epsilon}_y}{\epsilon_x} \quad n := 0.5 \quad n1 := 0.02 \quad Fl(t) := \begin{pmatrix} t^{-n} \\ \exp(-n1 \cdot t) \end{pmatrix} \quad K_F := \text{linf it}(t_e, v_e, Fl) \quad K_F = \begin{pmatrix} 5.279 \\ -0.584 \end{pmatrix}$$

$$v(t) := K_{F0} \cdot t^{-n} + K_{F1} \cdot \exp(-n1 \cdot t)$$

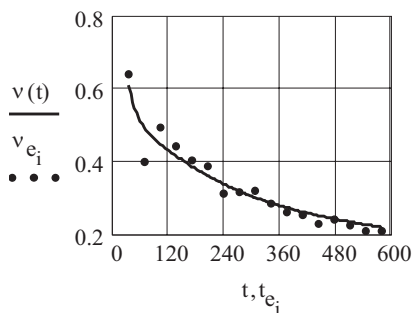


Рис. 8. Графики изменения во времени коэффициента Пуассона для композиционного ТПУ:
 — экспериментальные значения; — — — аппроксимированные значения

Программный модуль 2

$$T1_E := (243 \ 248 \ 253 \ 258 \ 263 \ 268 \ 273 \ 278 \ 283 \ 288 \ 293 \ 298)$$

$$T2_E := (303 \ 308 \ 313 \ 318 \ 323 \ 328 \ 333 \ 338 \ 343 \ 348 \ 353) \quad T_E := \text{augment}(T1_E, T2_E)^T$$

$$E1 := (106.3 \ 50 \ 30 \ 17.5 \ 9.4 \ 3.8 \ 2 \ 6.3 \ 16.3 \ 31.3 \ 43.8 \ 48.8)$$

$$E2 := (51.3 \ 51.9 \ 51.2 \ 50 \ 46.9 \ 43.1 \ 37.5 \ 31.2 \ 25 \ 18.8 \ 12.5) \quad Ee := \text{augment}(E1, E2)^T$$

$$T1_{\sigma 1} := (223 \ 228 \ 233 \ 238 \ 243 \ 248 \ 253 \ 258 \ 263 \ 268 \ 273)$$

$$T2_{\sigma 1} := (278 \ 283 \ 288 \ 293 \ 298 \ 303 \ 308 \ 313 \ 318 \ 323) \quad T_{\sigma 1} := \text{augment}(T1_{\sigma 1}, T2_{\sigma 1})^T$$

$$\sigma 1e_p := (17.5 \ 14 \ 12 \ 10 \ 8.3 \ 7.5 \ 7.1 \ 7.9 \ 9.2 \ 10.5 \ 12.5)$$

$$\sigma 2e_p := (18 \ 25 \ 32 \ 34 \ 34.2 \ 33 \ 32 \ 30.3 \ 28.4 \ 26.5) \quad \sigma e_p := \text{augment}(\sigma 1e_p, \sigma 2e_p)^T$$

$$\epsilon 1e_p := (37.5 \ 37.5 \ 37.5 \ 37.5 \ 37.5 \ 37.5 \ 37.5 \ 75 \ 175 \ 375 \ 562.5)$$

$$\epsilon 2e_p := (650 \ 712.5 \ 762.5 \ 800 \ 837.5 \ 862.5 \ 875.63 \ 900 \ 925 \ 937.5) \quad \epsilon e_p := \text{augment}(\epsilon 1e_p, \epsilon 2e_p)^T$$

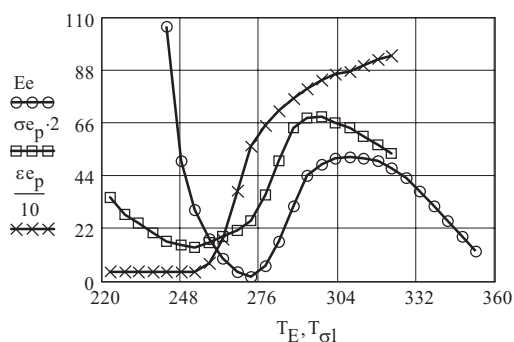


Рис. 9. Зависимости механических характеристик от температуры для экспериментальных данных: $\circ-\circ-\circ$ — модуль упругости (E_e); $-J-J-$ — напряжение (σe_p); $-X-X-X-$ — относительное удлинение (ϵe_p)

$$Tf_E := 243,248..353 \quad E_1 := \text{pspline}(T_E, Ee) \quad E_{int}(Tf_E) := \text{int erp}(E_1, T_E, Ee, Tf_E) \quad Tf_{\sigma 1} := 223,228..323$$

$$\sigma_1 := \text{pspline}(T_{\sigma 1}, \sigma e_p) \quad \sigma_{int}(Tf_{\sigma 1}) := \text{int erp}(\sigma_1, T_{\sigma 1}, \sigma e_p, Tf_{\sigma 1})$$

$$\epsilon_1 := \text{pspline}(T_{\sigma 1}, \epsilon e_p) \quad \epsilon_{int}(Tf_{\sigma 1}) := \text{int erp}(\epsilon_1, T_{\sigma 1}, \epsilon e_p, Tf_{\sigma 1})$$

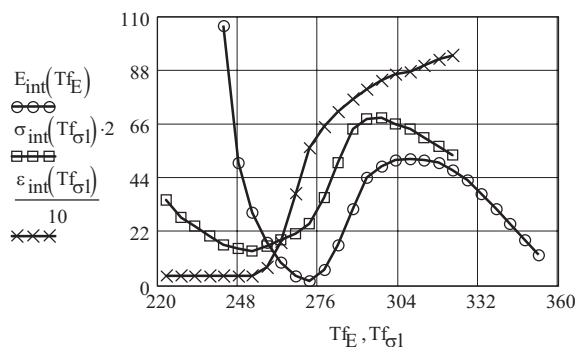


Рис. 10. Зависимости механических характеристик от температуры для аппроксимированных данных: $\circ-\circ-\circ$ — модуль упругости (E_{int}); $-J-J-$ — напряжение (σ_{int}); $-X-X-X-$ — относительное удлинение (ϵ_{int})

в который встроены различные функции, позволяющие выполнить регрессионный анализ. Наиболее оптимальной функцией из этого ряда является функция обобщенной регрессии *linfit*. Порядок выполнения регрессионного анализа приведен в Программном модуле 1.

Большое значение при проектировании узлов из полимерных материалов, работающих в неизотермических условиях, имеет наличие температурных зависимостей для механических характеристик.

Результаты экспериментальных исследований механических характеристик при растяжении (E_e — модуля упругости; σ_{ep} — напряжений; ϵ_{ep} — относительного удлинения) при изменении температуры (T_E — для E_e и $T_{\sigma l}$ — для σ_{ep} и ϵ_{ep}) приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты исследования механических свойств ТПУ при растяжении при различной температуре

T_E, K	E_e, MPa	$T_{\sigma l}, K$	σ_{ep}, MPa	ϵ_{ep}
243	106,3	223	17,5	37,5
248	50	228	14	37,5
253	30	233	12	37,5
258	17,5	238	10	37,5
263	9,4	243	8,3	37,5
268	3,8	248	7,5	37,5
273	2	253	7,1	37,5
278	6,3	258	7,9	75
283	16,3	263	9,2	175
288	31,3	268	10,5	375
293	43,8	273	12,5	562,5
298	48,8	278	18	650
303	51,3	283	25	712,5
308	51,9	288	32	762,5
313	51,2	293	34	800
318	50	298	34,2	837,5
323	46,9	303	33	862,5
328	43,1	308	32	875,63
333	37,5	313	30,3	900
338	31,2	318	28,4	925
343	25	323	26,5	937,5
348	18,8			
353	12,5			

Порядок выполнения интерполяции данных, представленных в табл. 6, приведен в Программном модуле 2.

Аппроксимированные функции можно использовать при дальнейших расчетах, выполняя различные математические операции, в том числе и взятие производной. Как пример приведено взятие производной для аппроксимированной функции напряжения

$$d\sigma_{int}(T_{\sigma l}) := \frac{d}{dT_{\sigma l}} \sigma_{int}(T_{\sigma l})$$

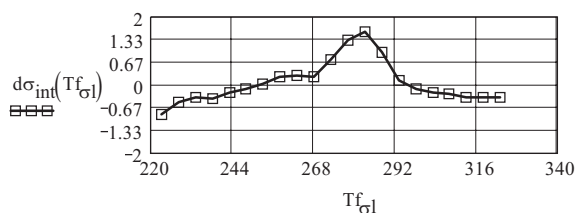


Рис. 11 Зависимость производной от аппроксимированного напряжения (σ_{int}) по температуре

Выводы

1. Рассмотрены основные направления, связанные с модификацией и наполнением композиционных материалов на основе полиуретанов с целью повышения механических характеристик.
2. Предложены способы и режимы повышения механических характеристик полимерных композитов на основе полиуретанов.
3. Представлена методика аппроксимации экспериментальных данных с целью дальнейшего их использования при расчетах напряженно-деформированного состояния элементов машин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ. / Ред. Ф.А. Шутова. — М.: Химия, 1978. — 238 с.
2. Термопластичный полиуретан «Витур»: Каталог / Сост. Страхов В.В. — Владимир: Транзит-Икс, 2002. — 17 с.
3. Взаимосвязь химического состава, триботехнических и деформационно-прочностных свойств термопластичных полиуретанов / Летуновский М.П., Кураченко В.Н., Анисимов В.Н. и др. // Пластические массы. — 1989. — № 7. — С.44-46.
4. Анисимов В.Н., Семенец А.А. Синтез и структурно-механические особенности создания термопластичных полиуретанов с повышенной износостойкостью // Композиційні полімерні матеріали. — 2001. — Т.23. — № 2. — С.113-118.
5. Qiao P., Yang M. Fatigue Life Prediction of Pultruded E-glass / Polyurethane Composites // J. of Composite Materials. — 2006. — Vol.40. — № 9. — P.815-837.
6. Gofman J.V., Abalov I.V. Peculiarities of mechanical behavior of films of polyurethanesilica nanocomposites formed by the parallel synthesis method // Acta Geodyn. Geomater. — 2009. — Vol.6, № 2. — P.187-192.
7. Preparation and characterization of polyimide/nanoclay compositions / Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon, J.F. and all // Polymer. — 2002. — Vol.43. — P.813-822.
8. Liu T.X., Liu Z.H., Ma K.X. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites // Composites Science and Technology. — 2003. — Vol.63. — P.331-337.
9. Effects of Swelling Agents on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polyamide 6/Clay Nanocomposites / C.-C. M. Ma, C.-T. Kuo, H.-C. Kuan,

- C.-L. Chiang // J. of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol.88. – P.1686-1693.
10. *Fornes T.D., Hunter D.L., Paul D.R.* Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites // Polymer. – 2004. – Vol.45. – P.2321-2331.
 11. *Hao L.C., Badri K.H., Ahmad S.H.* Mechanical and Thermal Properties of Palm-Based Polyurethane Composites Filled with Fe₃O₄, PANI and PANI/Fe₃O₄ // Sains Malaysiana. – 2011. – Vol.40. – P.373-378.
 12. *Kim D.S., Kim J.-T., Woo W.B.* Reaction Kinetics and Characteristics of Polyurethane/Clay Nanocomposites // J. of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol.96. – P.1641-1647.
 13. *Tien Y.I., Wei K.H.* The Effect of Nano-Sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition, Dynamic Mechanical, and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane // J. of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol.86. – P.1741-1748.
 14. *Ma J., Zhang S., Qi Z.* Synthesis and Characterization of Elastomeric Polyurethane/Clay Nanocomposites // J. of Applied Polymer Science. – 2001. – Vol.82, № 6. – P.1444-1448.
 15. *Electrospinning of Polyurethane/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites / Hong J. H., Jeong E. H., Lee H.S. and all // J. of Polymer Science: Part B: Polymer physics. – 2005. – Vol.43, № 22. – P.3171-3177.*
 16. *Nonisocyanate based polyurethane/silica nanocomposites and their coating performance / Turunc O., Kayaman-Apohan N., Kahraman M.V. and all // J. Sol-Gel Sci Technol. – 2008. – Vol.47. – P.290-290.*
 17. *Strengthening and thermal stabilization of polyurethane nanocomposites with silicon carbide nanoparticles by a surface-initiated-polymerization approach / Guo Z., Kim T.Y., Lei K. and all // Composites Science and Technology. – 2008. – Vol.68. – P.164-170.*
 18. *Preparation, Morphology, and Thermoelectric Property Studies of BaTiO₃ Superfine Fiber/Castor Oil Polyurethane-Based IPN Nanocomposites / T. Dongyan, Q. Liangsheng, J. Zheng, C. Weimin // J. of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol.84. – P.709-715.*
 19. *Kim J.-Y., Shin D.-H., Ihn K.-J.* Synthesis of CdS Nanoparticles Dispersed within Amphiphilic Poly(urethane acrylate-co-styrene) Films // J. of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol.97. – P.2357-2363.
 20. *Kwon J.-Y., Kim H.-D.* Preparation and Properties of Acid-Treated Multiwalled Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Nanocomposites // J. of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol.96. – P.595-604.
 21. *Microphase Separation, Stress Relaxation, and Creep Behavior of Polyurethane Nanocomposites / H. Xia, M. Song, Z. Zhang, M. Richardson // J. of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol.103. – P.2992-3002.*
 22. *Study of elastomeric polyurethane nanocomposites prepared from grafted organic-montmorillonite / Cheng A., Wu S., Jiang D. F. and all // Colloid and Polymer Science. – 2006. – Vol.284. – № 9. – P.1057-1061.*
 23. *Barick A.K., Tripathy D.K.* Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites // Applied Clay Science. – 2011. – Vol.52. – № 3. – P.312-321.
 24. *Contact angle measurements as a tool to investigate the filler-matrix interactions in polyurethane-clay nanocomposites from blocked prepolymer / A. Pegoretti, A. Dorigato, M. Brugnara, A. Penati // European Polymer J. – 2008. – Vol.44. – № 6. – P.1662-1672.*
 25. *Alibeik S., Rizkalla A.S., Mequanint K.* The effect of thiolation on the mechanical and protein adsorption properties of polyurethanes // European Polymer J. – 2007. – Vol.43. – № 4. – P.1415-1427.
 26. *Barick A. K., Tripathy D. K.* Effect of organoclay on the morphology, mechanical, thermal, and rheological properties of organophilic montmorillonite nanoclay based thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt blending // Polymer Engineering and Science. – 2010. – Vol.50. – P.484-498.
 27. *Impact of controlled particle size nanofillers on the mechanical properties of segmented polyurethane nanocomposites / Finnigan B., Casey P., Cookson D. and all // International J. of Nanotechnology. – 2007. – № 4. – P.496-515.*
 28. *Xia H., Shaw S.J., Song M.* Relationship between mechanical properties and exfoliation degree of clay in polyurethane nanocomposites // Polymer International. – 2005. – Vol.54. – P.1392-1400.
 29. *Wang T.L., Tseng C.G.* Polymeric carbon nanocomposites from multiwalled carbon nanotubes functionalized with segmented polyurethane // J. of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol.105. – P.1642-1650.
 30. *Kiliaris P., Papaspyrides C.D.* Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol.35. – № 7. – P.902-958.
 31. *Mechanical Properties of Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Prepared by Melt Mixing / Chun B.C, Cho T.K, Chong M.H. and all // J. of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol.106. – P.712-721.*
 32. *The investigation of exfoliation process of organic modified montmorillonite in thermoplastic polyurethane with different molecular weights / Meng X., Du X., Wang Z. and all // Composite Science and Technology. – 2008. – Vol.68. – P. 1815-1821.*

Поступила в редакцию 21.02.2012