

Małgorzata Nachman¹, Paweł Michalski¹, Agnieszka Hełminiak²,
Walerian Arabczyk², Zbigniew Rosłaniec¹

Elastomery uretanowe o zwiększonej odporności na zużycie ścierne napełniane gradientowo

Zsyntezowano termoplastyczne, multiblokowe elastomery uretanowe (PUR) różniące się zawartością segmentów giętkich, napełnione gradientowo napełniaczem nanokrystalicznym o właściwościach magnetycznych. Materiały uzyskano metodą prepolimerową z oligomerycznego polieteru (PTMO) zakończonego grupami hydroksylowymi, glikolu butylenowego i 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, a następnie odlano w formach. W celu zwiększenia jednostronnie odporności na zużycie ścierne użyto dwóch rodzajów nanokrystalicznych napełniaczy. Gradientowy rozkład napełniacza magnetycznego uzyskano dzięki zastosowaniu silnego magnesu pod dnem formy.

Na aparacie Schoppera wyznaczono wielkość zużycia ściernego napełnionych elastomerów uretanowych. Otrzymane wyniki porównano z pomiarami uzyskanymi dla nienapełnionych PUR, syntezowanych w tych samych warunkach. W artykule określono strukturę oraz wpływ rodzaju nanokrystalicznego napełniacza na poziom zużycia ściernego otrzymanych materiałów.

Słowa kluczowe: elastomery uretanowe, napełniacz nanokrystaliczny, Fe₃C, ε-Fe₃N, zużycie ścierne, kompozyty gradientowe

Gradient filled polyurethane elastomers with improved abrasive wear resistance

Gradient-filled thermoplastic multiblock polyurethane elastomers (PUR with a nanocrystalline filler, containing different concentration of polyether soft segments were synthesized to prepare an nanocomposite with high abrasive wear resistance. The materials were obtained by the prepolymer method with oligomeric polyether (PTMO), butylene glycol and methylenediphenyl-4,4'-diisocyanate, then cast into molds. Magnet was placed under a molds to obtain the gradient distribution of filler in polyurethane. Used two types of nanocrystalline fillers with magnetic properties. Abrasive wear resistance and density were analyzed.

Key words: urethane elastomers, filler nanocrystalline, Fe₃C, ε-Fe₃N, abrasive wear, graded composites

I. Wstęp

Elastomery uretanowe charakteryzują się zespołem korzystnych właściwości mechanicznych, takich jak duża wytrzymałość mechaniczna, odporność na rozdzielanie, małe odkształcenie trwałe po dużym odkształceniu, absorpcja energii mechanicznej oraz wyróżniająca odporność na zużycie ścierne [1-3]. Wiele właściwości fizykochemicznych elastomerów uretanowych można modyfikować przez dodatek nanonapełniaczy.

Dodatek glinokrzemianowego nanonapełniacza warstwowego wpływa na poprawę właściwości termicznych elastomerów uretanowych, m.in. zwiększa ich stabilność termiczną i trudnopalność [4-9]. Glinokrzemiany warstwowe interkalowane alkiloaminami lub solami alkiloamoniumowymi i eksfoliowane umożliwiają znaczną poprawę właściwości barierowych [8, 10-12]. Przez wprowadzenie glinokrzemianów do osnowy polimero-

wej można modyfikować szereg właściwości mechanicznych, takich jak moduł sprężystości [8, 11, 13-16], naprężenie zrywające przy rozciąganiu [13-15, 17, 18] czy wydłużenie przy zerwaniu [13, 14, 16-19]. Dodatek nanonapełniaczy z grupy krzemianów ma również istotny wpływ na twardość materiału [20] oraz pozwala na zwiększenie pamięci kształtu [21]. L. Bistricic, G. Baranovic i in. badali właściwości poliuretanów modyfikowanych sferycznymi nanocząstkami krzemionki wykazując znaczny wpływ dodatku nanocząstek na właściwości mechaniczne tych polimerów [22].

Do elastomerów uretanowych wprowadzono również nanocząstki różnych związków metali, modyfikując w ten sposób ich właściwości, zarówno mechaniczne, jak i magnetyczne oraz dielektryczne [23-25]. A. Boczowska w swojej pracy szeroko omówiła właściwości magnetoreologicznych kompozytów elastomerowych, złożonych z ferromagnetycznych cząstek w osnowie elastomerowej. Szczegółowo opisała rolę mikrostruktury w kształtowaniu właściwości użytkowych kompozytów magnetoreologicznych o izotropowym rozmieszczeniu cząstek i ukierunkowaniu w polu magnetycznym [26-28].

¹ Instytut Inżynierii Materiałowej, ² Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej; Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Natomiast w literaturze przedmiotu brak jest informacji dotyczących badań zużycia ściernego elastomerów uretanowych zawierających cząstki napełniaczy o właściwościach magnetycznych, rozmieszczone gradientowo na skutek oddziaływania pola magnetycznego.

Celem badań przedstawionych w tej pracy było wykorzystanie magnetycznych właściwości nanokrystalicznych węglików i azotków żelaza do uzyskania poliuretanowych nanokompozytów gradientowych, o jednostronnie zwiększonej odporności na zużycie ściernie.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Cząstki nanokrystaliczne

Zastosowane nanonapełniacze zawierają nanokrystaliczny węgiel żelaza (Fe_3C) w osnowie węglowej (A) lub nanokrystaliczny azotek żelaza ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$) w osnowie węglowej wzbogaconej w azot (B). Oznaczenie napełniacza jako A i B obowiązywać będzie w dalszej części artykułu.

Cząstki nanokrystaliczne otrzymano nawęglając metalem nanokrystaliczne żelazo w temperaturze 650°C . Napełniacz A nawęglano do stopnia nawęglania $n_{\text{C}}/n_{\text{Fe}}=9$, wyrażonego przez stosunek liczby moli węgla do liczby moli żelaza. Napełniacz B o stopniu nawęglania $n_{\text{C}}/n_{\text{Fe}}=5$ azotowano amoniakiem w temperaturze 475°C otrzymując $n_{\text{Fe}}:n_{\text{C}}:n_{\text{N}}=3:15:4$. Szczegółowy sposób uzyskiwania nanonapełniaczy i ich charakterystykę opisano wcześniej [30].

Materiały do syntezy TPU

Do syntezy blokowych poliuretanów stosowano:

- oligoeter (PTMO – politetrahydrofuran) o masie cząsteczkowej $M_n=1000$, (Theratan 1000, Du Pont),
- techniczny 4,4'-diizocyjaniań difenylometanu (MDI) o czystości 98%, (Sigma-Aldrich),
- 1,4-butanodiol (1,4-BD, Du Pont).

2.2. Synteza nanokompozytów poliuretanowych

Nanokrystaliczne napełniacze dyspergowano w ciekłym politetrahydrofuranie o masie molowej 1000 g/mol poprzez intensywne mieszanie pod obniżonym ciśnieniem. Oligoeter (PTMO) bezpośrednio przed użyciem odwadniano w mieszalniku próżniowym w temperaturze 150°C w próżni 10 Pa przez 2 h, podczas mieszania. Następnie prowadzono dwuetapową syntezę. Oligomerol i zdyspergowany napełniacz umieszczono w szklanym reaktorze posiadającym system grzewczy, mieszadło mechaniczne oraz system odprowadzania do próżni. Następnie do mieszaniny dodano ciekły 4,4'-diizocyjaniań difenylometanu i podwyższono temperaturę w reaktorze do 120°C . Po ustaleniu się temperatury obniżono panujące w naczyniu ciśnienie do 15 Pa . Zawartość naczynia mieszano z szybkością 350 obr./min przez 2 h.

W celu spowolnienia reakcji, aby możliwe było odlanie próbek w formach, obniżono temperaturę prepolimeru do 40°C , następnie dodano obliczoną ilość przedłużacza łańcucha, po czym intensywnie mieszano przez 30 s. Mieszaninę reakcyjną wylano do formy o temperaturze 60°C , w której do dna przymocowano magnes neodymowy.

Uzyskano elastomery uretanowe różniące się zawartością segmentów giętkich (50% i 60% wag.), zawierające 0,8% napełniacza A lub B oraz próbki bez napełniacza.

2.3. Przygotowanie próbek

Próbki do badań otrzymano metodą odlewania w formie polipropylenowej, którą uprzednio wysuszono w próżni. Operacja ta miała na celu pozabawienie formy śladów wilgoci, która mogłaby migrować do mieszaniny reakcyjnej i powodować spienianie elastomeru uretanowego.

Uzyskano znormalizowane próbki przeznaczone do badań na aparacie Schoppera (PN-ISO 4649), które wygrzewano przez 2 h w temperaturze 60°C , a następnie przez 2 h w 120°C .

2.4. Metody badań

- Oznaczenie ścieralności wykonano za pomocą aparatu Schoppera. Zasada tej metody polega na pomiarze ubytku objętości próbki wywołanego ścieraniem jej o płótno ściernie pokrywające obracający się bęben aparatu, przy czym próbka przesuwana jest wzdłuż osi bębna. W ten sposób próbka ściera się stale na nowej części płótna ściernego. Wykonano co najmniej 5 oznaczeń każdego materiału.
- Gęstość otrzymanych materiałów wyznaczono na wadze hydrostatycznej w temperaturze 21°C .
- Obrazy mikrostruktury uzyskano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM 6100 wyposażonego w spektrometry promieniowania rentgenowskiego: EDS – Oxford Instruments mISIS 300 oraz WDS – Noran Ibex.

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Struktura elastomerów uretanowych napełnionych gradientowo

Celem pracy było uzyskanie materiałów napełnionych gradientowo napełniaczem o właściwościach magnetycznych. Stosowano nanokrystaliczny węgiel żelaza (A) oraz azotek żelaza (B) w osnowie węglowej. Węgiel żelaza i azotek żelaza charakteryzują się dużą twardością i są odporne na zużycie ściernie. Ilość i rodzaj surowców, które użyto do syntezy elastomerów uretanowych, zestawiono w tabeli 1.

Wprowadzenie napełniacza do polimeru powoduje zazwyczaj poprawę pewnych właściwości kosztem innych cech użytkowych. Nanonapełniacz dodawany jest

Tabela 1. Rodzaj i udział wagowy komponentów w elastomerach uretanowych
Table 1. Composition and weight content of polyurethane elastomers segments

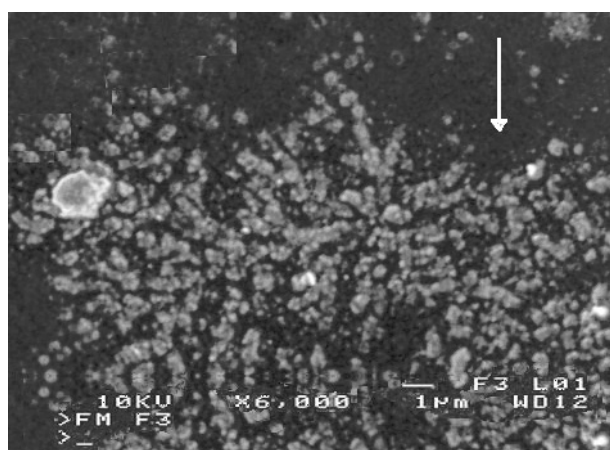
Nr próbki	Skład, cz. wagowe na 100 g PUR					
	PTMO, M=1000 g/mol	MDI	1,4-BD	Napełniacz A (Fe ₃ C)	Napełniacz B (ε-Fe ₃ N)	molowo: oligomerol/izocyjanian/przedłużacz
1	50,00	40,07	9,93	0,8	–	1/3,31/2,21
2	50,00	40,07	9,93	–	0,8	1/3,31/2,21
3	50,00	40,07	9,93	–	–	1/3,31/2,21
4	60,00	33,38	6,62	0,8	–	1/2,23/1,23
5	60,00	33,38	6,62	–	0,8	1/2,23/1,23
6	60,00	33,38	6,62	–	–	1/2,23/1,23

zazwyczaj w małej ilości. Jeżeli wprowadzimy go w ten sposób, że będzie skuteczny tylko na powierzchni rzeczywiście pracującej, będzie możliwe dodatkowe ograniczenie jego udziału. Możliwość taka zachodzi w przypadku użycia nanonapełniaczy magnetycznych. W celu gradientowego rozmieszczenia nanonapełniaczy w próbce pod dnem formy odlewniczej usytuowano silny magnes neodymowy. Cząstki magnetyczne, pod wpływem grawitacji oraz pola magnetycznego działającego zgodnie z kierunkiem sedimentacji, osadziły się przy dolnej powierzchni próbki (rys. 1).

Obecność pola magnetycznego warunkuje otrzymanie kompozytów z ukierunkowaną strukturą (rys. 2).

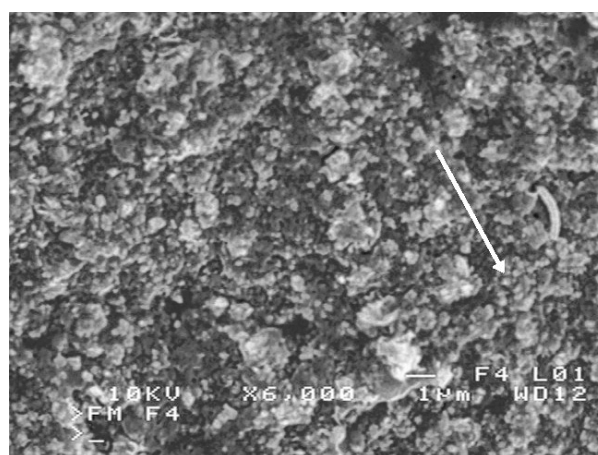
Dodatek napełniacza w ilości 0,8% wag. nie zwiększył znacząco poziomu gęstości syntezowanych materiałów (rys. 3).

Zgodnie z oczekiwaniami, rosnący stosunek udziału fazy miękkiej do twardej w elastomerze uretanowym miał większy wpływ na uzyskaną gęstość niż dodatek nanokrystalicznego napełniacza.



Rys. 1. Mikrostruktura napełnionych elastomerów uretanowych, obraz SEM. Strzałką oznaczono kierunek sedimentacji

Fig. 1. Microstructure of polyurethane elastomers with nanocrystalline filler, SEM image. Arrow shows the direction of sedimentation



Rys. 2. Mikrostruktura napełnionych elastomerów uretanowych, przy powierzchni gradientowej, obraz SEM. Strzałką oznaczono kierunek działania pola magnetycznego

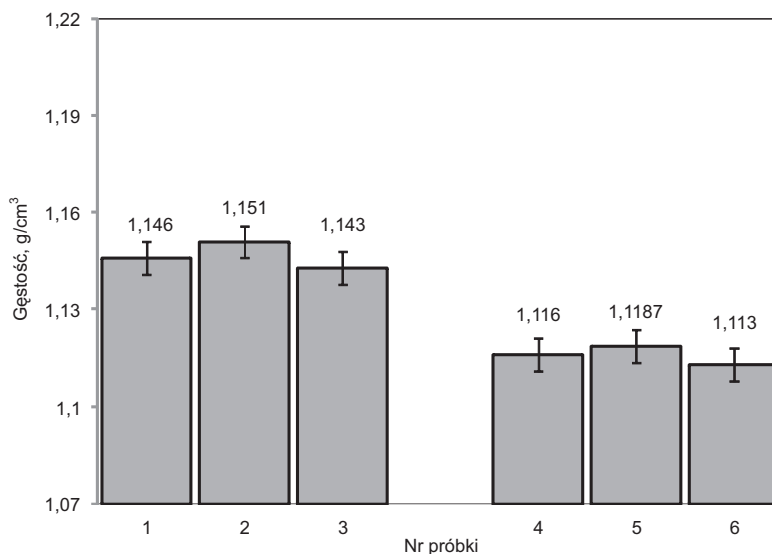
Fig. 2. Microstructure of polyurethane elastomers with nanocrystalline filler, SEM image. Arrow shows the direction of the magnetic field

3.2. Zużycie ścierne

Poliuretany są materiałami charakteryzującymi się doskonałą odpornością na zużycie ścierne. Ten niezwykle ważny parametr można poprawić poprzez dodanie nanokrystalicznego supertwardego napełniacza. W powyższej pracy zbadano wpływ dodatku nanokrystalicznych Fe₃C (próbki 1 i 4) i ε-Fe₃N (próbki 2 i 5) na wielkość zużycia ściernego multiblokowych elastomerów uretanowych.

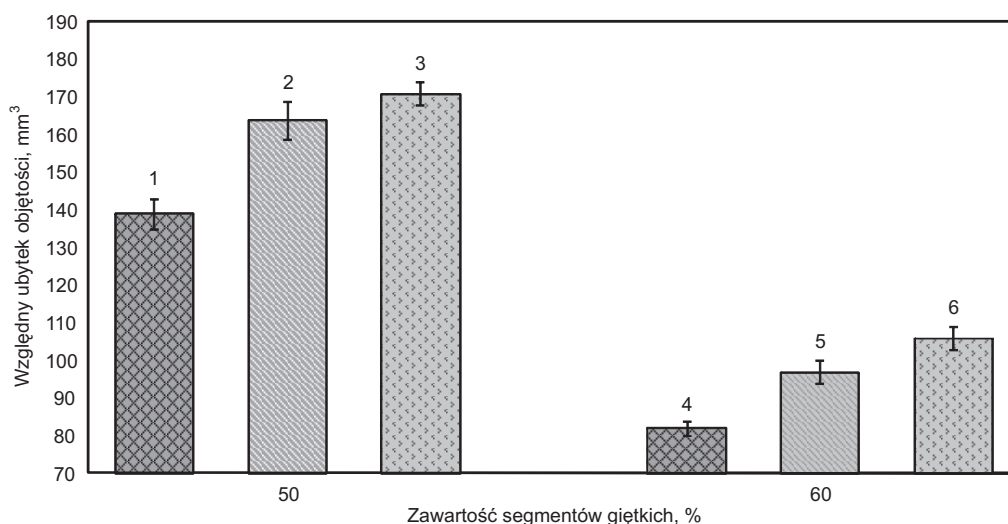
W wyniku przeprowadzonych testów ścieralności zauważono interesujące zależności (rys. 4).

Elastomery uretanowe zawierające 60% segmentów giętkich, zarówno napełnione jak i nienapełnione, charakteryzowały się znacznie większą odpornością na zużycie ścierne niż analogiczne materiały składające się w 50% z segmentu giętkiego. Różnice te wyniosły ok. 40%.



Rys. 3. Wyniki oznaczeń gęstości elastomerów uretanowych. Oznaczenie próbek jest zgodne z tabelą 1. Zaznaczono 95-proc. przedział ufności

Fig. 3. The density values of polyurethane elastomers. Samples designation see Tab. 1. Error bars determined for 95% – confidence interval.



Rys. 4. Zużycie ścierne elastomerów uretanowych napełnionych i nienapełnionych, różniących się udziałem segmentów miękkich. Oznaczenie próbek jest zgodne z tabelą 1. Zaznaczono 95-proc. przedział ufności

Fig. 4. Abrasive wear of polyurethane elastomers with or without nanocrystalline filler containing different soft/hard segment ratios. Samples designation see Tab. 1. Error bars determined for 95% – confidence interval

Wyniki te są charakterystyczne dla badań przeprowadzanych na aparacie Schoppera. Zakład Tworzyw Polimerowych ZUT od kilku lat interesuje się tematyką zużycia ściernego elastomerów. Badania przeprowadzane na innych urządzeniach dają inne zależności. Stosunkowo podobne zależności obserwuje się przy badaniu elastomerów uretanowych na aparacie Grasselli z tą różnicą, że wzrost odporności na zużycie ścierne wykazują próbki zawierające powyżej 60% segmentów miękkich [29]. Różnice te spowodowane są występowaniem innego mechanizmu ścierania na granicy próbka – materiał ścierny.

Zastosowanie nanokrystalicznego Fe_3C w ilości 0,8% wag. zwiększa odporność na zużycie ścierne na

powierzchni gradientowej o około 20% zarówno w przypadku elastomerów zawierających 50%, jak i 60% fazy miękkiej. Względny ubytek objętości dla kompozytu zawierającego 60% segmentów miękkich oscyluje wokół 80 mm^3 , co jest wynikiem godnym uwagi.

Zastosowanie jako napełniacza nanokrystalicznego $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ w ilości 0,8% wag. także poprawia odporność na ścieranie w stosunku do materiałów nienapełnionych, jednak uzyskane wyniki są o około 15% gorsze od wyników otrzymanych dla elastomerów napełnionych nanokrystalicznym węglkiem żelaza.

4. Wnioski

Multiblokowe elastomery uretanowe charakteryzują się największą odpornością na zużycie ścierne wśród materiałów elastomerowych, w niektórych warunkach nawet większą niż stal. Dlatego z powodzeniem stosowane są jako materiały na elementy maszyn silnie narażone na ścieranie.

Stosując metodę gradientową można uzyskać materiały o zwiększonej jednostronnie odporności na ścieranie przy niewielkim stopniu napełnienia. W konsekwencji napełniacze będą miały niewielki wpływ na potencjalne pogorszenie innych właściwości tych materiałów.

Poliuretany otrzymano stosując metodę dwuetapową. Do naczynia dodawano odpowiedni napełniacz zdyspergowany w politetrahydrofuranie, a następnie prowadzono reakcję z 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu i butanodiolem. Należy zwrócić uwagę, że do produkcji elastomerów uretanowych konieczne jest stosowanie całkowicie odwodnionych substratów. Nawet śladowa ilość wilgoci może spowodować reakcję grupy izocyjanianowej z wodą, a w konsekwencji powstanie CO₂ i spienianie materiału.

Uzyskane materiały kompozytowe charakteryzowały się zwiększoną odpornością na zużycie ścierne w porównaniu z materiałami nienapełnionymi, syntezowanymi w tych samych warunkach. Warto podkreślić, że zastosowany dodatek napełniacza w ilości 0,8% wag. rozmieszony gradientowo nie zwiększa znacząco gęstości materiału, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia oszczędności użytych materiałów oraz masy gotowego wyrobu. Górna powierzchnia próbek napełnionych charakteryzuje się minimalną koncentracją napełniacza: nie wszystkie jego cząstki zdążyły opaść przed zakończeniem procesu utwardzania. Jednak odporność na zużycie ścierne tej powierzchni jest praktycznie taka sama jak próbek nienapełnionych.

Uzyskane wyniki skłaniają do szerszego zainteresowania się poruszoną tematyką. Kolejnym etapem prac powinna być próba uzyskania bardziej odpornych na zużycie ścierne elastomerów uretanowych, np. syntezowanych z innych oligomeroli. Dalszego badania wymaga także kwestia mechanizmu zużycia ściernego uzyskanych materiałów.

Praca finansowana z projektu NN 209 336837 oraz z projektów wewnętrznych doktoranckich

Literatura

1. Stachowiak G., Batchelor A.: „Engineering Tribology”, Butterworth-Heinemann, 2005.
2. Król P.: *Polimery* 2009, 54, 487.
3. Wielba W.: *Archives Of Civil And Mechanical Engineering* 2007, 7, 185.
4. Berta M., Lindsay C., Pans G., Camino G.: *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 1179-1191.
5. Salahuddin N., Abo-El-Enein S.A., Selim A., Salah El-Dien O.: *Applied Clay Science* 2010, 47, 242-248.
6. Cervantes-Uc J.M., Moo Espinosa J.I., Cauich-Rodríguez J.V., Avila-Ortega A., Vazquez-Torres H., Marcos-Fernandez A., San Roman J.: *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1666-1677.
7. Chen T.K., Tien Y.I., Wei K.H.: *Polymer* 2000, 41, (4), 1345-53.
8. Choi W.J., Kim S.H., Kim Y.J., Kim S.C.: *Polymer* 2004, 45, (17), 6045-57.
9. Chen-Yang Y.W., Yang H.C., Li G.J., Li Y.K.: *J. Polym. Res* 2004, 11, (4), 275-83.
10. Herrera-Alonso J.M., Maranda E., Little J.C., Cox S. S.: *Journal of Membrane Science* 2009, 337, 208-214.
11. Tortora M., Gorrasi G., Vittoria V., Galli G., Ritrovati S., Chiellini E.: *Polymer* 2002, 43, (23), 6147-57.
12. Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2005, 43, (18), 2454-67.
13. Wang Z., Pinnavaia T.J.: *Chem. Mater.* 1998, 10, (12), 3769-71.
14. Han B., Cheng A. M., Ji G. D., Wu S. S., Shen J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, (4), 2536-42.
15. Chen-Yang Y. W., Lee Y. K., Chen Y. T., Wu J. C.: *Polymer* 2007, 48, (10), 2969-79.
16. Chavarria F., Paul D. R.: *Polymer* 2006, 47, (22), 7760-73.
17. Pattanayak A., Jana S. C.: *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, (11), 1532-9.
18. Pattanayak A., Jana S. C.: *Polymer* 2005, 46, (10), 3275-88.
19. Kim D.S., Kim J.T., Woo W.B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, (5), 1641-7.
20. Kim B.K., Seo J.W., Jeong H.M.: *Eur. Polym. J.* 2003, 39, (1), 85-91.
21. Bin X., Huang W. M., Pei Y. T., Chen Z. G., Kraft A., Reuben R., De Hosson J. Th. M., Fu Y. Q.: *European Polymer Journal* 2009, 45, 1904-1911.
22. Bisticic L., Baranovic G., Leskovic M., Govorcina Bajsic E.: *European Polymer Journal* 2010, 46, 1975-1987.
23. Xiao H.M., Liu X.M., Fu S.Y.: *Composites Science and Technology* 2006, 66, 2003-2008.
24. Frickel N., Gottlieb M., Schmidt A.M.: *Polymer* 2011, 52, 1781-1787.
25. Meng F., Zhao R., Xu M., Zhan Y., Lei Y., Zhong J., Liu X.: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2011, 375, 245-251.
26. Boczkowska A. „Rola mikrostruktury w kształtowaniu właściwości inteligentnych kompozytów magnetoreologicznych”. *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Inżynieria Materiałowa z. 27.* Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2011.
27. Boczkowska A., Czechowski L., Jaroniek M., Niezgoda T., *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2010, 3, 48, 659-676.
28. Boczkowska A., Czechowski L., Jaroniek M., Niezgoda T., *Mechanik* 2010, 7, 470-474.
29. Zakład Tworzyw Polimerowych IIM ZUT w Szczecinie, materiały niepublikowane.
30. Narkiewicz U., Pelech I., Rośliniec Z., Kwiatkowska M., Arabczyk W., *Nanotechnology* 2007, 18, 405601.