

Maciej ROJEK, Małgorzata SZYMICZEK*, Monika CHOMIAK

Politechnika Śląska, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

* e-mail: malgorzata.szymiczek@polsl.pl

Wpływ temperatury ekspozycji na odkształcenie trwałe wybranych elastomerów termoplastycznych

Streszczenie. W artykule omówiono badania odkształcenia trwałego elastomerów poliuretanowych w aspekcie zastosowania w budowie maszyn, gdzie istotne jest ich zminimalizowanie. Badaniu poddano elastomery poliuretanowe na bazie poliestru oraz fluorokauczuku. Badania prowadzono na specjalnie zaprojektowanym urządzeniu do odkształcenia trwałego próbek. Charakterystyki oznaczono w warunkach stałego odkształcenia w temperaturze podwyższonej 70°C i 100°C oraz otoczenia.

THE EFFECT OF EXPOSURE TEMPERATURE ON PERMANENT DEFORMATION OF SELECTED THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Summary. The article discusses the study of the permanent deformation of thermoplastic elastomers in terms of applications in machine-construction industry, where it is important to minimize them. The study of polyurethane elastomers, based on polyester and fluoro-rubber was conducted. Tests were carried out on a specially designed device for the permanent deformation of the samples. The characteristics were determined under constant deformation at 70°C and 100°C increased and at ambient temperature.

1. WPROWADZENIE

Zastosowanie elastomerów w budowie maszyn determinuje wielkość odkształcenia trwałego. Takim niewielkim odkształceniem charakteryzują się poliuretanowe elastomery lane i termoplastyczne.

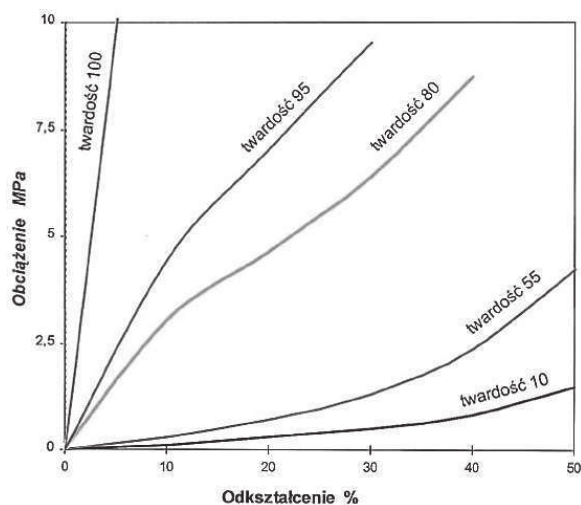
Elastomery termoplastyczne (Thermoplastic Elastomers, TPE) to materiały polimerowe łączące w pewnym przedziale temperatury cechy usieciowanych chemicznie kauczków z łatwością przetwarzania i recyklingu elastomerów. Jak wynika z opracowań [1-4] istotą syntezy i przetwarzania jest opracowanie metod generowania termoodwracalnych węzłów sieci przestrzennej, które są trwałe podczas użytkowania, ale rozpadają się w temperaturze na tyle niskiej, że można je przetwarzać bez destrukcji czy degradacji łańcucha. Zjawisko rozpadu fizycznych węzłów sieci w podwyższonej temperaturze i ich odtwarzania w miarę obniżania temperatury wykorzystuje się do przetwarzania TPE. Termoodwracalna sieć przestrzenna takich materiałów jest trwała do temperatury wynikającej z charakteru i siły oddziaływań międzycząsteczkowych [5].

Podstawową grupę stanowią tutaj poliuretany, które w temperaturze poniżej 100°C zachowują się jak elastomery usieciowane, co jest wynikiem nadmiaru grup izocyjanianowych, które powyżej tej temperatury słabną i materiał ulega uplastycznieniu w wyniku zaprzestania oddziaływania wiązań sieciujących. TPE odzyskuje charakter usieciowanego materiału w wyniku wzrostu siły wiązań, po ochłodzeniu ukształtowanego wyrobu. Drugą grupę termoplastycznych elastomerów poliuretanowych stanowią materiały, które nie zawierają wolnych grup izocyjanianowych, w związku, z czym nie występuje wiązanie sieciujące, a tworzywa wykazują cechy termoplastyczne [6-11].

Makrocząsteczki TPU, jak wszystkie poliuretany mają budowę segmentową. Segment sztywny, zbudowany

z diizocyjanianu i krótkiego łańcucha przedłużającego (np. 1,4-butanodiol), warunkuje wytrzymałość mechaniczną i termiczną, natomiast segment miękki składający się z długiego łańcucha poliolu (poliestru lub polieteru) nadaje miękkość, elastyczność, duże wydłużenie przy zerwaniu, odporność na działanie niskich temperatur. Usieciowanie następuje w domenach zbudowanych z segmentów sztywnych, głównie za sprawą nadających polimerowi dużą wytrzymałość mechaniczną, wiązań wodorowych. Regularna budowa surowców umożliwia krystalizację w niewielkich obszarach polimeru i zwiększa jego wytrzymałość [9-11].

Różnica pomiędzy termoplastycznymi elastomerami a lanymi poliuretanami polega przede wszystkim na metodach przetwórstwa. Termoplastyczne elastomery poliuretanowe przetwarza się metodą wtrysku w temperaturze 180÷210°C (dla polimeru o twardości od 75 do 90 °Sh) i 210÷245°C (dla twardości 95 °Sh), a także wytłaczania i rozdmuchiwanie [8]. Charakterystyczną cechą elastomerów poliuretanowych jest to, że przy stosunkowo dużej twardości zachowują one większą elastyczność niż inne tworzywa. Moduł sprężystości tych materiałów jest większy niż typowych kauczków, a nawet niektórych tworzyw termoplastycznych, co pozwala na pracę pod większym obciążeniem [4]. Obok szeregu zalet m.in. odporności na smary, słabe kwasy i zasady, charakteryzują się brakiem odporności na alkohole, gorącą wodę, wilgotne powietrze czy działanie ognia. Materiały te mogą pracować w szerokim zakresie temperatury od -30°C do +120°C [6-12]. Jednak ich własności zależą od współmonomerów (np. układy aromatyczne dają sztywność) oraz od historii termicznej podczas przetwarzania i po uformowaniu. Optymalne własności użytkowe wyrobu z TPU uzyskuje się po wygrzaniu ich w czasie 4÷16 h w temp. 115°C, a następnie kondycjonowaniu w temperaturze pokojowej, co najmniej przez 24 h [12-16].



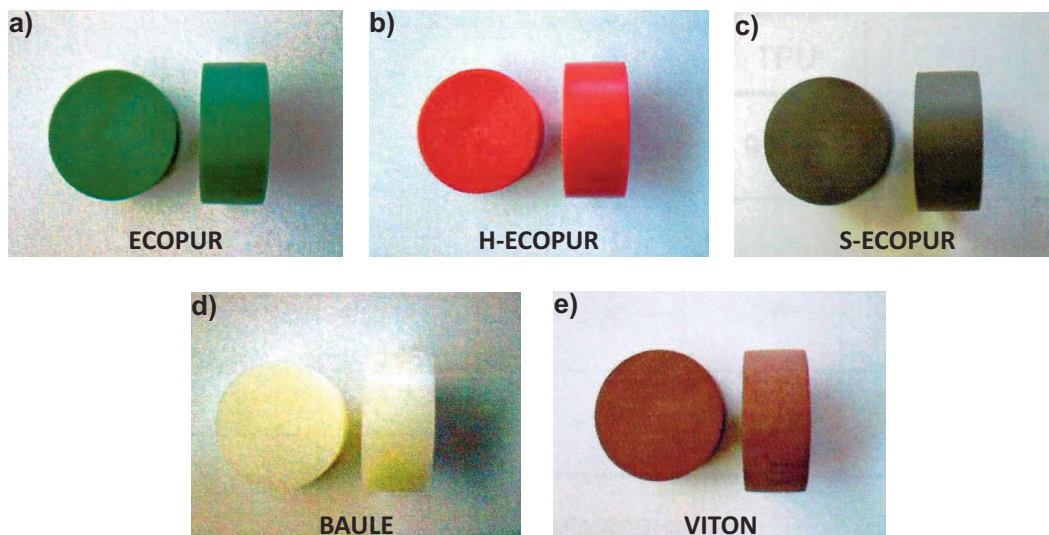
Rys. 1. Odkształcenie trwałe określone w próbie ściskania dla elastomerów o różnej twardości

Jak już wspomniano, ze względu na zastosowanie elastomerów w przemyśle maszynowym, motoryzacyjnym, transportowym, istotne jest jak najmniejsze odkształcenie trwałe, które jest uzależnione od twardości materiału odkształcanego, co przedstawia rysunek 1.

Celem pracy było określenie wpływu temperatury ekspozycji na wielkość odkształcenia trwałego, wyznaczonego na podstawie próby ściskania dla elastomerów termoplastycznych, w odniesieniu do jednego rodzaju elastomeru lanego.

2. PRZEDMIOT BADAŃ

Badania przeprowadzono na czterech elastomerach poliuretanowych (trzech termoplastycznych na bazie poliestru – grupa Ecopour i jednego odlewanego na bazie poliestru – Baule) oraz elastomerze na bazie fluorokauczuku (Viton firmy Du Pont). Próbki w kształcie walca o średnicy $29 \pm 0,5$ mm i wysokości $12,5 \pm 0,5$ mm wycięto



Rys. 2. Próbkki badawcze: a)–c) termoplastyczne poliuretany na bazie poliestru (TPU), d) poliuretan lany na bazie poliestru (CPU), e) elastomer na bazie fluorokauczuku (FKM)

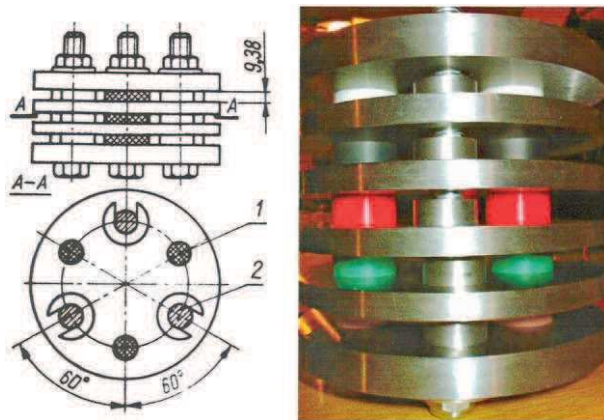
Tabela 1. Podstawowe własności badanych elastomerów [17÷19]

| Własności | | Ecopur TPU | H-Ecopur TPU | S-Ecopur TPU | Baule CPU | Viton FKM |
|------------------------------|-------------------|------------|--------------|--------------|-----------|-----------|
| twardość | °Shore A | 93-97 | 93-97 | 93-97 | 90-93 | 78-88 |
| | °Shore D | 45-51 | 45-51 | 45-51 | 43-50 | |
| gęstość | g/cm ³ | 1,20 | 1,20 | 1,24 | 1,09 | 2,30 |
| wartość naprężenia 100% | MPa | ≥12 | ≥13 | ≥17 | ≥9,3 | ≥5 |
| wytrzymałość na rozciąganie | MPa | ≥40 | ≥50 | ≥50 | ≥29 | ≥8 |
| wydłużenie względne | % | ≥430 | ≥330 | ≥450 | ≥400 | ≥200 |
| wytrzymałość na rozdzieranie | MPa | ≥100 | ≥100 | ≥120 | ≥25 | 21 |
| sprężystość odbojowa | % | 42 | 29 | | 49 | 7 |
| ścieralność | mm ³ | 18 | 17 | 17 | 30 | 150 |
| dolna temp. stosowania | °C | -30 | -20 | -20 | -20 | -20 |
| górna temp. stosowania | °C | +110 | +110 | +110 | +110 | +200 |

z płyt. Przygotowano po trzy próbki z każdego materiału. Zdjęcia próbek przedstawiono na rysunku 2, natomiast własności każdego z badanych materiałów w Tabeli 1.

3. METODYKA BADAŃ

Oznaczenie trwałego odkształcenia po ścisnieniu wykonano zgodnie z normą PN-ISO 815 [20]. Badania polegały na ścisnieniu próbek o 25% jej wysokości początkowej (tj. z 12,50 mm – wysokości próbki, do 9,38 mm – wysokość dystansu), utrzymaniu zadanego odkształcenia



Rys. 3. Przyrząd do odkształcania próbek [20]

przez 24 h w określonej temperaturze (kolejno 23°C, 70°C oraz 100°C). Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcie oraz rysunek konstrukcji przyrządu do odkształcania próbek, gdzie 1 – badane próbki, 2 – dystanse.

Obliczenia odkształcenia trwałego przeprowadzono wg wzoru (1) [20]:

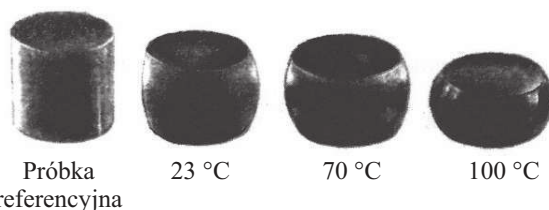
$$\varepsilon_{cto} = \frac{h_0 - h_t}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

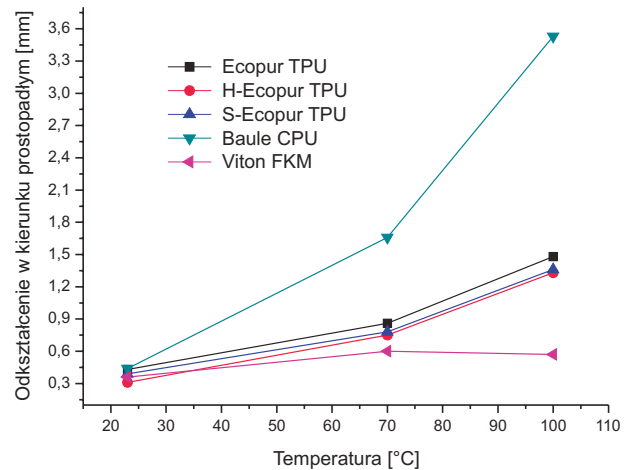
- ε_{cto} – trwałe odkształcenie [%],
- h_0 – początkową wysokością próbki do badań [mm],
- h_t – wysokość próbki po jej odprężeniu [mm],
- h_s – wysokość ogranicznika [mm].

4. WYNIKI BADAŃ

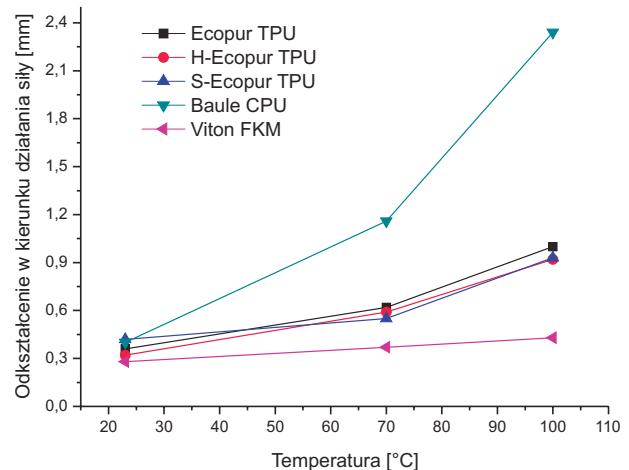
Widok odkształconych próbek po przeprowadzonych badaniach w zależności od temperatury przedstawiono na rysunku 4.



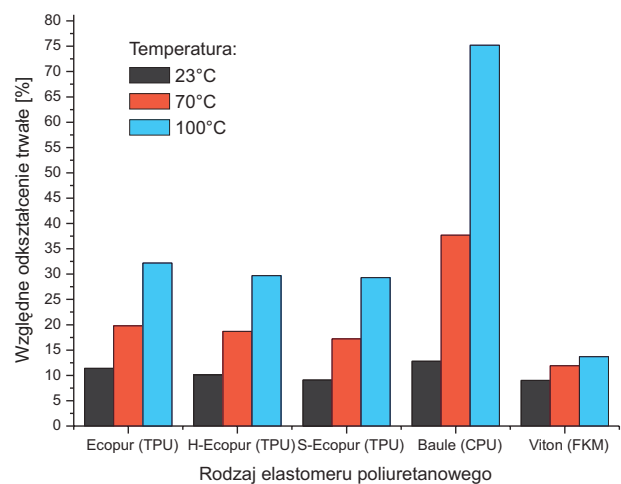
Rys. 4. Widok odkształconych próbek



Rys. 5. Zależność odkształcenia w kierunku prostopadłym do działającej siły od temperatury ekspozycji



Rys. 6. Zależność odkształcenia wzdłuż kierunku działania siły od temperatury ekspozycji



Rys. 7. Wykres oznaczenia odkształcenia trwałego w warunkach stałego odkształcenia dla badanych materiałów

Na rysunku 5 przedstawiono zależność odkształcenia trwałego w kierunku prostopadłym do kierunku działającej siły, natomiast na rysunku 6 zaprezentowano zależność odkształcenia wyznaczonego w osi działania siły w zależności od temperatury badania.

Na podstawie wyników badań obliczono wg wzoru (1) odkształcenie trwałe, co przedstawiono na rysunku 7.

5. WNIOSKI

Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących zasadniczych wniosków:

1. Próbkę podczas badania odkształciły się regularnie, przyjmując kształt beczułkowaty przy niewielkich zmianach średnic podstaw.
2. Wraz ze wzrostem temperatury badania wzrasta odkształcenie trwałe wszystkich badanych materiałów. Najmniejszemu odkształceniu w podwyższonej temperaturze uległ elastomer na bazie fluorokauczuku Viton (FKM) – w granicach 13,7% przy temperaturze 100°C, natomiast największemu odkształceniu poliuretan lany na bazie poliestru (Baule) (CPU) – 75,2%.
3. Badane elastomery termoplastyczne wykazują mniejsze odkształcenie trwałe niż elastomer lany, który w przeprowadzonych próbach stanowił materiał odniesienia.
4. Dla pełnego obrazu zmian odkształcenia trwałego ważne jest przeprowadzenie badań w dłuższym okresie ekspozycji.

Monika Chomiak jest stypendystą projektu nr POKL.04.01.01-00-003/09-00: „Otwarcie i rozwój studiów inżynierskich i doktoranckich w zakresie nanotechnologii i nauki o materiałach” (INFONANO) w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Kierownikiem projektu jest prof. dr hab. inż. L.A. Dobrzański.

LITERATURA

- [1] Alekseeva T.T., Molecular architecture for degradable polymers, Proceedings of IUPAC Symposium, Stockholm 1997.
- [2] Białkowska A., Bezizocyjanianowa metoda otrzymywania specjalistycznych materiałów poliuretanowych, Problemy Eksploatacji, nr 1, 2005, 145-152.
- [3] Białkowska A., Wirpsza Z., Segmenty sztywne polietero-uretanów kondensacyjnych, Polimery nr 10, 2002, 706-712.
- [4] Błędzki A.K. (red.), Recykling materiałów polimerowych, Wydawnictwo WNT, Warszawa 1997.
- [5] Rzymiski W.M., Radusch H.-J., Elastomery termoplastyczne wytwarzane z mieszanin polimerów, Polimery 47, 229-302 (2002).
- [6] Wirpsza Z., Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.
- [7] Dembowska H., Poliuretany, tworzywa uniwersalne, Chemia i biznes Nr 3/2012.
- [8] Król P., Linear Polyurethanes – Synthesis methods, Chemical structures, Properties and Applications, Wydawnictwo VSP, Leiden – Boston 2008.
- [9] Holden G., Legge N.R., Quirk R., Schroeder H.F., Thermoplastic Elastomers (II wyd.), Hanser Pub., Munich 1996.
- [10] Drobny J.G., 9 – Thermoplastic Polyurethane Elastomers, Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition) 2014, 233–253.
- [11] Oertel G., Polyurethane Handbook 1994, Hanser Gardner Publications.
- [12] Wirpsza Z., Poliuretany, w Z. Florjańczyk i S. Penczek red, Chemia poliuretanów, t II, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002.
- [13] Resiak I., Rokicki G., Modified polyurethanes for biomedical applications. Polimery 45, 592-602 (2000).
- [14] Czupryński B., Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.
- [15] Puszka A., Poliuretany – surowce, właściwości oraz modyfikacje, XX Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, Wrocław 2011.
- [16] Brown R.P., Physical Testing of Rubber, Third edition (1995), Springer Science Publisher.
- [17] Karta charakterystyki Viton FKM.
- [18] Karta charakterystyki Ecopur TPU.
- [19] Karta charakterystyki Baule CPU.
- [20] Norma PN-ISO 815:1998: Guma i kauczuk termoplastyczny. Oznaczenie odkształcenia trwałego po ścisnieniu w temperaturze otoczenia, podwyższonej lub niskiej.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

