

## Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIIHQ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

## International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2018 Issue: 04 Volume: 60

Published: 30.04.2018 <http://T-Science.org>

**Karam Sefi Shykhaliyev**

Dock .tekh. sciences, professor,  
academician of EAN.

Professor of department "Organic substances and  
technology of high-molecular connections

[Kerem\\_shixaliyev@mail.ru](mailto:Kerem_shixaliyev@mail.ru)

**Ibrahim Gumbat Movlayev**

Candidate of Technical Sciences,  
associate professor and Industries

### SECTION 9. Chemistry and chemical technology.

## PECULIARITIES OF POLYURETHANE RHEOLOGY

**Abstract:** The objects of the study were polyurethane thermoelasto-graphite (PUTEP) obtained by the reaction of 4,4-diphenylmethane diisocyanate, a complex hydroxy-acid polyester with a molecular weight of 2000 (polyethylene glycol adipate) and 1,4-butadiol (industrial name VITUR-T-1413).

It was found that the dependence of the logarithm of the effective viscosity ( $\eta_{ef}$ ) of the PUTEP melt on the shear stress at different temperatures in the investigated shear rate range (from 1 to 100 s<sup>-1</sup>) is parallel straight lines. This makes it possible to use the analytic dependence of the effective viscosity on temperature to describe the rheological behavior of PUTEP melts, taking into account also the influence of the shear stress on the viscosity of the melt.

As a result of our work, it becomes more and more obvious that the structure and properties of mixtures of carbon-chain and heterochain polymers are determined by many factors, such as the thermodynamic means of the components, their molecular weight, the degree of phase dispersion, the ability of the components to crystallize.

**Key words:** rheology, composition, shift, thermodynamic means of components, molecular weight, degree of dispersion, phase, component, crystallization, Viscosity, melt, component.

**Language:** Russian

**Citation:** Shykhaliyev KS, Movlayev IG (2018) PECULIARITIES OF POLYURETHANE RHEOLOGY. ISJ Theoretical & Applied Science, 04 (60): 117-121.

**Soi:** <http://s-o-i.org/1.1/TAS-04-60-21> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.04.60.21>

УДК 678.660.541.64

### ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

**Аннотация:** Объектами исследования служили полиуретан термоэластопластифицированный (ПУТЭП), полученные реакцией 4,4 –дифенилметандиизоцианата, сложного гидроксисодержащего полиэфира с молекулярной массой 2000 (полиэтиленгликольадипината) и 1,4 – бутанола (промышленное название ВИТУР-Т-1413).

Найдено, что зависимость логарифма эффективной вязкости ( $\eta_{эф}$ ) расплава ПУТЭП от напряжения сдвига при различных температурах в исследованном диапазоне скоростей сдвига (от 1 до 100 с<sup>-1</sup>) представляет собой параллельные прямые линии. Это позволяет использовать для описания реологического поведения расплавов ПУТЭП аналитическую зависимость эффективной вязкости от температуры, учитывающую также и влияние напряжения сдвига на вязкость расплава.

В результате наших работ становится все более очевидным, что структура и свойства смесей карбоцепных и гетероцепных полимеров определяются многими факторами, таких, как термодинамическое средство компонентов, их молекулярной массой, степенью дисперсности фаз, способностью компонентов к кристаллизации и др.

**Ключевые слова:** Реология, композиция, сдвиг, термодинамическое средство компонентов, молекулярная масса, степень дисперсности, фаза, компонент, кристаллизация, вязкость, расплав, компонент.

#### Introduction

Композиционные материалы, представляющие собой армированные или наполненные полимеры, играют важную роль в технике. Разработка этих материалов и

усовершенствование их свойств составляет комплексную проблему, значительное место в которой принадлежит физико-химии поверхностных явлений в полимерах. Поэтому проблемы физико-химии наполненных



## Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

полимеров-это проблемы физико-химии поверхностных явлений в полимерах. [1,с.114.,2,с74].[3,с.261.,4,с.1935]

При изготовлении композиций каждый из компонентов подбирался таким образом, чтобы конечное изделие обладало бы комплексом необходимых свойств, например, высокой прочностью при разрыве, высокой износостойкостью и т.д. Метод смешения полимеров используется для формирования из расплавов изделий, в которых оптимальным образом сочетаются свойства компонентов. При смешении достигается статическое распределение компонентов в смеси, что позволяет получать изделия со специфичной морфологией, являющейся оптимальной для многих областей применения таких изделий [5,с.315.,6,с.80].

Полиуретаны образуют крупную группу промышленных термоэластопластов, макромолекулы которых обладают сложным строением, характеризующимся широким молекулярно-массовым распределением и наличием боковых цепей N-C=O, NH. Смеси, полученные смешением в расплаве обладают относительно высокой вязкостью, которая зависит от температуры и сильно- от изменения скорости или напряжения сдвига, при этом расплавы обнаруживают характерную эластичность 600-700 % и прочность ~ 40Мпа. Температуры стеклования относительно низки – 200<sup>0</sup>С.

Метод смешения при изготовлении композиций выгодно отличается простой технологией. Для приготовления смесей полимеров требуется лишь экструдер или другое смесительное устройство. Смешивать, однако, можно только такие термопласты, которые перерабатываются в одинаковом температурном интервале и обладают относительной совместимостью, чтобы их смеси оставались стабильными в течении всего цикла формования.

В [6,с.76] показано, что для исходного полиолефина с увеличением числа оборотов шнека экструдера от 20 до 40 об/мин предел текучести при растяжении не изменяется, разрушающее напряжение при растяжении снижается, а плотность возрастает. Отмеченное ухудшение прочностных свойств согласуется с данными об особенностях переработки полиолефинов экструзией [7,с.16.,8,с.37.,] и может быть объяснено повышенной чувствительностью к температурным и сдвиговым воздействиям. При увеличении числа

оборотов деформация компонентов структуры снижается, следовательно, для получения качественного продукта с повышенными физико-механическими показателями, технологический процесс следует проводить при минимальных значениях скорости вращения шнека экструдера, что значительно снижает производительность.

### Materials and Methods

В основном результаты исследований представлены в форме, неудобной для их инженерного использования. Наиболее подходящей формой кривой вязкости для такого приложения является, по видимому, приближение, описываемое логарифмической параболой:

$$\ell g h = B_0 + B_1 \ell g \gamma + B_2 \ell g \gamma^2$$

где h – вязкость расплава в паузах и  $\gamma$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>.

Член B<sub>0</sub> представляет собой стандартную вязкость при  $\gamma = 1\text{с}^{-1}$ , т.е.  $\varphi^0 = 10$ , B<sub>1</sub> является мерой зависимости вязкости от скорости сдвига при B<sub>2</sub>=0.

На рис.1. приведена экспериментальная зависимость вязкости расплава смеси полипропилен- полиэтилен низкой плотности от скорости сдвига и состава композиции. Поскольку доверительные интервалы для параметров могут быть легко оценены, то вполне осуществимо однозначное сравнение реологии композиции.

Действительно, даже стандартные измерения зависимостим удельного объема расплава от состава композиции, выполненные на текущих расплавах, показали, что в определенной области концентраций плотность расплава в пограничном межфазном слое существенно превышает плотность компонентов [9,с.89.,10,с.31]. Таким образом, механизм течения этих композиций, очевидно, отличается от течения би-компонентных смесей, так как взаимное «смачивание» компонентов зависит как от их молекулярной структуры, так и от термической и сдвиговой предистории системы. Введение добавок приводит к развитию поверхности межфазного слоя и понижению размеров зерен компонентов, в результате чего изменяется механизм течения – инициируется течение частиц. Изменение характера течения сопровождается уменьшением вязкости расплава и существенным снижением (особенно при высоких скоростях сдвига) эластичности расплава.

## Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344  
 ISI (Dubai, UAE) = 0.829  
 GIF (Australia) = 0.564  
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
 ПИНЦ (Russia) = 0.207  
 ESJI (KZ) = 4.102  
 SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630  
 PIF (India) = 1.940  
 IBI (India) = 4.260

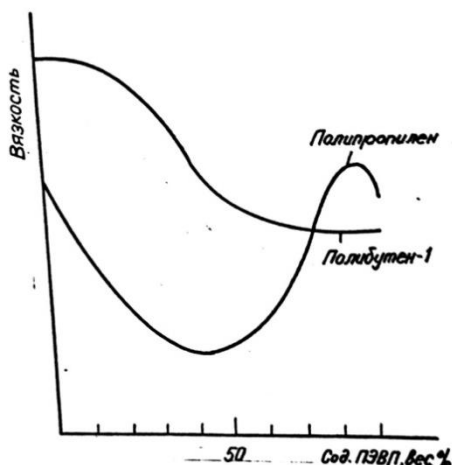


Рис.1 Зависимость вязкости при скорости сдвига (1 сек<sup>-1</sup>) от состава композиций, полиэтилен высокой плотности.

При введении в полимер пластификаторов число узлов в равновесном состоянии, зависящие от конкретной химической структуры звеньев макромолекул, и расстояние, совпадающее с поперечным размером цепи, не изменяются, однако, характерное время жизни элементарного звена, зависящее от природы полимера и его состояния удаленности от температуры стеклования. В то же время пластификация полимеров приводит к возрастанию скорости движения макромолекулы вследствие текучести расплава, т.е. роста скорости сдвига относительно напряжения сдвига. Это должно привести к увеличению числа узлов и, как следствие, к ускорению процесса перехода макромолекул в вынужденное высокоэластическое состояние, т.е. к возрастанию характеристик высокоэластического состояния расплава полимеров. Проявление макромолекулярной высоко эластичности в зависимости от скорости движения подтверждается наличием корреляции между степенью разбухания и показателем текучести расплава (см.рис.2.), которая инвариантна по отношению к указанным выше добавкам ( пластификаторам), несмотря на различную их пластифицирующую способность.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что и кристаллические и некристаллические

полимеры характеризуются определенной надмолекулярной структурой, однако, в вязко текучем состоянии надмолекулярные образования полимеров непрочны и легко распадаются под действием теплового движения и напряжения.

Термопластичные полиуретаны (ПУТЭП), близкие по свойствам к сшитым полиуретановым эластомерам, одновременно можно перерабатывать как обычные термопласты. Для выбора оптимальных режимов переработки ПУТЭП необходимо, как это было показано выше, знать их реологические свойства в широком интервале температур и напряжений сдвига.

$$\lg \eta_{\text{эф}} = \lg \eta_{\tau_0} - E \times \lg e / R \times (1/\tau_0 - 1/\tau)$$

где  $E$  – энергия активации течения, кдж/моль;  $\tau$  – напряжение сдвига Па;  $\eta_{\text{эф}}$  – эффективная вязкость расплава при температуре  $T$ /в К/Пас;  $\eta_{\tau_0}$  –наибольшая ньютоновская вязкость при наименьшей температуре испытания ( $T_0$ ), Пас;  $R$  –газовая постоянная;  $a_0$  –константа для данного полимера, Па<sup>-1</sup> Д.

Для ряда образцов ПУТЭП с одинаковой характеристической вязкостью ( $\eta$ ) были получены различные характеристики (табл.1.)

Таблица 1.

### Характеристики ПУТЭП при различной температуре испытания

№№ п/п	,К	E, кдж/моль	A x 10 <sup>5</sup> , Па <sup>-1</sup>	a <sub>0</sub>
1	433	183,8	1,7	4,13
2	458	199,0	2,2	5,30
3	463	268,0	2,5	5,40

## Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

Для расплавов ПУТЭП характерны высокие значения  $E$ , что свидетельствует об узком температурном интервале текучести этих полимеров. Это объясняется, по-видимому, наличием узлов физической и химической сеток, обусловленных сильным молекулярным взаимодействием жестких полиуретановых блоков, а также /термолабильными/ аллофонатными связями между микромолекулами [2].

Поскольку соответствующие значения  $E$  для ПУТЭП с достаточно большими характеристической вязкостью и длиной жестких блоков превышают энергию термического распада уретановых связей (85-170 кДж/моль), течение таких систем носит, по-видимому, механо-химический характер и сопровождается обратным разрушением структуры полимера.

На рис.2 приведена зависимость энергии активации течения от характеристической вязкости раствора ПУТЭП.

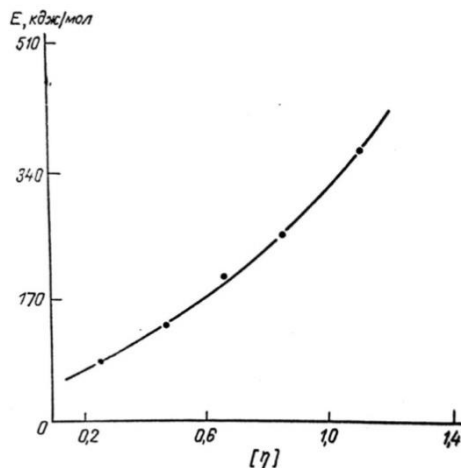


Рис.2. Зависимость энергии активации течения от характеристической вязкости раствора полиуретана.

Обнаруженные закономерности реологического поведения расплавов ПУТЭП позволяют дать некоторые рекомендации по оптимизации температурных режимов и методу

их переработки. Например, характеристическая вязкость ПУТЭП вероятно не должна превышать 0,7.(рис.3)

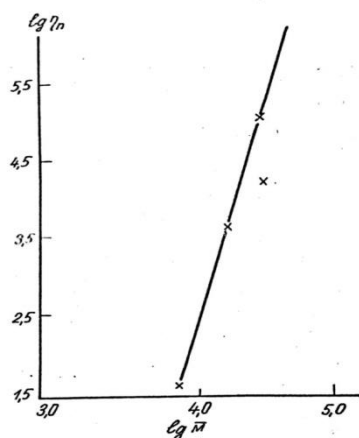


Рис.3. Зависимость  $\lg \eta_n$  наибольшей ньютоновской вязкости расплава полиуретана от  $\lg M$  среднечисловой молекулярной массы полиуретана.

## Conclusion

В результате наших работ становится все более очевидным, что структура и свойства смесей карбоцепных и гетероцепных полимеров определяются многими факторами, таких, как

термодинамическое средство компонентов, их молекулярной массой, степенью дисперсности фаз, способностью компонентов к кристаллизации и др.

**Impact Factor:**

<b>ISRA (India)</b> = 1.344	<b>SIS (USA)</b> = 0.912	<b>ICV (Poland)</b> = 6.630
<b>ISI (Dubai, UAE)</b> = 0.829	<b>PIHII (Russia)</b> = 0.207	<b>PIF (India)</b> = 1.940
<b>GIF (Australia)</b> = 0.564	<b>ESJI (KZ)</b> = 4.102	<b>IBI (India)</b> = 4.260
<b>JIF</b> = 1.500	<b>SJIF (Morocco)</b> = 2.031	

**References:**

1. Aliguliev R. M., Martynova G. S., Gasanov Kh. A., (1994) Kratkie ocherki po teplofizicheskim issledovaniyam polimerov. Baku.- Elm. -1994,- 136 p.
2. Bilalov Ya.M., Ivanov A. V., Abrakham Y., Alizade G.L. (1976) Issledovanietermichesky destruktсии SKEP s PVKh. Azerb. Khim. zhurn.- 1976, № 1, -p.74 –77
3. Baramboym N.K. (1971) Mekhanokhimiya vysokomolekulyarnykh soedineniy. M.: - Khimiya,-1971, -364 p.
4. Butyagin P.Yu. (1971) Kinetika i priroda mekhanokhimicheskikh reaktsiy. Uspekhi khimii, -1971,- T.11, -p. 1935 – 1959.
5. Kuz'minskiy A.S. (1971) Nekotorye aktual'nye problemy khimii elastomerov. Vysokomolekulyarnykh soedinenie, -1971, -T. 13,- № 2, -p. 384 – 394.
6. (1969) «Dostizhenii nauki i tekhnologii v oblasti reziny. Pod red. Zueva Yu. M., M.: - Khimiya,- 1969.- 404p.
7. Portyanskiy A. E., Abrakham Y., Alizade G. L., Bilalov Ya.M. (1975) Issledovanie protsessa mekhanoinitsirovannoy modifikatsii SKEP s PVKh. Azerb. Khim. zhurn., -1975,- № 4,- p. 80 – 85.
8. Regel' V.R., Pozdnyakov O. F., Amelin N. V. (1975) Issledovanie termo- i mekhanodestruktсии polimerov s primeneniem mass-spektometrov. Mekh.polim.-1975.- №1. p.16-32
9. Shixaliyev K.S (2017) Termodinamika i vzaimnoe raspredelenie makromolekul v sisteme khlor-khlorsoderzhashchie polimery International Scientific and Pzactical Confrence “ WORLD SCIENCE» №4(20), Vol/5,-2017. – p.37-44
10. Shixaliyev K.S (2017) Exelolted thermoplastics based compositions European science review. Scientific journal- № 5-6 , - 2017. Vienna,-p. 89-94
11. Shykhaliyev K.S., Movlaev I.G (2017) Issledovaniya sovmestimosti polimerov, khimicheskikh i drugikh osobennostey ikh smesey . Sb.statey pobediteley Kh mezhdunarodnoy nauchno-Prakticheskoy konfrentsii.Penza.»Nauka i prosveshchenie» -2017, p. 31-35.

