Ползуновский вестник. 2025. № 3. С. 163–169. Polzunovskiy vestnik. 2025;3: 163–169.



Научная статья

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки) УДК 678: 678.7

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.028



# ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА СРОКА ИХ СЛУЖБЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Владимир Николаевич Стрельников <sup>1</sup>, Анатолий Иванович Гладышев <sup>2</sup>, Мария Владимировна Перепада <sup>3</sup>, Станислав Владимирович Ерышканов <sup>4</sup>, Валерий Юльевич Сеничев <sup>5</sup>

- 1, 3, 5 Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия
- <sup>2</sup> Российский новый университет, Москва, Россия
- <sup>4</sup> АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь, Россия
- <sup>1</sup> svn@itch.perm.ru, https://orcid.org/0000-0001-8254-4906
- <sup>2</sup> gladyshev@mail.ru
- <sup>3</sup> mari.perepada@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3355-6913
- <sup>4</sup> stanislav777@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0008-6636-8365
- <sup>5</sup> senichev85@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5988-3982

Аннотация. В статье представлены данные по термическому и термоокислительному старению трех литьевых полиуретановых эластомеров в диапазоне температур от 90 до 120 °C. Эти данные включают в себя показатели прочности на разрыв, условного модуля и критической деформации при разрыве. Анализ изменения указанных характеристик в процессе старения в условиях атмосферы и без доступа кислорода позволили оценить соответствующие закономерности изменения структуры исследованных материалов. Использование методики ГОСТа 9.707-81 для численной оценки изменения при старении прочности позволило получить расчетные значения срока службы исследованных материалов в различных условиях в диапазоне температур до 120 °C. Впервые такие данные получены для широко используемых литьевых полиуретанов типа СКУ-ПФЛ и СКУ-7Л. Показано, что срок службы таких материалов в тропическом климате при воздействии солнечного излучения может превышать 40 лет.

**Ключевые слова:** полиуретан, эластомеры, ускоренное тепловое старение, физико-механические свойства. **Благодарности:** Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 124022200003-8) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

**Для цитирования:** Термическое старение полиуретановых эластомеров и расчетная оценка срока их службы при повышенных температурах / В. Н. Стрельников [и др.] // Ползуновский вестник. 2025. № 3, С. 163–169. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.03.028. EDN: https://elibrary.ru/UVGKRH.

Original article

# THERMAL AGING OF POLYURETHANE ELASTOMERS AND ESTIMATED SERVICE LIFE AT ELEVATED TEMPERATURES

Vladimir N. Strelnikov <sup>1</sup>, Anatoliy I. Gladyshev <sup>2</sup>, Maria V. Perepada <sup>3</sup>, Stanislav V. Eryshkanov <sup>4</sup>, Valeriy Yu. Senichev <sup>5</sup>

- 1, 3, 5 Institute of technical chemistry UrB RAS, Perm, Russia
- <sup>2</sup> Russian New University, Moscow, Russia
- <sup>4</sup> Joint Stock Company «Research institute of polymeric materials», Perm, Russia
- <sup>1</sup> svn@itch.perm.ru, https://orcid.org/0000-0001-8254-4906
- <sup>2</sup> gladyshev@mail.ru
- <sup>3</sup> mari.perepada@mail.ru, https://orcid.org/0000-0003-3355-6913
- <sup>4</sup> stanislav777@yandex.ru, https://orcid.org/0009-0008-6636-8365
- <sup>5</sup> senichev85@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5988-3982

Abstract. The article presents data on thermal and thermo-oxidative aging of three cast polyurethane elastomers in the temperature range from 90 to 120 °C. These data include values of tensile strength, conditional modulus and critical strain at break. Analysis of changes in these characteristics during aging in at-mospheric conditions and without oxygen access allowed us to estimate the corresponding patterns of change in the structure of the studied materials. Using the GOST 9.707-81 meth-

© Стрельников В. Н., Гладышев А. И., Перепада М. В., Ерышканов С. В., Сеничев В. Ю., 2025

odology for numerically assessing changes in strength during aging allowed us to obtain calculated values of the service life of the studied materials under various conditions in the temperature range up to 120 °C. For the first time, such data were obtained for widely used cast polyurethanes such as SCU-PFL and SCU-7L. It was proven that the service life of such materials in a tropical climate when exposed to solar radiation may exceeds 40 years.

Keywords: polyurethane, elastomers, accelerated thermal aging, physico-mechanical properties.

Acknowledgements: The work was carried out in the framework of the State Assignmen (registration number 124022200003-8) using the equipment of the Center for Collective Use "Investigations of materials and substances" of Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

For citation: Strelnikov, V.N., Gladyshev, A.I., Perepada, M.V., Eryshkanov, S.V. & Senichev, V.Yu. (2025). Thermal aging of polyurethane elastomers and estimated service life at elevated temperatures. Polzunovskiy vestnik, (3), 163-169. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.03.028. EDN: https://elibrary.ru/UVGKRH.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Благодаря своим высоким физико-механическим и эксплуатационным характеристикам полиуретановые эластомеры широко используются в самых разнообразных отраслях экономики [1–4]. Однако их существенным недостатком по сравнению с резинами на основе карбоцепных каучуков является более низкая термостойкость [5, 6]. Наибольшую роль в этом явлении играют такие факторы, как термостабильность эфирных связей, уретановых и мочевинных групп [7–10].

Известные результаты в принципе свидетельствуют, что в настоящее время практически невозможно добиться повышение верхней границы температурного диапазона эксплуатации полиуретанов, например, до 150 °C, что на 70 °C выше декларируемого обычно в настоящее время верхнего порога их использования (80 °C) [11–14].

Тем не менее, необходимость соответствия наиболее известных марок литьевых полиуретанов запросам промышленности вынуждает более детально выяснить термическое старение этих материалов в области температур 40÷90 °С, что соответствует условиям эксплуатации в жарких регионах Земли или горячих цехов некоторых промышленных производств, и оценить срок их возможной эксплуатации в указанных условиях. Для оценки возможного срока службы полимерных материалов наиболее широко применяется метод ускоренного теплового испытания, использовавшийся для аналогичных целей применительно к территории России [15]. Целью настоящей работы являлось проведение ускоренного термического старения полиуретановых эластомеров нескольких типов и определение особен-

ностей процесса их старения в диапазоне температур от 90 до 120  $^{\circ}$ C.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали 2,4-толуилендиизоцианат 3-изоцианатометил-3,5,5-триметилциклогексил изони-(изофорондиизоцианат); полифурит (простой олигоэфир. производное политетрагидрофурана) с молекулярной массой 1000 (ПФ-1000); олигоэфир П-6 (полиэтиленгликоль адипат) с молекулярной массой 1954 г/моль; 4,4'-метилен-бис-(охлоранилин) (МОСА). При изготовлении образца КДА на основе П-6 также дополнительно использовался антиоксидант Naugard 445 в количестве 1 %. Синтез образцов эластомеров выполнялся по двухстадийной методике с предварительным изготовлением изоцианатсодержащих форполимеров на основе изофорондиизоцианата либо ТДИ и олигоэфира П-6, либо ПФ-1000 при последующем отверждении МОСА согласно методике [16]. Методика проведения ускоренных тепловых испытаний соответствовала ГОСТ 9.707-81 [17]. В качестве основного характерного показателя, по которому проводилась сравнительная оценка стойкости материалов, была выбрана прочность при простом растяжении. В ходе работ были выбраны температуры от 90 °C до 120 °C (с шагом в 10 °C) и срок проведения испытаний от 16 до 70 суток. Физико-механические свойства образцов определяли на испытательной машине INSTRON 3365 при температуре 25±1 °C с использованием образцов типа IV в соответствии с ГОСТ 270-75.

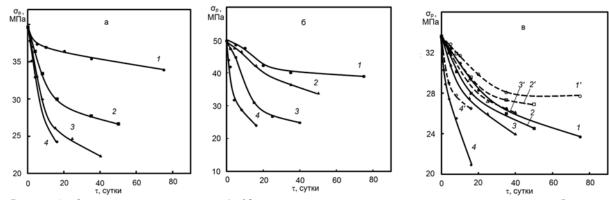
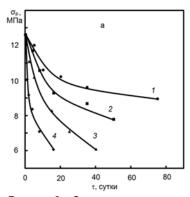
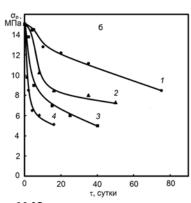


Рисунок 1 — Зависимость прочности при 25 °C от срока выдержки при повышенных температурах для образцов серии СКУ-ПФЛ (а), СКУ-7Л (б) и КДА (в). 1,1'–90 °C, 2,2'–100 °C, 3,3'–110 °C, 4,4'–120 °C. Кривые 1'–4' (пунктир) относятся к образцам КДА-2

Figure 1 – Dependence of tensile strength at 25 °C on the holding time at elevated temperatures for samples of the SCU-PFL (a), SCU-7L (b) and KDA (c) series. 1,1'–90 °C, 2,2'–100 °C, 3,3'–110 °C, 4,4'–120 °C. Curves 1'–4' (dashed lines) refer to the KDA-2 samples

# ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА СРОКА ИХ СЛУЖБЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ





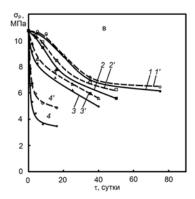


Рисунок 2 – Зависимость прочности при 90 °C от срока выдержки при повышенных температурах для образцов серии СКУ-ПФЛ (а), СКУ-7Л (б) и КДА (в). Обозначения кривых соответствуют рисунку 1

Figure 2 – Dependence of tensile strength at 90 °C on the holding time at elevated temperatures for samples of the SCU-PFL (a), SCU-7L (b) and KDA (c) series. 1,1'–90 °C, 2,2'–100 °C, 3,3'–110 °C, 4,4'–120 °C.

The curve designations correspond to Fig.1

ИК-спектры отвержденных образцов до и после проведения термостатирования регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IFS-66/S фирмы Bruker при разрешении 1 см<sup>-1</sup> при помощи приставки НПВО. Спектральные кривые нормировали по полосе при 1600 см<sup>-1</sup>, характеристической для валентных колебаний С–С арильного кольца. Равновесное набухание образцов проводилось с использованием этилацетата по методике, изложенной в работе [18].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено, для серии образцов СКУ-ПФЛ по мере увеличения срока продолжительности выдержки образцов при повышенной температуре величины прочности закономерно снижаются (рис. 1–2). Интересно, что относительная величина условного модуля (напряжение при относительном удлинении 100 %) после ускоренного старения имела более высокий уровень, чем соответствующий показатель прочности.

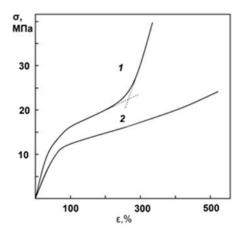


Рисунок 3 – График зависимости напряжения от деформации для образца СКУ-ПФЛ при 25 °C: 1 – исходный образец, 2 – после старения при 120 °C в течение 16 суток

Figure 3 – Dependence of stress on deformation for the SCU-PFL sample at 25 °C:

1 – initial sample, 2 – sample after aging at 120 °C for 16 days

Основной причиной более резкого снижения прочности, чем модуля, являлось изменение характера зависимости напряжения от деформации. По мере выдержки образца на повышенной температуре практически исчезает эффект «упрочнения», проявляющий в перегибе графика функции  $\sigma = f(\epsilon)$  в области высоких значений относительного удлинения (рис. 3). Известно, что данный эффект для сегментированных полиуретанов обычно связывают с перестройкой доменной структуры при высоких напряжениях.

Для образцов, испытанных при 90 °C, относительная величина остаточной прочности имеет более высокий уровень, чем для аналогов, испытанных при 25 °C, но по абсолютной величине значения прочности в 3–4 раза ниже, чем у аналогов, испытанных при 25 °C.

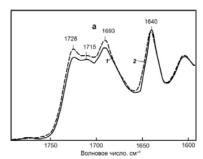
Для серии образцов СКУ-7Л по мере увеличения продолжительности выдержки образцов при температуре тенденции снижения величин условного модуля и прочности схожи с СКУ-ПФЛ.

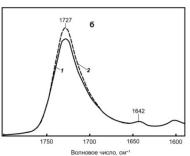
Для образцов серии КДА параллельно были проведены ускоренные температурные испытания как в среде атмосферы (КДА-1), так и в условиях герметичности (КДА-2).

Для образцов КДА-1, испытанных при 25 °C, относительная величина остаточной прочности (по отношению к соответствующей величине до выдержки при заданной температуре) составила от 70.5 % при 90 °C до 62.3 % при 120 °C, для остаточного условного модуля составили от 80.3 % до 73.6 %. Так же, как и для СКУ-7Л, наблюдалось заметное повышение относительной величины деформации при разрыве.

Для образцов КДА-2, испытанных при 25 °C, относительная величина остаточной прочности (по отношению к соответствующей величине до выдержки при заданной температуре) составила от 82.4 % при 90 °C до 78.9 % при 120 °C. По абсолютной величине остаточные значения прочности были приблизительно на 10 % выше, чем для образцов КДА-1. Схожие результаты были получены для образцов КДА и при испытаниях на 90 °C.

Изменение надмолекулярной структуры исследованных эластомеров во время старения было оценено путем анализа фрагментов ИК-спектров образцов в области поглощения С = О группы (рис. 4).





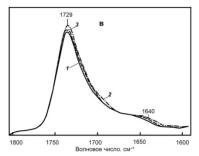


Рисунок 4 — Фрагменты ИК-спектров образцов СКУ-ПФЛ (а), СКУ-7Л (б) и КДА (в) в области поглощения С = О группы до и после термостарения. 1 — образец до термостарения; 2 — после термостарения в воздушной атмосфере; 3 — после термостарения без доступа кислорода

Figure 4 – Fragments of FTIR spectra of samples SCU-PFL (a), SCU-7L (b) and KDA ones (c) in the absorption region of the C=O group before thermal aging and after it. 1 – sample before thermal aging, 2 – sample after thermal aging in an air atmosphere, 3 – sample after thermal aging without oxygen access

Из спектров видно, что на всех образцах интенсивность полосы поглощения при 1640÷1642 см-1, относимой к колебаниям упорядоченных С = О групп уретановых, мочевинных, сложноэфирных фрагментов, связанных водородными связями, после термостарения снижается. Кроме того, в исследованных фрагментах спектров проявляется полоса при 1726-1731 см<sup>-1</sup>, которая относится к поглощению свободного карбонила, полоса при 1714÷1715 см<sup>-1</sup>, относящаяся к поглощению связанных С = О групп в составе разупорядоченных фрагментов, имеющихся в гибкой фазе полимера, и полоса при 1690÷1695 см<sup>-1</sup>, относимая к свободным С = О группам в мочевинных и уретановых группах [19]. При этом небольшие изменения в интенсивности полосы при 1726-1731 см<sup>-1</sup> имели для отдельных образцов разнонаправленный характер, что можно связать с частичной деградацией сложноэфирного сегмента, а полоса при 1715 см<sup>-1</sup> и 1693 см-1 хорошо выделялась только для СКУ-ПФЛ, что можно отнести к большей концентрации уретановых групп в данном образце. В целом полученные результаты можно связать с тенденцией некоторого снижения степени микрофазового разделения в отвержденных эластомерах в течение процесса термостарения.

Интересные результаты были получены также при равновесном набухании эластомеров в этилацетате. Известно, что равновесное набухание позволяет определять плотность пространственной сетки сшитых эластомеров [20]. Однако для сегментированных полиуретановых эластомеров плотность пространственной сетки представляет собой сумму величин, относящихся к сетке, обусловленной химическими связями, и сетке, в которой домены жестких сегментов играют роль узлов [21, 22]. Разделение этих составляющих возможно в том случае, когда известен растворитель, полностью разрушающий указанные выше жесткие домены [21], что для полиуретанов на основе сложных олигоэфиров невозможно. Тем не менее, полученные результаты по равновесному набуханию в этилацетате (табл. 1), позволяют оценить степень деградации сетки исследованных образцов при термостарении.

Полученные результаты имеют прямую корреляцию с последовательным изменением физикомеханических характеристик образцов при старении и эффектом снижения степени фазового разделения, влияющего на уменьшение концентрации жестких доменов, играющих роль узлов физической сетки.

Таблица 1 — Изменение равновесного набухания образцов эластомеров в этилацетате после выдержки при 90 °С в течение 16 суток.

Table 1 – Change in the equilibrium swelling of elastomer samples in ethyl acetate after exposure at 90 °C for 16 days

|         | Равновесное набухание, % мас. |               |  |
|---------|-------------------------------|---------------|--|
| Образец | Исходный                      | Образец после |  |
|         | образец                       | термостарения |  |
| СКУ-ПФЛ | 75,5                          | 107,9         |  |
| СКУ-7Л  | 42,1                          | 45,9          |  |
| КДА-1   | 121.7                         | 368,2         |  |
| КДА-2   | 121,7                         | 143,0         |  |

Далее использование значений прочности эластомеров в процессе ускоренного теплового старения позволило оценить срок их службы при различных условиях в рамках исследованного температурного диапазона.

Обработка результатов эксперимента выполнена при помощи кинетического уравнения первого порядка (1):

$$\sigma_{\tau} = \sigma_{\Pi} + (\sigma_0 - \sigma_{\Pi}) exp(-k(T)\tau), \tag{1}$$

где  $\sigma_r$  – изменение прочности в момент времени  $\tau$  (сутки);  $\sigma_0$  – исходное значение прочности;  $\sigma_n$  – предельное значение прочности при  $\tau \to \infty$ ; k(T) – константа скорости процесса старения, сутки<sup>-1</sup>; T – температура, К.

Определение значений констант скоростей k при каждой температуре выполнено методом наименьших квадратов (МНК) при заданном значении  $\sigma_{\rm n}$ . (табл. 2, 3).

Таблица 2 — Результаты определения констант скоростей процесса старения k. Температура испытания  $T_{\rm исп.}$ = 25 °C

Table 2 – Results of determination of the rate constants (k) of the aging process. Test temperature is 25 °C

| T, °C                             | <i>k</i> , сутки⁻¹ |         |         |         |  |
|-----------------------------------|--------------------|---------|---------|---------|--|
|                                   | КДА-1              | КДА-2   | СКУ-7Л  | СКУ-ПФЛ |  |
| 90                                | 0,01980            | 0,02372 | 0,00520 | 0,00825 |  |
| 100                               | 0,02489            | 0,04472 | 0,01080 | 0,02491 |  |
| 110                               | 0,03430            | 0,09406 | 0,04381 | 0,05697 |  |
| 120                               | 0,19358            | 0,17686 | -       | 0,09411 |  |
| $\sigma_0$                        | 33,6               | 33,6    | 49,9    | 39,7    |  |
| $\sigma_{\scriptscriptstyle \Pi}$ | 20,5               | 26      | 10      | 20      |  |

# ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА СРОКА ИХ СЛУЖБЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Таблица 3 — Результаты определения констант скоростей процесса старения k. Температура испытания  $T_{\rm ucn}$ = 90 °C

Table 3 – Results of determination of the rate constants (k) of the aging process. Test temperature is 90 °C

| ) of the aging process. Test temperature is so o |                                |          |         |         |
|--|--------------------------------|----------|---------|---------|
| T, °C  | <i>k</i> , сутки <sup>-1</sup> |          |         |         |
|  | КДА-1                          | КДА-2    | СКУ-7Л  | СКУ-ПФЛ |
| 90   | 0,01690                        | 0,014824 | 0,01241 | 0,01050 |
| 100  | 0,02389                        | 0,022957 | 0,02830 | 0,02152 |
| 110  | 0,03537                        | 0,037143 | 0,06562 | 0,05029 |
| 120  | 0,46876                        | 0,347629 | _       | 0,13508 |
| $\sigma_0$                                       | 10,7                           | 10,7     | 15,1    | 12,6    |
| $\sigma_{\scriptscriptstyle \Pi}$                | 3                              | 4        | 4       | 5       |

Температурная зависимость константы скорости процесса старения описывается при помощи уравнения Аррениуса (2):

$$k(T) = k_0 exp\left(-\frac{E}{RT}\right),\tag{2}$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель, сутки<sup>-1</sup>; E — температурный коэффициент процесса старения; R — универсальная газовая постоянная. Результаты определения коэффициентов  $k_0$  и E при помощи МНК исследованных материалов представлены в таблице 4.

Таблица 4 — Результаты определения показателей  $k_0$  и E уравнения (2)

Table 4 – Results of determination of the rate constants (k) and *E* parameter in (2)

| (k) and E parameter in (2) |                  |                                 |         |          |
|----------------------------|------------------|---------------------------------|---------|----------|
| Мате-                      | $T_{\text{исп}}$ | <i>k</i> <sub>0</sub> , сутки⁻¹ | E       |          |
| риал                       | °C               | Λ <sub>0</sub> , CyTKVI         | Дж/моль | кал/моль |
| КДА-1                      | 25               | 1,78·10 <sup>10</sup>           | 84000   | 20060    |
|                            | 90               | 3,18·10 <sup>15</sup>           | 121510  | 29020    |
| КДА-2                      | 25               | 8,22·10 <sup>9</sup>            | 80330   | 19190    |
|                            | 90               | 6,53·10 <sup>14</sup>           | 116870  | 27910    |
| СКУ-7Л                     | 25               | 2,18·10 <sup>15</sup>           | 122900  | 29350    |
|                            | 90               | 8,66·10 <sup>11</sup>           | 96290   | 23000    |
| СКУ-                       | 25               | 7,85·10 <sup>11</sup>           | 96830   | 23130    |
| ПФЛ                        | 90               | 3,01·10 <sup>12</sup>           | 100790  | 24070    |

За критерий потери работоспособности принято снижение прочности материалов на 30 % относительно исходного уровня [23]. В качестве общих условий хранения принят диапазон температур от минус 50 °С до плюс 120 °С при нормальном законе распределения в течение года, сухой тропический климат по ГОСТ 24482-80 [24] с учётом солнечного излучения по ГОСТ 15150-69 [25]. Для прогноза изменения прочности материалов использованы кинетические закономерности, полученные при температуре испытания 25 °С.

В качестве теплонапряжённых условий принят диапазон от 60 °C до 90 °C при равновероятном законе распределения. Для прогноза в данном случае использованы кинетические закономерности, полученные при температуре испытания 90 °C.

Результаты прогнозов представлены в таблице 5. Прогноз выполнен при помощи уравнения (3), полученного из уравнения (1), и температурной зависимости константы скорости старения в виде уравнения Аррениуса (2) с соответствующими показателями, полученными для каждого материала (табл. 3).

$$\tau_{\text{крит}} = \frac{ln\left(\frac{0.3\sigma_0 - \sigma_{\Pi}}{\sigma_0 - \sigma_{\Pi}}\right)}{k(T)},\tag{3}$$

где  $au_{ ext{крит}}$  – время достижения критического значения показателя  $\sigma$  = 0,3 $\sigma_{o}$ .

Таблица 5 – Прогнозируемый срок службы материалов при хранении и эксплуатации

Table 5 – Predicted service life of materials during storage and operation

| ago an a operation |                          |                                |                          |  |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|
|                    | Срок службы              |                                |                          |  |
| Материал           | -50÷120<br>°C            | сухой<br>тропический<br>климат | 60÷90<br>°C              |  |
|                    | T <sub>исп</sub> = 25 °C | T <sub>исп</sub> = 25 °C       | T <sub>исп</sub> = 90 °С |  |
|                    | годы                     | годы                           | месяцы                   |  |
| КДА-1              | 2,8                      | более 40                       | 6,0                      |  |
| КДА-2              | 3,0                      | более 40                       | 8,9                      |  |
| СКУ-7Л             | 2,1                      | более 40                       | 5,7                      |  |
| СКУ-ПФЛ            | 1,7                      | более 40                       | 9,8                      |  |

В результате прогнозов установлено:

- срок службы изделий из состава КДА при хранении и эксплуатации в диапазоне температур от минус 50 °C до плюс 120 °C на открытом воздухе составляет около 2,8 года, без доступа кислорода срок службы может увеличиться до 3 лет, при хранении и эксплуатации в диапазоне температур от 60 °C до 90 °C на открытом воздухе составляет около 6 месяцев, без доступа кислорода срок службы может увеличиться до 8,9 месяцев;
- срок службы изделий из составов СКУ-7Л и СКУ-ПФЛ в диапазоне температур от минус 50 °С до плюс 120 °С на открытом воздухе составляет около 2,1 и 1,7 года соответственно; в диапазоне температур от 60 °С до 90 °С на открытом воздухе составляет около 5,7 и 9,8 месяцев соответственно;
- срок службы всех рассмотренных материалов в тропическом климате при воздействии солнечного излучения превышает 40 лет.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены особенности изменения сетчатой структуры несколько серий сшитых полиуретанмочевинных эластомеров при ускоренном тепловом старении, происходящие по механизму деградации. Для всех исследованных материалов по ходу старения наблюдались тенденции снижения уровня модуля и прочности, а также увеличения относительной деформации при разрыве. На основе времени, необходимого для достижения порога разрушения во время термического старения, была проведена расчетная оценка срока службы исследованных эластомеров при различных температурах с использованием уравнения Аррениуса. Расчетный срок службы исследованных эластомеров составил более 40 лет в тропическом климате и от 5.7 до 9.8 месяцев при температурах от 60 °С до 90 °С. Эти результаты могут быть использованы для оценки применимости исследованных материалов для конкретных условий эксплуатации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б Реакционное формирование полиуретанов. М. : Химия, 1990. 288 с.
- 2. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N. and Yuvaraj A.R. Polyurethane types, synthesis and applications a review // RSC Adv., 2016, 6, 114453. DOI: 10.1039/c6ra14525f.
- 3. Das A., Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research 3 (2020) 93–101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
- 4. Prisacariu C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. Springer Science & Business Media, 2011.

- 5. Petrović Z.S., Zavargo Z., Flyn J.H., Macknight W.J. Thermal degradation of segmented polyure-thanes // Journal of Applied Polymer Science. 1994. T. 51. № 6. C. 1087–1095. DOI: 10.1002/app.1994.070510615.
- 6. Lage L.G., Kawano Y. Thermal degradation of biomedical polyurethanes A kinetic study using high-resolution thermogravimetry // Journal of applied polymer science. 2001. T. 79. № 5. C. 910–919. DOI: 10.1002/1097-4628(20010131)79:5<910::AID-APP150>3.0.CO;2-N.
- 7. Chattopadhyay D.K., Webster D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // Progress in Polymer Science. 2009. T. 34. № 10. C. 1068–1133. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
- 8. Servay T., Voelkel R., Schmiedberger H., Lehmann S. Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU // Polymer. 2000. T. 41. № 14. C. 5247–5256. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00743-0.
- 9. Mathur G., Kresta J.E., Frisch K.C. Stabilization of polyether-urethanes and polyether (urethane-urea) block copolymers. Detroit Polymer Inst., 1978. 198 p.
- 10. Wang T.L., Hsieh T.H. Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly (urethaneureas) // Polymer degradation and stability. 1997. T. 55. № 1. C. 95–102. DOI: 10.1016/S0141-3910(96)00130-9.
- 11. Кирпичников П.А., Зенитова Л.А., Бакирова И.Н. Теория и практика полиуретанов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 1999. № 1. С. 57–60.
- 12. Grassie N., Zulfiqar M., Guy M.I. Thermal degradation of a series of polyester polyurethanes // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1980. T. 18. № 1. C. 265–274. DOI: 10.1002/pol.1980.170180125.
- 13. Mathur G.N., Kresta J.E. Thermooxidation and stabilization of urethane and urethane-urea block copolymers // Polymer Additives. Boston, MA: Springer US. 1984. C. 135–153. DOI: 10.1007/978-1-4613-2797-4\_12.
- 14. Tcharkhtchi A., Farzaneh S., Abdallah-Elhirtsi S., Esmaeillou B., Nony F., Baron A. Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane // International Journal of Polymer Analysis and Characterization 2014. V. 19. P. 571–584. DOI: 10.1080/1023666X.2014.932644.
- 15. Гуров Д.С., Новоточинова Е.А., Одинцов Ю.Т., Зиновьев В.М., Ерышканов С.В. Прогноз изменения механических характеристик полиуретана методом ускоренных тепловых испытаний // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации, 2015. Т. 1, С. 208–212.
- 16. Tereshatov V.V., Slobodinyuk A.I., Makarova M.A., Pinchuk A.V., Senichev V.Yu. Characteristics of Polyether Urethanes with Mixed Soft Segments, Prepared by Two- and Three-Step Procedures // Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, V. 89, P. 943–948. DOI: 10.1134/S1070427216060161.
- 17. ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. Введ. 1983-01-01. М.: Государственный комитет по стандартам, 1982. 56 с.
- 18. Zellers E.T., Anna D.H., Sulewski R., Xiaoronc W.E. Critical Analysis of the Graphical Determination of Hansen's Solubility Parameters for Lightly Crosslinked Polymers // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. P. 2069–2080. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961219)62:12<2069::AID-APP10>3.0.CO;2-1.
- 19. Ning L., De-Ning W., Sheng-Kang Y. Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly (urethane urea) Copolymer // Macromolecules 1997, V. 30, P. 4405–4409. DOI: 10.1021/ma951386e.
- 20. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев : Наукова думка, 1971. 536 с.
- 21. Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегишев В.П., Макарова М.А. О выборе растворителей для 168

- определения параметров сетки сегментированных полиуретанов // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. 34. № 8. С. 22–26.
- 22. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Волкова Е.Р. Два типа физической сетки в сшитых сегментированных полиуретанах // Высокомолекулярные соединения. 1995. Т. 37. № 11. С. 1881–1887.
- 23. Hong S., Park N., Ju S., Lee A., Shin Y., Kim J.S., Um M.-K., Yi J.W., Chae H.G., Park T. Molecular degradation mechanism of segmented polyurethane and life prediction through accelerated aging test // Polymer Testing. 2023. 124. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.108086.
- 24. ГОСТ 24482-80. Микроклиматические районы Земного Шара с тропическим климатом. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. 94 с.
- 25. ГОСТ 15150-69. Машины. Приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов, категории, условия эксплуатации хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. Введ. 1971–01–01. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1989. 56 с.

#### Информация об авторах

- В. Н. Стрельников д.т.н., профессор, чл.-корр. РАН, директор «Института технической химии УрО РАН», филиала Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.
- А. И. Гладышев д.т.н., доцент, профессор кафедры информационных технологий и естественнонаучных дисциплин Автономной некоммерческой организации высшего образования «Российский новый университет» (г. Москва).
- М. В. Перепада аспирант «Института технической химии УрО РАН» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.
- С. В. Ерышканов к.т.н., старший научный сотрудник АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов» (г. Пермь).
- В. Ю. Сеничев к.т.н., заведующий лабораторией полимерных материалов «Института технической химии УрО РАН», филиала Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.

#### **REFERENCES**

- 1. Lyubartovich, S.A., Morozov, Yu.L., Tretyakov, O.B. (1990). *Reaction formation of polyurethanes*. Moscow: Khimiya. (In Russ.).
- 2. Akindoyo, J.O., Beg, M.D.H., Ghazali, S., Islam, M.R., Jeyaratnam N. and Yuvaraj A.R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications a review. *RSC Adv.*, 6, Article 114453. https://doi.org/10.1039/c6ra14525f.
- 3. Das, A., Mahanwar, P. (2020). A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3, 93-101. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
- 4. Prisacariu, C. (2011). *Polyurethane elastomers:* from morphology to mechanical aspects. Springer Science & Business Media.
- 5. Petrović, Z.S., Zavargo, Z., Flyn, J.H., Macknight, W.J. (1994). Thermal degradation of segmented polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(6), 1087-1095. https://doi.org/10.1002/app.1994.070510615.
- 6. Lage, L.G., Kawano, Y. (2001). Thermal degradation of biomedical polyurethanes A kinetic study using ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2025

# ТЕРМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА СРОКА ИХ СЛУЖБЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

- high-resolution thermogravimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 79(5), 910-919. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010131)79:5<910::AID-APP150>3.0.CO;2-N.
- 7. Chattopadhyay, D.K., Webster, D.C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes *Progress in Polymer Science*, 34(10), 1068-1133. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
- 8. Servay, T., Voelkel, R., Schmiedberger, H., Lehmann, S. (2000). Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU. *Polymer*, 41(14), 5247-5256. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00743-0.
- 9. Mathur, G., Kresta, J.E., Frisch, K.C. (1978). Stabilization of polyether-urethanes and polyether (urethane-urea) block copolymers. Detroit Polymer Inst.
- 10. Wang, T.L., Hsieh, T.H. (1997). Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly (urethaneureas). *Polymer degradation and stability*, 55(1), 95-102. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00130-9.
- 11. Kirpichnikov, P.A., Zenitova, L.A., Bakirova, I.N. (1999). Theory and practice of polyurethanes. Chemistry and computer modeling. *Butlerov communications*, (1), 57-60. (In Russ.).
- 12. Grassie, N., Zulfiqar, M., Guy, M.I. (1980). Thermal degradation of a series of polyester polyure-thanes. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(1), 265-274. https://doi.org/10.1002/pol.1980.170180125.
- 13. Mathur, G.N., Kresta, J.E. (1984). *Thermooxidation and stabilization of urethane and urethane-urea block copolymers Polymer Additives*. Boston: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2797-4 12.
- 14. Tcharkhtchi, A., Farzaneh, S., Abdallah-Elhirtsi, S., Esmaeillou, B., Nony, F., Baron, A. (2014). Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19, 571-584. https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.932644.
- 15. Gurov, D.S., Novotochinova, E.A., Odintsov, Yu.T., Zinoviev, V.M., Eryshkanov, S.V. (2015). Forecast of changes in mechanical characteristics of polyurethane by accelerated thermal testing. *Aerospace engineering, high technology and innovation*. 2015, 1, 208-212. (In Russ.).
- 16.Tereshatov, V.V., Slobodinyuk, A.I., Makarova, M.A., Pinchuk, A.V., Senichev, V.Yu. (2016). Characteristics of Polyether Urethanes with Mixed Soft Segments, Prepared by Two- and Three-Step Procedures. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89, 943-948. https://doi.org/10.1134/S1070427216060161.
- 17. Polymer materials. Methods of accelerated testing for climatic aging. (1982). GOST 9.707-81. Moscow: State Committee of the USSR for Standards. (In Russ.).
- 18.Zellers, E.T., Anna, D.H., Sulewski, R., Xiaoronc, W.E. (1996). Critical Analysis of the Graphical De-

- termination of Hansen's Solubility Parameters for Lightly Crosslinked Polymers *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 2069-2080. https://doi.org/10.1002/(SICI) 1097-4628(19961219)62:12<2069::AID-APP10>3.0.CO;2-1.
- 19. Ning, L., De-Ning, W., Sheng-Kang, Y. (1997). Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer. *Macromolecules*, 30, 4405-4409. https://doi.org/10.1021/ma951386e.
- 20. Lipatov, Yu.S., Nesterov, A.E., Hrytsenko, T.M., Veselovsky, R.A. (1971). *Handbook of polymer chemistry*. Kyiv: Naukova dumka. (In Russ.).
- 21.Tereshatova, E.N., Tereshatov, V.V., Begishev, V.P., Makarova, M.A. (1992). On the choice of solvents for determining the parameters of the network of segmented polyurethanes. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, 34(8). 22-26. (In Russ.).
- 22. Tereshatov, V.V., Tereshatova, E.N., Volkova, E.R. (1995). Two types of physical network in cross-linked segmented polyurethanes. *Vysokomole-kulyarnye Soedineniya*, 37(11), 1881-1887. (In Russ.).
- 23. Hong, S., Park, N., Ju, S., Lee, A., Shin, Y., Kim, J.S., Um, M.-K., Yi, J.W., Chae, H.G., Park, T. (2023). Molecular degradation mechanism of segmented polyure-thane and life prediction through accelerated aging test. *Polymer Testing*. 124. Article 108086. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108086.
- 24. Microclimatic regions of the globe with tropical climate. Zoning and statistical parameters of climatic factors for technical purposes. (1981). GOST 24482-80. Moscow: State Committee of the USSR for Standards. (In Russ.).
- 25. Machines. Devices and other technical products. Designs for different climatic regions, categories, operating conditions, storage and transportation in terms of exposure to climatic factors of the external environment (1989). GOST 15150-69. Moscow: State Committee of the USSR for Standards. (In Russ.).

#### Information about the authors

- V.N. Strelnikov doctor of Technical Sciences, professor, corresponding member of the RAS, director of the «Institute of technical chemistry UrB RAS».
- A.I. Gladyshev doctor of Technical Sciences, associate professor, professor of the Department of Information Technologies and Natural Sciences of the Autonomous Higher Education Non-profit Organization "Russian New University" (Moscow).
- M.V. Perepada postgraduate student of the «Institute of technical chemistry UrB RAS» S.V. Eryshkanov, Ph. D., senior researcher of the Joint Stock Company «Research institute of pol-ymeric materials» (Perm).
- V.Yu. Senichev Ph.D., head of the laboratory of polymer materials, «Institute of technical chemistry UrB RAS» (Perm).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 18 ноября 2024; одобрена после рецензирования 24 июня 2025; принята к публикации 10 июля 2025.

The article was received by the editorial board on 18 Nov 2024; approved after editing on 24 June 2025; accepted for publication on 10 July 2025.