

научно-
производственное
предприятие



УРЕТАНОВЫЕ ПРЕПОЛИМЕРЫ СУРЭЛ® ТФ



свойства и применение

СУРЭЛ® ТФ-228

СУРЭЛ® ТФ-235

СУРЭЛ® ТФ-663

СУРЭЛ® ТФ-682

PU

УРЕТАНОВЫЕ ПРЕПОЛИМЕРЫ СУРЭЛ® ТФ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
НОМЕНКЛАТУРА	3
1 СВОЙСТВА ПРЕПОЛИМЕРОВ	4
2 СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ	4
2.1 Системы отверждения	4
2.2 Оптимизация свойств эластомеров	4
2.3 Специальные системы отверждения	6
3 ПЕРЕРАБОТКА ПРЕПОЛИМЕРОВ	9
3.1 Хранение	9
3.2 Дегазация	9
3.3 Стехиометрические расчеты	9
3.4 Смешение	10
3.5 Литье	11
3.6 Отверждение	11
3.7 Кондиционирование	12
3.8 Рекомендации по ручной переработке	12
4 ИСПЫТАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ	13
5 БЕЗОПАСНОСТЬ	13

ВВЕДЕНИЕ

СУРЭЛ® ТФ - серия уретановых преполимеров на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата (ТДИ). Преполимеры предназначены для производства высококачественных литевых эластомеров горячего отверждения. Эластомеры обладают уникальным комплексом свойств, включая износостойкость, гидролитическую стабильность и общие механические свойства. На основе преполимеров серии могут быть получены эластомеры широкого диапазона твердостей: от мягкого качукоподобного материала до жесткого пластика. Различные опции преполимеров серии СУРЭЛ® ТФ позволяют выбрать оптимальный продукт для достижения требуемой комбинации инженерных свойств. Отдельные свойства эластомеров, критичные для специальных областей применения могут быть оптимизированы в зависимости от типа отвердителя и технологического режима переработки.

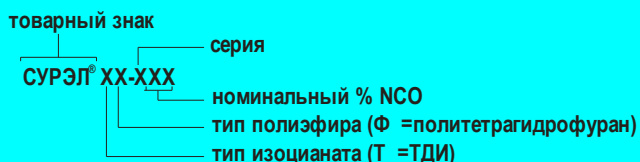
СУРЭЛ® ТФ-228. При отверждении метилен-бис-ортохлоранилином дает эластомер твердостью по Шору 80А. Эластомеры отличаются повышенной морозостойкостью, высоким сопротивлением истиранию, эластичностью. Назначение преполимера - изготовление валов, массивных шин, уплотнений и других изделий, где необходимы высокая эластичность и сопротивление истиранию, особенно при низких температурах.

СУРЭЛ® ТФ-235. При отверждении метилен-бис-ортохлоранилином дает эластомер твердостью по Шору 85А. Вулканизаты отличаются гидролитической стабильностью, повышенной морозостойкостью, высоким сопротивлением истиранию. Эластомеры предназначены для применения в горной промышленности для изготовления шламовых насосов, роторов и статоров флотационных машин, мешалок, сит, разделительных циклонов. Эластомер пригоден для изготовления колес роллеров и скейтбордов.

СУРЭЛ® ТФ-663. При отверждении метилен-бис-ортохлоранилином дает эластомер твердостью по Шору 55D. Назначение преполимера - изготовление валов, массивных шин и других изделий, где необходима эластичность в сочетании с высокой прочностью.

СУРЭЛ® ТФ-682. При отверждении метилен-бис-ортохлоранилином дает эластомер твердостью по Шору 60D. По твердости вулканизаты занимают промежуточное положение между традиционными эластомерами и пластиками, сохраняя в то же время характерную для эластомеров эластичность и устойчивость к низким температурам. Эластомер легко обрабатывается механически и отличается исключительно высоким сопротивлением раздиру, гидролитической стабильностью. Преполимер предназначен для изготовления колес, подшипников, шаровых шарниров и других изделий, в том числе для замены пластиков и металлов.

НОМЕНКЛАТУРА



Номенклатура преполимеров включает зарегистрированный товарный знак ООО «СУРЭЛ» и маркировку продукта, состоящую из комбинации двух букв и трех цифр. Первая буква обозначает тип диизоцианата, вторая – тип полиэфира. Первая цифра обозначает серию, остальные цифры – номинальный % NCO с точностью до одной десятой процента (без десятичной точки).

1 СВОЙСТВА ПРЕПОЛИМЕРОВ

Уретановые преполимеры при нормальных условиях представляют собой вязкую жидкость (СУРЭЛ ТФ-663, СУРЭЛ ТФ-682) или твердую массу, переходящую в жидкость при температуре выше +30 °С (СУРЭЛ ТФ-228 и СУРЭЛ ТФ-235). Свойства преполимеров приведены в табл. 1.

2 СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

2.1 Системы отверждения

Переработка преполимеров СУРЭЛ ТФ в эластомерные изделия осуществляется путем отверждения в результате реакции изоцианатных групп с удлинителями цепи - соединениями полиаминового или полиольного типа. Свойства эластомеров определяются выбором как преполимера, так и системы отверждения.

Система отверждения - метилен-бис-ортохлоранилин (МОСА*)

Метилен-бис-ортохлоранилин производится под различными товарными знаками и фактически является промышленным стандартом для переработки ТДИ-терминированных преполимеров. Отвердитель обеспечивает хороший баланс свойств полимеров общепромышленного назначения. К достоинствам отвердителя относятся технологичность и экономичность применения, к недостаткам – необходимость плавления при переработке (около +110 °С) и высокая токсичность.

Система отверждения – УРЕЛИНК-107

Отвердитель диаминового типа. Продукт является жидким при нормальных

условиях, что создает важные технологические преимущества при переработке: не требуется плавление (с преполимером можно смешивать холодный отвердитель), исключается возможность кристаллизации отвердителя при смешении, что позволяет осуществлять литье при более низкой температуре. По этой же причине облегчается регулирование скорости отверждения путем изменения температуры.

Кинетические параметры УРЕЛИНК-107 и метилен-бис-ортохлоранилина очень близки, поэтому переход с одного отвердителя на другой не требует перестройки технологического процесса. УРЕЛИНК-107 обладает меньшим эквивалентным весом по сравнению с метилен-бис-ортохлоранилином, поэтому расход отвердителя меньше при той же стехиометрии. Ввиду более низкой плотности, массовый расход полимера на основе УРЕЛИНК-107 также меньше.

Существенным достоинством УРЕЛИНК-107 является низкая хроническая токсичность по сравнению с МОСА.

При отверждении преполимеров с высоким содержанием изоцианатных групп (СУРЭЛ ТФ-663, СУРЭЛ ТФ-682) оба отвердителя дают эластомеры примерно одной твердости. В то же время при отверждении преполимеров с низким NCO (СУРЭЛ ТФ-228 и СУРЭЛ ТФ-235) УРЕЛИНК-107 уменьшает твердость на 5 единиц по сравнению с МОСА. При этом упругопрочностные свойства эластомеров практически одинаковы, а предельные значения сопротивления раздиру при отверждении УРЕЛИНК-107 даже выше.

Таким образом, УРЕЛИНК-107 не только позволяет получать качественные эластомеры, но и расширяет диапазон доступных свойств стандартных полимеров.

На рис. 1 представлены свойства эластомеров при отверждении МОСА и УРЕЛИНК-107.

2.2 Оптимизация свойств эластомеров

Свойства эластомеров определяются выбором не только преполимера и системы отверждения, но и концентрацией отвердителя, что позволяет оптимизировать их для конкретных областей применения.

Концентрация отвердителя рассчитывается в зависимости от теоретического стехиометрического количества, необходимого для полной реакции изоцианатных групп преполимера. Таким образом, концентрация отвердителя выражается в процентах от стехиометрии (также используется термин «% от теории»), или в безразмерных единицах – стехиометрическом коэффициенте, представляющим собой отношение числа молей изоцианатных групп к числу молей функциональных групп отвердителя**.

Влияние стехиометрии на отдельные свойства эластомеров проявляется по-разному и, в общем случае, сводится к следующим закономерностям:

Твердость по Шору

Твердость обычно является исходным пунктом при выборе эластомеров для конкретных применений, хотя параметр

Таблица 1

Свойства преполимеров СУРЭЛ ТФ

	Преполимер			
	СУРЭЛ ТФ-228	СУРЭЛ ТФ-235	СУРЭЛ ТФ-663	СУРЭЛ ТФ-682
Внешний вид при 25 °С	Твердая белая масса. При температуре выше +30 °С – прозрачная жидкость		Вязкая прозрачная жидкость	
NCO, масс. %	2,8±0,2	3,5±0,2	6,3±0,2	8,2±0,2
Вязкость при 30 °С, Па·с	20±5	13±3	17±3	7±2

* аббревиатура *methylene-bis-orthochloroaniline* (англ.)

** методика расчета концентрации отвердителя приведена в разд. 3

Свойства эластомеров СУРЭЛ ТФ при отверждении МОСА и УРЕЛИНК-107

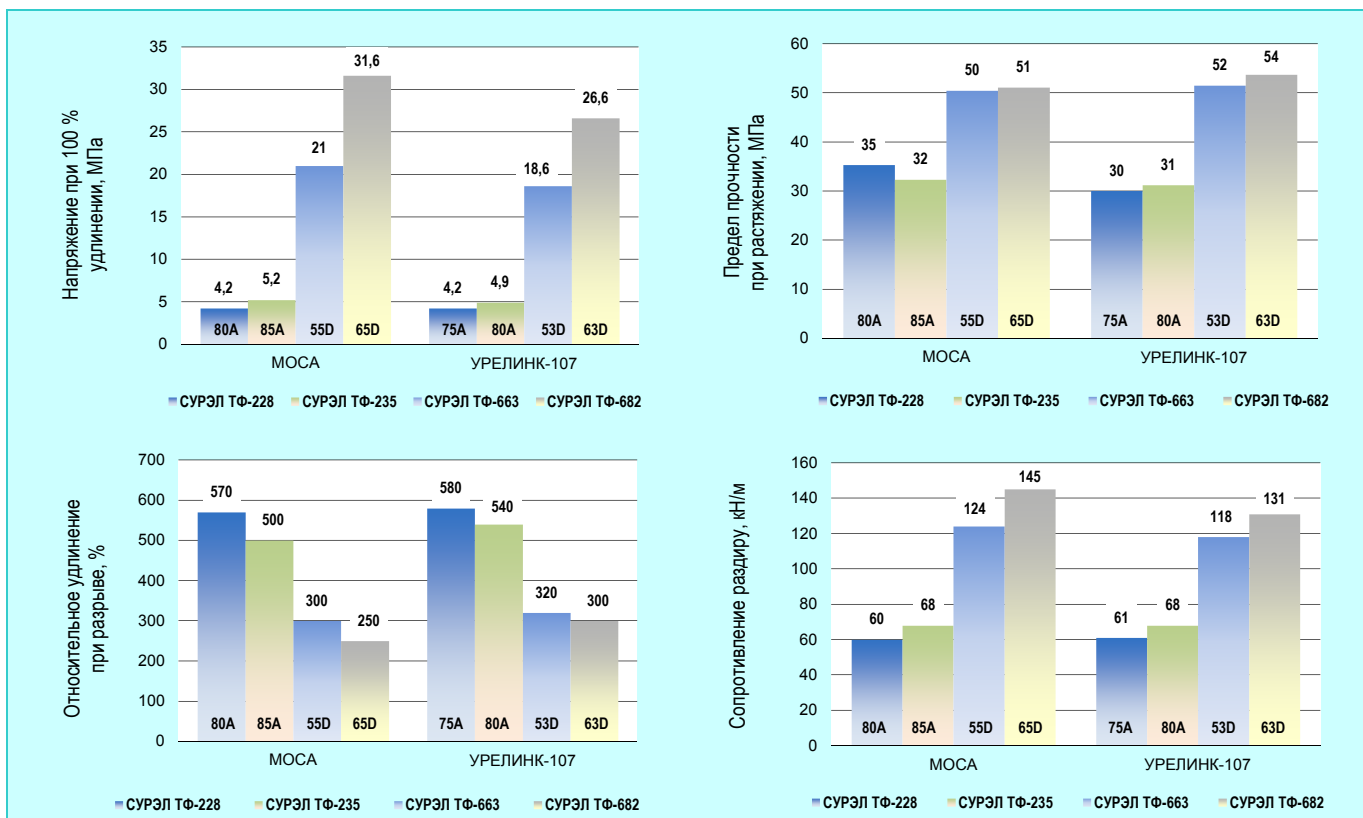


Рис. 1

и не связан напрямую с механическими свойствами. Твердость стабильна в диапазоне (85-100) % от стехиометрии, но уменьшается при более высоких концентрациях.

Упругопрочностные свойства при растяжении

Предел прочности при растяжении достигает максимального значения при 100 % стехиометрии, относительное удлинение при разрыве растет во всем диапазоне концентраций.

Следует иметь в виду, что данные параметры, хотя и используются для обоснования выбора полимера при конструировании изделий, тем не менее, не имеют прямой связи с эксплуатационными характеристиками. Эластомеры не нагружаются на предельное растяжение. Динамометрические характеристики (зависимость напряжение - деформация) более информативны, поскольку показывают, как полимер реагирует на

нагрузку (рис. 2 и 3), причем характеристика материалов при низких удлинениях более важна при проектировании изделий, чем предельные значения прочности и удлинения. Поэтому при конструировании изделий следует учитывать значения напряжений при заданном удлинении (модули), которые напрямую не связаны с прочностными характеристиками.

Модули полимеров СУРЭЛ ТФ монотонно уменьшаются с ростом стехиометрии.

Сопротивление раздиру

Сопротивление раздиру представляет собой комплексный параметр, связанный с такими основными свойствами, как модуль (напряжение при заданном удлинении) и предел прочности при растяжении. Максимальных значений сопротивления раздиру достигает при стехиометрии выше 100 %.

Относительная остаточная деформация сжатия

Параметр является мерой устойчивости эластомера к старению при сжатии и имеет особое значение при эксплуатации изделий, работающих на сжатие (в частности, уплотнений, амортизаторов). Оптимум параметра (минимум) соответствует стехиометрии (80-90) %.

Таким образом, наилучшие значения отдельных параметров достигаются при различных уровнях стехиометрии. В частности, максимуму сопротивления раздиру соответствует низкий модуль, а лучшие значения остаточной деформации сжатия сопровождаются низкими уровнями сопротивления раздиру и предела прочности при растяжении.

Компромиссный баланс соответствует (90-100) % от стехиометрии. Обычно для эластомеров универсального назначения применяется уровень 95 %, однако,

Динамометрические характеристики эластомеров СУРЭЛ ТФ/МОСА

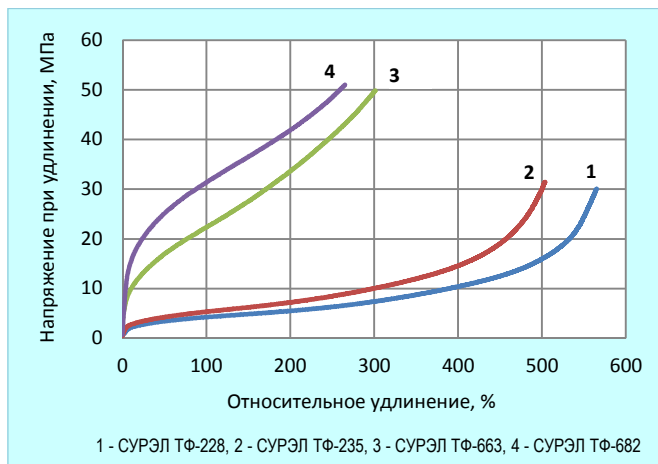


Рис. 2

Динамометрические характеристики эластомеров СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-107

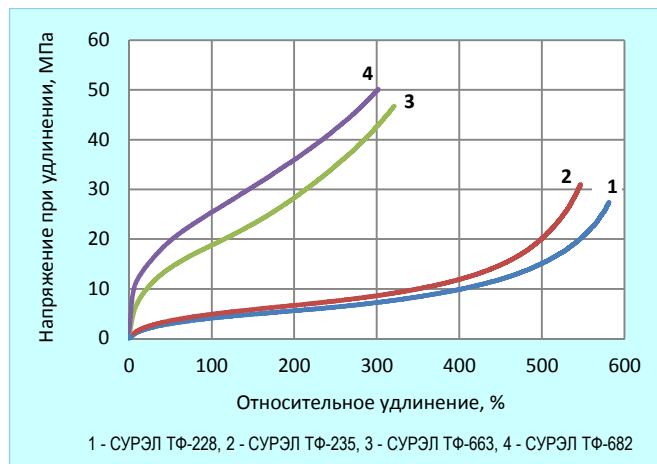


Рис. 3

учитывая специфику применения полимеров разной твердости, рекомендуется отверждение наиболее «мягкого» СУРЭЛ ТФ-228 осуществлять при 100 % стехиометрии (при этом повышаются предел прочности и относительное удлинение при разрыве). Напротив, для «жестких» СУРЭЛ ТФ-663 и СУРЭЛ ТФ-682 целесообразно понизить концентрацию отвердителя до 90 % от стехиометрии, т. к. в этом случае увеличивается модуль при незначительном падении предела прочности.

Типичные свойства эластомеров СУРЭЛ ТФ и рекомендуемые условия переработки приведены в табл. 2 и 3.

Для особых областей применения отдельные свойства могут быть оптимизированы путем изменения концентрации отвердителя. Однако необходимо иметь в виду, что оптимальные значения отдельных параметров достигаются при различных уровнях стехиометрии. Поэтому, в зависимости от выбранного критерия оптимальности, улучшение отдельных свойств эластомеров сопровождается ухудшением других.

Применение различных систем отверждения расширяет возможности оптимизации. В качестве иллюстрации целесообразно сравнить свойства эластомеров одной твердости, полученных на разных системах отверждения (рис. 4). Так, эластомеры ТФ-228/МОСА и ТФ-235/УРЕЛИНК-107 имеют твердость 80А и весьма близки по динамометрическим характеристикам.

Однако при применении в качестве отвердителя УРЕЛИНК-107 при повышенной стехиометрии может быть существенно улучшено сопротивление раздиру.

С другой стороны, если в качестве критерия оптимальности выбрано сопротивление статическому сжатию, то использование МОСА более целесообразно, поскольку при низких концентрациях этот отвердитель обеспечивает лучшее значение параметра.

Рекомендуемые уровни стехиометрии для оптимизации различных свойств эластомеров приведены в табл. 4. Не рекомендуется выходить за указанные диапазоны стехиометрии, поскольку это может привести к радикальному падению качества вулканизатов.

2.3 Специальные системы отверждения

Специальные системы отверждения предназначены для переработки определенных марок преполимеров с целью получения эластомеров со специальными свойствами, недостижимыми при использовании стандартных отвердителей.

Система отверждения - УРЕЛИНК-121

УРЕЛИНК-121 представляет собой диаминовый отвердитель, разработанный специально для переработки преполимеров с высоким NCO.

Уникальной особенностью УРЕЛИНК-121 является пониженная реактивность, что

обеспечивает увеличенную жизнеспособность по сравнению с другими отвердителями аминного типа. Это позволяет перерабатывать преполимеры с высоким NCO методом ручного смешения, облегчает литье массивных изделий и изделий сложной формы. Наиболее эффективно преимущества отвердителя могут быть реализованы при производстве эластомеров высокой твердости, поскольку в этом случае жизнеспособность становится лимитирующим фактором.

УРЕЛИНК-121 дает вулканизаты с твердостью по Шору аналогично МОСА (метилен-бис-ортохлоранилин), обеспечивая при этом более высокий уровень физико-механических показателей (табл. 5).

Система отверждения - УРЕЛИНК-185

Отвердитель УРЕЛИНК-185 разработан специально для переработки преполимеров на основе простых полиэфиров и ТДИ. Отвердитель обладает эквивалентным весом 185 и представляет собой жидкий комплекс метилен-бис-ортохлоранилина (МОСА) с пониженной реактивностью не содержащий растворителей и пластификаторов.

УРЕЛИНК-185 расширяет диапазон свойств стандартных преполимеров, позволяя получать эластомеры с твердостью на 15 - 20 единиц ниже по сравнению с традиционными системами отверждения. Отвердитель наиболее

Таблица 2

Эластомеры СУРЭЛ ТФ/МОСА

	Преполимер			
	СУРЭЛ ТФ-228	СУРЭЛ ТФ-235	СУРЭЛ ТФ-663	СУРЭЛ ТФ-682
Режим отверждения				
Стехиометрия, %	100	95	90	90
Температура преполимера, °С	80-100	80-100	60-80	60-80
Температура отвердителя, °С	100-110	100-110	100-110	100-110
Температура формы, °С	100	100	100	100
Время отверждения в форме при 100 °С, мин	30-60	20-45	10-20	10-20
Время поствулканизации при 100 °С, ч	16	16	16	16
Свойства эластомеров*				
Твердость по Шору А	80	85	-	-
Твердость по Шору D	-	-	55	65
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	4,2	5,2	21,0	31,6
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	7,3	9,8	-	-
Предел прочности при растяжении, МПа	35,3	32,3	50,4	51,1
Относительное удлинение при разрыве, %	570	500	300	250
Сопротивление раздиру, кН/м	60	68	124	145
Остаточная деформация сжатия (22 ч при 70 °С), %	30	30	-	-
Плотность полимера при 23 °С, кг/м ³	1060	1070	1150	1180

Таблица 3

Эластомеры СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-107

	Преполимер			
	СУРЭЛ ТФ-228	СУРЭЛ ТФ-235	СУРЭЛ ТФ-663	СУРЭЛ ТФ-682
Режим отверждения				
Стехиометрия, %	100	95	90	90
Температура преполимера, °С	80-100	80-100	40-60	40-60
Температура отвердителя, °С	25	25	25	25
Температура формы, °С	100	100	100	100
Время отверждения в форме при 100 °С, мин	30-60	20-45	10-20	10-20
Время поствулканизации при 100 °С, ч	16	16	16	16
Свойства эластомеров*				
Твердость по Шору А	75	80	-	-
Твердость по Шору D	-	-	53	63
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	4,2	4,9	18,6	26,6
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	7,3	8,6	-	-
Предел прочности при растяжении, МПа	30,0	31,2	51,5	53,7
Относительное удлинение при разрыве, %	580	540	320	300
Сопротивление раздиру, кН/м	61	68	118	131
Остаточная деформация сжатия (22 ч при 70 °С), %	30	40	-	-
Плотность полимера при 23 °С, кг/м ³	1050	1060	1140	1150

* Данные только для общей информации. Они представляют собой типичные значения и не являются частью технических условий

Свойства эластомеров СУРЭЛ ТФ-228/МОСА (1) и СУРЭЛ ТФ-235/УРЕЛИНК-107 (2)

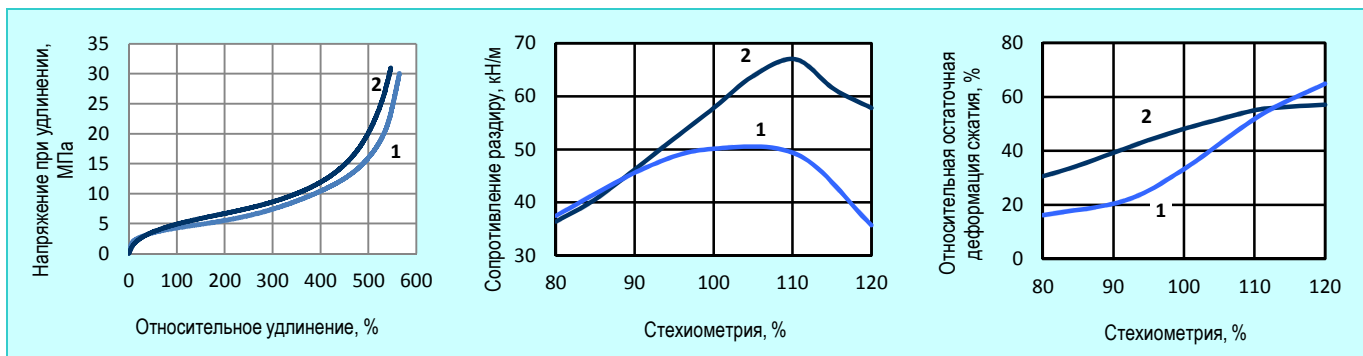


Рис. 4

Таблица 4

Оптимизация свойств эластомеров

Параметр	Эффект стехиометрии
Твердость	Стабильна в диапазоне (85-100) %. Снижается за пределами указанного интервала
Напряжение при заданном удлинении	Максимально при 80 %. Уменьшается с ростом стехиометрии
Предел прочности при растяжении	Достигает максимума при 100 %. Снижается при уменьшении и увеличении стехиометрии
Относительное удлинение при разрыве	Увеличивается с ростом стехиометрии от 80 % до 120 %
Сопrotивление раздиру	Достигает максимума при (105-110) %. Уменьшается за пределами указанного интервала
Остаточная деформация сжатия	Низкая остаточная деформация достигается при низкой стехиометрии
Сопrotивление истиранию	Достигает максимума при (100-105) %
Сопrotивление изгибу	Максимально при (100-110) %
Устойчивость к растворителям	Максимальна при низкой стехиометрии

Таблица 5

Эластомеры СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-121

эффективен в комбинации с преполимерами СУРЭЛ® ТФ-228 и СУРЭЛ® ТФ-235, поскольку в этом случае можно достичь значений твердости, лежащих в диапазоне 60 – 70 по Шору А, недостижимом при использовании стандартных отвердителей.

По сравнению с традиционными отвердителями аминного типа для систем СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-185 зависимость свойств от стехиометрии имеет более сложный характер: оптимум свойств достигается при (90 – 95) % стехиометрии.

Невысокая реактивность отвердителя и хорошая растворимость в преполимерах делают систему СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-185 чрезвычайно технологичной в переработке. УРЕЛИНК-185 может применяться при комнатной температуре.

	Преполимер	
	СУРЭЛ ТФ-663	СУРЭЛ ТФ-682
Режим отверждения		
Стехиометрия, %	90	90
Температура преполимера, °С	70 - 90	70 - 90
Температура отвердителя, °С	90 - 100	90 - 100
Температура формы, °С	100	100
Время отверждения в форме при 100 °С, мин	20 - 30	20 - 30
Время поствулканизации при 100 °С, ч	16	16
Свойства эластомеров*		
Твердость по Шору D	55	65
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	18,8	27,6
Предел прочности при растяжении, МПа	48,0	49,7
Относительное удлинение при разрыве, %	320	280
Сопrotивление раздиру, кН/м	120	140

* Данные только для общей информации. Они представляют собой типичные значения и не являются частью технических условий

Из-за невысокой вязкости и большой жизнеспособности система менее требовательна к условиям литья.

С другой стороны, УРЕЛИНК-185 довольно чувствителен к условиям отверждения и кондиционирования. Для получения воспроизводимых свойств эластомеров, температура отверждения должна быть 120 °С, а время кондиционирования должно составлять не менее 1 недели при нормальных условиях.

В табл. 6 приведены свойства эластомеров СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-185 и рекомендуемые условия переработки.

УРЕЛИНК-185 может применяться в композициях с другими отвердителями. Это позволяет синтезировать уретаны с твердостью промежуточной между значениями, полученными на индивидуальных отвердителях.

(Детальные рекомендации по применению отвердителя УРЕЛИНК-185 приведены в техническом бюллетене «УРЕТАНОВЫЕ ЭЛАСТОМЕРЫ Пониженной твердости. Синтез и свойства».)

3 ПЕРЕРАБОТКА ПРЕПОЛИМЕРОВ

3.1 Хранение

Преполимеры следует хранить в плотно закрытом контейнере и предохранять от загрязнения влагой и другими посторонними примесями.

Если при хранении или транспортировке произошла кристаллизация, преполимер необходимо расплавить при температуре плюс 50 °С, не допуская местного перегрева и тщательно перемешать. Предпочтительны воздушные термостаты с принудительной конвекцией. Вращение контейнера предотвращает перегрев и уменьшает время разогрева.

Свободный объем контейнера должен заполняться сухим воздухом или азотом после каждого вскрытия, пока весь преполимер не будет переработан. После вскрытия контейнера переработку преполимера необходимо завершить в кратчайшие сроки.

3.2 Дегазация

Для получения однородных изделий преполимеры перед смешением с отвердителем необходимо дегазировать.

Эластомеры СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-185

	Преполимер	
	СУРЭЛ ТФ-228	СУРЭЛ ТФ-235
Режим отверждения		
Стехиометрия, %	95	95
Температура преполимера, °С	80-100	80-100
Температура отвердителя, °С	20 - 25	20 - 25
Температура формы, °С	120	120
Время отверждения в форме при 120 °С, ч	1,5 – 2,0	1,5 – 2,0
Время поствулканизации при 120 °С, ч	16	16
Свойства эластомеров*		
Твердость по Шору А	60	65
Напряжение при 100 % удлинении, МПа	1,7	1,9
Напряжение при 300 % удлинении, МПа	2,5	3,2
Предел прочности при растяжении, МПа	27,2	29,6
Относительное удлинение при разрыве, %	660	620
Соппротивление раздиру, кН/м	28,7	32,3
Относительная остаточная деформация сжатия, %	25	23

* Данные только для общей информации. Они представляют собой типичные значения и не являются частью технических условий

По возможности, (насколько позволяет жизнеспособность реакционной смеси) дегазацию следует продолжать при смешении с отвердителем и некоторое время после смешения.

Дегазация осуществляется нагреванием преполимера до (80-100) °С при абсолютном давлении (200-600) Па. Дегазация завершается, когда прекращается интенсивное пенообразование. Время, необходимое для дегазации, зависит от количества и температуры преполимера, размеров и формы емкости, глубины вакуума, от количества захваченных газов. Для каждого конкретного случая время дегазации должно определяться экспериментально.

При ручном смешении объем емкости для смешения должен по крайней мере вдвое превосходить объем преполимера, чтобы обеспечить свободное пространство для вспенивания.

Нагрев преполимера не следует продолжать дольше, чем требуется для дегазации. Длительный нагрев может привести к потере реактивности, повышению вязкости и преждевременной желатинизации смеси.

3.3 Стехиометрические расчеты

Расчет количества отвердителя в зависимости от фактического содержания изоцианатных групп в преполимере ведется по формуле:

$$M = \frac{\%NCO \cdot \text{ЭВ} \cdot (\% \text{ стехиометрии})}{42.02 \cdot 100}, \quad (1)$$

где M – количество отвердителя, м.ч., на 100 м.ч. преполимера,
 $\%NCO$ – содержание NCO-групп в преполимере,
 ЭВ – эквивалентный вес отвердителя

Если концентрация отвердителя выражена через коэффициент стехиометрии, уравнение (1) принимает вид:

$$M = \frac{\%NCO \cdot \text{ЭВ} \cdot K}{42.02}, \quad (2)$$

где M – количество отвердителя, м.ч., на 100 м.ч. преполимера,
 $\%NCO$ – содержание NCO-групп в преполимере,
 ЭВ – эквивалентный вес отвердителя,
 K – коэффициент стехиометрии

Значения эквивалентных весов отвердителей приведены в табл. 7.

ПРИМЕР РАСЧЕТА

Рассчитать количество метилен-бис-ортохлоранилина на 100 м.ч. преполимера СУРЭЛ ТФ-682 (NCO=8.2 %, стехиометрия=90 %)

$$M = \frac{8.2 \cdot 133.5 \cdot 90}{42.02 \cdot 100} = 23.45$$

3.4 Смешение

Преполимеры СУРЭЛ ТФ могут перерабатываться методами ручного или машинного смешения. Критериями для выбора метода переработки являются размеры изделий, реактивность преполимера, метод литья.

Ручное смешение

Ручное смешение удобно при литье небольших изделий с разной твердостью, а также при применении метода компрессионного литья.

Преполимеры СУРЭЛ ТФ-228, СУРЭЛ ТФ-235 и СУРЭЛ ТФ-663 технологичны при переработке как ручным, так и машинным способом. Для преполимера СУРЭЛ ТФ-682 при отверждении МОСА или УРЕЛИНК-107 из-за высокой реактивности предпочтительно машинное смешение. Ручное смешение возможно лишь в той степени, в какой это допускается низкой жизнеспособностью реакционной смеси (около 3 минут). Применение в качестве отвердителя УРЕЛИНК-121 снимает проблему технологичности ручной переработки.

Качественное смешение имеет решающее значение для обеспечения однородности и воспроизводимости свойств эластомеров. При плохом перемешивании возможно разделение фаз. Это особенно вероятно в случае, когда компоненты значительно различаются по плотности. Стандартные отвердители аминного типа хорошо растворяются в преполимерах, однако в случае низкой жизнеспособности, может не хватить времени для обеспечения качественного смешения.

Время смешения зависит от количества и активности преполимера, гидродинамического режима, температуры.

Характеристика отвердителей

Отвердитель	Эквивалентный вес
МОСА (метилен-бис-ортохлоранилин)	133,5
УРЕЛИНК-107	107,0
УРЕЛИНК-121	121,0
УРЕЛИНК-185	185,0

Для преполимеров СУРЭЛ ТФ-228 и СУРЭЛ ТФ-235 при отверждении стандартными диаминами оптимальным является смешение в течение (3-5) минут. Для преполимеров СУРЭЛ ТФ-663 и СУРЭЛ ТФ-682 рекомендуемая продолжительность смешения – (1-2) минуты. Конструкция мешалки и гидродинамический режим смешения должны обеспечить эффективное перемешивание без захвата воздуха (не должно быть «воронки» у вала мешалки).

Температура смешения определяет такие технологические свойства как способность к дегазации, вязкость, жизнеспособность. Перед смешением температуру преполимера необходимо довести до расчетной. Температура отвердителя имеет меньшее значение, поскольку его масса обычно составляет лишь небольшую часть общей массы реакционной смеси. Жидкие отвердители (УРЕЛИНК-107, урелинк-185) можно вводить в преполимер при комнатной температуре. Твердые отвердители (МОСА, УРЕЛИНК-121) необходимо предварительно расплавить. Жизнеспособность смеси можно в некоторых пределах регулировать путем изменения температуры смешения, однако необходимо иметь в виду, что слишком низкая температура может привести к кристаллизации твердых отвердителей, что недопустимо.

Повторная дегазация для удаления воздуха, захваченного при смешении, осуществляется в течение (1–2) минут. Системы с жизнеспособностью менее 5 минут повторной дегазации не подвергаются.

Машинное смешение

Машинное смешение обладает преимуществом при производстве большого

количества эластомера одной твердости. Метод также предпочтителен при переработке систем с низкой жизнеспособностью.

Смесительная машина должна обеспечивать нагрев компонентов, дегазацию, точное дозирование потоков, однородное смешение. При применении в качестве отвердителя метилен-бис-ортохлоранилина необходимо также расплавить отвердитель и поддерживать температуру расплава без перегрева (не выше 140 °С).

Существует два типа коммерческих машин – периодического и непрерывного действия. Основанием для выбора конструкции являются цикличность литья и реактивность преполимера.

Машины периодического действия подают реакционную смесь дискретно, отдельными дозами, причем камера смесителя между пульсациями остается заполненной. Литьевые формы могут последовательно заполняться без потери полимера, поскольку всегда имеется готовая реакционная смесь. Однако время между отдельными подачами ограничено жизнеспособностью смеси.

Операционное время работы машины регламентируется процессом накопления геля в камере смесителя. Это накопление приводит к увеличению вязкости реакционной смеси, неудовлетворительному перемешиванию, и, в конечном итоге, к полной закупорке смесительной камеры. Поэтому машина требует периодической остановки для очистки. Чем выше реактивность преполимера и продолжительнее задержка между подачами, тем короче операционный период.

Машины непрерывного действия подают реакционную смесь по требованию. Когда подача останавливается, смесительная головка очищается и остается пустой до следующей подачи. Первая порция смеси, выданная после остановки и последующего запуска, содержит захваченный воздух и должна быть отброшена.

Смесители этого типа позволяют перерабатывать преполимеры без ограничений по времени, т. е. время пребывания смеси в головке невелико.

При смешении должно обеспечиваться дозирование потоков с точностью $\pm 1\%$. Поскольку дозирование осуществляется волюметрически, незначительные вариации вязкости могут привести к существенному нарушению соотношения потоков. При температуре свыше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ вязкость преполимеров незначительно зависит от температуры, поэтому такой режим смешения обеспечивает удовлетворительную точность дозирования. Не рекомендуется производить смешение и дозирование на минимуме или максимуме производительности машины.

3.5 Литье

В зависимости от формы и размеров изделий, массовости производства, степени автоматизации, наличия специального оборудования и специфических требований могут применяться различные методы литья.

Традиционные методы литья включают инжекционное литье, компрессионное литье, литьевое прессование, ротационное литье, центробежное литье, вакуумное литье, реактивно-инжекционное литье и др.

Открытое литье - простейший и наиболее экономичный метод литья, не требующий дополнительного оборудования. Смесь преполимера с отвердителем заливается в открытую форму и выдерживается в ней при заданной температуре до отверждения. Необходимое условие - заполнение формы без захвата воздуха - обеспечивается минимизацией расстояния до формы.

Большие детали могут быть изготовлены методом открытого литья, несмотря на то, что отдельные части отливки могут перейти в гелеобразное состояние до полного заполнения формы. Свежий материал хорошо связывается с гелем, если между заливками проходит немного времени. Главное – обеспечить отсутствие пузырей на границе раздела фаз.

При литье изделий сложной формы иногда удобно применять метод заполнения снизу. В этом случае литьевая смесь подается в нижнюю часть формы с помощью напорной трубки. По мере подъема уровня жидкости, воздух вытесняется через отверстия в верхней части формы.

Перед заливкой форма должна быть обработана антиадгезивом. Если в форме происходит обрезаживание металлических деталей, соответствующие вкладыши должны быть обработаны праймером для улучшения адгезии*.

Для получения однородных изделий форму рекомендуется нагревать до температуры отверждения. Если в процессе заливки форма охлаждается, для компенсации охлаждения ее необходимо предварительно прогреть до более высокой температуры.

Линейная усадка при отверждении преполимеров СУРЭЛ ТФ составляет примерно (1-2) % при любом методе литья. Эту величину следует принимать во внимание при проектировании формы. Необходимо иметь в виду, что направление усадки – вовнутрь от стенок формы и вставки внутри формы.

Поскольку усадка имеет в большей степени термическую, а не химическую природу, она увеличивается с ростом температуры и экзотермического эффекта. В некоторых случаях, при изготовлении деталей сложной формы, даже незначительная химическая усадка может явиться причиной напряжений, вызывающих появление внутренних дефектов изделия. В этом случае температуру смешения и температуру формы рекомендуется понизить на (10-15) $^{\circ}\text{C}$ по сравнению с температурой отверждения.

Расширение полимера в форме позволит нейтрализовать эффект химической усадки.

При переработке преполимеров с мощным экзотермическим эффектом (СУРЭЛ ТФ-663, СУРЭЛ ТФ-682) возможна ситуация, когда температура внутренней части отливки будет выше температуры части отливки, находящейся в контакте с формой. Это может привести к дифференциальной усадке, когда разные части отливки будут иметь различную усадку. Обычно это явление не является критичным, но при необходимости, дифференциальную усадку можно свести к минимуму за счет понижения температуры смеси на величину, равную повышению температуры в результате экзотермического эффекта. Такая мера способствует выравниванию температур в объеме отливки.

3.6 Отверждение

Режим отверждения имеет решающее значение для получения качественных и стабильных по свойствам эластомеров. Оптимальное оборудование для отверждения – воздушный термостат с принудительной конвекцией.

В принципе, весь цикл отверждения можно осуществлять в форме. Однако с точки зрения улучшения оборота форм, целесообразно сократить время отверждения в форме с последующим дополнительным отверждением изделия (поствулканизацией) при заданных условиях уже вне формы.

В общем случае время до извлечения отливки из формы может составлять от нескольких минут до нескольких часов и регламентируется только механической прочностью, которой должно обладать изделие для его бездефектного извлечения из формы. Таким образом, время отверждения в форме – технологическая величина, которая зависит не только от кинетических параметров отверждения и механических свойств готового эластомера, но и от размеров и формы конкретного изделия. Чем выше механическая прочность эластомера, тем короче

* Рекомендации по применению антиадгезивов и праймеров можно получить у поставщиков соответствующих материалов, или в службе технической поддержки ООО «СУРЭЛ»

время отверждения в форме. Чем выше жизнеспособность преполимера, тем более длительным должно быть отверждение в форме.

При необходимости цикл отверждения в форме может быть сокращен с помощью катализаторов, однако это неизбежно приведет к уменьшению жизнеспособности.

3.7 Кондиционирование

Кондиционирование – стандартная операция при производстве изделий из полиуретанов. Кондиционирование заключается в выдержке изделий перед эксплуатацией при нормальных условиях (температура – 23 °С, относительная влажность – 50 %) до стабилизации свойств эластомеров. Для полиуретанов различных типов время кондиционирования может составлять от нескольких суток до нескольких месяцев. Для стабилизации свойств эластомеров СУРЭЛ ТФ, изделия перед эксплуатацией необходимо кондиционировать не менее недели при комнатной температуре. Некоторые свойства, в частности, относительная остаточная деформация сжатия, требуют более длительного кондиционирования (не менее месяца).

3.8 Рекомендации по ручной переработке

- 1 Взвесить расчетное количество преполимера в подходящий контейнер. Объем контейнера должен быть по крайней мере вдвое больше объема преполимера.
- 2 Нагреть преполимер до температуры дегазации. Не допускать перегрева свыше 110 °С, принять меры для минимизации времени нагрева.
- 3 При необходимости ввести в преполимер функциональные аддитивы, пластификаторы, наполнители и т.п.
- 4 Дегазировать преполимер при абсолютном давлении (200-600) Па до прекращения интенсивного пенообразования.
- 5 Взвесить расчетное количество отвердителя. Нагреть отвердитель до требуемой температуры. Жидкие отвердители можно применять при комнатной температуре. Твердые отвердители расплавить при соответствующей температуре.
- 6 Довести температуру преполимера до температуры смешения. Температура смешения зависит от типа преполимера и определяет жизнеспособность смеси. С ростом температуры жизнеспособность уменьшается.
- 7 Когда температура преполимера достигнет расчетной, ввести отвердитель и тщательно перемешать смесь. Конструкция мешалки и гидродинамический режим смешения должны обеспечить гомогенность смеси без захвата воздуха (не должно быть «воронки» у вала мешалки).
- 8 Повторно провести дегазацию для удаления воздуха, захваченного при смешении. Повторная дегазация осуществляется в течение (1–2) минут. Системы с жизнеспособностью менее 5 минут повторной дегазации не подвергаются.
- 9 Залить смесь в предварительно разогретую форму, смазанную антиадгезивом. Оптимально, температура формы должна быть равна температуре отверждения. Если при заливке смеси форма охлаждается, для компенсации охлаждения ее необходимо предварительно прогреть до более высокой температуры.
- 10 Поставить форму на отверждение. Время отверждения в форме является технологическим параметром, зависящим от размеров и формы изделий, реактивности преполимера и должно определяться экспериментально.
- 11 Дальнейшее отверждение (поствулканизация) осуществляется в неформе. При этом необходимо следовать рекомендациям по переработке конкретного преполимера.
- 12 Для стабилизации свойств, изделия перед эксплуатацией кондиционировать при комнатной температуре в соответствии с рекомендациями по переработке конкретного преполимера.

4 ИСПЫТАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

В табл. 7 приведен перечень методик испытаний, на которые имеются ссылки в данном бюллетене.

5 БЕЗОПАСНОСТЬ

Преполимеры СУРЭЛ ТФ безопасны при использовании по назначению. По ГОСТ 12.1.007-76 класс опасности – 4. Изделия из эластомера невзрывоопасны, по пожарным свойствам являются горючими продуктами.

Изделия не токсичны, не обладают раздражающим действием на кожные покровы и слизистую оболочку глаз, при их использовании не требуются специальные меры защиты.

Таблица 7

Методы испытаний эластомеров

Параметр	Метод
Твердость по Шору А	ГОСТ Р ИСО 7619-1-2009
Твердость по Шору D	То же
Напряжение при заданном удлинении	ГОСТ 270-75, ГОСТ Р 54553-2011
Предел прочности при растяжении	То же
Относительное удлинение при разрыве	“
Остаточное удлинение при разрыве	“
Сопrotивление раздиру	ГОСТ 262-93 (ИСО 34-79), метод В
Относительная остаточная деформация сжатия	ГОСТ 9.029-74, метод Б

Данная публикация предназначена для профессионального применения технически квалифицированным персоналом. Информация, содержащаяся в бюллетене, надежна и основана на наших знаниях и опыте. Ввиду множественности факторов, влияющих на переработку и применение полимеров, приведенные данные не освобождают потребителя от ответственности за качество собственных испытаний и тестов.

Информация, содержащаяся в данном бюллетене, действительна на август 2014 г. Для уточнения актуальности документа, обращаться в ООО «СУРЭЛ».



НАУЧНО-
ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ