

СУРЭЛ ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190

уретановый эластомер для высокотемпературных применений

Литьевые уретановые эластомеры являются уникальными конструкционными материалами, получившими широкое распространение благодаря двум важнейшим особенностям: выдающимся физико-механическим характеристикам и удобству переработки методом литья.

Вместе с тем важнейшим ограничением уретанов является низкая устойчивость к повышенным температурам. Полиуретаны, в принципе, не являются высокотемпературными материалами. Это обусловлено, с одной стороны, присущей им некоторой термопластичностью, что приводит к размягчению при нагревании. С другой стороны, термоокислительная деструкция при длительном старении приводит к постепенному ухудшению механических свойств.

В течение многих лет предпринимались попытки улучшить эксплуатационные характеристики уретанов при высокой температуре. Многочисленные исследования в этом направлении показали, что даже незначительное улучшение высокотемпературных свойств, требует рецептурно-технологических решений, исключающих переработку традиционным методом открытого литья.

Новый эластомер на основе преполимера СУРЭЛ ТЛ-2934 при отверждении УРЕЛИНК-190 разработан специально для высокотемпературных применений. Уникальная химическая структура полимера обусловлена сочетанием термостойких эластичных блоков с тугоплавкими, компактными и хорошо структурированными жесткими сегментами. Такая структура обеспечивает повышенную устойчивость полимера к высокой температуре. При этом эластомер технологичен в переработке методом открытого литья.

В данном бюллетене приведены результаты испытаний эластомера СУРЭЛ ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 на устойчивость к повышенной температуре в сравнении со стандартными эластомерами.



Таблица 1

1 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

СУРЭЛ ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 - эластомер на основе преполимера СУРЭЛ ТЛ-2934 при отверждении УРЕЛИНК-190.

(См. технические данные СУРЭЛ ТЛ-2934 и УРЕЛИНК-190.)

Поскольку для обеспечения корректности сравнительных испытаний необходимо сопоставление полимеров одной твердости, в качестве объекта сравнения был выбран стандартный эластомер на основе преполимера СКУ-ПФЛ-74 (ТДИ-терминированный преполимер на основе простого полиэфира) при отверждении МОСА*.

Оба эластомера получены отверждением по стандартному режиму (16 ч при 100 °С, стехиометрия 95 %). Полимеры демонстрируют сходные динамометрические характеристики (рис. 1). Механические свойства и режимы переработки эластомеров приведены в табл.1.

Испытания на ускоренное старение осуществлялось в соответствии с ГОСТ ISO 188 и ASTM D 573. Продолжительность старения составляла 4 недели (672 ч) при 125 °С.

2 СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ СТАРЕНИИ

2.1 Твердость

Динамика изменения твердости при старении представлена на рис. 2.

Свойства эластомеров СУРЭЛ ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 и СКУ-ПФЛ-74/МОСА

| Параметр | Эластомер | |
|--|---------------|-------------|
| | ТЛ-2934/У-190 | ПФЛ-74/МОСА |
| Режимы отверждения | | |
| Стехиометрия, % | 95 | 95 |
| Температура преполимера, °С | 60 - 80 | 50 – 60 |
| Температура отвердителя, °С | 100 - 110 | 100 - 110 |
| Температура формы, °С | 100 | 100 |
| Время отверждения в форме, мин | 30 - 60 | 60 - 90 |
| Время поствулканизации при 100 °С, ч | 16 | 16 |
| Свойства эластомеров | | |
| Твердость по Шору А | 91 | 91 |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа | 7.5 | 8.1 |
| Напряжение при 300 % удлинении, МПа | 11.0 | 14.9 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 53.9 | 46.8 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 540 | 480 |

В течение нескольких суток старения твердость стабильна, затем уменьшается, но количественные закономерности для обоих полимеров резко различаются.

Для эластомера ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 характерно плавное снижение твердости на 1-2 единицы, после чего параметр стабилизируется. В то же время твердость эластомера ПФЛ-74 падает с нарастающей скоростью, достигая к концу испытаний величины

на 6-7 единиц ниже начального значения, причем тенденция к стабилизации не проявляется.

2.2 Упругопрочностные свойства при растяжении

Для обоих полимеров характерно снижение предела прочности при растяжении с одновременным ростом относительного удлинения при разрыве (рис. 3). (Графически это проявляется в смещении зависимостей «напряжение-деформация» в правый

Динамометрические характеристики эластомеров

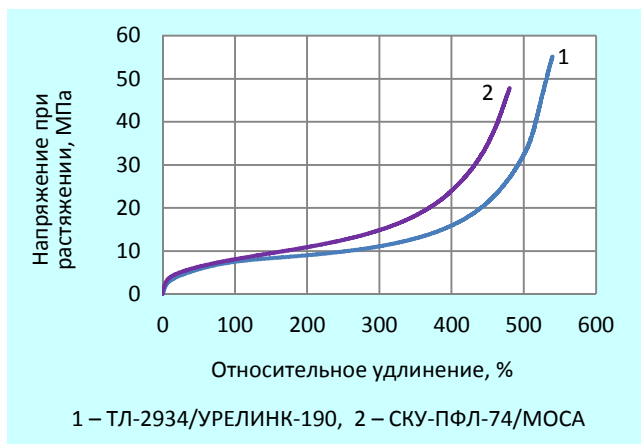


Рис. 1

Зависимость твердости эластомеров от продолжительности старения

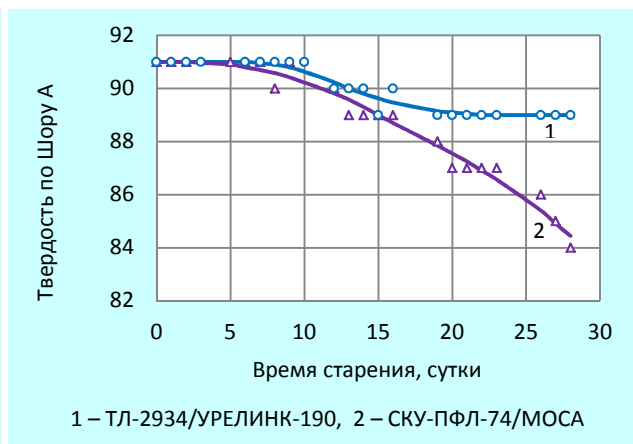


Рис. 2

*аббревиатура methylene-bis-orthochloroaniline (англ.)

Динамометрические характеристики при старении эластомера ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190

Динамометрические характеристики при старении эластомера ПФЛ-74/МОСА

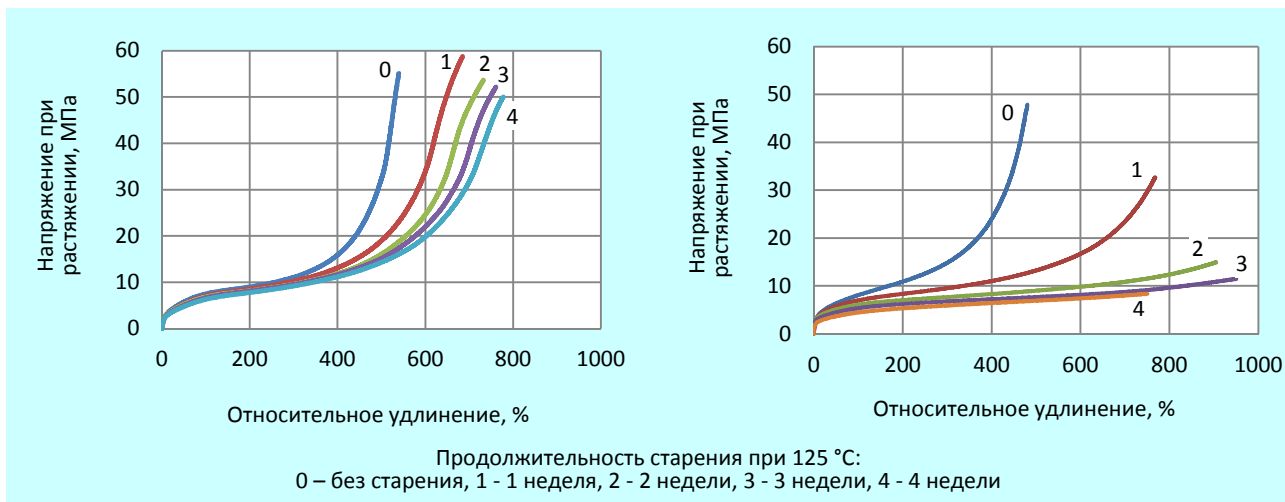


Рис. 3

Свойства эластомеров при старении

нижний угол диаграммы.) Такое поведение является естественным и свидетельствует о постепенном размягчении полимеров в результате термоокислительной деструкции. Различия между образцами количественные: для ПФЛ-74 характерна быстрая деструкция, в то время как динамометрические характеристики ТЛ-2934 располагаются довольно узким пучком, что свидетельствует о более медленном изменении свойств.

Кроме того, имеется принципиальное отклонение от общей закономерности: ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 через неделю старения демонстрирует увеличение предела прочности одновременно с ростом удлинения. Детальное исследование упругопрочностных свойств разъясняет отмеченную особенность (рис. 4).

Прочностные показатели обоих полимеров уменьшаются, однако у ТЛ-2934 предел прочности проходит через максимум в течение первой недели и лишь в дальнейшем снижается, достигая начального значения через две недели старения. (Менее выраженный максимум наблюдается и у модуля при 100 % удлинении.) При этом удлинение при разрыве непрерывно увеличивается. Такое изменение свойств является необычным и свидетельствует о положительном изменении упругопрочностных свойств полимера в процессе старения.

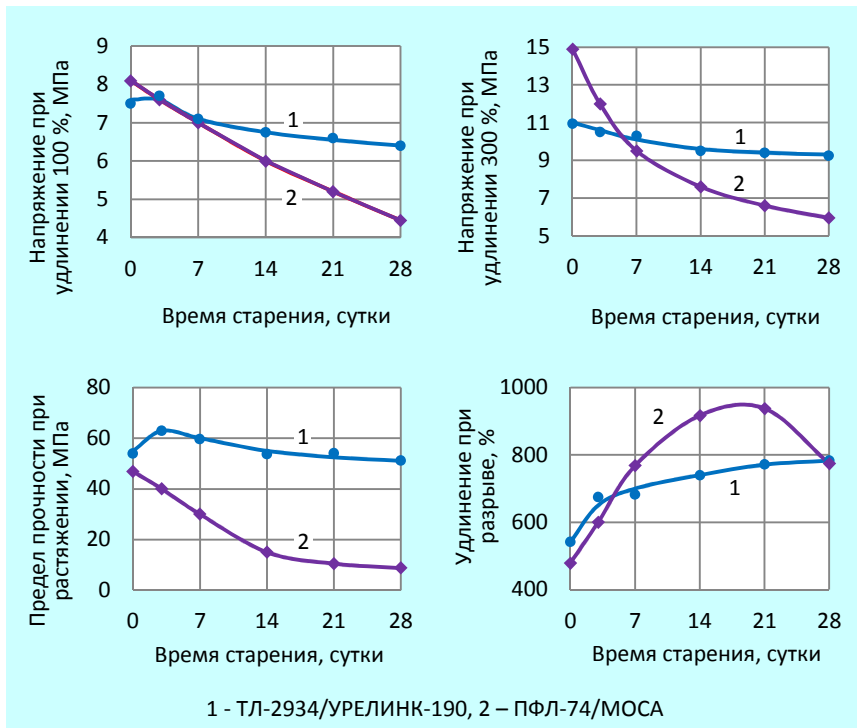


Рис. 4

Относительное удлинение при разрыве у ПФЛ-74, резко возрастает, несколько снижаясь к концу 4 недели. Аналогичная зависимость наблюдается и для остаточного удлинения (рис. 5) при продолжающемся уменьшении предела прочности. Данная особенность свидетельствует о катастрофическом нарастании деструктивных изменений полимера. Результатом этого является разрушение образцов

в процессе физико-механических испытаний по накопленным внутренним дефектам.

В соответствии с действующими стандартами мерой устойчивости полимеров к тепловому старению являются не абсолютные значения характерных параметров, а их изменение в процентах относительно начальных значений. Соответствующие данные представлены на рис. 6.



Рис. 5

Очевидно, что по всем параметрам эластомер ТЛ-2934 значительно превосходит образец сравнения. В частности, ТЛ-2934 теряет 7 % предела прочности, в то время как для ПФЛ-74 падение этого показателя составляет более 80 %. Рост остаточного удлинения ПФЛ-74 почти в 10 раз превышает показатель ТЛ-2934. Поскольку остаточное удлинение является мерой пластичности, это подтверждает сформулированный ранее вывод о чрезвычайно активной термоокислительной деструкции ПФЛ-74.

2.3 Прочность (энергия разрушения полимера)

Прочность определяется энергией, затраченной на разрушение единицы

объема материала и рассчитывается по площади под зависимостью «напряжение-деформация»:

$$U = \int_0^{x_0} F(x) dx$$

где U – прочность;
 x_0 – относительное удлинение при разрыве.

Результаты численного интегрирования динамометрических характеристик при старении (рис. 7) подтверждают сделанные ранее выводы.

Так, прочность эластомера ПФЛ-74 после незначительного роста, резко падает к концу испытаний. Это вполне согласуется с выводом о быстрой термоокислительной деструкции полимера.

Эластомер ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 проявляет аномальные свойства, заключающиеся в резком возрастании и дальнейшей стабилизации прочности на высоком уровне.

3 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РЕЖИМА ЗАКАЛКИ

Экстремальный характер прочностных характеристик эластомера ТЛ-2934 свидетельствует об особом механизме старения, при котором тепло не

является чисто отрицательным фактором. Очевидно, в данном случае имеет место эффект «закалки», при котором высокая температура способствует улучшению морфологии уретана за счет оптимизации доменной структуры.

Этот эффект открывает возможности дальнейшего улучшения высокотемпературных свойств путем предварительной закалки изделий при повышенной температуре.

Реализация режима предварительной закалки наиболее эффективна при повышенной до (100–105) % стехиометрии. Технологически закалку

Зависимость прочности эластомеров от времени старения

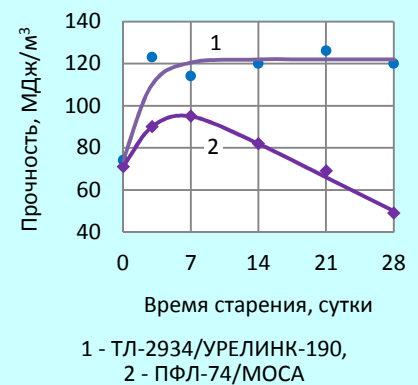


Рис. 7

удобно осуществлять в процессе отверждения, увеличив время поствулканизации до 48 ч при 130 °С.

Свойства эластомера ТЛ-2934 и рекомендуемые условия переработки приведены в табл. 2.

По сравнению с полимером, отвержденным по стандартному режиму, при закалке происходит изменение свойств: твердость уменьшается на 1 единицу, несколько снижаются напряжения при заданном удлинении. Предел прочности и удлинение при разрыве, напротив, увеличиваются.

Свойства эластомеров ТЛ-2934 с закалкой и без закалки в зависимости от времени старения представлены на рис. 8. При закалке во всех случаях

Изменение свойств эластомеров при старении в течение 4 недель при 125 °С

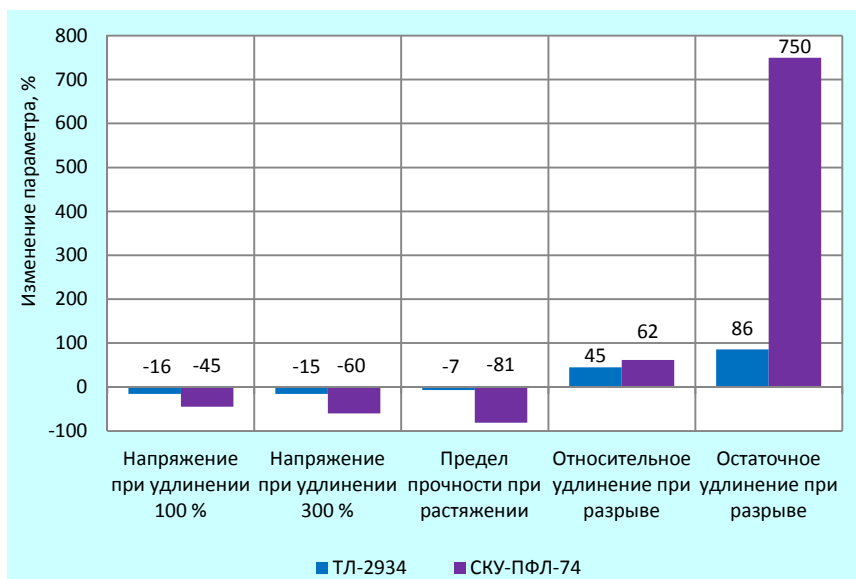


Рис. 6

наблюдается плавное изменение свойств с тенденцией к стабилизации.

Таблица 2

Свойства и режим переработки эластомера ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190

| Параметр | Значение |
|---|-----------|
| Режим отверждения | |
| Стехиометрия, % | 100 |
| Температура преполимера, °С | 60 - 80 |
| Температура отвердителя, °С | 100 - 110 |
| Температура формы, °С | 100 |
| Время отверждения в форме при 100 °С, мин | 30 - 60 |
| Время поствулканизации при 130 °С, ч | 48 |
| Свойства эластомера | |
| Твердость по Шору А | 90 |
| Напряжение при 100 % удлинении, МПа | 7.3 |
| Напряжение при 300 % удлинении, МПа | 9.9 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 57.2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 680 |

Твердость закаленного полимера остается постоянной на протяжении всего времени старения. Закалка снижает экстремум предела прочности, характерный для полимера, отвержденного по стандартному режиму. Конечные значения параметров закаленного и незакаленного полимеров стремятся к одному уровню, однако при закалке наблюдается ускоренная стабилизация свойств.

Наиболее показательна динамика изменения прочности. Прочность закаленного полимера существенно выше, чем незакаленного. В процессе старения параметр быстро возрастает, однако стабилизируется на уровне образца, не подвергнутого закалке.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в отличие от сравнительного образца, изменение свойств ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 является отражением не только термоокислительной деструкции, но и динамики стабилизации свойств.

Отмеченные особенности подтверждаются данными по относительному изменению свойств в процессе старения (рис. 9). По всем параметрам образец с закалкой демонстрирует

чрезвычайно высокую устойчивость к тепловому старению относительно не только образца сравнения, но и полимера ТЛ-2934, отвержденного по стандартному режиму.

4 СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Для высокотемпературных применений эластомеров принципиальное

значение имеет не только устойчивость к старению, но и способность сохранять свойства при повышении температуры. За меру теплостойкости в этом случае принимают коэффициент теплостойкости - отношение значений характерного показателя при повышенной и нормальной температурах.

При повышении температуры все исследованные эластомеры

Свойства при старении эластомера ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190

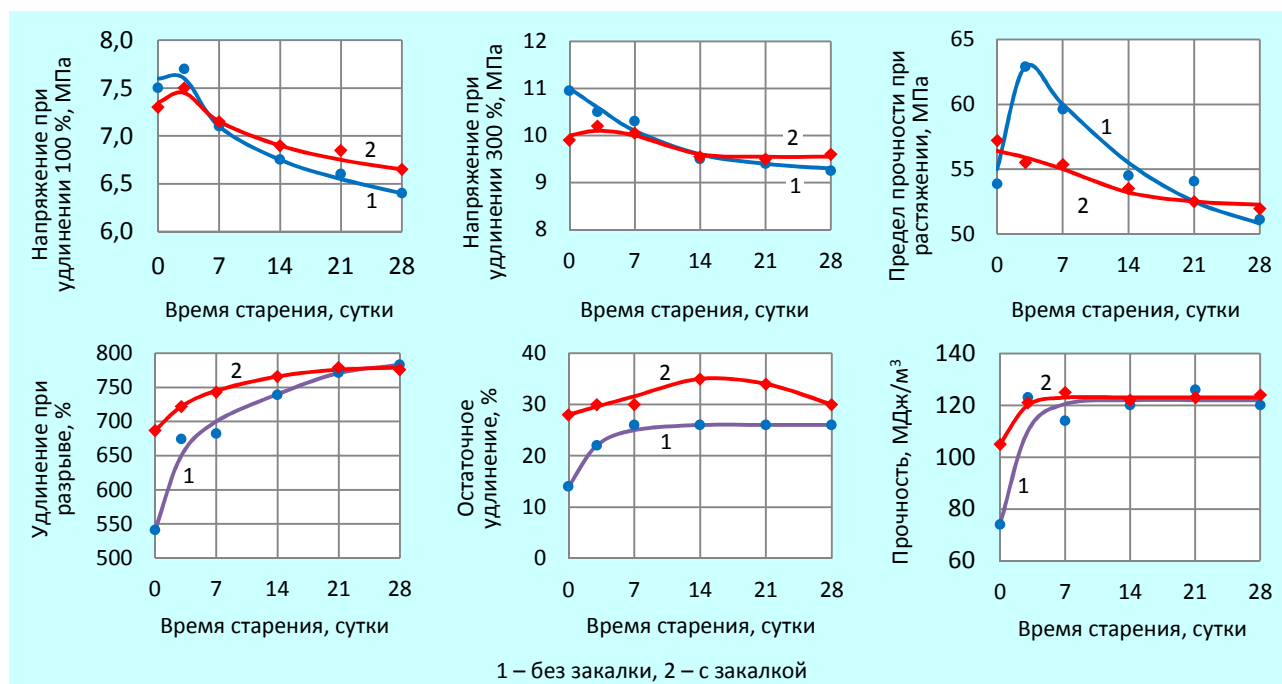


Рис. 8

демонстрируют падение свойств, однако с различными количественными закономерностями. Так, напряжение при удлинении 100 % всех эластомеров, включая образец сравнения, изменяется примерно одинаково (рис. 10). Удлинение при разрыве только у закаленного полимера ТЛ-2934 остается на исходном уровне, в то время как полимер без закалки и образец сравнения демонстрируют трехкратное падение свойства. Аналогичные закономерности наблюдаются по пределу прочности, причем закаленный ТЛ-2934 более чем в 2 раза превышает по этому показателю как образец без закалки, так и сравнительный образец.

Наиболее показательное изменение энергии разрушения. Если закаленный ТЛ-2934 сохраняет около половины начальной прочности, другие эластомеры демонстрируют более чем десятикратное падение показателя.

Выдающиеся свойства эластомера ТЛ-2934/УРЕЛИНК-190 обусловлены химической структурой, сочетающей термостойкие полиэфирные блоки с тугоплавкими, компактными и хорошо структурированными жесткими сегментами. Такая структура обеспечивает повышенную термостойкость и устойчивость к старению.

Уникальной особенностью эластомера является способность к закалке под действием тепла. Закалка способствует улучшению морфологии уретана за счет оптимизации доменной структуры. Доказательством этого является развитие высокотемпературной прочности.

Это уникальное свойство присуще только данному полимеру. В результате старения полимер не теряет свойства, а лишь переходит в более устойчивое состояние.

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 апрель 2015 г. Для уточнения актуальности документа обращаться в ООО «СУРЭЛ».



Изменение свойств эластомеров при старении в течение 4 недель при 125 °С

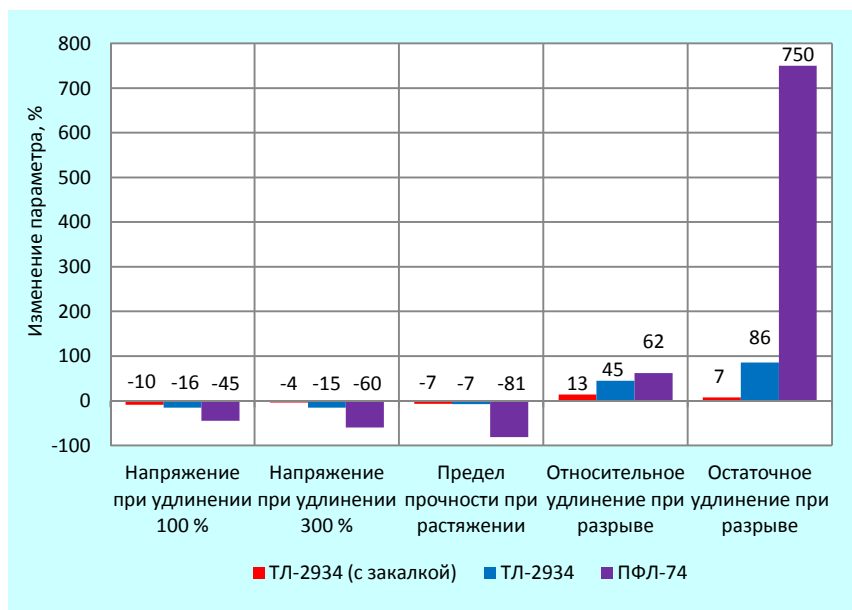


Рис. 9

Термостойкость эластомеров при 125 °С

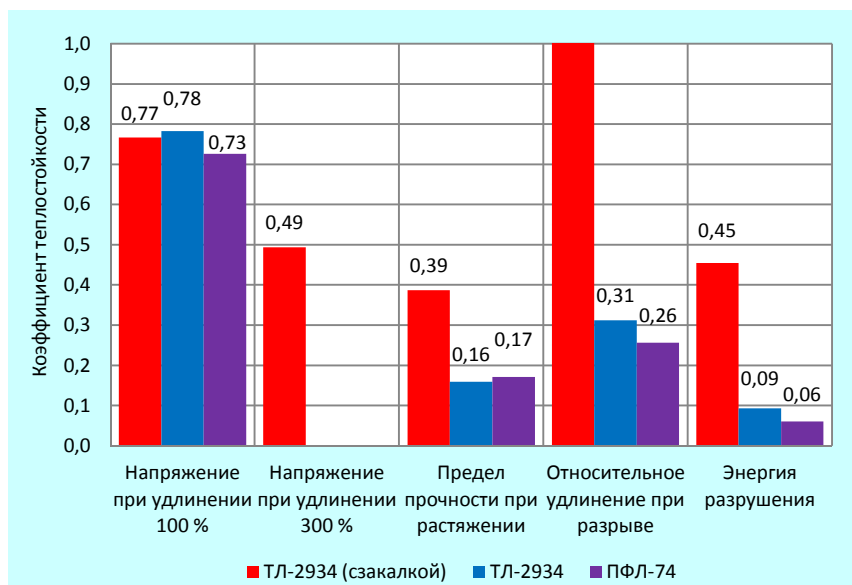


Рис. 10