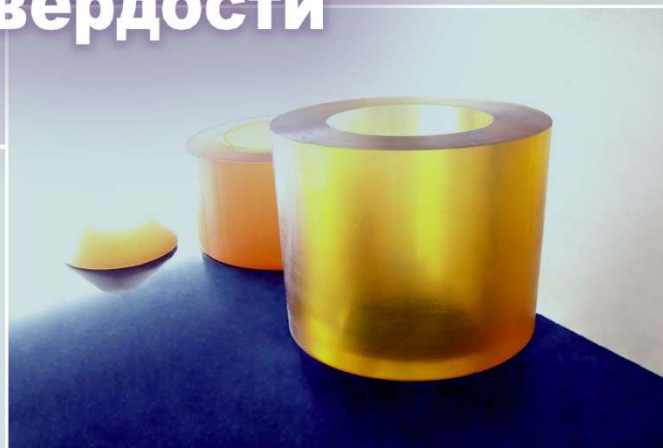
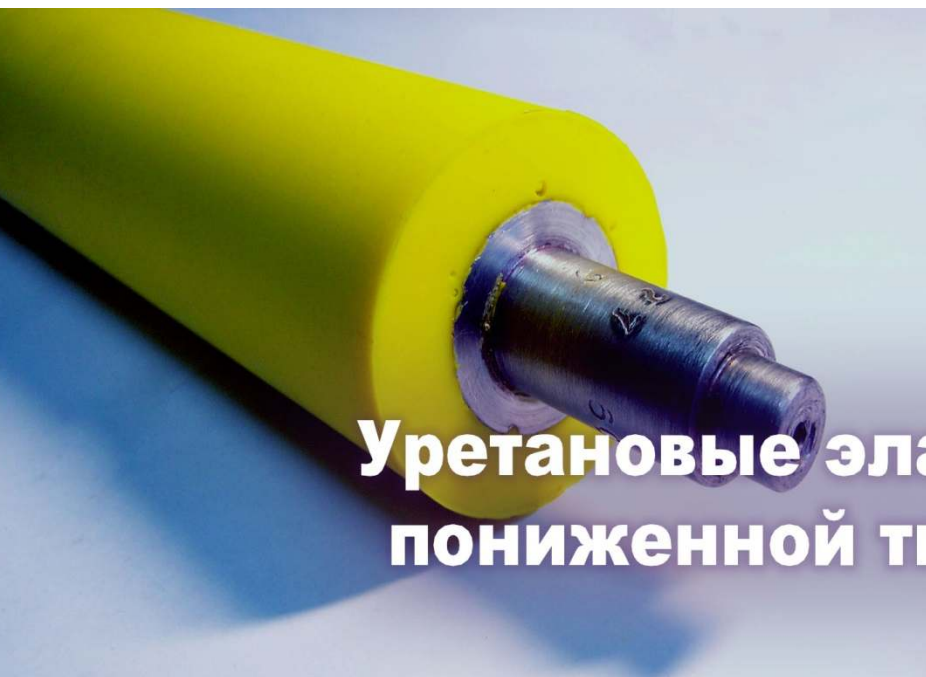


научно-
производственное
предприятие



Уретановые эластомеры пониженной твердости



СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

PU

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
1 СВОЙСТВА ОТВЕРДИТЕЛЯ УРЕЛИНК-185	3
2 СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ Пониженной Твёрдости	3
2.1 Стехиометрия	3
2.2 Режим отверждения	4
2.3 Режим кондиционирования	4
3 КОМПОЗИЦИИ ОТВЕРДИТЕЛЯ УРЕЛИНК-185	5
3.1 Система отверждения УРЕЛИНК-185/УРЕЛИНК-103	5
3.2 Расчет композиционных отвердителей	6
4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ	6
4.1 Стехиометрические расчеты	6
4.2 Смешение	6
4.3 Литье	8
4.4 Отверждение	8
4.5 Кондиционирование	8
5 ИСПЫТАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ	8

ВВЕДЕНИЕ

Уретановые преполимеры на основе простых полиэфиров и толуилндиизоцианата (ТДИ) находят широкое применение для производства литьевых эластомеров горячего отверждения. Эластомеры обладают уникальным комплексом свойств, включая износостойкость, гидролитическую стабильность и общие механические свойства. Однако нижний предел твердости для указанных эластомеров составляет 75 - 80 единиц по Шору А. Получение полимеров меньшей твердости требует применения пластификаторов и (или) отвердителей полиольного типа, что сопровождается ухудшением свойств эластомеров и не всегда возможно по технологическим соображениям.

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 с пониженной реактивностью, не содержащий растворителей и пластификаторов. УРЕЛИНК-185 не только расширяет диапазон свойств стандартных преполимеров, позволяя получать эластомеры с твердостью на 20 - 25 единиц ниже по сравнению с традиционными системами отверждения, но и создает технологические преимущества при переработке. Отвердитель может применяться при переработке любых преполимеров серий СУРЭЛ ТФ и ПФЛ, позволяя получить эластомеры в диапазоне твердостей 60 – 70 по Шору А, недостижимом при использовании стандартных отвердителей аминного типа.

1 СВОЙСТВА ОТВЕРДИТЕЛЯ УРЕЛИНК-185

УРЕЛИНК-185 представляет собой комплексный отвердитель с эквивалентным весом 185 на основе 4,4'-метилена-бис(ортохлоранилина) (МОСА) (Табл.1).

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 при смешении с преполимером, что позволяет осуществлять литье при более низкой температуре. Поскольку из технологического процесса отвердителя исключается операция плавления отвердителя, устраняется риск выделения токсичных пыли и паров амина.

УРЕЛИНК-185 позволяет перерабатывать преполимеры при более низкой температуре, обеспечивает увеличенную жизнеспособность, облегчает литье изделий сложной формы. Ввиду большего (по сравнению с МОСА) эквивалентного веса отвердителя снижается массовый расход преполимера.

(См.техническую информацию «УРЕЛИНК-185»)

2 СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ ПОНИЖЕННОЙ ТВЕРДОСТИ

Эластомеры пониженной твердости обладают рядом особенностей рецептурного и технологического характера, которые необходимо учитывать при проектировании изделий.

2.1 Стехиометрия

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.*

По сравнению со стандартными эластомерами для полимеров пониженной твердости характерна более сложная зависимость свойств от стехиометрии. Принципиальные особенности сводятся к следующему.

Твердость наиболее чувствительна к стехиометрии (Рис.1). В диапазоне (80 - 95) % параметр стабилен, но падает по мере роста стехиометрии свыше 95 %.

Физико-механические свойства эластомеров также в значительной степени зависят от стехиометрии (Рис. 2). Прочностные показатели имеют явно выраженный экстремальный характер: предел прочности при растяжении достигает максимального значения в области (90 - 95) % для преполимеров серии ПФЛ, и (95 - 100) % для преполимеров серии СУРЭЛ ТФ.

Напряжение при удлинении (модуль) монотонно уменьшается с ростом стехиометрии.

Сопротивление раздиру достигает максимума при (90 - 100) % стехиометрии, причем положение экстремума смещается в область более высокой стехиометрии с ростом твердости эластомеров.

Деформационные свойства (относительное удлинение при разрыве, остаточное удлинение при разрыве, относительная остаточная деформация сжатия) увеличиваются с ростом стехиометрии.

Оптимальный баланс свойств достигается при стехиометрии (90 - 95) %.

За пределами указанного интервала возможна оптимизация отдельных свойств в соответствии с данными, приведенными на рис. 1 и 2. Однако необходимо учитывать, что при стехиометрии ниже 80 % увеличивается разброс показателей. При стехиометрии свыше 95 %, в принципе, можно синтезировать эластомеры еще более низкой твердости, но при условии обеспечения исключительно точного соотношения компонентов, поскольку на наклонном участке зависимости «стехиометрия-твердость» (Рис.1) даже незначительные вариации стехиометрии приводят к резкому изменению твердости.

Для полимеров общинженерного назначения рекомендуемый уровень стехиометрии - 95 %. Типичные динамометрические характеристики эластомеров приведены на рис. 3.

Таблица 1

Свойства отвердителя УРЕЛИНК-185

Свойство	Значение
Внешний вид	Вязкая прозрачная жидкость янтарного цвета
Эквивалентный вес	185
Вязкость при 25 °С, Па·с	0.6±0.2

Твердость эластомеров с отвердителем УРЕЛИНК-185 в зависимости от стехиометрии

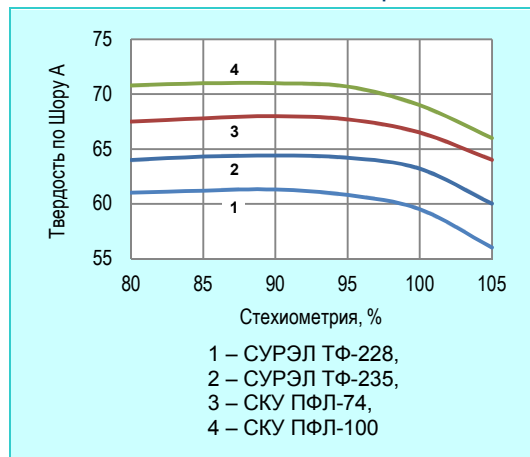
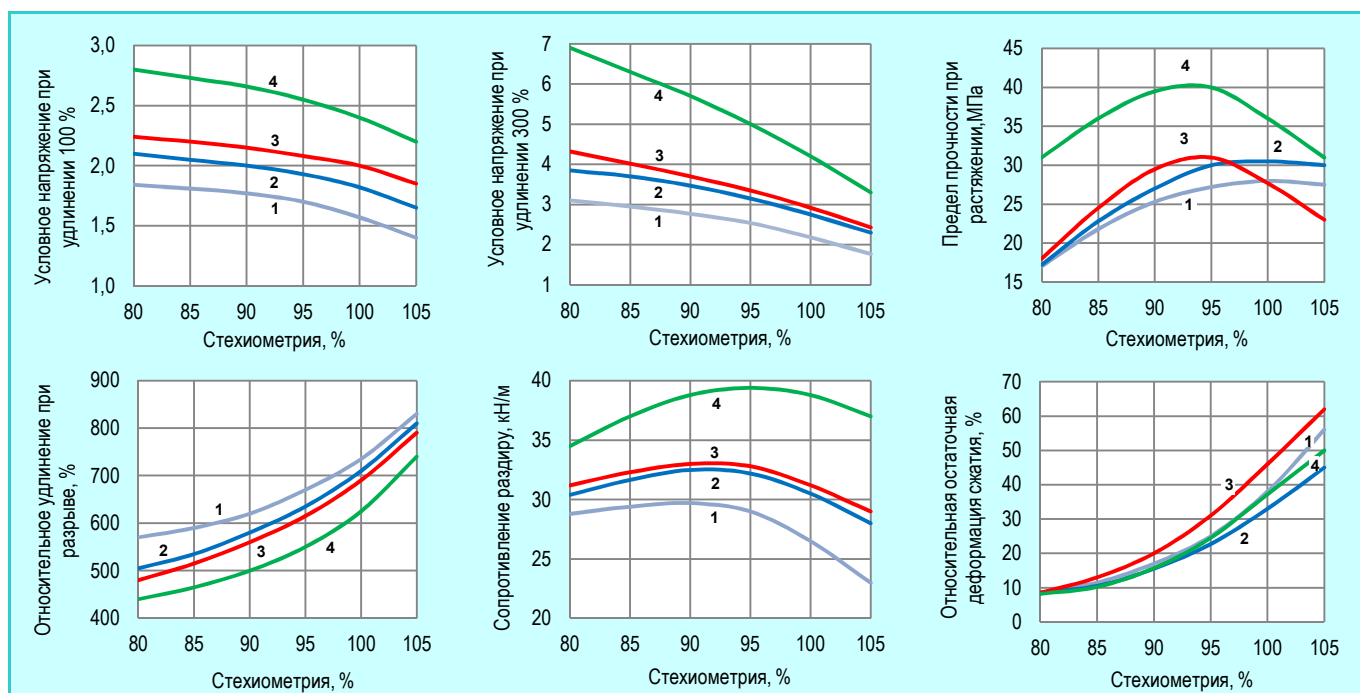


Рис. 1

* Методика расчета концентрации отвердителя приведена в разд. 4

Свойства эластомеров в зависимости от стехиометрии
(отвердитель – УРЕЛИНК-185)



1 – СУРЭЛ ТФ-228, 2 – СУРЭЛ ТФ-235, 3 – СУ ПФЛ-74, 4 – СУ ПФЛ-100

Рис. 2

2.2 Режим отверждения

По сравнению со стандартными отвердителями УРЕЛИНК-185 более требователен к условиям отверждения.

Оптимальная температура отверждения составляет 120 °С, причем недостаток температуры приводит к завышению твердости и не может быть компенсирован увеличением времени отверждения.

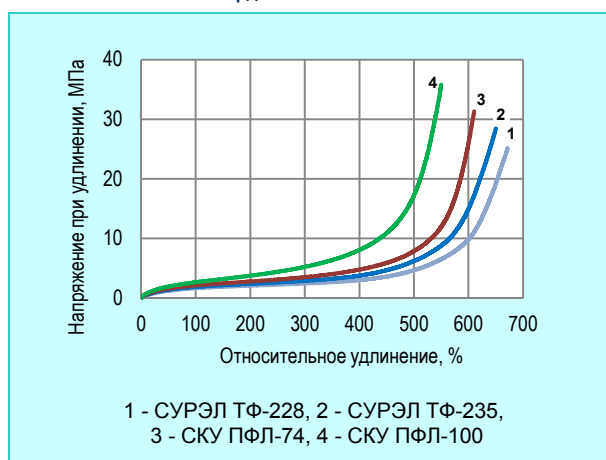
Время отверждения имеет относительно меньшее значение: оптимальное время отверждения составляет 17 - 20 часов при рекомендованной температуре.

2.3 Режим кондиционирования

Кондиционирование – стандартная операция при производстве изделий из полиуретанов. Кондиционирование заключается в выдержке изделий перед эксплуатацией до стабилизации свойств

эластомеров. Для полиуретанов различных типов время кондиционирования может составлять от нескольких суток до нескольких месяцев. Эластомеры на основе отвердителя УРЕЛИНК-185 непосредственно после отверждения имеют твердость в среднем на (3 – 5) единиц ниже расчетного значения. Стабилизация свойств наступает постепенно в процессе хранения при нормальных условиях (рис. 4), причем, чем ниже

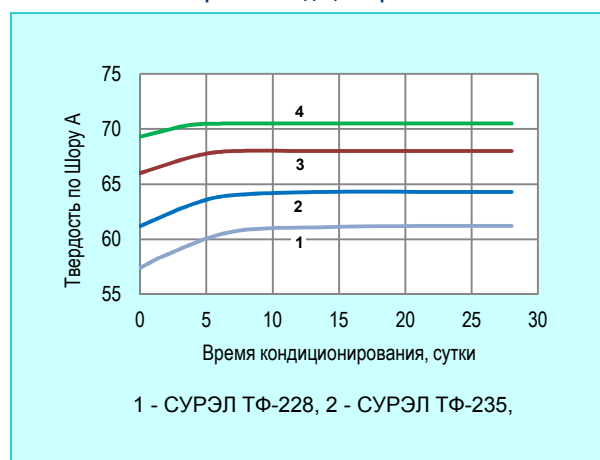
Зависимости «напряжение-деформация» эластомеров с отвердителем УРЕЛИНК-185



1 - СУРЭЛ ТФ-228, 2 - СУРЭЛ ТФ-235, 3 - СУ ПФЛ-74, 4 - СУ ПФЛ-100

Рис. 3

Зависимость твердости эластомеров от времени кондиционирования



1 - СУРЭЛ ТФ-228, 2 - СУРЭЛ ТФ-235,

Рис. 4

твердость, тем значительнее ее нарастание и тем более продолжительным должно быть кондиционирование. Низкая стехиометрия также требует более длительного кондиционирования.

Условия кондиционирования имеют принципиальное значение для получения стабильных эксплуатационных свойств. Время кондиционирования должно составлять не менее 1 недели.

В таблице 2 приведены условия переработки и свойства эластомеров с отвердителем УРЕЛИНК-185.

3 КОМПОЗИЦИИ ОТВЕРДИТЕЛЯ УРЕЛИНК-185

Диапазон свойств стандартных эластомеров может быть расширен за счет применения композиций УРЕЛИНК-185 и других отвердителей.

3.1 Система отверждения УРЕЛИНК-185/УРЕЛИНК-103

В качестве компонента композиции наибольший интерес представляет отвердитель УРЕЛИНК-103.

УРЕЛИНК-103 разработан специально в качестве компонента композиции с УРЕЛИНК-185 с целью оптимизации технических и технологических свойств эластомеров. Отвердитель обладает повышенной реактивностью, что способствует сокращению времени отверждения в форме. УРЕЛИНК-103 является жидкостью при нормальных условиях и смешивается с УРЕЛИНК-185 при комнатной температуре в любых соотношениях, образуя агрегативно устойчивые растворы с практически неограниченным сроком хранения.

(См. техническую информацию «УРЕЛИНК-103».)

УРЕЛИНК-103 обеспечивает твердость на уровне стандартных отвердителей аминного типа. Таким образом композиции отвердителей позволяют синтезировать уретаны в диапазоне твердостей, промежуточных между значениями, соответствующими индивидуальным отвердителям. Это создает важные технические и экономические преимущества, поскольку на основе одного преполимера становится доступным диапазон твердостей в (15 – 20) единиц по Шору А (Рис. 5).

Необходимо иметь в виду, что свойства композиции в зависимости от состава не аддитивны по отношению к свойствам индивидуальных отвердителей, поэтому расчет отвердителя для получения промежуточных свойств не может быть выполнен на основе линейной аппроксимации между свойствами индивидуальных отвердителей. Исходя из этого, соотношение компонентов отвердителя для получения промежуточных свойств должно определяться экспериментально, путем интерполяции по диаграмме «состав-свойство».

В качестве диаграммы «состав-свойство» может использоваться рис. 6. Диаграмма предназначена для ориентировочных расчетов свойств эластомеров в зависимости от состава композиционного отвердителя и, наоборот, для расчета состава отвердителя в зависимости от необходимых свойств.

Характерно, что зависимости от состава отвердителя таких параметров как напряжение при заданном удлинении и сопротивления раздиру являются практически линейными. С другой стороны, зависимости твердости, предела прочности при растяжении и относительного

Таблица 2

Эластомеры СУРЭЛ ТФ и СКУ ПФЛ при отверждении УРЕЛИНК-185

	Преполимер			
	СУРЭЛ ТФ-228	СУРЭЛ ТФ-235	СКУ-ПФЛ-74	СКУ-ПФЛ-100
Режим отверждения				
Стехиометрия, %	95	95	95	95
Температура преполимера, °С	80-100	80-100	80-100	80-100
Температура отвердителя, °С	20 - 25	20 - 25	20 - 25	20 - 25
Температура формы, °С	120	120	120	120
Время отверждения в форме при 120 °С, ч	1.5 – 2.0	1.5 – 2.0	1.0 – 1.5	1.0 – 1.5
Время поствулканизации при 120 °С, ч	16	16	16	16
Свойства эластомера*				
Твердость по Шору А	60	65	68	70
Напряжение при удлинении 100 %, МПа	1.7	1.9	2.1	2.6
Напряжение при удлинении 300 %, МПа	2.5	3.2	3.4	5.0
Предел прочности при растяжении, МПа	27.2	29.6	31.0	38.1
Относительное удлинение при разрыве, %	660	620	615	550
Сопротивление раздиру, кН/м	28.7	32.3	32.8	39.4
Относительная остаточная деформация сжатия (22 ч при 70 °С), %	25	23	31	25

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

удлинения при разрыве имеют более сложный характер. Сопротивление статическому сжатию изменяется незначительно во всем диапазоне концентраций.

Поскольку диапазоны доступных твердостей эластомеров на композиционных отвердителях частично перекрываются, появляется возможность синтеза эластомеров одной твердости на основе разных преполимеров.

В качестве примера на рис. 6 показан расчет свойств эластомеров твердостью 75 А. Сначала по диаграмме «состав-твердость» определяется состав отвердителя для получения заданной твердости. Затем полученные значения наносятся на линию тренда соответствующего свойства и определяются ординаты полученных точек.

Переработка преполимеров с композиционными отвердителями осуществляется по тем же режимам, что и с индивидуальным УРЕЛИНК-185. При этом необходимо учитывать ряд особенностей рецептурного и технологического характера.

В частности, следует иметь в виду, что с ростом концентрации УРЕЛИНК-103 в смеси, (что соответствует повышению твердости), активность композиционных отвердителей увеличивается с соответственным ускорением отверждения.

3.2 Расчет композиционных отвердителей

Расчет количества композиционного отвердителя, необходимого для переработки преполимера, не отличается от обычной методики расчета индивидуальных отвердителей (см. раздел 4). Единственная особенность заключается в необходимости определения эквивалентного веса смеси.

В общем виде расчет эквивалентного веса смеси n отвердителей осуществляется по формуле:

$$\text{ЭВ} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\text{ЭВ}_i}}, \quad (1)$$

где ЭВ – эквивалентный вес смеси,
 i – номер компонента,
 n – количество компонентов,
 m_i – масса компонента i ,
 ЭВ_i – эквивалентный вес компонента i .

Диапазоны твердостей эластомеров с системой отверждения УРЕЛИНК-185/УРЕЛИНК-103

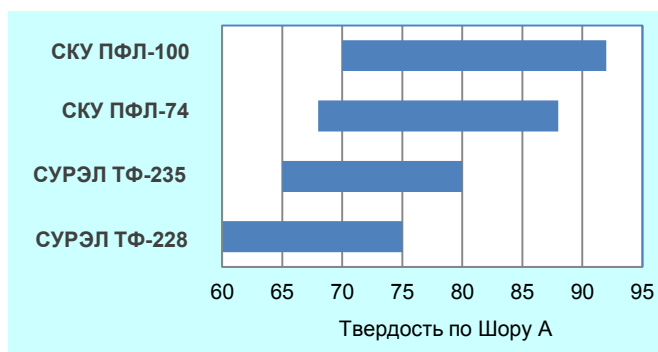


Рис. 5

Для бинарного состава ($n=2$) уравнение (1) принимает вид:

$$\text{ЭВ} = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\text{ЭВ}_1} + \frac{m_2}{\text{ЭВ}_2}}, \quad (2)$$

Если соотношение компонентов отвердителя выражено в массовых долях ($m_1 + m_2 = 1$), расчет может быть выполнен на основе массовой доли одного из компонентов:

$$\text{ЭВ} = \frac{\text{ЭВ}_1 \cdot \text{ЭВ}_2}{m_1(\text{ЭВ}_2 - \text{ЭВ}_1) + \text{ЭВ}_1}, \quad (3)$$

При расчете эквивалентного веса композиции используются значения эквивалентного веса УРЕЛИНК-185 и УРЕЛИНК-103, равные 185 и 103 соответственно.

4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ

Синтез эластомеров низкой твердости в целом соответствует общим принципам переработки уретановых преполимеров.

(Рекомендации по переработке преполимеров приведены в технических бюллетенях «УРЕТАНОВЫЕ ПРЕПОЛИМЕРЫ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РУЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ» и «УРЕТАНОВЫЕ ПРЕПОЛИМЕРЫ СУРЭЛ® ТФ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ».)

С учетом особенностей, свойственных эластомерам низкой твердости, рекомендации по переработке приведены ниже.

4.1 Стехиометрические расчеты

Количество отвердителя в зависимости от фактического содержания изоцианатных групп в преполимере определяется по формуле:

$$M = \frac{\%NCO \cdot \text{ЭВ} \cdot (\%стехиометрии)}{42,02 \cdot 100}, \quad (4)$$

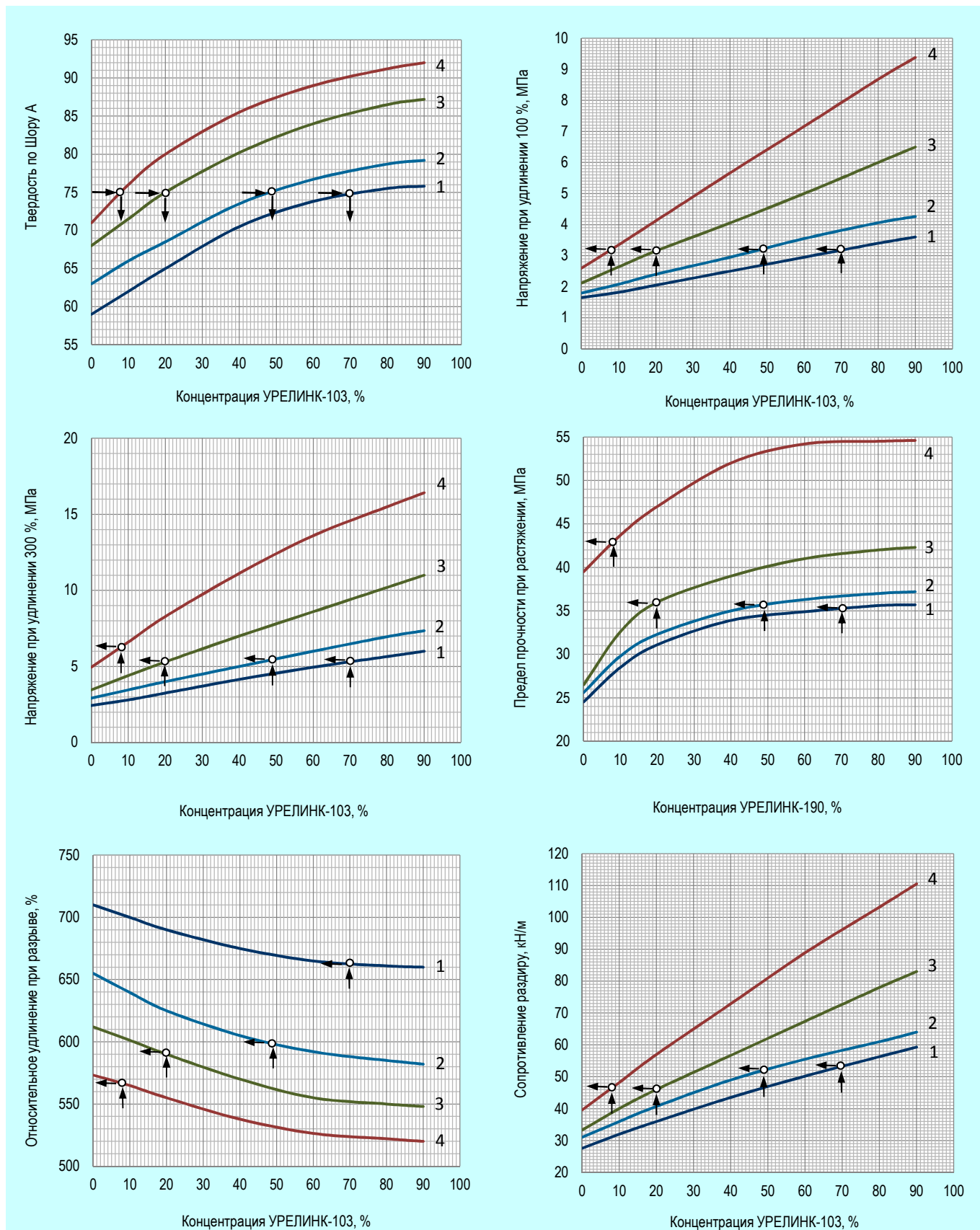
где M – количество отвердителя, м.ч., на 100 м.ч. преполимера,
 $\%NCO$ – содержание NCO-групп в преполимере,
 ЭВ – эквивалентный вес отвердителя.

4.2 Смешение

Невысокая реактивность и хорошая растворимость в преполимерах делают отвердитель УРЕЛИНК-185 чрезвычайно технологичным. УРЕЛИНК-185 менее требователен к температуре смешения чем стандартные аминные отвердители. Обычная температура дегазированного преполимера (80-100) °С допускает смешение в течение 4 минут и более. Соответственно может быть увеличено время дегазации смеси, что способствует однородности отливки. При необходимости температура преполимера может быть значительно уменьшена, поскольку отвердитель не кристаллизуется при охлаждении. В этом случае параметром, регламентирующим температурой смешения, является вязкость.

УРЕЛИНК-185 и композиции УРЕЛИНК-185/УРЕЛИНК-103 могут применяться при комнатной температуре, однако, если по технологическим соображениям (для уменьшения вязкости, сокращения

Свойства эластомеров при отверждении композициями УРЕЛИНК-185/УРЕЛИНК-103



1 – ТФ-228, 2 – ТФ-235, 3 – СКУ-ПФЛ-74, 4 – СКУ-ПФЛ-100

Рис. 6

времени отверждения) требуется более высокая температура, отвердители могут быть подогреты вплоть до 100 °С.

4.3 Литье

Общие принципы переработки уретановых преполимеров в полной мере применимы к системе отверждения на основе УРЕЛИНК-185. Из-за невысокой вязкости и большой жизнеспособности система менее требовательна к условиям литья, поэтому однородность отливки обеспечивается даже при более высокой температуре формы. Как и в случае стандартных отвердителей, температура формы должна быть равна температуре отверждения.

4.4 Отверждение

Режим отверждения имеет решающее значение для получения качественных и стабильных по свойствам эластомеров низкой твердости. Как было отмечено выше, УРЕЛИНК-185 весьма чувствителен к температуре отверждения.

Оптимальная температура составляет 120 °С. Общее время отверждения (в форме и поствулканизация) – (17 – 20) часов при рекомендованной температуре.

Эластомеры низкой твердости требуют более длительного отверждения в форме по сравнению со стандартными системами. Поскольку время отверждения в форме – технологическая величина, которая зависит не только от кинетических параметров отверждения, но и от механических свойств готового эластомера, а также размеров и формы изделия, оптимальное время необходимо определять опытным путем. С точки зрения химической кинетики, чем ниже твердость эластомера, тем более длительным должно быть отверждение в форме. Поэтому индивидуальный отвердитель УРЕЛИНК-185 требует более длительного отверждения, чем его композиции с УРЕЛИНК-103, причем с ростом концентрации УРЕЛИНК-103 в смеси, время отверждения в форме будет сокращаться.

Обычно при переработке систем СУРЭЛ ТФ/УРЕЛИНК-185 время отверждения в форме составляет (1 – 3) часа в зависимости от марки преполимера. При применении композиционных отвердителей УРЕЛИНК-185/УРЕЛИНК-103 время отверждения в форме может уменьшиться до 0,5 часа.

Рекомендуемая продолжительность дополнительного отверждения (поствулканизации) – 16 часов при 120 °С.

4.5 Кондиционирование

Выше было отмечено, что эластомеры низкой твердости очень требовательны к операции кондиционирования. Для получения воспроизводимых свойств, время кондиционирования должно составлять не менее недели при нормальных условиях.

5 ИСПЫТАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

В табл. 3 приведен перечень методик испытаний, на которые имеются ссылки в данном бюллетене.

Таблица 3

Методы испытаний эластомеров

Параметр	Метод
Твердость по Шору А	ГОСТ Р ИСО 7619-1-2009
Напряжение при заданном удлинении	ГОСТ 270-75, ГОСТ Р 54553-2011, ГОСТ ISO 37-2013
Предел прочности при растяжении	То же
Относительное удлинение при разрыве	“
Сопrotивление раздиру	ГОСТ 262-93 (ИСО 34-79), метод Г
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 март 2015 г. Для уточнения актуальности документа, обращаться в ООО «СУРЭЛ».



НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ