

УРЕТАНОВЫЕ ПРЕПОЛИМЕРЫ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Рекомендации по ручной переработке

Уретановые преполимеры горячего отверждения представляют собой продукты взаимодействия полиэфиров с диизоцианатами. Преполимеры предназначены для производства высококачественных литевых эластомеров.

Переработка преполимеров в эластомерные изделия осуществляется путем отверждения в результате реакции изоцианатных групп с удлинителями цепи (отвердителями) – соединениями полиаминного или полиольного типа. Свойства эластомеров определяются выбором как преполимера, так и системы отверждения. Концентрация отвердителя также существенно влияет на свойства готовых изделий, что позволяет оптимизировать их для конкретных областей применения.

В данном бюллетене изложены общие рекомендации по технологии ручной переработки преполимеров в изделия.

(Режимы переработки преполимеров конкретных марок приведены в соответствующих листах технических данных.)



1 ХРАНЕНИЕ

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

Твердые преполимеры перед переработкой необходимо расплавить при температуре плюс (50-60) °С, не допуская местного перегрева и тщательно перемешать. Предпочтительны воздушные термостаты с принудительной конвекцией. Вращение контейнера предотвращает перегрев и уменьшает время плавления.

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.

2 ПЕРЕРАБОТКА

2.1 Дегазация

Для получения однородных изделий преполимеры перед смешением с отвердителем необходимо дегазировать. При возможности, (насколько позволяет жизнеспособность реакционной смеси) дегазацию следует продолжать при смешении с отвердителем и некоторое время после смешения.

Дегазация осуществляется перемешиванием преполимера при (80-100) °С и 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.

Объем емкости для смешения должен по меньшей 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.

2.2 Стехиометрические расчеты

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.

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 эквивалентного веса универсальных отвердителей диаминоного типа приведены в таблице.

Характеристика отвердителей

Отвердитель	Эквивалентный вес
МОСА (метилен-бис-ортохлоранилин)	133.5
УРЕЛИНК-107	107.0
УРЕЛИНК-121	121.0
УРЕЛИНК-190	190.0

2.3 Смешение с отвердителем

Преполимеры могут перерабатываться методами ручного или машинного смешения. Критериями для выбора метода переработки являются размеры изделий, реактивность преполимера, метод литья. Ручное смешение удобно при литье небольших изделий различной твердости, а также при применении метода компрессионного литья.

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 диаминного 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.

Конструкция мешалки и гидродинамический режим смешения должны обеспечить эффективное перемешивание без захвата воздуха (не должно быть «воронки» у вала мешалки).

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

2.4 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 инъекционное литье, компрессионное литье, литьевое прессование, ротационное литье, центробежное литье, вакуумное литье, реактивно-инъекционное 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 обрызгивание 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® составляет примерно (1-2) % при любом методе литья. Эту величину следует принимать во внимание при проектировании формы. Необходимо иметь в виду, что направление усадки – внутрь 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

* Рекомендации по применению антиадгезивов и праймеров можно получить в службе технической поддержки ООО «СУРЭЛ»

рекомендуется понизить на (5-10) °С по сравнению с температурой отверждения. Расширение полимера в форме позволит нейтрализовать эффект химической усадки.

При переработке преполимеров с мощным экзотермическим эффектом 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.

2.5 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, которым 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 меньше 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.

2.6 Кондиционирование

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. Обычно для стабилизации свойств эластомеров изделия перед эксплуатацией необходимо кондиционировать не менее недели при комнатной температуре. В некоторых случаях требуется более длительное кондиционирование.

2.7 Технология ручной переработки

Ниже приведены общие рекомендации по ручной переработке преполимеров горячего отверждения. Перечисленные операции применимы к ТДИ-терминированным преполимерам СУРЭЛ© на основе как простых, так и сложных полиэфиров.

- 1 Взвесить расчетное количество преполимера в подходящий контейнер. Объем контейнера должен по крайней мере вдвое превосходить объем 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 Нагретый преполимер дегазировать 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 вне формы. 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.

Для уточнения режимов переработки преполимеров конкретных марок и систем отверждения обращаться к соответствующим листам технических данных.

3 ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ

3.1 Весы

3.2 Вакуум-насос

3.3 Воздушный термостат

3.4 Герметичная емкость с перемешивающим устройством, контролем температуры и вакуумированием

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



ООО СУРЭЛ
 Научно-производственное предприятие
 190020, Санкт-Петербург, Старо-Петергофский пр., д. 18 лит. Е, пом. 7Н
 т/факс (812) 786 50 39
 e-Mail: surel@sp.ru
www.surel.ru