

# Переработка полиуретанов

Издано в Kunststoffe 7/2004

Авторы: Доктор Удо Майер, Ханс-Гuido Вирц, Джурген Фитз, Андреас Фрахм, Томас Раб.

**Технология Процесса.** В отличие от производства формовых изделий под большим давлением или заготовок в условиях физических процессов, основной этап в производстве ПУ деталей – химическая реакция, которая происходит в реакторе. Надежное оборудование для этого процесса доступно, чтобы произвести большое разнообразие деталей. Начнем с низкого давления и описание машины и технологии. Данная статья кратко рассматривает необходимые узлы машины. В зависимости от оборудования процесс может быть непрерывным или периодическим.

Изготовители ПУ пластмассовых изделий применяют жидкое сырье – полиолы и полиизоцианаты или форполимеры, от своих поставщиков, затем перерабатывают их в ПУ путем химической реакции. Существуют рецептуры в которых дополнительно к полиолу и изоцианату добавляются определенные компоненты от которых может зависеть ход реакции. Технология и машины первоначально развиты фирмой Байер в Лeverкузене (Германия). С тех пор, много компаний разработали машины для различных применений, основанных на химии ПУ.

Обработка пенообразующих смесей реакции называется – реакция инжекционного литья (RIM/РИЛ) [1-4]. Применение этого процесса, позволяет получить интегральные ПУ пены с интегральными слоями (когда ячеистая внутренняя часть имеет значительное количество неячеистых структур) и микроячеистые ПУ пены, с очень маленькими порами, поэтому практически сплошными, с чрезвычайно коротким временем цикла. Термин RRIM (Укрепленная Реакция Инжекционного Литья) определяет процесс, когда ПУ армирован гранулами, чешуйками или волокнами (наполнители) для изменения его свойств [5].

## Дозирование и технология смешения

Два первичных компонента (полиол и полиизоцианат) перекачивают из резервуаров, в которых они хранятся, в рабочие емкости называемые резервуарами подачи (рабочими резервуарами). Часто, двухкомпонентные системы уже подготовлены, т.е., все добавки, типа активаторов, стабилизаторов, антиперенов, пигментов и т.п., которые являются существенными для реакции, уже содержатся в двух первичных компонентах. Однако, также возможно производить предварительное перемешивание на предперемешивающей (premix) станции, это позволяет вводить добавки непосредственно в линии, связанные с дозирующими насосами. Дозирующие насосы подают компоненты в точных соотношениях из рабочих резервуаров к головке смешения. В головке смешения компоненты смешиваются и подаются из нее в открытую форму или через систему литников в полость закрытой формы. По истечению времени реакции (после отверждения), из формы извлекается законченная деталь или полузаконченная, которая отправляется на доработку.

**Машины низкого давления** (рис. 1) с рециркуляцией компонентов. Управляющие клапаны обеспечивают синхронное введение компонентов в общую смесительную камеру. Как только заполнение закончено, любая оставшаяся смесь должна быть удалена из смесительной камеры. Это может быть выполнено с помощью сжатого воздуха и/или струи жидкого агента. ППУ системы являются малоактивными, могут применяться при атмосферном давлении в открытых формах. Для них, простые, надежные машины низкого давления все еще имеют практическую ценность и обеспечивают необходимую точность работы. С недавних пор на рынке представлены небольшие системы измерения для машин низкого давления, которые позволяют производить дозировку частей всего с точностью 0,5 г в периодическом режиме.

Системы рециркулирования также применяются в машинах высокого давления в течение длительного времени (рис. 2). Перед каждым циклом смешивания и заполнения, компоненты непрерывно циркулируют под давлением, необходимым для их введения. Запуск элементов управления перемещает реагенты из цикла обращения для осуществления литья, а затем возвращает их смесительную головку высокого давления. Оставшаяся в головке, после заполнения форм, реакционная смесь очищается сжатым воздухом или чистящим плунжером. Современные машины высокого и низкого давления могут обеспечить необходимую гомогенизацию, регулирование температуры и прочистку каналов продуванием. Это позволяет поддерживать температуру в системе циркуляции и обеспечивает устойчивую работу оборудования в течении длительного времени и предотвращает возвращение реагентов в рабочие резервуары.

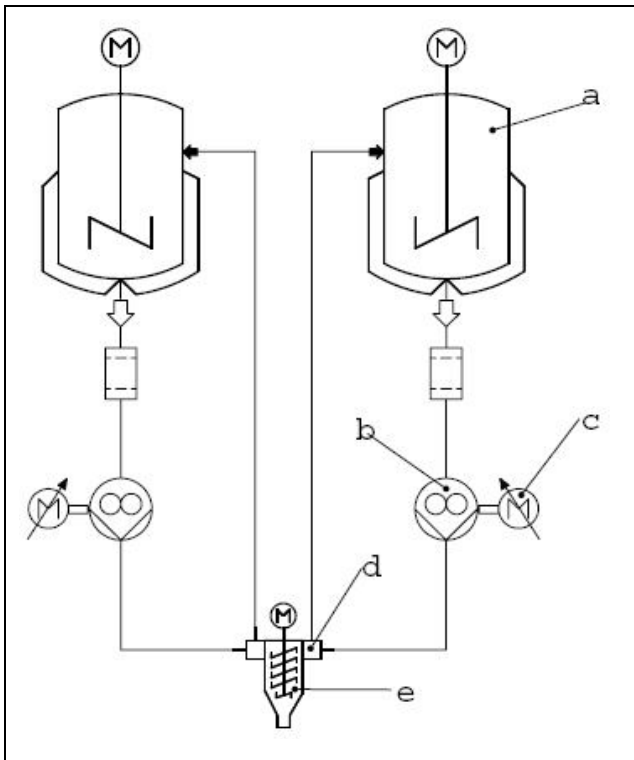


Рис.1. Схематическое представление машины низкого давления (а: рабочие резервуары; б: дозирующие насосы; с: двигатель с частотным регулированием; d: регуляторы подачи; e: емкость для смешения с мешалкой; М: двигатели).

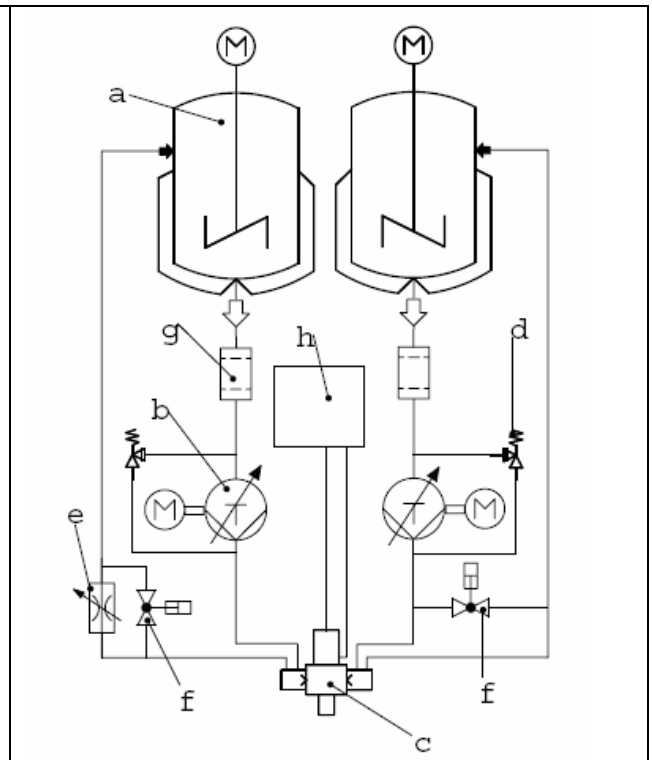


Рис. 2. Схема машины высокого давления с системой рециркуляции (а: рабочие резервуары; б: дозирующие насосы; с: смешительная головка; d: предохраняющий клапан; e: рециркуляционный дроссель; f: клапан рециркуляции низкого давления; g: фильтр; h: гидравлика смешительной головки, М.: двигатели)

Подача ингредиентов производится и постоянно поддерживается в определенном состоянии рабочих (подающих) резервуарах (рис. 3). Это обеспечивает, прежде всего, точное регулирование температур. Любое температурное колебание, особенно в полиоле, кончается изменением вязкости, которая, в свою очередь, может привести к проблемам при следующем дозировании. По этой причине, рабочие резервуары имеют рубашку. Теплоноситель перемещается по рубашке и нагревает резервуар, мешалка обеспечивает точное поддержание температур за счет конвекции. Резервуары снабжены дозирующими насосами. Поэтому рабочие резервуары разрабатывают, как сосуды, работающие под давлением, так что бы компоненты закачивались насосами при определенном давлении, часто обеспечивающемся сухим сжатым воздухом над жидкостью в резервуаре.

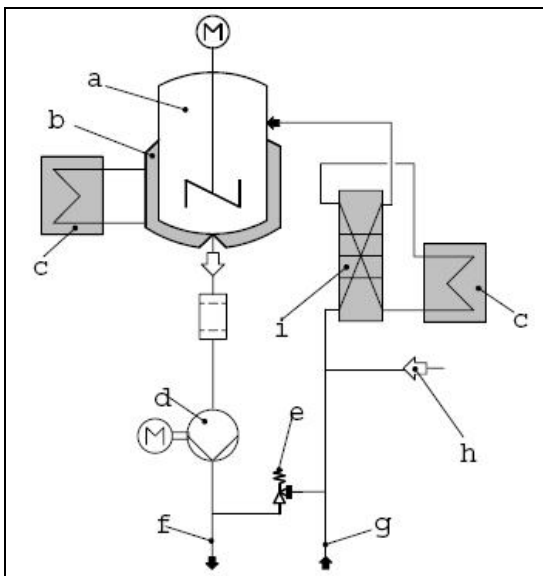


Рис.3. Схема регулирования температуры в рабочем резервуаре (а: рабочий резервуар; б: рубашка; с: термостат; d: насос, e: слив; f: линия транспортировки компонента к дозирующему насосу; г: линия возвращения; h: штуцер для наполнения из резервуара хранения; i: пластинчатый теплообменник; М.: двигатель).

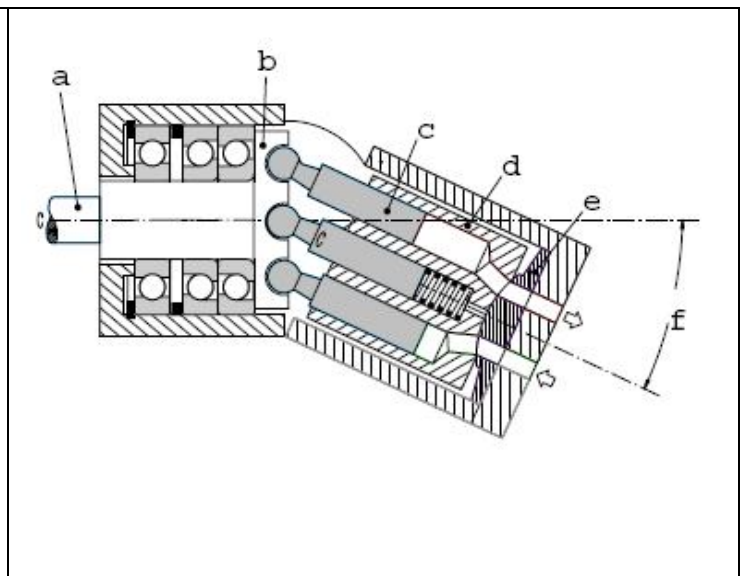


Рис. 4. Схема осевого поршневого насоса (а: вал двигателя; б: приводной диск; с: поршни, d: цилиндр; e: регулирующая пластина; f: регулирующий угол).

**Дозирование** компонентов в необходимом соотношении должно быть воспроизводимо, и производиться с высокой степенью точности. Соответственно, в машинах низкого и высокого давления устанавливаются высоко точные насосы. Существует много типов насосов, приведем некоторые из них на примере.

Внешний шестеренчатый насос наиболее предпочтителен и часто применяется в машинах низкого давления. При их использовании, внимание нужно уделить потерям из-за снижения вязкости и увеличению обратного давления. Их же применяют как дозирующие насосы, они как и винтовые насосы, могут применяться для организации циркуляции.

Для дозирования в диапазоне 12 – 150 л/мин применяют малошумные и не требующие клапанов, осевые поршневые насосы (Рис.4.) Важное ограничение для осевых поршневых насосов состоит в трудности транспортировки высоковязких жидкостей. Кроме того, в жидком компоненте не могут присутствовать никакие абразивные наполнители.

По этой причине, дозирующие устройства цилиндрического типа (такие как плунжерные насосы) являются предпочтительными в RRIM процессах.

Такие одноходовые насосы могут приводиться шаговым двигателем с линейным гидравлическим усилителем (рис. 5) или другим электрогидравлическим средством. С некоторых пор, рынок также начал предлагать полностью электрические плунжерные насосы.

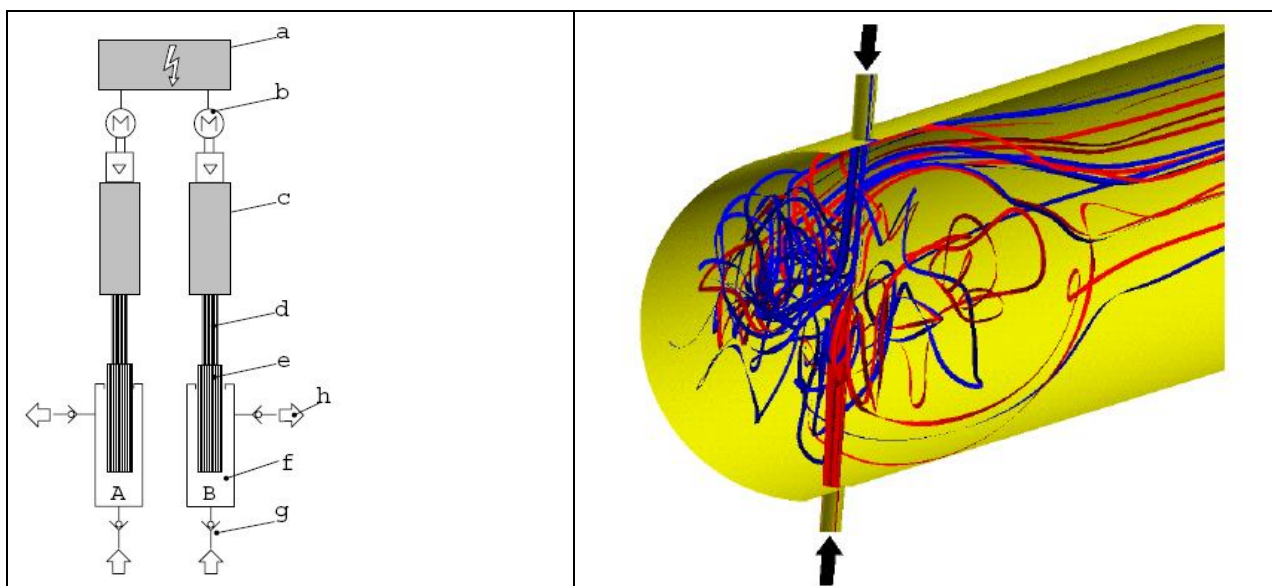


Рис.5. Схема системы дозирования с индивидуальным плунжером и частотно-импульсным управлением (а: электронный блок управления; b: линейный двигатель; c: линейный гидравлический усилитель; d: шток гидравлического поршня; e: плунжер дозирующий; f: дозирующий цилиндр, g: отсечной клапан линии всасывания; h: отсечной клапан линии давления).

Рис.6. Смешивание вследствие ударного смешения (показана камера смешения и канал разгрузки)

### Технология смешения в головке

Наиболее важный компонент в проведении реакции в машине – смешивающая головка. В то время как мешалки находят применение в процессах низкого давления, полностью разработан новый метод, который основан на том, что давление может оказывать значительное влияние на время цикла. Значительное сокращение времени цикла при переработке ПУ стало возможно благодаря данному изобретению. Компоненты скорости потока внутри сопла лежат в диапазоне от 100 до 150 м/с. Жидкие компоненты вводятся через отверстия в камеру смешения, где происходит из полное смешение за счет кинетической энергии (рис. 6). В данном случае используется классический принцип противотока (ударное смешение), когда оси форсунок имеют угол к оси менее 180 °; этот принцип также применяется в настоящее время.

В головке высокого давления происходит совместная регулируемая подача потоков компонентов из циркуляционного цикла в зону инъекции под давлением 150-250 бар, при этом происходит ударное смешивание. Это гарантирует, что начало, и завершение введения компонентов точно синхронизированы для каждого. Головка высокого давления может существовать, как с, так и без совместного последующего домешивания. Для смесительных головок без последующего домешивания, домешивание может производиться в системе каналов при заполнении закрытых форм (рис. 7).

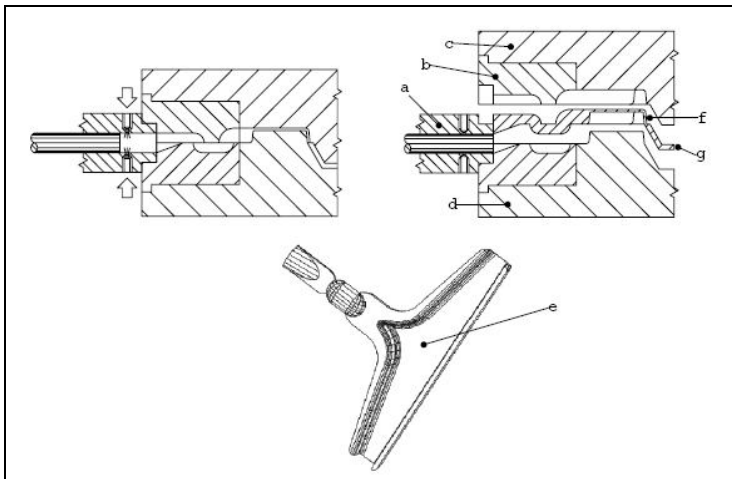


Рис. 7. Система подачи с отводом и барьером (а: смесительная головка; b: вставка с горловиной и отводом для последующего домешивания; с: пуансон (верхняя полуформа); d: матрица (нижняя полуформа); e: рассекатель; f: литьевое отверстие; g: формованная часть.)

При методе свободного литья (открытого), дозируемый поток реакционной массы подается в ламинарном режиме из Г-образной головки, как результат изменения формы потока (режима течения) между камерой смешения и выпускным отверстием. Этот принцип удовлетворяет требованиям дозирования в небольших количествах в условиях применения свободного литья. При переработке смесей с абразивными наполнителями необходимо применять износостойкие смесительные головки. Поверхности их каналов проходят специальную поверхностную обработку или имеют твердые износостойкие вставки. На сегодняшний день имеется детальное описание и схематическое изображение нескольких специальных разработок смешивающих головок. Эти разработки малоприменимы для работы с двумя компонентами. На рынке доступны смешивающие головки для одновременного смешения до 6-ти компонентов.

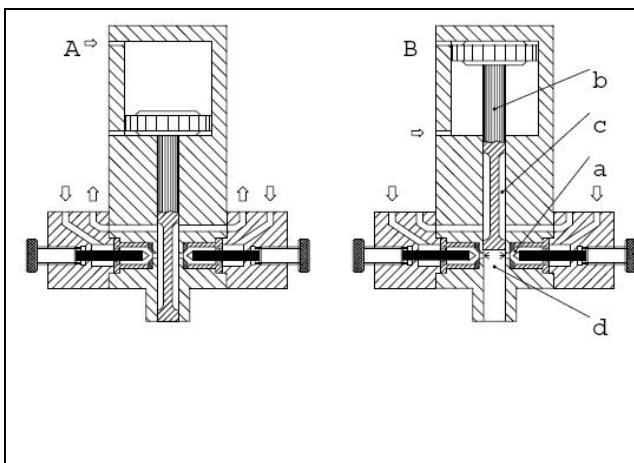


Рис. 8. Схема поршневой смесительной головки с углублениями для циркуляции: (А: циркуляция/чистка В: смешение; а: вводящие сопла; b: поршень регулировочно-чистящий; с: углубления для циркуляции; d: смешивающая камера)

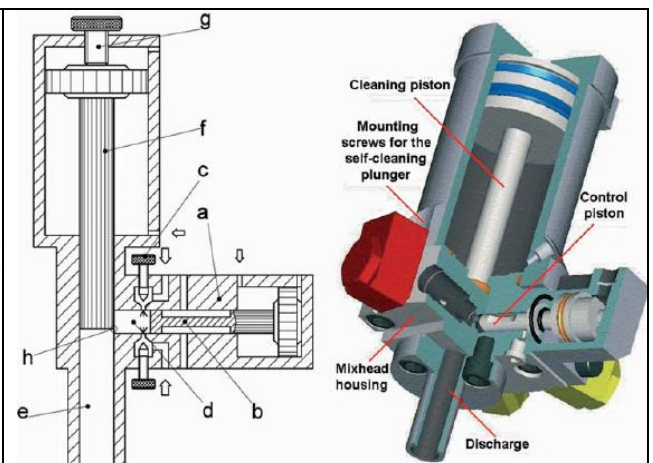


Рис. 9. Слева: Схема Г-образной смесительной головки с механизмом регулирования зазора дозирования: (а: камера смешения; b: поршень регулировочно-чистящий с циркуляцией; d: камера смешения; e: разгрузочный канал; f: поршень регулировочно-чистящий; g: механизм для регулировки зазора и расхода жидкости; h: зазор между секциями). Справа: трехмерная модель в разрезе САПР (источник: Cannon)

#### Головка смесительная с поршневым приводом и углублениями для возврата смеси.

Когда смесительная головка находится в режиме циркуляции, компоненты обеих потоков возвращаются обратно в рабочие резервуары через углубления в регулировочно-чистящем поршне (рис. 8). Когда поршень отводится, открывается проход в смесительную камеру, и компоненты двигаются на встречу друг другу. Когда поршень возвращается обратно, смешивание прерывается и восстанавливается циркуляция потоков, а остаточная смесь выталкивается из смесительной головки.

#### Г-образная смесительная головка.

В так называемых, Г-образных смесительных головках (рис. 9), очищаемый поршнем разгрузочный канал, соединяется непосредственно с камерой смесительной головки под углом 90°. Диаметр разгрузочного канала больше, чем диаметр камеры смешения. В результате чего, камеру смешения можно частично перекрывать, при этом в смесительной камере будет происходить улучшенное смешение, и реакционная смесь будет подаваться из головки с меньшей

скоростью. Регулируемый зазор (h) определяет давление в камере смешения и обеспечивает последующее домешивание реакционной смеси.

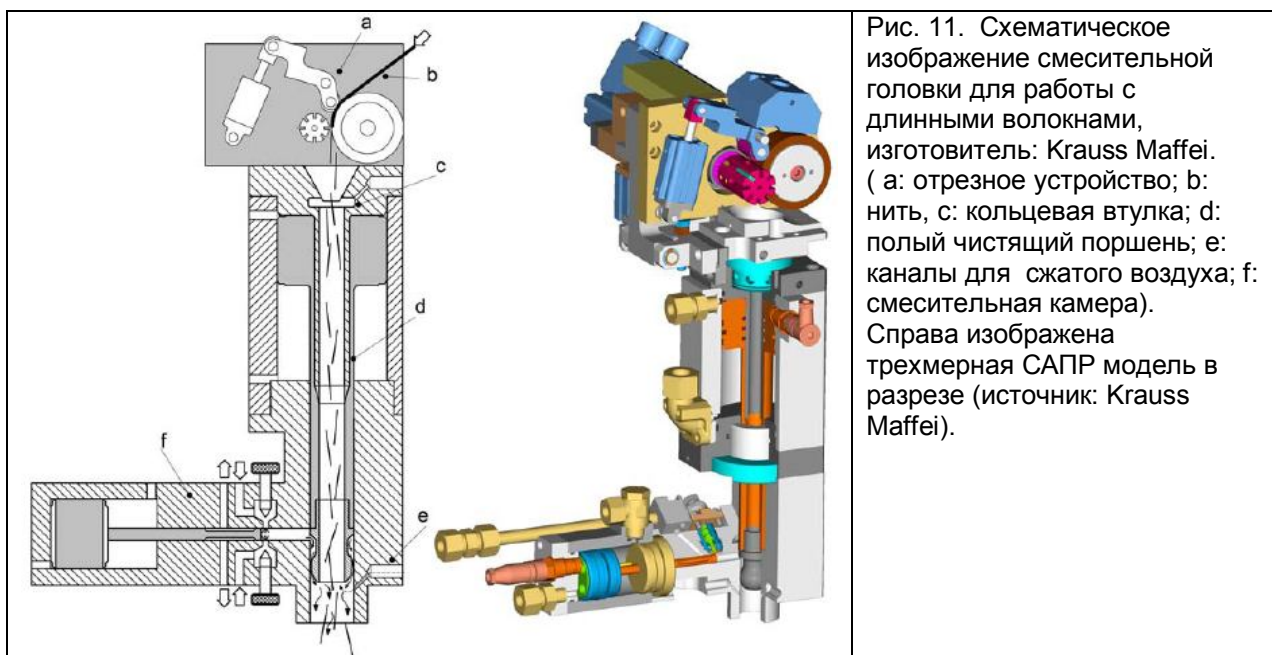
Альтернативой описанной выше Г-образной смесительной головке является головка с коаксиальным зазором, что бы регулировать расход (рис.10.). Регулируемый зазор создает кольцевой канал различной высоты. Камера с опущенной вниз регулирующей втулкой обеспечивает перенаправление потока, и увеличение скорости реакционной смеси из-за уменьшения сечения.

#### **Смесительные головки для смесей наполненных длинными волокнами.**

В то время, как RRIM процесс применим для волокон с максимальной длиной 0,1 – 0,2 мм, изготовители разработали методы позволяющие перерабатывать смеси с длиной волокон до 100 мм. Из-за возможности закупоривания и высокой характеристической вязкости таких смесей, они не могут быть просто смешанны с жидкими компонентами. Введение волокон происходит в уже готовую смесь специальными способами и может начинаться в смесительной головке (рис. 11).

При помощи отрезного устройства прикрепленного к головке нарезаются нити определенной длины, которые затем протягиваются через отверстие в полой поршне, из-за разности давлений создаваемой потоком в канале полого поршня [6].

В нижней части поршня движется реакционная смесь, полученная при высоком давлении, поток текущий по кольцевому каналу совмещается со стекловолокном. Вокруг выходного отверстия находятся многочисленные воздушные каналы (для подачи сжатого воздуха) которые направлены по ходу движения потока и необходимы для лучшего совмещения потока реакционной смеси со стекловолокном. Способ смешения через полый очищающий поршень, позволяет получить смесь непосредственно на выходе, что значительно облегчает процесс. На выходе из смесительной головки поток имеет достаточную кинетическую энергию, что бы преодолеть расстояние 100-400 мм от головки до полости открытой формы. Робот перемещает головку вдоль полости открытой формы. Затем реакционная смесь вспенивается в уже закрытой форме в условиях экзотермической реакции и после затвердевания легкие детали укрепленные длинным волокном извлекают из формы.



### **Заводские процессы переработки**

Система производства включает в себя реактор с мешалкой (машину) для инъекционного литья (рабочие резервуары, насосы дозирования и циркуляции, головку смешения, и т.д.), форму для изготовления деталей и возможно, дополнительное оборудование. Системы классифицируются на непрерывные и периодические.

**В периодическом процессе**, полости формы заполняются реакционной смесью один раз в определенный промежуток времени, в результате, как правило, получают законченные детали. На рис. 12 показан пример системы для изготовления деталей из ППУ, в которых робот перемещает смесительную головку так, чтобы заполнить открытые полости формы – техника свободного литья. На фото представлена одна смесительная машина, которая посредством робота обеспечивает подачу в две формы.

Так как давление, при котором обычно происходит подача ПУ при заливке ППУ изделий незначительно, то опытные изделия могут быть получены даже, на пример, в формах из эпоксидной смолы. Для улучшения теплопроводности таких форм в них часто добавляют

алюминиевый порошок. Такой способ применения, является конкурентным преимуществом ПУ перед другими полимерами.



Рис. 12. Фотография системы инъекционного литья для производства автомобильных сидений; изготовитель: Cannon (фотография компании: Bayer Material-Science)

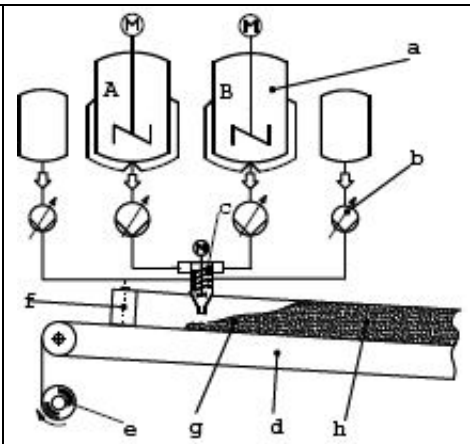
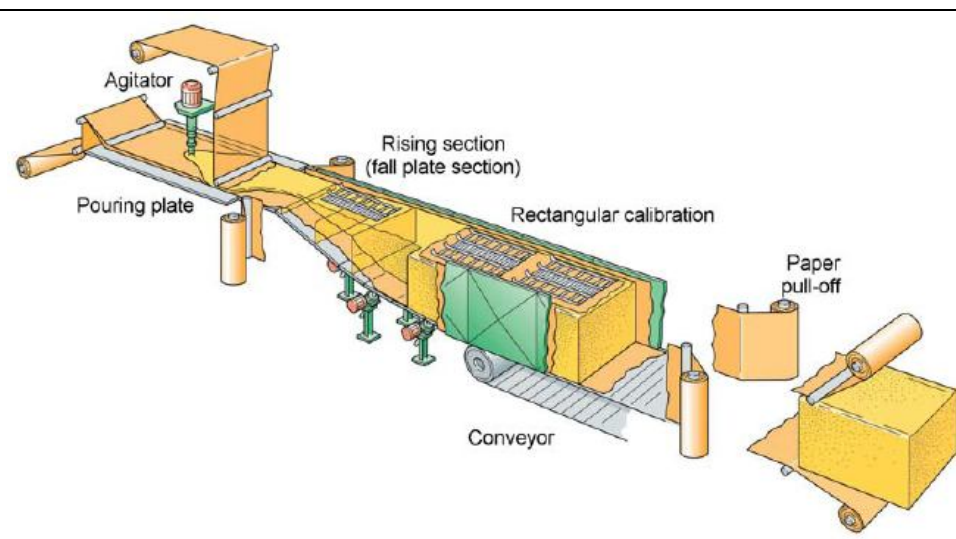


Рис. 13. Схема процесса непрерывного производства из вспененных листов (a: рабочие резервуары; b: дозирующие насосы, c: головка смесительная; d: конвейер, e: рулон бумаги; f: бумажная поверхность; g: реакционная смесь; h: полученная пена; M.: двигатели)

При изготовлении тонкостенных деталей в закрытой форме с длинными литниковыми каналами, которые должны быть заполнены, из-за высокой реакционной способности смеси, давления потока порядка 50 бар – не удивительны. Из-за больших усилий смыкания, формы опытных образцов приходится упрочнять металлическими вставками. Что бы добиться хорошего качества поверхности, форма из смолы изготавливается с алюминиевыми формообразующими поверхностями и имеет армирование из металла. Для крупносерийных партий с количеством деталей более 50000 неизбежно применение стальных форм. Для средних серий производства с количеством от 50 до 50000 деталей изготавливаемых из эластичного ППУ, в качестве материала формы применяют алюминий, а также алюминиевые или цинковые сплавы с упрочненной гальваническими методами поверхностью.

**При непрерывном процессе** производят заготовки в форме блоков или листов. Для производства эластичных или твердых вспененных блоков, пенообразующая реакционная смесь подается машиной высокого или низкого давления и равномерно распределяется в непрерывно перемещающемся поддоне, который наиболее часто изготовлен из бумаги (рис. 13). Например, для эластичных пеноблоков, оптимальными размерами оказались – ширина 2 м, высотой 1 м. С конечным удельным весом в диапазоне от 15 до 60 кг/м<sup>3</sup> и производительностью 2–10 м/мин.

На рис. 14 показаны смеситель, заливаемая поверхность, секция вспенивания, конвейер и съемник бумаги, представляющие современную технологическую линию непрерывного производства прямоугольных эластичных пеноблоков.



Agitator – смеситель; Pouring plate – заливка площадки; Rising section (fall plate section) – секция вспенивания; Rectangular calibration – прямоугольный калибратор; Conveyor – конвейер; Paper pull-off – съемник бумаги;

Рис. 14. Трехмерное изображение линии, без измерительного и отрезного устройств, для непрерывного производства эластичных вспененных прямоугольных блоков – QFM процессом. (Источник: Hennecke)

Изоляционное покрытие производится на технологической линии с двумя конвейерами (рис. 15). Уже изготовленная реакционная смесь в машинах высокого или низкого давления подается на вибрирующую основу для формирования поверхности. Во время вспенивания, верхняя часть пены ограничена верхним конвейером. Формы и размеры получаемых изделий зависят от ограничительных поверхностей применяемых устройств. Например, рулонный материал, листовой материал или облицовочный профильный материал также может производиться в непрерывном режиме. В настоящее время покупателем востребованы различные размеры от 0,5 до 1,3 м по ширине с толщиной от 20 до 240 мм. Линия обеспечивает производительность 2-15 м/мин. Более быстрые системы обеспечивают скорость выхода до 40 м/мин. Плотность получаемых изделий 20-60 кг/м<sup>3</sup>. Двухконвейерный участок линии имеет длину 12-45 м.

Линия производства металло-полиуретановых «сэндвич» панелей (рис. 16) обычно имеет длину приблизительно 200 м. от устройства профилирования металла (для формирования профиля) до участка упаковки и нарезки в длину.

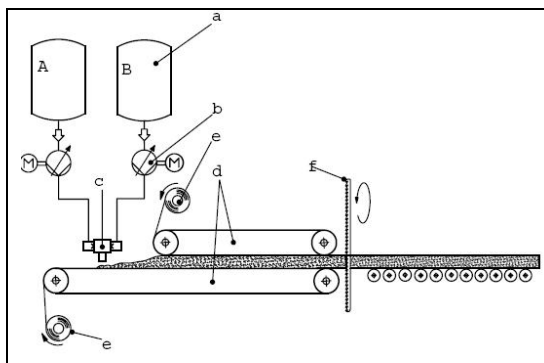


Рис. 15. Схема непрерывного процесса производства изоляционного покрытия (a: рабочие резервуары; b: дозирующие насосы; c: головка смесительная; d: двойной конвейер; e: механизм подачи рулонного материала на который наносится покрытие; f: отрезное устройство; М.: двигатель)

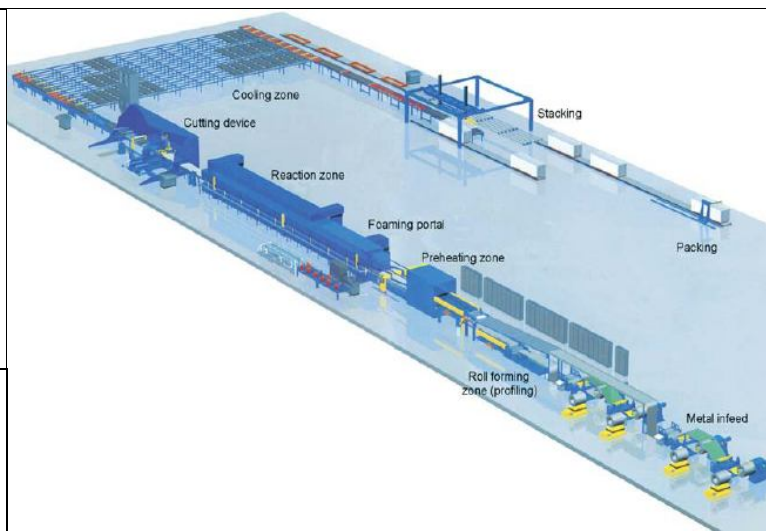


Рис. 16. Трехмерное изображение производства для металло-ППУ «сэндвич» панелей (источник: Hennecke)

### Список литературы.

- 1 Begriffe des Reaktionsgie.ens (VDI): Kunststoffe 69 (1979) 2, S. A 47
- 2 Knipp, U.: Herstellung von Gro.teilen aus PUR-Schaumstoffen. Zechner & Huthig Verlag, Speyer 1974
- 3 Becker, W: Reaction Injection Moulding. Van Nostrand Reinhold Company, New York 1979
- 4 Piechota, H.; Rohr, H.: Integralschaumstoffe. Carl Hanser Verlag, Munchen 1975
- 5 Becker, G. W.; Braun, D.; Oertel, G. (Hrsg.): Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, Carl Hanser Verlag, Munchen 1993
- 6 Sochtig, W.: LFI-PUR® Maschinen- und Anlagentechnik. In: Polyurethane Engineering 2000. VDI-Verlag, Dusseldorf 2000