

Изобретение относится к формовочным массам на основе пластмасс, в частности к термопластичной формовочной композиции на основе поликарбоната. Наиболее близкой по технической сущности является термопластичная формовочная композиция, содержащая поликарбонат и модифицирующий полимер - каучуковый эластомер и полиэфирную смолу.

Недостатком известной формовочной композиции является то, что получаемые из нее изделия обладают недостаточной формостойкостью при воздействии тепла, начиная с температуры 150°C изделия теряли формостойкость.

Целью изобретения является повышение формостойкости при повышенной температуре изделий на основе композиции.

Поставленная цель достигается тем, что термопластичная формовочная композиция, включающая поликарбонат и модифицирующий полимер, в качестве поликарбоната содержит поликарбонат на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)-3,3,5-триметилциклогексана или его смеси с бисфенолом А при их молярном соотношении (35 - 53) : (45 - 65), а в качестве модифицирующего полимера - полимер, выбранный из группы, включающей аморфный термопласт с температурой стеклования 73 - 190°C, частично кристаллический термопласт с температурой плавления 97°C, эластомер с температурой стеклования (-45) - (-72)° при следующем соотношении компонентов композиции, мас. %:

Поликарбонат	30 - 80
Полимер	20 - 70

В качестве аморфного термопласта используют: поликарбонат на основе бисфенола А с относительной вязкостью $\eta_{\text{отн}}$ 1,28 (определенной в хлористом метиле при температуре 25°C и $C = 0,5\text{г/дл}$). Его температура стеклования: 160°C (компонент А) полиметилметакрилат марки V811 (фирмы Рем и Хаас). Его температура стеклования: 73°C (компонент В).

Ароматический полиэфиркарбонат на основе бисфенола А с содержанием сложного эфира 50мас.% (изофталевая кислота и терефталевая кислота в соотношении 1 : 1) с относительной вязкостью 1,30 (0,5мас.% раствор в метиле хлориде). Его температура стеклования: 172°C (компонент С).

Полиэфирсульфон на основе бисфенола А, полученного известным путем дихлоридфенилсульфона и бисфенола А в дифенилсульфоне, с относительной вязкостью 1,249 (0,5мас.% раствор в метиле хлориде). Его температура стеклования: 210°C (компонент Д).

Полиэфиркетон на основе бисфенола А, полученный путем известной реакции дифторбензолфенола и бисфенола А, с относительной вязкостью 1,455 (0,5мас.% раствор в метиле хлориде). Его температура стеклования: 190°C (компонент Е). Соплимер стирола и акрилонитрила с содержанием акрилонитрила 28мас.%, полученный путем полимеризации в эмульсии. Его температура стеклования: 105°C (компонент F). В качестве эластомера используют: каучук ЕПМ марки Екселор VA1803 фирмы Эссо. Его температура стеклования: -45°C (компонент G).

Эмульсионный полимер, состоящий из 80мас.ч. сшитого полибутадиена, с содержанием геля больше 70мас.% (толуол) и 20мас.ч. привитого полимера из 18мас.ч. метилметакрилата и 2мас.ч. п-бутилакрилата, причем средний диаметр частиц имеющегося в виде латекса полибутадиена составляет 0,3 - 0,4мк. Его температура стеклования: - 72°C (компонент Н).

В качестве частично кристаллического термопласта используют: полипарафениленсульфид с вязкостью раствора 120°Па·с при 306°C. Его температура плавления: 97°C (компонент К).

Получение 2,2-бис-(4-оксифенил)-3,3,5-триметилциклогексана.

Пример 1. В круглодонную колбу емкостью 1л, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником и трубкой для ввода газа, подают 7,5моль 705г/фенола и 0,15моль (30,3г) додецилтиола и при температуре 28 - 30°C насыщают сухим хлористоводородным газом. К этому раствору в течение 3ч каплями добавляют раствор 1,5 моль (210г) дигидроизофторона (3,3,5-триметилциклогексан-1-она) и 1,5 моль (151г) фенола, причем продолжают ввод хлористоводородного газа в реакционный раствор. По окончании добавления указанного раствора продолжают подачу хлористоводородного газа в течение 5ч. Оставляют стоять при комнатной температуре в течение 8ч. Затем избыточный фенол удаляют с помощью перегонки водяным паром. Остаток в горячем состоянии экстрагируют дважды петролейным эфиром (60 - 90) и раз метиле хлоридом, и затем фильтруют. Получают 370г 2,2-бис-(4-оксифенил)-3,3,5-триметилциклогексана с точкой плавления 205 - 207°C.

Получение поликарбонатов на основе дифенола по примеру 1 или его смеси с бифенолом А.

Пример 2. 31,0г (0,1моль = 100мол.%) дифенола согласно примеру 4, 33,6г (0,6моль) гидроокиси калия и 560г воды при перемешивании растворяют в атмосфере инертного газа. Затем добавляют раствор 0,188г фенола в 560мл метиле хлорида. В хорошо перемешиваемый раствор при значении рН 13 - 14 и при температуре 21 - 25°C вводят 19,8г (0,2 моль) фосгена. Затем добавляют 0,1мл этилпиперидина и продолжают перемешивать в течение 45мин. Свободную от бисфенолята водную фазу отделяют, органическую фазу после подкисления фосфорной кислотой промывают водой до нейтральной реакции, затем растворитель удаляют. Полученный поликарбонат имеет относительную вязкость раствора 1,259 (в этом примере и в последующих примерах определена в 0,5мас.% - ном растворе в метиле хлориде). Температура стеклования полимера - 233°C (по дифференциальной сканирующей калометрии: далее ДСК).

Пример 3. 3,875кг (12,5моль = 100мол.%) бисфенола согласно примеру 1 при перемешивании растворяют в 6,675кг 45% - ной гидроокиси натрия и 30мл воды в атмосфере инертного газа. Затем добавляют 9,43л метиле хлорида, 11,3л хлорбензола и 23,5г фенола. В хорошо перемешиваемый раствор при значении рН 13 - 14 и при температуре 20 - 25°C вводят 2,475кг фосгена. По окончании ввода добавляют 12,5мл N-этилпиперидина. Оставляют стоять в течение 45мин. Свободную от бисфенолята водную фазу отделяют, органическую фазу после подкисления фосфорной кислотой промывают до отсутствия электролита, затем растворитель удаляют.

Относ. вязкость	1,20
Темп. стеклования	238°C.

Пример 4. 170,5г (0,55мол.%) бисфенола согласно примеру 1, 102,6г (0,45моль) бисфенола А, 240г (6моль) гидроокиси натрия при перемешивании растворяют в 2400мл воды в атмосфере инертного газа. Затем добавляют раствор 5,158г 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола в 2400мл метиленхлорида. В хорошо перемешиваемый раствор при значении pH 13 - 14 и при температуре 20 - 25°C вводят 198г фосгена. За 5мин после окончания ввода добавляют 1мл п-этилпиперидина. Оставляют стоять в течение 45мин. Свободную от бисфенолята водную фазу отделяют, органическую фазу после подкисления фосфорной кислотой промывают до нейтральной реакции, затем растворитель удаляют.

Относ. вязкость	1,305
Темп. стеклования	203°C

Пример 5. 108,5г (0,35моль = 35мол.%) бисфенола согласно примеру 1, 148,2г (0,65моль) бисфенола А, 240г (6моль) гидроокиси натрия при перемешивании растворяют в 2400мл воды в атмосфере инертного газа. Затем добавляют раствор 6,189г 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенола в 2400мл метиленхлорида. В хорошо перемешиваемый раствор при значении pH 13 - 14 и при температуре 20 - 25°C вводят 198г фосгена. За 5мин после окончания ввода добавляют 1мл п-этилпиперидина. Оставляют стоять в течение 45мин. Свободную от бисфенолята водную фазу отделяют, органическую фазу после подкисления фосфорной кислотой промывают до нейтральной реакции, затем растворитель удаляют.

Относ. вязкость	1,305
Темп. стеклования	185°C

Формовочную композицию получают известным образом. Получение композиции из поликарбоната и эластомера осуществляется следующим образом. Поликарбонат расплавляют, добавляют эластомер, который гомогенизируют в расплаве поликарбоната, или поликарбонат и термопласт смешивают в виде раствора или с помощью смесителя и экструдуют.

Пример 6. 30г (50мас.%) поликарбоната по примеру 2 и 30г (50мас.%) компонента А отдельно растворяют в метиленхлориде, каждый компонент в 200мл. Затем растворы объединяют, полученный раствор сгущают как в примере 20 и изготавливают пленку толщиной 210мк. Шесть полученных пленок накладывают друг на друга и при температуре 250°C и давлении 210бар в течение 5мин на воздухе их спрессовывают в прямоугольное формованное изделие толщиной 0,989мм, которое является формостойким до температуры 230°C.

Пример 7. 25г (50мас.%) поликарбоната по примеру 2 и 25г (50мас.%) компонента В отдельно растворяют в метиленхлориде, каждый компонент в 200мл. Затем растворы объединяют, растворитель в вакууме частично удаляют до получения густого раствора, из которого с помощью пленковитяжного устройства изготавливают пленки толщиной 200мк. Шесть полученных таким образом пленок накладывают друг на друга и при температуре 270°C и давлении 210бар в течение 5мин на воздухе их спрессовывают в прямоугольное формованное изделие толщиной 0,61мм, которое является формостойким до температуры 200°C.

Пример 8. 80мас.ч. (80%) поликарбоната по примеру 4 в двухвалковом экструдере при температуре 340°C гомогенизируют с 20мас.ч. (20мас.%) компонента G и полученную смесь с помощью известной литьевой машины перерабатывают в образцы размерами 80 × 10 × 4мм, которое является формостойким до температуры 250°C.

Пример 9. 80мас.ч. (80мас.%) поликарбонат по примеру 4 в двухвалковом экструдере при температуре 340°C гомогенизируют с 20мас.ч. (20мас.%) компонента H и полученную смесь с помощью известной литьевой машины перерабатывают в образцы размерами 80 × 10 × 4мм, которые являются формостойкими до температуры 210°C.

Пример 10. 70г (70мас.%) поликарбоната по примеру 3 и 30г (30мас.%) компонента С отдельно растворяют в метиленхлориде, каждый компонент в 400мл. Затем растворы объединяют, большую часть растворителя в вакууме удаляют до получения сгущенного раствора, из которого с помощью пленковитяжного устройства изготавливают пленки толщиной 190мк. Шесть пленок накладывают друг на друга, и при температуре 270°C и давлении 200бар в течение 5мин на воздухе их спрессовывают в прямоугольное формованное изделие толщиной 0,92мм, которое является формостойким до температуры 230°C.

Пример 11. 30г (30%) поликарбоната по примеру 3 и 70г (70мас.%) компонента С отдельно растворяют в метиленхлориде, каждый компонент в 400мл. Затем растворы объединяют, большую часть растворителя в вакууме удаляют до получения сгущенного раствора, из которого с помощью пленковитяжного устройства изготавливают пленки толщиной 200мк. Шесть пленок накладывают друг на друга, при температуре 270°C и давлении 200бар в течение 5мин на воздухе их спрессовывают в прямоугольное формованное изделие толщиной 1,0мм, которое является формостойким до температуры 230°C.

Пример 12. 70г (70мас.%) поликарбоната по примеру 3 вместе с 30г (30мас.%) компонента D спрессовывают в формованное изделие толщиной 1,5мм, которое является формостойким до температуры 234°C.

Пример 13. 70г (70мас.%) поликарбоната по примеру 3 вместе с 30г (30мас.%) компонента E спрессовывают в формованное изделие толщиной 1,6мм, которое является формостойким до температуры 234°C.

Пример 14. 60г (50мас.%) поликарбоната по примеру 5 и 40г (40мас.%) компонента F отдельно растворяют в метиленхлориде, каждый компонент в 400мл. Затем растворы объединяют и большую часть растворителя в вакууме удаляют до получения сгущенного раствора, из которого с помощью пленковитяжного устройства изготавливают пленки толщиной 200мк. Пять отрезков этой пленки накладывают друг на друга, при температуре 270°C и давлении 200бар в течение 5мин на воздухе их спрессовывают в прямоугольное формованное изделие толщиной 1,0мм, которое является формостойким до температуры 177°C.

Пример 15. Аналогично примеру 7 изготавливают формованное изделие толщиной 0,61мм из композиции, состоящей из 15г (50мас.%) компонента K и 15г (50мас.%) поликарбонат по примеру 2. Изделие является формостойким до температуры 200°C.

Таким образом, термопластичная формовочная композиция, включающая поликарбонат на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)триметилциклогексана или его смеси с бисфенолом А, позволяют получать на ее основе изделия с повышенной формостойкостью.