

Винахід належить до способу отримання композитів на основі хлорвінілових полімерів (ХВП) і поліуретанів (ПУ), які переробляються вальцюванням, екструзією, литтям під тиском або за розчинною технологією, і можуть бути використані для одержання плівкових матеріалів, штучної шкіри, покриттів, клеїв, зв'язуючих, взуттєвих підшв, шлангів та виробів медичного призначення і т.п.

Відомі способи отримання композитів на основі хлорвінілових смол і поліуретанів змішуванням вихідних полімерів, низькомолекулярних пластифікаторів, спеціальних добавок та різноманітних наповнювачів, які можуть перероблятися на вальцях або екструзійним методом при температурі 160-180 °С. Поліуретани додають у композиції у порошкоподібній (А.с. ЧССР №200025) або гранульованій формі (патент ФРН №1193241). Композити, які нерозчинні у диметилформаміді (патент США №4347338) з поліпшеними міцнісними властивостями, отримують змішуванням 5-100(мас.ч.) поліізоціанату з  $\geq 2$  функціональними NCO-групами з 100(мас.ч.) термопластичного полімеру (полівінілхлорид). Потім отриманий концентрат у кількості 1-100(мас.ч.) змішують в екструдері або змішувачі з 100(мас.ч.) термопластичного полімеру і переробляють литтям під тиском, закінчуючи отвердінням при температурі 100°C протягом 2 год. Матеріал з вмістом (мас.ч.) 100 полівінілхлориду (ПВХ), 20 нафтилендіізоціанату, 100 полієфірполіуретану характеризується міцністю при розриві (G)-32,3(19,6)МПа, відносним подовженням ( $\epsilon$ ) -500(546)%, модулем пружності при 100% подовженні ( $E_{100}$ )-4,8(2,7)МПа. В лапках наведені характеристики зразка, отриманого без використання поліізоціанату.

Відомі способи отримання композитів змішуванням порошкоподібних ХВП і реакційноздатних ізоціанатних та гідроксилвмісних компонентів для отримання ПУ. Так, наприклад, (заявка Японії №62-1715, опубл. 1987р.) змішуванням полівінілхлориду з ізоціанатним компонентом, термостабілізатором і каталізатором при температурі 70°C протягом 15хв. отримують порошок А. Потім ПВХ змішують з поліолом, каталізатором при 100°C протягом 20хв., отримуючи порошок Б. Композити одержують змішуванням порошоків А та Б при мольному співвідношенні NCO:OH=0,5-10 при кімнатній температурі і потім переробляють вальцюванням при температурі 185°C. Цим методом отримують жорсткий пластик с G до 41МПа і  $\epsilon$  до 50%. Композиції з вмістом 5-55% нерозчинної у тетрагідрофурані фракції (заявка Японії №3294326, опубл. 1991р.) отримують змішуванням у розплаві ПВХ з полімерним поліолом молекулярної маси (ММ)300-10000, які містять  $\geq 2$  OH-груп, і сполуки з вмістом  $\geq 3$  ізоціанатних груп. Композити на основі полімерів вінілхлориду, поліолів, ізоціанатів, пластифікаторів, стабілізаторів (патент США №5929153) отримують проведенням реакції у розплаві під дією каталізатора з одночасним змішуванням компонентів при зсувних навантаженнях. На 100(мас.ч.)ХВП використовують 200-800(мас.ч.) поліолів та ізоціанатів у таких кількостях, що співвідношення NCO:OH-груп дорівнює 0,3-0,8:1,0. Недоліком відомих способів отримання композитів є не технологічність вихідних композицій, які включають ізоціанатний і гідроксилвмісний компоненти, оскільки вони не стабільні на повітрі. Реагування ізоціанатних груп з вологою повітря приводить до порушення співвідношення функціональних груп, що у свою чергу знижує міцніші показники кінцевого матеріалу.

Найбільш близьким до заявленого вирішення є спосіб отримання композитів на основі хлорвінілових полімерів, поліуретанів, стабілізаторів та спеціальних добавок з використанням в якості ізоціанатного компонента форполімеру, який отверджують вологою повітря (А.с. ЧССР №211067). Форполімер (ФП) синтезують на основі поліолу та діізоціанату, який містить 0,1-10% вільних ізоціанатних груп (краще 0,5-2,5%). Композиції отримують у змішувачі, гомогенізують порошкоподібний ХВП, стабілізатори, спеціальні добавки і попередньо нагрітий до 90°C ФП у кількості 2-45%, краще 5-25%. Із отриманих композицій спочатку вальцюванням при температурі 175°C протягом 5хв. формують плівку товщиною 0,6мм, а потім литтям під тиском - листовий матеріал товщиною 4мм. За допомогою даного методу одержують жорсткий удароміцний композиційний матеріал (удароміцність-20-45кДж/м<sup>2</sup>). Композити, які містять 25-45% ПУ, характеризуються відносним подовженням 160-300%, та модулем пружності при 100% подовженні 32-16МПа. Спосіб отримання композитів за прототипом має ряд технологічних недоліків:

1. нестабільність вихідних композицій на повітрі;
2. висока липкість до валків композицій з вмістом більше 45% ФП, що робить неможливим отримання еластичних матеріалів методом вальцювання.

Завданням запропонованого винаходу є створення способу отримання композитів, який забезпечує поліпшення технологічних властивостей композитів у гранульованій формі, стабільних на повітрі, що переробляють методами вальцювання, екструзії, лиття під тиском, за розчинною технологією і одержання еластичних матеріалів з вмістом поліуретану 25-95(мас.ч.) та низькомолекулярного пластифікатора 0,01-40(мас.ч.).

Поставлене завдання досягається тим, що у відомому способі отримання композитів на основі хлорвінілових полімерів, поліуретанів, стабілізаторів та спеціальних добавок, відповідно до запропонованого винаходу, в якості ізоціанатного компонента беруть 25-95(мас.ч.) олігоуретану, синтезованого на основі олігодіолу, діізоціанату і низькомолекулярного подовжувача ланцюга з активним атомом гідрогену, який містить 0,8-6,0% вільних ізоціанатних груп, 0,01-40(мас.ч.) низькомолекулярного пластифікатора та змішують вихідні компоненти екструзійним методом і одержують композит у вигляді прутків діаметром 3-4мм, охолоджують їх у водяній ванні, гранулюють та стверджують на повітрі протягом 22-24 год.

Для синтезу олігоуретанів можуть бути використані олігодіоли молекулярної маси 800-2000 з функціональністю за гідроксильними групами  $\geq 2$ . До них належать прості полієфіри (поліокситетраметилен-, поліоксигетилен-, поліоксипропілгліколь), складні полієфіри, одержані поліконденсацією аліфатичних діолів і карбонових кислот, полілактони.

В якості діізоціанатів можуть бути використані ароматичні та циклоаліфатичні діізоціанати (толуїлендіізоціанат, нафтилендіізоціанат, гексаметилендіізоціанат, 4,4'-дифенілметандіізоціанат ін.).

В якості подовжувача ланцюга з активним атомом водню можна використовувати аліфатичні, циклоаліфатичні, ароматичні діоли (етиленгліколь, діетиленгліколь, триетиленгліколь, 1,3-пропандіол, 1,4-бутандіол, циклогександіол), діаміни (етилендіамін, толуїлендіамін, 4,4'-діамінодифенілметан, ціанетильований етилендіамін, гексаметилендіамін, оксипропілований етилендіамін та ін.) аміноспирти, гідразини.

Синтез олігоуретанів на основі олігодіолу, діізоціанату і низькомолекулярного подовжувача ланцюга проводять у реакторі при температурі 75-80°C протягом 2-3 год. до досягнення теоретичного значення ізоціанатних груп (0,8-6,0%).

В якості хлорвінілових полімерів можуть бути використані полівінілхлорид, перхлорвінілові смоли (ПСХ), кополімери хлорвінілу з вінілацетатом, вініліденхлоридом (ВХВД), бутилакрилатом, акрилонітрилом, метилакрилатом та ін. мономерами.

У якості низькомолекулярних пластифікаторів (НП) можна використовувати ефіри фталевої, адипінової, себацінової кислот та ін.

В якості термо- і світлостабілізаторів можна використовувати стеарати (Ст) кадмію, барію, цинку, свинцю, тіоалкофену МВР, тіоалкофену С, фосфіту НФ, бензону ОА, фенозалу 23,30, форстабу К-21, епоксисполуки і ін.; мастила - поліетиленовий віск (ПЕВ), хлорпарафін. стеаринову кислоту (СТК) та олеїнову кислоту; наповнювачів - пігменти, крейду, аеросил, каолін, графіт, гідроксид алюмінію, оксид стібію та ін. антипірени, пігменти.

Технологія приготування композита полягає у попередньому змішуванні порошкоподібних компонентів у роторному змішувачі протягом 15-20хв. При використанні низькомолекулярних пластифікаторів змішувач нагрівають до 90°C і суміш гомогенізують до досягнення температури 75°C, а потім охолоджують. Змішування порошкоподібних компонентів з ізоціанатним компонентом, попередньо нагрітим до 50-80°C, проводять у дисковому екструдері з одержуванням прутків діаметром 3-4мм, які потім охолоджують у водяній ванні до температури 20°C, гранулюють, отверджують на повітрі протягом 22-24 год. Отриманий композит у гранульований формі, стабільний на повітрі довгий час, переробляють методами вальцювання, екструзії, лиття під тиском у області температур 140-175°C. Розчиненням гранулята в органічному розчиннику (диметилформаміді, етилацетаті, бутилацетаті, ацетоні, метилетилкетоні, толуолі і ін.) можна отримати розчин полімеру різного технічного призначення.

Суть винаходу підтверджується прикладами. Склад олігоуретанів (ОУ) подається у таблиці 1, склад полімерних композицій - у таблиці 2, властивості плівкових композитів, отриманих вальцюванням, екструзією, чи з розчинів у органічному розчиннику, - у таблиці 3.

Приклад 1.

Синтез ОУ-1 (приклад 1, табл.1) здійснюють таким чином: у реактор ємністю 2000мл, забезпечений пропелерною мішалкою, завантажують 1000г обезводненого полібутиленгліколядипінату (сушили 3 год. при 100°C у вакуумі 133Па) молекулярної маси 2000(ПБА-2000), 110,5г толуїлендіізоціанату(ТДІ) і 3,4г 1,3-пропандіолу(ПД). Суміш нагрівають 3 год. при 80°C і одержують блочний олігомер з вільними ізоціанатними групами 1,25%.

У закритий роторний змішувач місткістю 5л, нагрітий до 90°C, через завантажувальний пристрій поволі вводять (приклад 1,табл.2) 1000г (44,64мас.ч.) суспензійного ПВХ марки С 7059, 5г (0,45мас.ч.) поліетиленового воску, 30г (1,34мас.ч.) стабілізатора стеарати цинку і кальцію), після перемішування протягом 10хв., вводять 200г (8,93мас.ч.) діоктилфталату (ДОФ) і потім суміш гомогенізують. При досягненні температури суміші 75°C нагрівання припиняють і суміш охолоджують до 25°C. Змішування порошкоподібних компонентів з 1000г (44,64мас.ч.) нагрітого до 80°C ОУ-1 проводять у дисковому екструдері з одержуванням прутків діаметром 3мм, які після охолодження у водяній ванні тверднуть. Потім їх гранулюють, отверджують на повітрі протягом 22 год. та сушать. Відсутність ізоціанатних груп у композиті підтверджується методом ІЧ-спектроскопії. Далі гранулят вальцюють 5хв. при температурі 155-165°C і отримують плівку товщиною 0,1-0,6мм. Фізико-механічні властивості плівки; G=34МПа, E<sub>100</sub>=6,5МПа, ε=520%. Розчиненням гранулята у диметилформаміді було отримано 30%-ний розчин з динамічною в'язкістю 250пз і властивостями плівкового матеріалу: G=35МПа, E<sub>100</sub>=6МПа, ε=600%.

Композити в прикладах 2,3,5,6,7,8,9,10 готують аналогічно прикладу 1.

Приклад 4.

Синтез ОУ-4 і приготування композиції проводять аналогічно прикладу 1. Змішування порошкоподібних компонентів з ОУ-4

Таблиця 1

Склад олігоуретану

ОУ	Олігодіол		Діізоціанат		Подовжувач ланцюга		Вміст NCO-груп, %
	Марка	Маса,г	Марка	Маса,г	Марка	Маса,г	
За прототипом	ПЕБ		МДІ		-	-	1,20
ОУ-1	ПБА	1000	ТДІ	110,5	ПД	3,4	1,25
ОУ-2	ПЕБА	1000	ТДІ	152,3	ПД	9,5	1,81
ОУ-3	ПФ	1000	ТДІ	217,5	БД	22,5	2,93
			МДІ	125,0			
ОУ-4	ПЕБА	1000	МДІ	261,0	ЦЕД	85,0	3,12
ОУ-5	Лапрол						
	1052	1000	ТДІ	346,2	ОПЕД	58,7	2,97
ОУ-6	ПЕБА	1000	ТДІ	174,0	ГЛ	23,0	1,75
ОУ-7	ПДА	1000	ТДІ	625,5	ГД	102,5	6,00
ОУ-8	ПЕБА	500					
	ОКЛ	500	ТДІ	107,8	гідразин	0,64	0,75

ПЕБ - олігодіол на основі етиленгліколю і адипінової кислоти (кислотне число мг КОН/г=56)  
 ПЕБА - поліетиленбутиленбутиленглікольадипінат молекулярної маси (ММ) 2000  
 Лапрол 1052 - поліоксипропіленгліколь ММ1050  
 ПДА - полідіетиленглікольадипінат ММ800  
 ПФ - поліокситетраметиленгліколь ММ1000  
 БД - 1,4-бутандіол  
 МДІ - 4,4'-дифенілметандіізоціанат  
 ЦЕД - ціанетильований етилендіамін  
 ГЛ - гліцерин  
 ОПЕД- оксипропілований етилендіамін  
 ГД – гідразинетаноламін

Таблиця 2

Склад полімерних композицій

№ прикладу	ХВП		ОУ		НП		Стабілізатор		Спеціальні добавки	
	Марка	Масова частка	Тип за табл.1	Масова частка	Тип	Масова частка	Тип	Масова частка	Тип	Масова частка
За прототипом	ПВХ Sloviny1 S683	84,10		12,03	-	-	Ст. Zn,Ca	2,53	воск Е Хелатон Р-26	0,5 0,84
1	ПВХ С 7059М	44,64	ОУ-1	44,64	ДОФ	8,93	КЦ	1,34	ПЕВ	0,45
2	-«-	47,69	ОУ-2	50,00	-«-	0,01	-«-	2,00	ПЕВ	0,30
3	ПВХ E6250Ж	59,30	ОУ-3	25,00	ДОФ	6,80	-«-	1,80	-«-	0,30
					ДБФ	6,80				
4	ПВХ С7059М	48,00	ОУ-4	48,00	ДОФ	2,20	-«-	1,50	-«-	0,30
5	ПСХ-ЛС	29,80	ОУ-5	70,00	ДБС	0,10	-	-	А-300	0,10
6	А-15	49,00	ОУ-6	50,00	ДОФ	0,01		-	А-175	0,99
7	ВХВД-40	60,00	ОУ-7	38,00	ДБФ	0,01	-	-	SO	1,99
8	ПВХ E6250Ж	30,84	ОУ-7	31,86	ДБФ	25,00	КЦ	1,50	ПЕВ	0,20
	А-15	10,60								
9	ПСХ-ЛС	14,00	ОУ-8	95,00	-«-	0,01		-	А-300	0,99
10	ПВХ С7059М	34,00	ОУ-1	25,00	ДОФ	40,00	Ст. Zn,Ca	1,00	-	-

КЦ - стабикон КЦ-05

Таблиця 3

Властивості плівкових композитів

№ прикладу	Вальцювання					Екструзія				З розчину			
	Т переробки, °С	G, МПа	E, МПа	ε, %	α кДж/м <sup>2</sup>	Тпереробки, °С	G, МПа	E, %	ε, %	Тип розчинника	G, МПа	E, МПа	ε, %
За прототипом	л 175				45								
1	155-165	34	6,5	520						ДМФА	35	6,0	600
2	160-175	49	8,2	450		150-175	45	10,0	490	-«-	52	8,0	530
3	155-165	32	9,0	350									
4	155-170	47	8,5	425		150-175	42	9,0	420	-«-	49	8,2	500
5	-									ДМФА,			
										ЕА(1:1)	36	10,0	350
6	-									ЕА	55	10,0	425
7	-									ЕА	40	4,0	800
8	150-160	30	9,0	300									
9	-					110-130	42	9,0	800	ЕА	45	9,0	850
10	-					140-155	17	5,0	600				

Приклад 2\* - переробка композита литтям під тиском в області температур 145-155°C, властивості: G=27МПа, E=10МПа, ε=400% проводять у дисковому екструдері з одержанням прутків діаметром 4мм, які після охолодження у водяній ванні, гранулюють і отверджують на повітрі протягом 24 год. та сушать.

Властивості плівкових матеріалів подаються у табл. 3.

Як видно з наведених прикладів, запропонований спосіб є технологічним, тому що дозволяє отримувати стабільні на повітрі композити у гранульованій формі на основі хлорвінілових полімерів, поліуретанів, низькомолекулярних пластифікаторів, стабілізаторів і спеціальних добавок, розширює методи їх переробки і дозволяє одержувати еластичні матеріали з широким діапазоном властивостей ( $E_{100}=4-10\text{МПа}$ ,  $G=17-55\text{МПа}$ ,  $\varepsilon=350-850\%$ ), що значно розширює області їх застосування, зокрема, для одержання штучної шкіри, плівкових і дубльованих матеріалів різного технічного призначення. Крім цього, вони можуть бути використані для одержання покриттів, клеїв, зв'язуючих, взуттєвих підшв, шлангів та виробів медичного призначення.