

Згідно з винаходом запропоновані високопрозорі полімерні композиції, конкретніше, композиції, що складаються з кристалічного полістиролу та блочних співполімерів вініларен-спряжений дієн, переважно стирол-бутадієн.

Відомо, що змішування полістиролу (кристалічного) загального призначення з низькою вартістю та блочних співполімерів стирол-бутадієн-для підвищення міцності на удар та розрив з огляду на полістирол сам по собі.

Однак, не всі блок-співполімери можна використати для цієї мети, оскільки добавка навіть невеликого проценту співполімеру часто призводить до радикального погіршення прозорості виробів з полістиролу.

Для підтримання гарної прозорості необхідно додавати до кристалічного полістиролу співполімери стирол-бутадієн з дуже високим вмістом полістиролу (>60%), необхідні особливі реологічні характеристики (довжина стирольних блоків та макроструктура полімеру) та висока хімічна чистота (відсутність добавок, що впливають на пропускання світла).

Зокрема, при змішуванні кристалічного полістиролу з блочним співполімером стирол-бутадієн необхідно досягти оптимального компромісу між однорідним розсіюванням часток каучуку в стирольній матриці (придатність до пропускання світла) та необхідністю для цих часток мати достатній розмір, щоб діяти як протиударний засіб для кристалічного полістиролу.

Фахівцям відома також можливість (див., наприклад, US-A-4267284) досягнення прозорості полістиролу високої міцності змішуванням кристалічного полістиролу з лінійними співполімерами стирол-дієн, в яких еластомерна фаза складається з нерегулярного співполімеру. Це має переваги з огляду на використання повністю блочних співполімерів стирол-бутадієн, оскільки має відношення до оптичних властивостей (зменшення різниці між показниками заломлення для полістиролу та еластомерної фази), а також з огляду на характеристики пружності (збільшенням об'єму ударостійкої каучукової фази). Показано, що дисперсія каучуку в безперервній пластомірній фазі на добре розділені частки однорідного розміру менш ефективна.

Інша відома фахівцям можливість полягає у використанні частково блочних лінійних співполімерів стирол-бутадієн, для яких характерна структура типу p(Sty)-SBR-p(Bde), як-то Europren SOL S 142 (торгова марка, зареєстрована ENICHEM S.p.A.), які використовують також при компаундуванні для взуття. Однак, суміш кристалічного полістиролу з лінійними співполімерами типу SOL S 142 не дає оптимального збалансування властивостей.

Було винайдено, що композиція полістиролу та вініларен-спряженого дієну, перекриває вищеописані переваги, оскільки має високу прозорість разом з майже незмінними механічними властивостями.

Згідно з винаходом запропоновано високопрозору композицію, що в основному складається з:

- (1) 30-95%, переважно 50-90% полістиролу,
- (2) 70-5%, переважно 50-10% композиції блочних співполімерів вініларен-спряжений дієн, переважно стирол-(C₄ чи C₅)-спряжений дієн, краще стирол-бутадієн, блок-співполімери, сумарний процент (1) та (2) дорівнює 100, композиція (2) в основному складається з:
 - (2a) 30-60%, переважно 35-50% за масою співполімерів з лінійною структурою,
 - (2b) 70-40%, переважно 65-50% за масою співполімерів з розгалуженою структурою,Масова середня молекулярна маса вищезгаданої композиції (2) знаходиться в межах 30000-400000, переважно 50000-200000.

Масова частка вініларену в полімерній композиції (2) згідно з винаходом знаходиться в межах 50-70%, переважно 60-80%, при масовому проценті блочного вініларену від загального вініларену в межах 40-90%, переважно 50-70%.

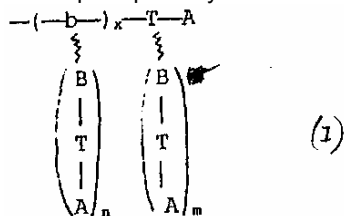
До вініларенів відносяться монозаміщені вінілом ароматичні сполуки, що мають 8-18 атомів Карбону. Типовими прикладами є стирол, 3-метилстирол, 4-н-пропілстирол, 4-циклогексилстирол, 4-децилстирол, 4-п-толілстирол, 2-етил-4-бензилстирол, 4-(4-феніл-н-бутил)стирол, 1-вінілнафталін, 2-вінілнафталін, а також відповідні суміші. Кращим вінілареном є стирол.

Прикладами спряжених дієнів, які можна використати згідно з винаходом, є 1,3-бутадієн, ізопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадієн, піперилєн, 3-бутил-1,3-октадієн, а також відповідні суміші. Кращими є спряжені дієни, що мають 4-5 атомів Карбону, тобто ізопрен та 1,3-бутадієн, переважно 1,3-бутадієн.

Полістирол, який можна використовувати згідно з винаходом, вибирають з комерційно доступних, смоляних полістиролів «загального призначення», які звичайно складаються з полімеризованого стиролу. Гомополімери стиролу, відомі як полістироли «кристалічні», є кращими.

Термін «лінійна структура» означає структуру типу В-Т-А, де А, В та Т визначені нижче.

Термін розгалужена означає структуру, що вибрана з тих, які мають загальну формулу (I)



де:

- 1) А - полівінілареновий блок,
- 2) b - структурна одиниця спряженого дієну,
- 3) Т - статистичний співполімер вініларену та спряженого дієну,
- 4) x - число структурних одиниць, що утворюють полідієновий блок В
- 5) В - полідієновий блок,
- 6) n та m - число розгалужень на співполімері, n+m=1-5,
- 7) В-Т-А - частково блочний співполімер, прищеплений до полідієнної групи -(b)-x- або до дієнної структурної одиниці статистичного співполімеру Т.

Композицію співполімерів вініларену та спряженого дієну (2), що використана для виготовлення

високопрозорої композиції згідно з винаходом, отримують способом описаним в патентній заявці цього ж заявника IT-A-M198A 001960. Конкретніше, композицію (2) виготовляють реакцією вініларену, переважно стиролу, зі спряженим діеном, переважно бутадіеном, з літіюорганічною сполукою в інертному розчиннику з утворенням полімеру з активними центрами і структурою A-T-B-Li. Коли прореагують усі мономери, до розчину додають монобромалкільну похідну R-Br, переважно моноброметан, отримуючи так полімерну композицію (2). Монобромалкільна похідна R-Br крім того, що діє як розгалужувальний засіб, є ще й гасильним засобом, а тому додаткової операції гасіння таким реагентом, як вода чи спирт, не потрібно.

Високопрозорі композиції згідно з винаходом можуть, переважно, включати інші добавки, наприклад, антиоксиданти.

Наведені нижче приклади призначені для кращого розуміння представленого винаходу. В них термін «частково розгалужений співполімер» означає композицію співполімерів (2).

Приклад 1

Порівняльний приклад 1A: синтез порівняльного лінійного співполімеру

600г циклогексану з вмістом 80млн⁻¹ тетрагідрофурану (ТГФ), 70г стиролу та 30г бутадієну завантажили в реактор з нержавіючої сталі на 2л з термостатним кожухом та усіма необхідними для введення реагентів штуцерами.

Суміш нагрівали до 55°C та додавали 12,5мл 0,1М розчину н-бутиллітію в циклогексані. Через 30 хвилин перетворення мономерів закінчувалося, а кінцева температура досягала 90°C. При цьому отримали розчин триблочного співполімеру з активними центрами, що має структуру p(Bde)-SBR-p(Sty), до якого додавали 0,5мл метанолу, а потім як антиоксидант додавали 0,1г тринонілфенілфосфіту (Naugard® TNPP) та 0,05г 2,4-біс-(н-октилтію)-6-((4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутиланілін)-1,3,5-тріазин (Irganox® 565).

Продукт з розчину полімеру видаляли додаванням 4000г метанолу. Отриманий так продукт має лінійну будову і властивості, представлені в таблиці 1.

Приклад 1B: синтез частково розгалуженого співполімеру (1B)

600г циклогексану з вмістом 80млн⁻¹ тетрагідрофурану (ТГФ), 70г стиролу та 30г бутадієну завантажили в реактор з нержавіючої сталі на 2л з термостатним кожухом та усіма необхідними для введення реагентів штуцерами.

Суміш нагрівали до 55°C та додавали 14,5мл 0,1М розчину н-бутиллітію в циклогексані. Через 30 хвилин перетворення мономерів закінчувалося, а кінцева температура досягала 90°C. При цьому отримали розчин триблочного співполімеру з активними центрами, що має структуру p(Bde)-SBR-p(Sty), до якого додавали 2,6мл 0,5М розчину моноброметану в циклогексані, через 30 хвилин при 90°C реакція завершувалася, і як антркисидант додавали 0,1г тринонілфенілфосфіту (Naugard® TNPP) та 0,05г 2,4-біс-(н-октилтію)-6-((4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутиланілін)-1,3,5-тріазин (Irganox® 565).

Продукт з розчину полімеру видаляли додаванням 4000г метанолу. Отриманий так продукт має частково розгалужену будову, тобто 50% лінійної структури і 50% розгалуженої, а його властивості представлені в таблиці 1.

Приклад 1C: Суміші кристалічний полістирол-співполімер

Виготовили дві серії продуктів змішуванням лінійного (порівняльний приклад 1A) та частково розгалуженого (приклад 1B) співполімерів, відповідно, з продажним полістиролом загального призначення (кристалічним) Edister №1840 (Enichem, MFI = 9) при співвідношенні полістирол/співполімер 50/50 та 90/10 за масою, тести 1, 2 та 3, 4 в таблиці 2.

Для виготовлення сумішей використали співобертовий двогвинтовий екструдер APV MP 2030 при таких умовах змішування: живлення 10кг/год., температурна зміна 170-220°C та швидкість обертання 100об/хв. Екструдований у товсте волокно продукт охолоджували у воді, розрізали на шматки, а потім сушили в сушильній шафі при 50°C протягом 4 годин до формування.

Інжекційне пресування проводили на пресі Sandrytto Serie Otto при 190-210°C та температурі формування 25°C.

Оптичні характеристики сумішей визначали способом ASTM D1003, використовуючи зразки товщиною 2мм. Здатність до розтягання визначали способом ASTM D 638. Протиударні властивості визначали способом ASTM D 256 на зразках без надрізів при кімнатній температурі.

Індекс текучості продуктів та сумішей визначали способом ASTM D1238 в умовах G (200°C, 5кг).

Результати представлено в таблиці 2.

Приклад 2

Приклад 2A: синтез порівняльного лінійного співполімеру

600г циклогексану з вмістом 80млн⁻¹ тетрагідрофурану (ТГФ), 70г стиролу та 30г бутадієну завантажили в реактор з нержавіючої сталі на 2л з термостатним кожухом та усіма необхідними для введення реагентів штуцерами.

Суміш нагрівали до 55°C та додавали 9мл 0,1М розчину н-бутиллітію в циклогексані. Через 30 хвилин перетворення мономерів закінчувалося, а кінцева температура досягала 90°C. При цьому отримали розчин триблочного співполімеру з активними центрами, що має структуру p(Bde)-SBR-p(Sty), до якого додавали 0,5мл метанолу, а потім як антиоксидант додавали 0,1г тринонілфенілфосфіту (Naugard® TNPP) та 0,05г 2,4-біс-(н-октилтію)-6-((4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутиланілін)-1,3,5-тріазин (Irganox® 565).

Продукт з розчину полімеру видаляли додаванням 4000г метанолу. Отриманий так продукт має лінійну будову і властивості, представлені в таблиці 1.

Приклад 2B: синтез частково розгалуженого співполімеру 2B

600г циклогексану з вмістом 80млн⁻¹ тетрагідрофурану (ТГФ), 70г стиролу та 30г бутадієну завантажили в реактор з нержавіючої сталі на 2л з термостатним кожухом та усіма необхідними для введення реагентів штуцерами.

Суміш нагрівали до 55°C та додавали 10мл 0,1М розчину н-бутиллітію в циклогексані. Через 30 хвилин перетворення мономерів закінчувалося, а кінцева температура досягала 90°C. При цьому отримали розчин триблочного співполімеру з активними центрами, що має структуру p(Bde)-SBR-p(Sty), до якого додавали 1,8мл 0,5М розчину моноброметану в циклогексані, через 30 хвилин при 90°C реакція завершувалася, і як

антиоксидант додавали 0,1г тринілфенілфосфіту (Naugard® TNPP) та 0,05г 2,4-біс-(н-октилтіо)-6-((4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутиланілін)-1,3,5-тріазин (Irganox® 565).

Продукт з розчину полімеру видаляли додаванням 4000г метанолу. Отриманий так продукт має частково розгалужену будову, тобто 49% лінійної структури і 51% розгалуженої, а його властивості представлені в таблиці 1.

Приклад 2с: Суміші кристалічний полістирол-співполімер

Виготовили дві серії продуктів змішуванням лінійного (порівняльний приклад 2а) та частково розгалуженого (приклад 2б) співполімерів, відповідно, з продажним полістиролом загального призначення (кристалічним) Edister №1840 (Enichem, MFI = 9) при співвідношенні полістирол/співполімер 50/50 та 90/10 за масою, тести 5, 6 та 7,8 в таблиці 2.

Для виготовлення сумішей використали співобертовий двогвинтовий екструдер APV MP 2030 при таких умовах змішування: живлення 10кг/год., температурна зміна 170-220°C та швидкість обертання 100об/хв. Екструдований у товсте волокно продукт охолоджували у воді, розрізали на шматки, а потім сушили в сушильній шафі при 50°C протягом 4 годин до формування.

Інжекційне пресування проводили на пресі Sandrytto Serie Otto при 190-210°C та температурі формування 25°C.

Оптичні характеристики сумішей визначали способом ASTM D1003, використовуючи зразки товщиною 2мм. Здатність до розтягання визначали способом ASTM D 638. Протиударні властивості визначали способом ASTM D 256 на зразках без надрізів при кімнатній температурі.

Індекс текучості продуктів та сумішей визначали способом ASTM D1238 в умовах G (200°C, 5кг).

Результати представлено в таблиці 2.

Приклад 3

Приклад 3а: синтез порівняльного лінійного співполімеру

600г циклогексану з вмістом 80млн⁻¹ тетрагідрофурану (ТГФ), 70г стиролу та 30г бутадієну завантажили в реактор з нержавіючої сталі на 2л з термостатним кожухом та усіма необхідними для уведення реагентів штуцерами.

Суміш нагрівали до 55°C та додавали 12,5мл 0,1М розчину н-бутиллітію в циклогексані. Через 30 хвилин перетворення мономерів закінчувалося, а кінцева температура досягала 90°C. При цьому отримали розчин триблочного співполімеру з активними центрами, що має структуру p(Bde)-SBR-p(Sty), до якого додавали 0,5мл метанолу, а потім як антиоксидант додавали 0,1г тринілфенілфосфіту (Naugard® TNPP) та 0,05г 2,4-біс-(н-октилтіо)-6-((4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутиланілін)-1,3,5-тріазин (Irganox® 565).

Продукт з розчину полімеру видаляли додаванням 4000г метанолу. Отриманий так продукт має лінійну будову і властивості, представлені в таблиці 1.

Приклад 3б: синтез частково розгалуженого співполімеру 3В

600г циклогексану з вмістом 80млн⁻¹ тетрагідрофурану (ТГФ), 70г стиролу та 30г бутадієну завантажили в реактор з нержавіючої сталі на 2л з термостатним кожухом та усіма необхідними для уведення реагентів штуцерами.

Суміш нагрівали до 55°C та додавали 11мл 0,1М розчину н-бутиллітію в циклогексані. Через 30 хвилин перетворення мономерів закінчувалося, а кінцева температура досягала 90°C. При цьому отримали розчин триблочного співполімеру з активними центрами, що має структуру p(Bde)-SBR-p(Sty), до якого додавали 2,0мл 0,5М розчину монобромметану в циклогексані, через 30 хвилин при 90°C реакція завершувалася, і як антиоксидант додавали 0,1г тринілфенілфосфіту (Naugard® TNPP) та 0,05г 2,4-біс-(н-октилтіо)-6-((4-гідрокси-3,5-ди-трет-бутиланілін)-1,3,5-тріазин (Irganox® 565).

Продукт з розчину полімеру видаляли додаванням 4000г метанолу. Отриманий так продукт має частково розгалужену будову, тобто 50% лінійної структури і 50% розгалуженої, а його властивості представлені в таблиці 1.

Приклад 3с: Суміші кристалічний полістирол-співполімер

Виготовили дві серії продуктів змішуванням лінійного (порівняльний приклад 3а) та частково розгалуженого (приклад 3б) співполімерів, відповідно, з продажним полістиролом загального призначення (кристалічним) Edister №1840 (Enichem, MFI = 9) при співвідношенні полістирол/співполімер 50/50 та 90/10 за масою, тести 9, 10 та 11, 12 в таблиці 2.

Для виготовлення сумішей використали співобертовий двогвинтовий екструдер APV MP 2030 при таких умовах змішування: живлення 10кг/год., температурна зміна 170-220°C та швидкість обертання 100об/хв. Екструдований у товсте волокно продукт охолоджували у воді, розрізали на шматки, а потім сушили в сушильній шафі при 50°C протягом 4 годин до формування.

Інжекційне пресування проводили на пресі Sandrytto Serie Otto при 190-210°C та температурі формування 25°C.

Оптичні характеристики сумішей визначали способом ASTM D1003, використовуючи зразки товщиною 2мм. Здатність до розтягання визначали способом ASTM D 638. Протиударні властивості визначали способом ASTM D 256 на зразках без надрізів при кімнатній температурі.

Індекс текучості продуктів та сумішей визначали способом ASTM D1238 в умовах G (200°C, 5кг).

Результати представлено в таблиці 2.

Таблиця 1

Властивості полімерів

Співполімер	% стиролу	% блочного стиролу	$M_{w,x} \cdot 10^{-3}$	MFI (г/10хв.)
1А (пр. 1а)	70	55	98	25
1Б (пр. 1б)	70	55	137	25
2А (пр. 2а)	70	50	124	7
2Б (пр. 2б)	70	50	195	7

3А (пр. 3а)	80	58	115	10
3Б (пр. 3б)	80	58	175	10,5

Таблиця 2

Властивості сумішей

Дослід	Снівпол	PS/ Снівпол	Удар	B.L.	U.E.	Прозор.	Туман.
Edistir №1840			80	45	1	90,3	0,9
1	1А	50/50	200	35	15	75	23
2	1Б	50/50	170	25	8	80	18
3	1А	90/10	120	43	6	84	8
4	1Б	90/10	110	38	3	89	3,5
5	2А	50/50	210	35	18	80	16
6	2Б	50/50	175	30	15	83	10,5
7	2А	90/10	130	40	5	86	2,7
8	2Б	90/10	115	37,5	4	89	2
9	3А	50/50	160	40	10	82	8
10	3Б	50/50	150	35	8	87	5
11	3А	90/10	100	42	6	87,5	3
12	3Б	90/10	90	37	5	89	2

У таблиці 2 колонка 1 представляє тип використаного співполімеру (лінійні, що позначені «А», є порівняльними), колонка 2 представляє масове співвідношення полістиролу та блочного полімеру, колонка 3 представляє ізодівські ударні виміри у J/m, колонка 4 (B.L.) представляє виміри навантаження на розрив у МПа, колонка 5 (U.E.) представляє максимальне подовження в %, колонка 6 (прозор.) представляє величину прозорості в %, колонка 7 (туман.) представляє величину затуманеності в %.

Як можна побачити з дослідів 1 та 3, лінійний співполімер 1А не дає задовільного балансу отриманих властивостей. При тому, що ударні та подовжувальні властивості є задовільними та дуже поліпшеними у порівнянні з типовими для кристалічного полістиролу, оптичні властивості залишаються недостатніми для кінцевого використання.

У тестах 5 та 7, де теж застосовано лінійний співполімер 2А, що має збільшену молекулярну масу, а відповідно дуже зменшену текучість, суміші додатково підвищують ударні властивості, але оптичні властивості все ще далекі від оптимальних.

Для продуктів згідно з винаходом 1Б (тести 2 та 4) та 2Б (тести 6 та 8), навпроти, можна бачити, що при тому, що ударні властивості все ще дуже високі, а подовжувальні властивості є достатньо гарними, оптичні властивості дуже поліпшені у порівнянні з описаними вище.

Наприкінці, аналогічну поведінку спостерігали також при значно збільшеному вмісті стирулу (порівняльний 3А, тести 9 та 11; 3Б, тести 10 та 12), при якому властивості сумішей хоча повністю порівнювані, наявні значні переваги в оптичних властивостях продукту з частково розгалуженою будовою згідно з винаходом (3Б).