



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42654 (13) A

(51) 7 C08L55/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

### ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) УДАРОМІЦНА КОМПОЗИЦІЯ

(21) 2001074638

(22) 04 07 2001

(24) 15 10 2001

(33) UA

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р

(72) Рупишев Владімір Геннадієвич, RU, Гавриченко Євгенор Александровна, RU, Докукіна Людмила Фьодоровна, RU, Колосова Татьяна Олеговна, RU, Єгорова Катеріна Івановна, RU, Блащук Алла Леонідовна, RU, Григорьян Елена Валентіновна, RU, Полонскій Владімір Самуїлович, RU

(73) ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ПЛАСТПОЛІМЕР", RU

(57) Удароміцна композиція, що включає акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер, отриманий

безперервним способом полімеризації в масі, і концентрат прищепленого каучуку, що являє собою прищеплений в емульсії співполімер стиролу й акрилонітрилу з бутадієновим каучуком, з характеристичною в'язкістю матричного співполімеру стиролу й акрилонітрилу 0,33-0,57 дЛ/г, яка **відрізняється** тим, що містить зазначений акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер, що має характеристичну в'язкість матриці, у 1,3-1,9 разів перевищуючу характеристичну в'язкість матриці концентрату прищепленого каучуку, при наступному співвідношенні компонентів у масі ч

акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер	75-85,
концентрат прищепленого каучуку	15-25

Винахід стосується полімерних композицій, зокрема композицій, що включають акрилонітрилбутадієнстирольний (АБС) співполімер і концентрат прищепленого каучуку (графт-каучуку, ГК) Зазначені композиції, що мають високу ударну міцність, є конструкційним матеріалом і знаходять широке застосування для виготовлення великогабаритних виробів, наприклад, корпусів радіо- і телевізійної апаратури, внутрішніх шаф холодильників, деталей і корпусів човнів, автомобілів і т.п.

Концентрати ГК, отримані емульсійним щепленням стиролу (Ст) і акрилонітрилу (АН) до бутадієнових каучуків, звичайно містять до 70% каучуку і широко застосовуються в композиціях, що включають ГК і співполімери Ст і АН (САН) різного складу (Обз инф "Состояние и тенденции развития производства многокомпонентных и ударопрочных сополимеров стирола", НИИТЭХИМ - М, 1982 - С 10-11) Змішування ГК із САН дозволяє одержати широкий марочний асортимент композицій, близьких за властивостями до співполімерів АБС Недоліком зазначених композицій є те, що при рівному вмісті каучуку вони мають меншу ударну міцність, ніж співполімери АБС, отримані прямим синтезом - співполімеризацією Ст і АН у присутності каучуку

Концентрати ГК мають ще одну галузь застосування, а саме, ними зміцнюють співполімери АБС, отримані безперервним способом полімеризації в масі (Plast Technology, 1978, 24, № 1, 100-101) При полімеризації в масі кількість посилюю-

чого каучуку обмежена в'язкістю розчину, який полімеризується, що не дозволяє ввести в співполімер більш 13-15% мас каучуку Співполімери, отримані зазначеним способом, мають меншу ударну в'язкість, чим АБС, отримані емульсійним способом, але кращі експлуатаційні властивості і перероблюваність Згідно з (Plast Technology, 1978, 24, № 1, 100-101) композиції, що включають співполімер АБС, отриманий полімеризацією в масі, і концентрат ГК, мають такі комплексні властивості при високій міцності на розрив, вони мають більш, ніж початкові АБС, ударну в'язкість, відносно подовження і кращу перероблюваність, ніж співполімери АБС, отримані емульсійним способом

При одержанні удароміцних співполімерів чи композицій важливим показником є ефективність використання каучуку, тобто відношення значення ударної в'язкості продукту до вмісту каучуку в ньому

Чим вище ефективність використання каучуку, тим більшої ударної міцності можна досягти при рівному вмісті каучуку чи, що рівноцінно, визначена величина ударної в'язкості досягається при меншій концентрації каучуку Підвищувати ефективність використання каучуку необхідно тому, що каучук є найбільш дорогим компонентом удароміцних стирольних полімерів і композицій і, крім того, великий вміст каучуку в полімері є основною причиною швидкого старіння цих матеріалів (К Б Бакнелл Ударопрочные пластики - Л "Химия", 1981, гл. 10 5), а також зниження поверхневої твердості

(19) UA (11) 42654 (13) A

виробів, отриманих методом відливання. Зниження поверхневої твердості виробів приводить до погіршення їхніх експлуатаційних характеристик і, відповідно, звууженню галузей застосування матеріалів.

Відома удароміцна композиція, що включає 95-40% мас співполімеру АБС, отриманого полімеризацією в масі, і 5-60% мас концентрату ГК, отриманого щепленням Ст і АН до суміші високомолекулярного і низькомолекулярного полібутадієну (патент США № 4612348, НКІ 525-86, 1986). Зазначена композиція відповідно до прикладів містить у сумі 18-21% каучуку і має ударну в'язкість за Ізодом 26-39 кГ см/см у залежності від складу каучуку, міцність при розриві 424-314 кГ/см<sup>2</sup>, показник плинності розплаву 1,5-2,3 г/10 хв і відносне подовження 6,6-9,9%. Таким чином, ефективність використання каучуку складає 1,44-1,85, що є недостатнім.

Найбільш близькою за сукупністю істотних ознак до композиції, є удароміцна композиція, що включає співполімер АБС, отриманий безперервним способом полімеризації в масі, і концентрат прищепленого каучуку, що являє собою прищеплений в емульсії співполімер Ст і АН з бутадієновим каучуком, з характеристичною в'язкістю матричного співполімеру Ст і АН 0,15-0,50 дЛ/г (патент США № 4243765, НКІ 525-86, 1981 - прототип). Відповідно до патенту США № 4243765, кількість АБС у композиції складає 50-90% мас, кількість концентрату ГК - 10-50% мас, але найкращий результат досягається в композиціях, що містять 70-80% АБС і 20-30% концентрату ГК.

Кращі композиції, що містять 20-23% мас каучуку, мають ударну в'язкість 35-43 кГс-см/см, ефективність використання каучуку складає 1,75-1,90, що також недостатньо. Недоліком удароміцної композиції за прототипом є також занадто низький показник плинності розплаву (0,92-1,05 г/10 хв), що ускладнює його переробку, особливо у великогабаритні вироби складної конфігурації.

Технічний результат, досягнення якого забезпечує композиція, полягає в підвищенні ефективності використання каучуку і поліпшенні перероблюваності композиції.

Зазначений технічний результат досягається за рахунок того, що в удароміцній композиції, що включає акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер, отриманий безперервним способом полімеризації в масі, і концентрат прищепленого каучуку, що являє собою прищеплений в емульсії співполімер Ст і АН з бутадієновим каучуком, з характеристичною в'язкістю матричного співполімеру САН 0,33-0,57 дЛ/г, зазначений акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер має характеристичну в'язкість матриці в 1,3-1,9 разів перевищуючу характеристичну в'язкість матриці концентрату прищепленого каучуку, при наступному співвідношенні компонентів, у мас ч

акрилонітрилбутадієнстирольний співполімер	- 75-85,
концентрат прищепленого каучуку	- 15-25

З патентної і загальнотехнічної літератури не відома залежність підвищення ефективності використання каучуку і поліпшення перероблюваності від співвідношення характеристичних в'язкості компонентів, що складають полімерну композицію.

Як компоненти композиції у винаході, використовували

- співполімери АБС, отримані полімеризацією в масі, що містять 6-12% мас полібутадієну, марок АБС-М (ТУ 6-05-2022-86),

- концентрат ГК, отриманий співполімеризацією в емульсії Ст і АН, узятих у співвідношенні 70/30, у присутності латексу полібутадієну, відповідно до нашого прикладу 1.

До складу полімер-полімерної композиції можуть входити звичайні добавки - термо- і світлостабілізатори, антистатичні, барвники і пігменти, наповнювачі (мінеральні й органічні), а також антипірени, наприклад, ароматичні сполуки, що містять бром, в сполученні з триоксидом сурми й ін.

Композиції одержували з використанням звичайного змішувального і екструзійно-гранулюючого устаткування.

Приклад 1. Синтез прищепленого співполімеру (концентрату ГК).

У реактор ємністю 50 л завантажили 18,2 кг води і 18,3 кг латексу бутадієнового каучуку (60% мас полібутадієну) і протягом 15 хв перемішували. Потім завантажили суміш з 3,4 кг Ст (28% мас) і 1,4 кг АН (12% мас), і 28,8 кг (0,24%) трет-додецилмеркаптану. Суміш перемішували протягом 2 годин. При 50°C, після чого ввели 28,2 г (0,24% мас) персульфату калію і проводили полімеризацію при 65°C протягом 4 годин і при 75°C протягом 6 годин. Отриманий латекс коагулювали при 70°C 10%-ним розчином сірчанокислого магнію. Крихти прищепленого каучуку відокремили на центрифугі і висушили при 50°C в поліційній сушарці.

Концентрат ГК містить 60% мас полібутадієну.

Характеристичну в'язкість матриці визначали в метилетилкетоні при 30°C. Для одержання концентратів ГК з різними значеннями характеристичної в'язкості матриці змінювали кількість тридодецилмеркаптану в процесі емульсійного щеплення. Одержання полімерних композицій.

Приклад 2.

Композицію одержували змішанням 80 мас ч АБС-співполімеру марки АБС-1202З, що містить 11,5% мас бутадієнового каучуку, що має характеристичну в'язкість матричного співполімеру САН у метилетилкетоні при 30°C ( $\eta_{\text{САН}}^{\text{АБС}} = 0,75$  дЛ/г, з концентратом ГК, узятим у кількості 20 мас ч. Характеристична в'язкість матричного співполімеру САН у концентраті ГК у метилетилкетоні при 30°C ( $\eta_{\text{САН}}^{\text{ГК}} = 0,57$  дЛ/г).

Компоненти за допомогою дозаторів надходили в змішувач стрічкового типу ємністю 500 л, швидкість перемішування  $35 \pm 1$  об/хв, час змішування  $5 \pm 0,1$  хв. Після змішування суміш крізь накопичувальну ємність надходила в двохнековий екструдер ( $D=200$  мм,  $D/L=33$ ), де розм'якушувалася, гомогенізувалася у розплав і гранулювалася.

Випробовування фізико-механічних властивостей композиції проводили на стандартних ливарних зразках. Визначили ударну в'язкість за Ізодом за ГОСТ 19109-84, міцність при розтягуванні і відносне подовження при розриві - за ГОСТ 11262-80.

Властивості композиції приведені в таблиці.

Приклад 3.

Композицію одержували змішанням 80 мас ч АБС-співполімеру марки АБС-1202З, що містить

11,5% мас бутадієнового каучуку і що має  $(\eta)_{\text{АН}}^{\text{БС}} = 0,75$  дл/г, з 20 мас ч концентрату ГК, що має  $(\eta)_{\text{АН}}^{\text{БС}} = 0,39$  дл/г. Названі компоненти за допомогою дозатора надходили в двошнековий змішувач ( $D=46$  мм,  $D/L=30$  мм), де при температурі  $200-220^\circ\text{C}$  й швидкості перемішування 80 об/хв черв'ячної пари змішувалися і потім гранулювалися.

Властивості композиції наведені в таблиці

Приклади 4-10

Композиції одержували як у прикладі 2, але брали компоненти з різною характеристичною в'язкістю матриці й у різних кількостях. Характеристики компонентів і композицій, а також властивості композицій приведені в таблиці

Приклади 11-13 (контрольні)

Композиції отримані як у прикладі 2, але відношення характеристичних в'язкостей матричних АН виходять за рамки зазначених значень

Властивості композицій надані в таблиці

Приклади 14-15 (контрольні)

Композиції отримані як у прикладі 2, але кількість компонентів виходять за рамки значень, що були заявлені

Властивості композицій надані в таблиці

З таблиці видно, що удароміцна композиція, що заявляється, відрізняється дуже високою ефективністю використання каучуку. Крім того, у залежності від властивостей і кількостей застосовуваних компонентів можна одержувати композиції, що мають показник плинності розплаву від 1,27 до 7,05 г/10 хв. Композиції, що мають показник плинності розплаву більш 4,0 г/10 хв, можна легко переробляти відливанням під тиском у вироби складного профілю.

Таблиця

Склад полімерних композицій, характеристична в'язкість компонентів та фізико-механічні властивості композицій

Номер прикладу	Вміст			Характеристична в'язкість співполімеру САН, дл/г		Співвідношення $\frac{[\eta]_{\text{САН}}^{\text{АБС}}}{[\eta]_{\text{САН}}^{\text{ПП}}}$	Фізико-механічні властивості композиції					Ефективність використання каучуку
	Полібутадієну в АБС-М, % мас	Концентрату прищепленого співполімеру в композиції, Мас ч	Полібутадієну в композиції, % мас	АБС-М $[\eta]_{\text{САН}}^{\text{АБС}}$	Прищепленого співполімеру $[\eta]_{\text{САН}}^{\text{ПП}}$		Ударна в'язкість за Ізомом з надрізом, кДж/м <sup>2</sup>	Межа плинності при розриві, кГс/см <sup>2</sup>	Межа міцності при розриві, кГс/см <sup>2</sup>	Відносне подовження, %	Показник плинності розплаву, г/10 хв	
2	11,5	20	23,2	0,75	0,57	1,3	50,9	320	375	13	1,33	2,20
3	11,5	20	23,2	0,75	0,39	1,9	47,9	294	311	62	1,92	2,06
4	7,0	25	20,25	0,63	0,33	1,9	46,9	321	307	44	5,55	2,30
5	7,0	20	17,6	0,63	0,33	1,9	41,4	353	414	20	7,05	2,25
6	11,5	15	20,3	0,75	0,57	1,3	42,2	322	301	47	1,27	2,10
7	12,0	15	19,2	0,77	0,48	1,6	40,7	320	353	98	2,02	2,10
8	6,0	20	19,6	0,72	0,39	1,85	40,0	385	471	11	3,08	2,05
9	12,0	10	16,8	0,77	0,48	1,6	33,3	326	347	94	1,6	2,00
10	6,0	15	16,5	0,72	0,39	1,85	38,1	384	434	17	2,81	2,30
11к	6,0	20	19,6	0,72	0,59	1,2	27,6	371	449	21	2,04	1,40
12к	6,0	15	16,5	0,72	0,59	1,2	22,5	444	484	24	2,82	1,36
13к	12,0	15	19,2	0,77	0,37	2,1	27,5	348	361	95	2,14	1,43
14к	12,0	10	16,8	0,77	0,37	2,1	22,4	344	363	90	2,08	1,33
15к	6,0	28	30,2	0,63	0,33	1,9	35,7	311	319	22	0,60	1,2

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2002 р. Формат 60х84 1/8  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03880, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180  
(044) 268-25-22

---