



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56171

(13) C2

(51) 7 C08L27/06,75/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

1

2

(21) 98126999

(22) 29 12 1998

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Малишева Тетяна Леонідівна, Матюшов

Віталій Федорович, Герєга Станіслав Васильович

(73) Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН

України, Малишева Тетяна Леонідівна, Матюшов

Віталій Федорович, Герєга Станіслав Васильович

(56) US 3204013, 31 08 1965

CZ 200025

(57) Полімерна композиція, що включає хлорвініловий полімер, пластифікатори, стабілізатори, мастило, пігменти, наповнювачі та поліуретан та/або поліуретансечовину в дрібнодисперсній формі, синтезований диспергуванням ізоціанатного компонента у водному сере-

довищі у присутності ПАВ, яка відрізняється тим, що як ізоціанатний компонент використовують блочний олігомер з вмістом 0,8-6,0 % вільних ізоціанатних груп, який синтезують на основі олігодіолу, діізоціанату і низькомолекулярного подовжувача ланцюга з активним атомом водню, при такому співвідношенні компонентів композиції у масових частках

хлорвініловий полімер	5-100
поліуретан та/або	
поліуретансечовина	5-100
пластифікатори	0,01-65
стабілізатори	0,01-3
мастило	0,01-1,5
пігменти	0,01-0,5
наповнювачі	0,01-2,5

Винахід належить до полімерних композицій на основі хлорвінілових полімерів і поліуретанів та/або поліуретансечовин у дрібнодисперсній формі, які можуть бути використані для одержання плівкових матеріалів, штучної шкіри, клеїв, зв'язуючих, покриттів, конструкційних матеріалів, виробів медичного призначення і т.п.

Відомі термопластичні композиції на основі хлорвінілових смол (полівінілхлориду, перхлорвінілових полімерів, кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом, вініліденхлоридом та ін. олефінами) і поліуретанів (ПУ) різної хімічної будови. Наприклад, використовують ПУ, які одержані на основі 4,4'-дифенілметандіізоціанату (МДІ) і олігоефірдіолу (ПБА), отриманого на основі адипінової кислоти і 1,4-бутандіолу (патент США №3204013), ПБА і толуїлендіізоціанату (заявка Японії №59-184240), поліізоціанатів, поліефірдіолів і низькомолекулярних сполук з активним атомом водню (заявка Японії №57-43570). Композиції складаються з термо- і світлостабілізаторів, мастила, пігментів і наповнювачів. До складу композицій також можуть входити низькомолекулярні (ефіри фталевої, адипінової, себацінової кислот та ін.) і олігомерні пластифіка-

тори. Компоненти змішують на вальцях або гумозмішувачі у дві стадії. Спочатку вводять інгредієнти в ПВХ, потім до суміші додають термопластичний ПУ.

Недоліком указаних композицій є одержання матеріалів з міцнісними властивостями нижче адитивних, внаслідок їх мікрогетерогенності, причому максимальне зменшення міцнісних характеристик спостерігається при додаванні до полівінілхлориду (ПВХ) 20 - 50% ПУ. Для ПУ на основі окладних поліефірів зниження міцнісних характеристик складає 20 - 40% (G=28 - 40МПа), а на основі простих поліефірів - 40 - 80% (G=10 - 30МПа). Уведення низькомолекулярних пластифікаторів приводить також до зменшення механічних характеристик матеріалів.

Найбільш близькою до заявленого вирішення є композиція на основі полімерів та/або кополімерів вінілхлориду (полівінілхлориду, кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом та ін. олефінами) і поліуретанів та/або поліуретансечовин (ПУМ) у порошкоподібній формі з розміром часток 0,6мм (патент ЧССР №200025).

Склад композиції (мас. ч.)

(13) C2

(11) 56171

(19) UA

ПВХ	- 100
ПУ та/або ПУМ	- 5 - 100
Пластифікатори (ефіри фталевої, адипінової, себацінової кислот та ін)	- 35 - 65
Стабілізатор	- 1 - 2,5
Мастило	- 0,6 - 1,5
Пігменти	- 0,01 - 0,5
Наповнювачі	- 0,5 - 2,5
ПУ з температурою розм'якшення 130 - 230°C	

одержують шляхом диспергування ізоціанатного компоненту (форполімеру), синтезованого на основі олігодіолу і діізоціанату, який містить 1,5 - 2,5% вільних ізоціанатних груп, у водному середовищі у присутності ПАВ з подальшим фільтруванням і сушінням. В якості олігодіолу використовують складні олігоефіри на основі дікарбонових кислот (фталевої, адипінової та ін) і аліфатичних діолів. Для стабілізації дисперсії використовують полівиниловий спирт.

Змішування компонентів проводять у роторному змішувачі нагрітому до 90°C, в який завантажують ПВХ, ПУ, віск, стабілізатори, наповнювачі. Після короткочасного змішування вводять низькомолекулярні пластифікатори і суміш гомогенізують. При досягненні температури 75°C змішування закінчують і суміш висипають на жерстяні підноси для охолодження. Суху суміш вальцюють 5хв при 175°C і з отриманої плівки товщиною 0,6мм пресують зразки товщиною 6,5мм. Властивість одержаних матеріалів міцність при розриві (G) 12 - 14МПа, відносне подовження (ε) 280 - 340%. Однак недоліком цих композицій є низькі міцніші властивості одержаних матеріалів.

Завдання запропонованого винаходу - створення полімерної композиції з підвищеними міцнішими властивостями матеріалів на її основі.

Поставлене завдання досягається тим, що у відомій полімерній композиції, яка містить хлорвініловий полімер, пластифікатори, стабілізатори, мастило, пігменти, наповнювачі і поліуретан та/або поліуретансечовину в дрібнодисперсній формі, синтезований диспергуванням ізоціанатного компоненту у водному середовищі у присутності ПАВ, відповідно до запропонованого винаходу в якості ізоціанатного компоненту використовують блочний олігомер з вмістом 0,8 - 6,0% вільних ізоціанатних груп, який синтезують на основі олігодіолу, діізоціанату і низькомолекулярного подовжувача ланцюга з активним атомом водню, при такому співвідношенні компонентів композиції у масових частках:

хлорвініловий полімер	- 5 - 100
поліуретан та/або поліуретансечовина	- 5 - 100
пластифікатори	- 0,01 - 65
стабілізатори	- 0,01 - 3
мастило	- 0,01 - 1,5
пігменти	- 0,01 - 0,5
наповнювачі	- 0,01 - 2,5

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

Для синтезу ПУ на основі блочних олігомерів

можуть бути використані олігодіолі молекулярної маси 800 - 2000 з функціональністю за гідроксильними групами ≥ 2 . До них належать прості поліефіри (поліокситетраметилен-, поліоксieten-, поліоксипропіленгліколь), складні поліефіри, одержані поліконденсацією аліфатичних діолів і дікарбонових кислот, полілактони.

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

Синтез полімерів у дрібнодисперсній формі здійснюють таким чином: попередньо проводять реакцію між олігодіолом, діізоціанатом та подовжувачем ланцюга з отриманням блочного олігомеру з наявністю вільних ізоціанатних груп 0,8 - 6,0%, який потім диспергують у водному середовищі в присутності ПАВ. Отримують полімери чи у порошкоподібній формі з розміром часток 0,02 - 1,0мм, чи у вигляді мікрроволокон (середній діаметр часток (D) 0,05 - 0,07мм, середня довжина (L) 0,8 - 1,0мм).

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 МВП, 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 сурми і ін антипірени.

Технологія приготування композиції полягає у попередньому змішуванні початкових компонентів у роторному змішувачі, потім суміш гомогенізують вальцюванням при температурі 155 - 170°C і одержують плівку товщиною 0,1 - 0,6мм чи екструдують при температурі 135 - 170°C. Розчиненням полімерної композиції в органічному розчиннику (диметилформаміді, етилацетаті, бутилацетаті, ацетоні, метилетилкетоні, толуолі і ін) можна отримати розчин полімеру різного технічного призначення.

Суть винаходу підтверджується прикладами. Склад і гранулометричні характеристики ПУ і ПУМ даються в таблиці 1, склад композицій - у таблиці 2 і властивості матеріалів, отриманих вальцюванням, екструзією чи з розчинів у органічному розчиннику, - у таблиці 3.

Приклад 1

Синтез ПУ-1 здійснюють таким чином: у реактор ємністю 500мл, забезпечений пропелерною мішалкою, завантажують 67,4г обезводненого полібутиленгліколядіпінату (сушили 3год при 100°C у вакуумі 133Па) молекулярної маси 2000 (ПБА-2000), 23,5г толуїлендіізоціанату (ТДІ), 5,1г 1,3-пропандіолу (ПД). Суміш нагрівають 3год при 80°C і одержують блочний олігомер з вільними ізоціанатними групами 2,96%, потім його розчиняють у 20г метилетилкетону до цього розчину при

інтенсивному перемішуванні (число обертів мішалки 200б/с) додають 120г 2,5% водного розчину кополімеру стиролу з maleinim ангідром (СТМ) Після перемішування при температурі 60°C протягом 1год отриману дисперсію розводять 100мл води, відфільтровують, промивають та сушать Одержують порошкоподібний продукт з розміром часток 0,1 - 0,4мм

У закритий роторний змішувач ємністю 5л, нагрітий до 90 - 95°C, через завантажувальний пристрій поволі вводять 1000г суспензійного полівинілхлориду марки С 7059,5г поліетиленового воску, 30г стабілізатора (стеарати цинку і кальцію), після перемішування протягом 10хв вводять 400г суміші діоктил adipinату (ДОА), діобутилфталату (ДОФ) і дібутилфталату (ДБФ) в співвідношенні 3 1,5 1, потім суміш гомогенізують, При досягненні температури суміші 75°C нагрівання припиняють Після охолодження суміші до 30 - 40 С у змішувач завантажують 200г порошкоподібного ПУ-1, перемішують протягом 15хв Потім суміш вальцюють 5хв при температурі 155 - 170°C і отримують плівку товщиною 0,1 - 0,6мм

Синтез ПУ і ПУМ у порошкоподібній формі, а також полімерні композиції для вальцювання та екструзії в останніх прикладах готують аналогічно прикладу 1

Приклад 7

Синтез полімерів з формою часток у вигляді мікрОВОЛОКОН (ПУМ-4, ПУМ-5) здійснюють таким чином у реактор ємністю 500мл, забезпечений пропелерною мішалкою завантажують 120г 70% розчину блочного олігомеру (склад у таблиці 1) у диметилформаміді (ДМФА) Після перемішування протягом 5хв одержану дисперсію розводять 200мл води і після витримки протягом 3 - 4год відфільтровують, промивають водою і сушать Отримують полімер у вигляді волокнистих часток з такими характеристиками Д - 0,07ММ, L - 0,7мм

Полімерні композиції для вальцювання і екструзії готують аналогічно прикладу 1

Як видно з наведених прикладів, матеріали, отримані на основі запропонованих полімерних композицій, мають більш високі міцнісні характеристики внаслідок поліпшення сумісності полімерів (залежності міцності на розрив від складу мають адитивний характер) Це розширює області їх застосування, зокрема для одержання штучної шкіри, пліткових і дубльованих матеріалів різного технічного призначення Крім цього, вони можуть бути використані для одержання покриттів, клеїв, зв'язуючих, конструкційних матеріалів, виробів медичного призначення

Таблиця 1

Склад та властивості ПУ і ПУМ у дрібнодисперсній формі

ПУ/ПУМ	Склад блочного олигомеру							[η], дл/г	Трозм, С	Гранульометричні характеристики часток	
	Олігодіол		Дізоідіанат		Подовжувач ланцюга		Вміст NCO – груп, %				
	Марка	Маса, г	Марка	Маса, Г	Марка	Маса, г		Пуд	Форма	Розмір, мм	
За прототипом							1,70	1,14	150	Порошкоподібні	0,1 - 0,4
ПУ-1	ПБА-2000	67,40	ТДІ	23,50	ПД	5,10	2,95	1,11	120	-	0,05 – 0,3
ПУ-2	ПФ-1000	62,18	-	32,50	-	5,30	1,82	1,05	160	-	0,05 – 0,4
ПУ-3	-	60,00	ТДІ	15,66	БД	2,70	2,93	0,94	140	-	0,1 – 0,5
ПУМ-4	ПЕБА-2000	58,45	МДІ	7,50	ЦЕД	3,63	2,87	0,80	120	МікрОВОЛКНА	Д – 0,07 Д – 0,7
ПУМ-5	-	60,00	МДІ	21,92	-	1,70	1,19	0,90	80	-	Д – 0,1 Д – 0,6
ПУМ-6	ОКЛ-2000	60,00	ТДІ	8,70	N-M	2,00	1,95	0,80	100	Порошкоподібні	0,1 – 0,4
	Лапрол-1052	10,00									
ПУМ-7	ПДА-800	60,00	МДІ	13,9239,00	ГЕ	7,50	6,00	0,90	140	-	0,1 – 0,5
ПУМ-8	ПЕБА-2000	60,00	ТДІ	7,83	гідразин	0,45	0,80	1,05	80	-	0,1 – 0,6

Таблиця 2

Склад полімерних композицій

№ прикладу	Хлорвиниловий полімер		ПУ/ПМ		НП		Стабілізатор		Масило		Наповнювач	
	Марка	Масова доля, г	Тип за табл. 1	Масова доля, г	Тип	Масова доля, г	Тип	Масова доля, г	Тип	Масова доля, г	Тип	Масова доля, г
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
За прототипом	ПВХ (Slovinyl 883)	100	За прототипом	20	ДОО ДОО ДБФ ПМ	40	Ст Са Zn	3,0	Монтан-віск ПЛЕ	0,5 0,4	-	-
1	ПВХ С 7059М	100	ПУ-1	20	ДОО ДОО ДБФ	40	ПЕВ	3,0	ПЕВ	0,5	-	-
2	«	100	«	30	ДОО	40	Ст Са Ва	3,0	«	0,5	ТіО ₂	0,01
3	«	100	«	75	«	30	«	«	«	0,5	Сажка ДГ-100	0,10
4	«	100	ПУ-2	20	«	40	Ст Ва Ст Са	1,0 1,0	«	«	Аеросил А-175	0,01
5	«	100	«	100	«	15	«	«	«	1,5	Каолін	0,01
6	ПВХ Е6250Ж	100	ПУ-3	50	«	20	«	«	«	0,5	Sb ₂ O ₃	0,10
7	ПВХ С7059М	100	ПУМ-4	100	ДБФ	0,01	Ст Ва Ст Са	1,5 1,5	«	«	ТіО ₂	0,50
8	«	100	«	50	ДОО	20	«	«	«	«	«	«
9	ПВХ Е6250Ж	100	ПУМ-5	75	«	«	«	«	«	«	Al(OH) ₃	0,01
10	ПВХ С7059 А-15	90 10	ПУМ-6	40	«	25	«	«	«	«	ТіО ₂	0,01
11	ПВХ Е6250 ПСХ-ЛС	80 20	ПУМ-7	80	«	«	«	«	«	«	«	«
12	ПВХ Е6250 ВХВД-40	40 10	ПУМ-8	50	ДБФ	0,01	«	«	СТК	0,01	«	«
13	ВХВД-40	60	«	40	ДОО	0,01	Ст Са Zn	0,01	«	«	А-175	0,01
14	А-15	5	ПУ-2	100	ДБФ	0,01	Ст Ва Ст Са	1,50 1,50	«	«	Al(OH) ₃	2,50
15	ПВХ С7059	100	ПУМ-5	100	ДОО	65	«	«	ПЕВ	0,50	ТіО ₂	0,10
16	«	«	«	5	«	40	«	«	«	«	«	«

ПЕБА-2000 - поліетиленбутиленглікольадипінат М М 2000
 ПФ-1000 - поліокситетраметіленгліколь М М 1000
 Лапрол 1052 – поліоксипропіленгліколь М М 1050
 ОКЛ-2000 – полікапролактон М М 2000
 ПДА-800 – полідіетиленглікольадипінат М М 800
 ГЕ – гідразинетаноламін
 ЦЕД – ціанетильований етилендіамін
 БД - 1,4-бутандіол
 N-M - N-метилдіетаноламін
 А-15 - кополімер хлорвінілу з вінілацетатом
 ГЛЕ – гліцериновий ефір
 ПМ - полімерний пластифікатор на основі адипінової кислоти
 ЕА – етилацетат

Таблиця 3

Властивості плівкових матеріалів, отриманих з полімерних композицій

№ прикладу	Вальцювання		Екструзія		З розчину		
	σ, МПа	ε, %	σ, МПа	ε, %	Тип розчинника	σ, МПа	ε, %
За прототипом		280					
1	23	280					
2	27	310					
3	36	375					
4	24	290					

Таблиця 3 (продовження)

№ при- кладу	Вальцювання		Екструзія		З розчину		
	σ , МПа	ε , %	σ , МПа	ε , %	Тип розчинника	σ , МПа	ε , %
5	42	400			ДМФА	45	450
6	35	350					
7	47	425	42	420	ДМФА	49	500
8	58	325	38	325	ДМФА	39	400
9	45	420					
10	30	300					
11	38	330					
12			30	680	ДМФА ЕА	32	700
13					ЕА	35	400
14			43	830	ДМФА	48	850
15	25	550					
16	16	260					