



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0044450

(51)^{2020.01} C08F 297/04; C08F 8/04; C08F 236/06 (13) B

(21) 1-2021-02948

(22) 29/10/2019

(86) PCT/CN2019/114015 29/10/2019

(87) WO/2020/088454 07/05/2020

(30) 201811281317.1 30/10/2018 CN

(45) 25/03/2025 444

(43) 25/08/2021 401A

(71) China Petroleum & Chemical Corporation (CN)

No.22 Chaoyangmen North Street, Chaoyang District, Beijing100728, China

(72) LIANG, Hongwen (CN); MO, Xiaojun (CN); LI, Wangming (CN); LIU, Chaozhou (CN); YANG, Fan (CN); KANG, Zheng (CN); WANG, Xu (CN); SHE, Zhenyin (CN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ Thảo Thọ Quyền (INVENCO.,LTD)

(54) COPOLYME STYREN ĐƯỢC HYDRO HÓA/DIOLEFIN ĐƯỢC LIÊN HỢP VÀ VẬT LIỆU XÓP CHỨA COPOLYME NÀY

(21) 1-2021-02948

(57) Sáng chế đề xuất copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp, vật liệu xốp chứa chúng, và ứng dụng của chúng. Copolyme bao gồm đơn vị cấu trúc styren và đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được hydro hóa; bằng cách lấy tổng lượng copolyme làm chuẩn, lượng cấu trúc styren nằm trong khoảng từ 15 đến 50% khối lượng, tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 18 đến 45% khối lượng, lượng đơn vị cấu trúc polyme hóa ở vị trí 1,2 trong đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được hydro hóa nằm trong khoảng từ 8 đến 32%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 30%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 12 đến 25%, mức độ ngẫu nhiên của đơn vị cấu trúc styren trong đơn vị cấu trúc được liên hợp được hydro hóa nằm trong khoảng từ 30 đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35 đến 75%, và mức độ hydro hóa của diolefin được liên hợp trong copolyme nằm trong khoảng từ 85 đến 100%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 95 đến 100%. Độ bền kéo đứt của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp nằm trong khoảng từ 30 đến 60 MPa, độ căng đứt nằm trong khoảng từ 300 đến 600%, và độ cứng (Shore A) nằm trong khoảng từ 70 đến 98. Hơn nữa, khối tạo bọt có đặc tính tuyệt vời bao gồm độ nảy hơn 60% và độ biến dạng nén dưới 30% có thể được sản xuất bằng cách sử dụng quy trình tạo bọt siêu tới hạn nhờ cacbon dioxit.

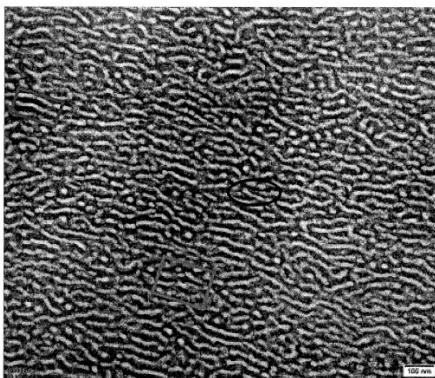


FIG.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực điều chế polyme cao phân tử, và cụ thể là sáng chế đề cập đến copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp, vật liệu xốp thu được từ việc tạo bột copolyme, và sử dụng chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyme khối butadien/styren được hydro hóa (viết tắt là “SEBS”), polyme khối isopren/styren được hydro hóa (viết tắt là “SEPS”), polyme khối isopren và butadien/styren được hydro hóa (viết tắt là “SEEPS”) đã được sử dụng rộng rãi cho nhiều sản phẩm điện tử dành cho người tiêu dùng, xe ô tô, vật liệu xây dựng, các dụng cụ, các vật dụng thiết yếu dùng hằng ngày và sản phẩm tương tự, và đã cho thấy các đặc tính vượt trội như mô đun thấp, độ bền kéo cao (15-38 MPa), sự hồi phục đàn hồi tốt và sự chống lão hóa mong muốn. Tuy nhiên, trong một số trường hợp ứng dụng đòi hỏi mô đun kéo và mô đun nén cao, độ cứng thấp và khả năng điền đầy cao (ví dụ, đế giày xốp, thuộc da nhân tạo và dây điện), polyme khối styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp truyền thống khó đáp ứng được các yêu cầu này, khi các sản phẩm này được sản xuất bằng các vật liệu có mô đun kéo thấp, độ biến dạng lớn là cần thiết để tạo ra ứng suất yêu cầu, do đó đế này sẽ có lực nảy không đủ, lớp bề mặt và lớp vải của da nhân tạo dễ bị bong ra, các dây đồng trong dây điện làm nứt lớp bề mặt, và các vấn đề tương tự. Đế xốp được sản xuất bằng etyl vinyl axetat (EVA) có các vấn đề như là bị cong sau khi ép, khả năng chống trượt kém, và da nhân tạo được sản xuất bằng cách sử dụng polyvinyl clorua (PVC) hoặc polyuretan (PU) mềm có các vấn đề liên quan đến sự ô nhiễm môi trường và thải ra các hợp chất hữu cơ độc dễ bay hơi (volatile organic compound-VOC) trong quá trình sử dụng.

Hiện tại, một số nhà máy sản xuất giày sử dụng SEBS thông thường để làm xốp để sản xuất đế giữa cho giày bán trên thị trường, đế xốp thu được có đặc tính nảy tốt hơn so với EVA (tỷ lệ nén nằm trong khoảng từ 30% đến 35%, và tốc độ nảy là 50%),

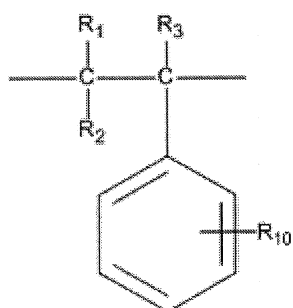
tuy nhiên SEBS thông thường có các khiếm khuyết đó là các sản phẩm xốp có các lỗ xốp không đều do độ nhớt nóng chảy thấp, và thậm chí gây ra độ biến dạng nén lớn do nứt một phần để xốp. Ngoài ra, phương pháp tạo bọt hóa học thường đòi hỏi tạo bọt.

Patent Trung Quốc số CN102083872B bộc lộ phương pháp điều chế copolyme styren-butadien bằng cách kiểm soát tốc độ nạp liệu, sao cho monome được dùng trong quá trình polyme hóa ở tốc độ bằng hoặc lớn hơn tốc độ bổ sung monome này, và kiểm soát sự chênh lệch giữa nhiệt độ phản ứng tối đa và nhiệt độ ban đầu là không quá 50°C, do đó tạo ra copolyme chứa vi khối monome styren và vi khối monome diolefin được liên hợp. Copolyme phải được liên kết ngang bằng phương pháp hóa học với EVA để tạo ra vật liệu có độ đàn hồi phục hồi cao hơn và độ biến dạng nén kém hơn.

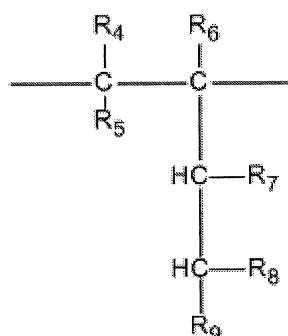
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp mà có thể có độ đàn hồi phục hồi cao hơn và độ biến dạng nén kém hơn mà không cần tiến hành quy trình tạo bọt hóa học, vật liệu xốp thu được từ copolyme, và sử dụng chúng.

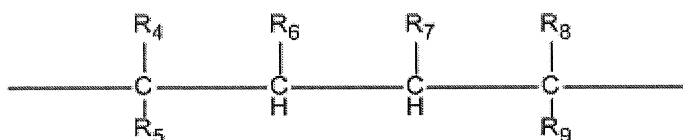
Khía cạnh thứ nhất của sáng chế đề xuất copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp, trong đó copolyme này chứa đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren có công thức 1, đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và/hoặc có công thức 3,



Công thức 1



Công thức 3



Công thức 2

Trong đó $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ và R_9 là H, C_1 - C_3 alkyl tương ứng, và R_{10} là H hoặc C_1 - C_4 alkyl; lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren là nằm trong khoảng từ 15 đến 50% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 18 đến 45% khối lượng, dựa trên tổng lượng copolyme; lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 là nằm trong khoảng từ 8 đến 32% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 30% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 12 đến 25% khối lượng, dựa trên tổng lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3, mức ngẫu nhiên của đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren trong đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa là nằm trong khoảng từ 30 đến 80%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35 đến 75%, và mức hydro hóa của copolyme là nằm trong khoảng từ 85 đến 100%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 95 đến 100%.

Khía cạnh thứ hai của sáng chế đề cập đến vật liệu tạo bột chứa copolyme styren đã hydro hóa/diolefin được liên hợp được tạo ra bằng cách tạo bột copolyme styren đã hydro hóa/diolefin được liên hợp nêu trên.

Khía cạnh thứ ba của sáng chế đề cập đến việc sử dụng copolyme styren đã hydro hóa/diolefin được liên hợp và vật liệu xốp để sản xuất để giày xốp.

Copolyme styren đã hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề xuất bởi sáng chế có độ bền kéo đứt nằm trong khoảng từ 30 đến 60MPa, độ căng đứt nằm trong khoảng từ 300 đến 600% và độ cứng (Shore A) nằm trong khoảng từ 70 đến 98, copolyme là một chất đàn hồi có độ bền cao, có đặc tính là độ bền kéo dưới 10% biến dạng là hơn 4MPa, mức phục hồi đàn hồi dưới 10% biến dạng là hơn 98%, độ bền kéo dưới 300% biến dạng là hơn 8MPa, và quy trình tạo bột vật lý như quy trình tạo bột siêu tới hạn nhờ cacbon dioxit có thể được chấp nhận để sản xuất vật liệu tạo xốp nhẹ. Bằng cách sử dụng quy trình tạo bột siêu tới hạn nhờ cacbon dioxit, copolyme styren

đã hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề xuất bởi sáng chế có thể tạo ra vật liệu xốp có các đặc tính tuyệt vời bao gồm độ đàn hồi phục hồi là hơn 60% và độ biến dạng nén là dưới 30%.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là hình ảnh chụp qua kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron -TEM) của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề cập trong ví dụ 1 của sáng chế.

Fig.2 là hình ảnh chụp qua TEM của SEBS thông thường.

FIG.3 minh họa quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H (nuclear magnetic resonance spectroscopy-NMR) của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề xuất trong ví dụ 1 của sáng chế.

Trong FIG.4, FIG.4A minh họa đường cong ứng suất-biến dạng của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề cập trong ví dụ 1 của sáng chế, và FIG.4B thể hiện đường cong ứng suất-biến dạng của SEBS bán trên thị trường.

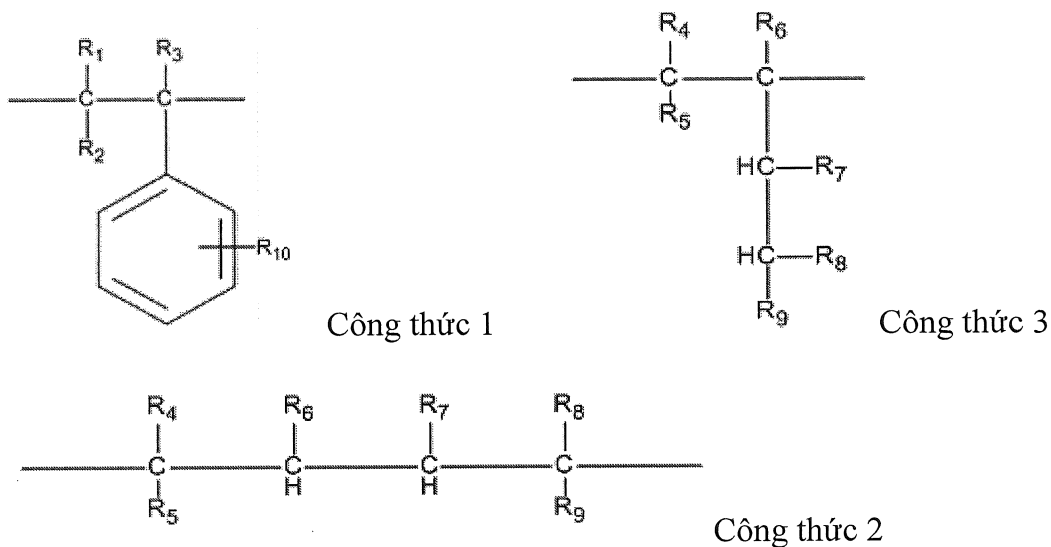
FIG.5A thể hiện đường cong DSC của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề cập trong 1 của sáng chế, và FIG.5B minh họa đường cong DSC của SEBS bán trên thị trường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các giá trị giới hạn và giá trị bất kỳ trong khoảng được mô tả ở đây không bị giới hạn ở các khoảng hoặc các giá trị bất kỳ, các khoảng hoặc giá trị như vậy nên được hiểu là bao gồm các giá trị liền kề với các khoảng hoặc các giá trị đó. Đối với khoảng bằng số, các giá trị điểm đầu mút của các khoảng khác nhau, các giá trị điểm đầu mút và từng giá trị điểm trong các khoảng khác nhau, và từng giá trị điểm có thể được kết hợp với nhau để tạo thành một hoặc nhiều khoảng số mới, mà nên được bọc lộ cụ thể ở đây.

Theo sáng chế, đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren có công thức 1, đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2, và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 lần lượt được thể hiện bởi các

công thức sau,



Trong đó $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ và R_9 lần lượt là H, C₁-C₃ alkyl, và R_{10} là H hoặc C₁-C₄ alkyl; trong đó C₁-C₄ alkyl có thể là methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl và isobutyl chẳng hạn.

Theo sáng chế, R_{10} là một nhóm thế trên vòng benzen, và có thể là một hoặc nhiều nhóm thế, mỗi nhóm thế nằm ở vị trí ortho, vị trí meta hoặc vị trí para, tốt hơn là vị trí para so với nhóm vinyl.

Tốt hơn nếu đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren là đơn vị cấu trúc styren, tức là, mỗi nhóm trong số R_1, R_2 và R_3 là H, và R_{10} là methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl hoặc tert-butyl. Đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp là đơn vị cấu trúc butadien và/hoặc đơn vị cấu trúc isopren, tức là, mỗi nhóm trong số R_4, R_5, R_6, R_7 và R_8 là H, R_9 là H hoặc methyl.

Để đảm bảo độ đàn hồi phục hồi cao và độ biến dạng nén thấp, lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren trong copolyme được đề xuất bởi sáng chế sẽ không vượt quá 50% khối lượng. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khi lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp không nhỏ hơn 50% khối lượng, thì nói chung copolyme được hydro hóa thể hiện mô đun kéo và độ bền kéo cao cũng như là độ hồi phục đàn hồi cao ở mức biến dạng thấp, lý do cho điều này có thể là chuỗi polyetylen trong chuỗi phân tử sau khi hydro hóa đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp bị gián đoạn thành nhiều pha tinh thể polyetylen bởi đơn vị cấu trúc trên cơ sở polystyren,

đơn vị cấu trúc trên cơ sở polystyren được ép vào bề mặt của vật liệu nhờ ảnh hưởng của tinh thể phân đoạn chuỗi polyetylen, và sự liên kết của copolyme được cải thiện bằng cách liên kết các phân đoạn chuỗi trong đơn vị cấu trúc polystyren. Lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren là 15-50% khối lượng, tốt hơn là 18-45% khối lượng, dựa trên tổng lượng copolyme; và lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp (tức là, dựa trên tổng lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3) là 50-85% khối lượng, tốt hơn là 55-82% khối lượng.

Để đảm bảo rằng polyme có môđun kéo và khả năng gia công, lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien đã hydro hóa được liên hợp (tức là, cấu trúc 1,2-polyme) có công thức 3 ở dạng copolyme cũng phải được kiểm soát nghiêm ngặt. Lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 là 8-32%, tốt hơn là 10-30%, tốt hơn nữa là 12-25%, dựa trên tổng lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 (tức là, cấu trúc 1,4-polyme) và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3. Để tránh kết tinh etylen mà gây biến dạng nén quá lớn, SEBS thông thường có lượng cấu trúc 1,2-polyme cao, lượng này thường là 35% hoặc lớn hơn.

Để đảm bảo rằng pha tinh thể của polyetylen trong liên kết chuỗi của đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được phân bố đồng đều và các chuỗi polystyren được liên kết với nhau để tạo thành lực kết dính cao hơn sau khi hydro hóa, nhờ đó thu được các đặc tính là độ đàn hồi phục hồi cao và độ biến dạng nén thấp, mức ngẫu nhiên của đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren và mức hydro hóa của copolyme phải được kiểm soát nghiêm ngặt. Trong đó, sáng chế đòi hỏi rằng mức ngẫu nhiên của các đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren trong đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp là nằm trong khoảng từ 30 đến 80%, tốt hơn là từ 35 đến 75%, và mức hydro hóa của copolyme nằm trong khoảng từ 85 đến 100%, tốt hơn là từ 95 đến 100%.

Sáng chế kiểm soát cấu trúc 1,2-polyme và cấu trúc 1,4-polyme của diolefin được liên hợp với lượng cụ thể, chuyển hóa cấu trúc 1,4-polyme thành cấu trúc polyetylen sau khi hydro hóa, đảm bảo lượng nhất định của etylen để tiến hành tinh thể hóa và tạo thành pha tinh thể, nhờ đó cải thiện độ bền và ngăn ngừa sự lão hóa.

Theo sáng chế, lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren, lượng đơn vị cấu trúc 1,2-polyme và mức hydro hóa có thể được tính toán bằng quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H ($^1\text{H-NMR}$) bằng cách sử dụng các công thức sau.

Đối với copolyme trong đó mỗi nhóm thế R_1 đến R_{10} là H, $\delta_{6,1-7,2}$ được ấn định cho một proton trên vòng benzen, $\delta_{4,4-4,9}$ thuộc cấu trúc 1,2-polyme, $\delta_{4,9-5,8}$ thuộc về cấu trúc 1,4-polyme, $\delta_{0,4-3,0}$ được ấn định cho vùng alkan, và $\delta_{4,1-5,9}$ thuộc về vùng alken.

$$5M_1 + 3M_2 = A_{6,8-7,2};$$

$$2M_2 = A_{6,1-6,8};$$

$$2M_3 = A_{4,4-4,9};$$

$$2M_4 + M_3 = A_{4,1-5,9},$$

trong đó A_x là diện tích đỉnh trong phổ tương ứng với δ trong khoảng x, M_1 là phân đoạn mol tương đối của St không khối, M_2 là phân đoạn mol tương đối của St khối, M_3 và M_4 là các phân đoạn mol tương đối của cấu trúc 1,2-polyme và cấu trúc 1,4-polyme của butadien, tương ứng.

Theo các dạng kết hợp trên đây, tổng lượng butadien của copolyme (được ký hiệu là Bd) là như sau:

$$\text{Bd} = [A_{0,4-3,0} - 3(M_1 + M_2) - 3M_3 - 4M_4] / 8 + (M_3 + M_4) \quad (\text{I});$$

$$\text{Lượng cấu trúc 1,2-polyme} = M_3 / \text{Bd} \quad (\text{II});$$

Tổng mức hydro hóa (được ký hiệu là H) của copolyme được tính toán như sau:

$$H = 1 - (M_3 + M_4) / \{ [A_{0,4-3,0} - 3(M_1 + M_2) - 3M_3 - 4M_4] / 8 + (M_3 + M_4) \} \quad (\text{III}).$$

Các phương pháp cụ thể để thu được lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren, lượng đơn vị cấu trúc polyme hóa ở vị trí 1,2 và mức hydro hóa cũng có thể được tìm hiểu trong bài báo *China Synthetic Rubber Industry*, 2012-09-15, 53 (5): pp. 332-335, có tên là “Determination of hydrogenation degree and microstructure of styren-ethylene-butadien-styren block copolyme by $^1\text{H-NMR}$ ”, các tác giả của bài báo này là BU Shao-hua, WU Chun-hong, và các đồng tác giả.

Theo sáng chế, mức ngẫu nhiên của đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren của copolyme với mỗi nhóm thế R_1 - R_{10} là H trong đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được

liên hợp được tính toán và được đo bằng quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H (^1H -NMR) bằng cách sử dụng công thức sau:

$$\text{Mức ngẫu nhiên} = (A_{6,8-7,2} - X) / A_{6,1-7,2}$$

$A_{6,8-7,2}$ là diện tích đỉnh của ba proton tại vị trí para và vị trí meta của vòng benzen khối và năm proton của styren không khối, $A_{6,1-6,8}$ là diện tích đỉnh của hai proton tại vị trí ortho của vòng benzen khối, X là diện tích đỉnh tương ứng với ba proton ở vị trí para và vị trí meta của vòng benzen khối, $X/A_{6,1-6,8} = 3/2$, và $A_{6,1-7,2}$ là diện tích đỉnh của tất cả các proton trên các vòng benzen trong copolyme.

Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp có nhiệt độ kết tinh là 18°C hoặc lớn hơn, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 18 đến 70°C , và entanpy không dưới $1,7$ J/g, tốt hơn là $2,0$ - $25,0$ J/g, cả hai giá trị này được đo bằng DSC với thiết bị phân tích nhiệt DSC-Q10 do công ty TA sản xuất theo phương pháp trong tiêu chuẩn quốc gia GB/T19466.3-2004 của cộng hòa nhân dân trung hoa (PRC), các kim loại Indi (In) và Thiếc (Sn) được sử dụng để hiệu chỉnh nhiệt độ và entanpy, nitor có mặt để bảo vệ, tiến hành tăng nhiệt độ từ -80°C đến 130°C ở tốc độ 10°C/phút , và tiến hành giảm nhiệt độ từ 130°C xuống -80°C ở tốc độ 2°C/phút .

Để thu được độ đàn hồi phục hồi cao hơn và độ biến dạng nén thấp hơn, khối lượng phân tử của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp nằm trong khoảng từ 30.000 đến 500.000, tốt hơn là từ 40.000 đến 200.000.

Theo sáng chế, trừ khi được chỉ dẫn theo cách khác, mỗi khối lượng phân tử được thể hiện là khối lượng phân tử trung bình được đo bằng phương pháp đo sắc ký thẩm thấu gel (Gel Permeation Chromatography-GPC).

Tốt hơn là, copolyme styren đã hydro hóa/diolefin được liên hợp theo sáng chế có độ bền kéo ở mức kéo 300% là 8MPa hoặc lớn hơn, tốt hơn là 10 đến 20MPa; độ bền kéo đứt là 30MPa hoặc lớn hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 60MPa; độ căng đứt nằm trong khoảng từ 300 đến 600%, tốt hơn là từ 350 đến 500%; độ cứng (Shore A) là 80 hoặc lớn hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 98; chỉ số nóng chảy hoặc tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate-MFR) (g/10 phút, 200°C , 5kg) nằm trong khoảng từ 0 đến 8, tốt hơn là 1-2.

Theo sáng chế, độ bền kéo ở mức kéo 300%, độ bền kéo đứt, độ căng đứt và độ cứng (Shore A) được đo bằng phương pháp trong tiêu chuẩn quốc gia GB/T528-2009 của Trung Quốc.

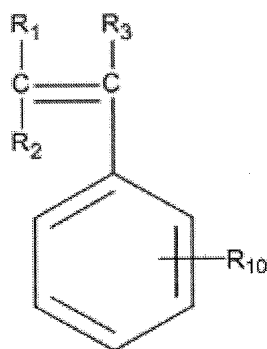
Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng hình ảnh TEM của copolyme được đề cập bởi sáng chế được thể hiện trên FIG.1. Từ hình ảnh TEM có thể thấy rằng cấu trúc tiểu vùng (phần màu trắng của hình vẽ) được tạo thành bởi đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren có công thức 1 được phân tán theo cách mà sự phân bố dạng hình trụ/phân bố hình cầu và phân bố dạng tấm đồng tồn tại trong cấu trúc tiểu vùng (các phần ngoại trừ phần màu trắng trên hình vẽ) được tạo thành bởi đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3, cấu trúc pha như vậy khiến cho polyme có các đặc tính cơ học tốt.

SEBS truyền thống là một copolyme khối, đầu cuối của mỗi phân đoạn chuỗi polybutadien (PB) trong cấu trúc pha của nó được liên kết với phân đoạn chuỗi polystyren (PS), các phân đoạn polybutadien trong toàn hệ được tập hợp lại cùng nhau để tạo thành phân đoạn mềm mà có độ đàn hồi cao của cao su, và các phân đoạn polystyren được tập hợp lại cùng nhau để tạo thành phân đoạn cứng có độ cứng cao của chất dẻo. Hình ảnh TEM được thể hiện trong FIG.2. Như được minh họa trên FIG.2, cấu trúc tiểu vùng polystyren của SEBS thông thường chỉ tồn tại dưới dạng cấu trúc hình cầu.

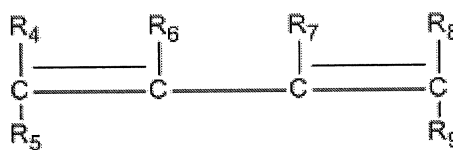
Copolyme ngẫu nhiên styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề xuất bởi sáng chế có thể được tạo bột bằng các phương pháp ngẫu nhiên bao gồm phương pháp tạo bột hóa học và phương pháp tạo bột vật lý để tạo ra vật liệu xốp. Ví dụ, tạo bột vật lý là phương pháp tạo bột sử dụng khí trơ như cacbon dioxit hoặc nitơ, tốt hơn là tạo bột siêu tới hạn bằng cacbon dioxit, tạo bột siêu tới hạn bằng nitơ, hoặc phương pháp tạo bột tương tự. Đối với phương pháp tạo bột bằng cacbon dioxit, khí cacbon dioxit có thể được sử dụng trực tiếp, hoặc có thể được tạo ra tại chỗ bằng phương pháp hóa học như phân giải cacbonat. Copolyme styren-butadien truyền thống cần được tạo bột bằng cách liên kết ngang hóa học để thu được vật liệu xốp có độ đàn hồi phục hồi và độ biến dạng nén đáp ứng được các yêu cầu sử dụng.

Copolymer styren đã hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề xuất bởi sáng chế có thể được sản xuất bằng cách polymer hóa anion styren và diolefin được liên hợp để tạo ra copolymer của styren và diolefin được liên hợp được gọi là polymer nền, và sau đó tiến hành hydro hóa chọn lọc (tức là, các liên kết đôi của các đơn vị diolefin được liên hợp được hydro hóa và các vòng benzen không được hydro hóa) và tinh chế đối với polymer nền.

Theo một phương án của sáng chế, bước tổng hợp polymer nền bao gồm các bước: bổ sung monome styren được thể hiện trong Công thức A dưới đây, monome trên cơ sở dien được liên hợp được thể hiện trong Công thức B dưới đây, dung môi để polymer hóa, chất điều hòa cấu trúc phân tử và chất khơi mào alkyllithi vào nồi hấp polymer hóa trong các điều kiện không có oxy và không có nước để tiến hành copolymer hóa ngẫu nhiên để thu được polymer nền.



Công thức A



Công thức B

Trong đó, nghĩa và các khoảng tùy ý của các nhóm thế R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 và R_{10} là giống như được nêu ở trên.

Theo sáng chế, phản ứng polymer hóa có thể được tiến hành riêng với các dung môi polymer hóa khác nhau thường được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này, nhưng không chỉ giới hạn ở các dung môi này, dung môi dùng để polymer hóa có thể là, ví dụ, dung môi hydrocarbon. Nói chung, dung môi để polymer hóa có thể được chọn từ alkan vòng hoặc mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 3 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là alkan vòng hoặc mạch nhánh hoặc mạch thẳng có từ 4 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là ít nhất một dung môi được chọn từ nhóm bao gồm n-butan, isobutan, n-pentan, xyclopentan, n-hexan, xyclohexan, n-heptan, n-octan, n-nonan, n-decan và octan, tốt hơn nữa là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm

xylopentan, xylohexan và n-hexan. Lượng dung môi được sử dụng để polyme hóa không bị giới hạn cụ thể trong sáng chế, lượng này thường được chọn trong giải pháp kỹ thuật đã biết. Tốt hơn là, trong hệ polyme hóa nêu trong bước (1), dung môi dùng để polyme hóa được sử dụng với lượng sao cho tổng nồng độ ban đầu của các monome nằm trong khoảng từ 2 đến 20% khối lượng, tốt hơn là từ 5 đến 16% khối lượng.

Tốt hơn là, chất khơi mào alkylolithi ít nhất là một trong số n-butyllithi và sec-butyllithi.

Tốt hơn là, lượng chất khơi mào alkylolithi được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,5mmol đến 3mmol so với 100g monome polyme hóa (tổng lượng monome trên cơ sở styren và monome trên cơ sở dien được liên hợp).

Theo sáng chế, chất cải biến cấu trúc phân tử là chất cải biến hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều bazơ Lewis, tốt hơn là ít nhất một trong số các chất cải biến cấu trúc phân tử này là tetrahydrofuran, và tốt hơn là, lượng tetrahydrofuran chiếm 80% khối lượng hoặc nhiều hơn, tốt hơn là 95% khối lượng hoặc nhiều hơn so với tổng lượng của các chất cải biến cấu trúc phân tử. Ví dụ, các bazơ Lewis có thể là các hợp chất amin bậc ba và một hoặc nhiều bazơ được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất ete khác như etyl ete, anisol, dioxan, dimetoxietan, dietylen glycol dimetyl ete, etylen glycol dibutyl ete, tetrahydrofurfural etyl ete, ete trên cơ sở divinyl, etylen glycol etyl tert-butyl ete, etylen glycol propyl tert-butyl ete, etylen glycol metyl tert-butyl ete, bistetrahydrofurfuryl propan, trietylamin, tetrametyletylenđiamin và N-metylmorpholin, và được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 2 đến 30mg/kg, tốt hơn nữa là từ 5 đến 28mg/kg, so với lượng của dung môi dùng để polyme hóa. Tổng nồng độ của chất điều hòa cấu trúc phân tử trong hệ dung môi tốt hơn là nằm trong khoảng từ 350 đến 650 mg/kg.

Các monome polyme hóa khác nhau có thể được bổ sung cùng một lúc, hoặc bổ sung thành các mẻ hoặc theo tỷ lệ liên tục, miễn là các monome trên cơ sở styren và các monome trên cơ sở dien được liên hợp tồn tại trong thiết bị phản ứng đồng thời và được copolyme hóa ngẫu nhiên.

Việc kiểm soát mức độ ngẫu nhiên của polyme nên là có tính quyết định trong

việc đảm bảo độ bền kéo cao của polyme. Trong đó, lượng chất điều hòa cấu trúc phân tử và nhiệt độ phản ứng là các yếu tố chính để kiểm soát mức độ ngẫu nhiên, do đó tổng lượng chất điều hòa cấu trúc phân tử cần được kiểm soát một cách chặt chẽ nằm trong khoảng từ 350 đến 650mg/kg trong suốt quá trình tổng hợp polyme nền, lượng tetrahydrofurfuran (THF) là 80% khối lượng hoặc nhiều hơn, tốt hơn là 95% khối lượng hoặc nhiều hơn so với tổng lượng của chất điều hòa cấu trúc phân tử, và nhiệt độ phản ứng được kiểm soát nằm trong khoảng từ 55 đến 100°C.

Tốt hơn là thời gian phản ứng polyme hóa nằm trong khoảng từ 45 đến 120 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 90 phút.

Sau khi phản ứng tổng hợp polyme nền kết thúc, chất đồng xúc tác và chất xúc tác chính trên cơ sở niken hoặc chất xúc tác chính trên cơ sở titan được bổ sung để tiến hành phản ứng hydro hóa khi có mặt hydro để thu được dung dịch caosu đã hydro hóa.

Polyme nền có thể được hydro hóa chọn lọc bằng cách sử dụng quy trình đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, để hydro hóa các liên kết đôi của diolefin được liên hợp mà không hydro hóa các liên kết đôi trong vòng benzen. Ví dụ, quy trình hydro hóa được bộc lộ trong patent Trung Quốc số CN104945541B có thể được sử dụng, nội dung của tài liệu này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Tốt hơn là, chất đồng xúc tác được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 8 đến 129mg mỗi 100g polyme.

Tốt hơn là, chất xúc tác chính được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 17 đến 200mg mỗi 100g polyme.

Trong đó, lượng polyme có thể được tính toán theo lượng cấp của monome.

Chất đồng xúc tác là một hoặc nhiều chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm các rượu và este, tốt hơn là một hoặc nhiều chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm rượu một lần, rượu đa chức, các hợp chất trên cơ sở alkyl este mạch thẳng, các hợp chất trên cơ sở benzoat, các hợp chất trên cơ sở este của axit phthalic và các hợp chất trên cơ sở este của axit p-hydroxybenzoic; tốt hơn nữa là, một hoặc nhiều chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm rượu một lần có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, rượu đa chức có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, các hợp chất trên cơ sở alkyl este mạch thẳng có từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon, các hợp chất trên cơ sở benzoat có

từ 7 đến 15 nguyên tử cacbon, các hợp chất trên cơ sở este của axit phthalic có từ 7 đến 15 nguyên tử cacbon và các hợp chất trên cơ sở este của axit p-hydroxybenzoic có từ 7 đến 15 nguyên tử cacbon; tốt nhất là, một hoặc nhiều chất đồng xúc tác được chọn từ nhóm bao gồm metanol, isooctanol, metyl benzoat, dimetyl phthalat và dibutyl phthalat.

Tốt hơn là, dung dịch caosu đã hydro hóa được dùng phản ứng bằng nước mềm, sau đó dung dịch caosu được hydro hóa được tinh chế để loại bỏ các tạp chất ion kim loại trong đó, và sau đó dung dịch caosu đã hydro hóa được kết tụ bằng hơi nước và làm khô và nghiền để tạo ra copolyme ngẫu nhiên styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp. Các tạp chất ion kim loại trong dung dịch caosu đã hydro hóa có thể được loại bỏ bằng cách axit hóa bằng axit decanoic bậc ba, nhũ hóa và chiết bằng nước mềm, phân tách bằng cách ly tâm, để yên và tách pha nước ra. Ví dụ, phương pháp được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Trung Quốc số CN201410063616.3 có thể được sử dụng để loại các ion kim loại khỏi polyme, kết tụ dung dịch caosu bằng hơi nước sau khi loại bỏ ion kim loại, tái sử dụng dung môi, sấy và nghiền các hạt polyme để thu được sản phẩm cuối cùng.

Tốt hơn là, các điều kiện axit hóa sử dụng axit decanoic bậc ba bao gồm lượng sử dụng của axit decanoic bậc ba là 0,5-1ml mỗi 100g polyme, và thời gian axit hóa nằm trong khoảng từ 15 đến 25 phút.

Tốt hơn là, các điều kiện nhũ hóa và chiết bằng nước mềm bao gồm lượng nước mềm được sử dụng là 50-100ml mỗi 100g polyme, và thời gian nhũ hóa nằm trong khoảng từ 15 đến 25 phút.

Tốt hơn là, các điều kiện kết tụ bằng hơi nước bao gồm: đưa hơi nước có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 110 đến 130°C vào nồi hấp ngưng tụ có dung tích 10L, và thời gian ngưng tụ nằm trong khoảng từ 20 đến 40 phút.

Tốt hơn là, các điều kiện sấy bao gồm nhiệt độ của lò sấy thổi không khí được thiết lập nằm trong khoảng từ 80 đến 120°C và thời gian sấy là từ 1 đến 4 giờ.

Sáng chế còn đề xuất vật liệu xốp là copolyme ngẫu nhiên styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp, mà được tạo ra bằng cách tạo bột siêu tới hạn copolyme ngẫu nhiên styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp nhờ cacbon dioxit.

Các tác giả sáng chế nhờ đổi mới đã phát hiện ra rằng copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được tạo ra bởi sáng chế có thể được tạo bột siêu tới hạn nhờ cacbon dioxit để thu được vật liệu có mật độ điều chỉnh được nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,9g/cm³ và độ cứng biến đổi (Shore C) nằm trong khoảng từ 5 đến 85; vật liệu này cũng có các đặc tính là độ đàn hồi phục hồi cao, hấp thụ sốc cao, độ lệch nén thấp, độ chống trượt cao, chống ngả vàng và không thải ra hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compound-VOC). Vật liệu này được tạo ra bằng cách tạo bột siêu tới hạn copolyme ngẫu nhiên styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp nhờ cacbon dioxit được đề xuất bởi sáng chế có độ đàn hồi phục hồi nằm trong khoảng từ 58 đến 65% được đo theo tiêu chuẩn ASTM-D2632 được quy định bởi Hiệp hội thử nghiệm vật liệu Hoa Kỳ (American Society for Testing Material-ASTM) và độ biến dạng nén nằm trong khoảng từ 20 đến 28% được đo theo tiêu chuẩn quốc gia GB/T6669-2008 của Trung Quốc.

Thông qua nghiên cứu, các tác giả sáng chế cũng đã phát hiện ra rằng copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp, cùng với ít nhất một trong số các chất dầu trắng, polyolefin, chất độn vô cơ, SEBS (copolyme khối styren-butadien được hydro hóa), và SEPS (copolyme khối styren-isopren được hydro hóa) được sử dụng làm thành phần, được tạo bột siêu tới hạn nhờ cacbon dioxit, quy trình như vậy đem lại các đặc tính tốt hơn cho vật liệu xốp.

Trong đó tỷ lệ khối lượng của copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp so với thành phần này có thể là 5-10:1.

Các điều kiện tạo bột siêu tới hạn nhờ cacbon dioxit bao gồm áp suất tạo bột có thể nằm trong khoảng từ 10 đến 30MPa chẳng hạn, và nhiệt độ tạo bột có thể nằm trong khoảng từ 110 đến 140°C chẳng hạn.

Vật liệu xốp có thể là vật liệu dạng thanh dây, vật liệu dạng phân đoạn, vật liệu dạng tấm hoặc vật liệu dạng tương tự.

Sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng vật liệu xốp là copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp để sản xuất đế giày xốp và sản phẩm tương tự.

Đế giày xốp được sản xuất từ vật liệu được tạo ra bằng cách tạo bột copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp được đề xuất bởi sáng chế có các đặc

tính như độ đàn hồi phục hồi cao và độ biến dạng nén thấp. So với đế giày xốp được làm từ các vật liệu xốp SEBS và EVA truyền thống, đế giày xốp được sản xuất bởi sáng chế có các ưu điểm là độ đàn hồi phục hồi cao hơn và độ biến dạng nén vĩnh viễn kém hơn.

Các ví dụ dưới đây còn minh họa sáng chế, nhưng không chỉ giới hạn ở các ví dụ này.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trong các ví dụ dưới đây, khối lượng phân tử và mức phân bố polyme được đo bằng sắc ký thẩm thấu gel với máy sắc ký gel LCD-10ADvp do tập đoàn Shimadzu Nhật Bản sản xuất, bộ dò là bộ dò khúc xạ vi sai, cột phân tách là GPC 804 và 805; tốc độ dòng chảy của THF với pha động là 1mL/phút, nhiệt độ thử nghiệm là nhiệt độ môi trường, tiêu chuẩn hóa được tiến hành với polystyren phân tán đơn, và số liệu được xử lý bằng Shimadzu CR-7A.

Lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren, lượng cấu trúc 1,2-polyme, mức độ hydro hóa và mức ngẫu nhiên được tính toán theo $^1\text{H-NMR}$, và được đo bằng thiết bị quang phổ kế Bruker AV400 (400 MHz) ở nhiệt độ thông thường, và CDCl_3 được sử dụng làm dung môi.

Các đặc tính cơ học của polyme (độ bền kéo ở mức kéo 300%, độ bền kéo đứt, độ căng đứt và đặc tính tương tự) được đo bằng phương pháp trong tiêu chuẩn quốc gia GB/T528-2009 của Trung Quốc.

Tốc độ dòng nóng chảy (Melt Flow Rate-MFR) được đo bằng phương pháp trong tiêu chuẩn quốc gia GB/T3682.1-2018 (200°C, 5 kg) của Trung Quốc.

Ảnh phổ DSC được đo bằng thiết bị phân tích nhiệt DSC-Q10 do công ty TA sản xuất theo phương pháp trong tiêu chuẩn quốc gia GB/T19466.3-2004 của Trung Quốc, các kim loại indi (In) và Thiếc (Sn) được sử dụng để hiệu chỉnh nhiệt độ và entanpy, nitơ được sử dụng để bảo vệ, nhiệt độ được tăng từ -80°C đến 130°C ở tốc độ 10°C/phút, và nhiệt độ được giảm từ 130°C xuống -80°C ở tốc độ 2°C/phút.

Độ đàn hồi phục hồi của vật liệu xốp được đo theo tiêu chuẩn ASTM-D2632, độ biến dạng nén được đo theo tiêu chuẩn quốc gia GB/T6669-2008 của Trung Quốc,

hệ số ma sát khô và hệ số ma sát ướt được đo theo tiêu chuẩn ASTM-F609, mật độ được đo theo tiêu chuẩn quốc gia GB/T6343-2009 của Trung Quốc, và thời gian cảm ứng oxy hóa (oxidative induction time-OIT) được đo theo tiêu chuẩn quốc gia GB/T2951.9-1997 của Trung Quốc.

Ví dụ 1

Polyme nền (tỷ lệ khối lượng S/B của polyme nền là 35/65) được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, và polyme nền được hydro hóa chọn lọc sau đó nhờ chất xúc tác trên cơ sở titan để tạo ra copolyme, cụ thể là phương pháp này bao gồm các bước sau:

Bước (1-a): tổng hợp polyme nền

3,000mL cyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 350mg/kg dung môi và tetrahydrofurfuryl etyl ete với lượng tương đương với 5mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà đã được thay thế khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 6,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 195g butadien và 105g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo chế độ bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ 70°C trong 50 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa.

Bước (1-b): hydro hóa polyme nền

Dung dịch kết dính polyme hóa được đưa vào nồi hấp hydro hóa có dung tích 5L, gia nhiệt đến 70°C, 4mL (0,2 mol/L) chất đồng xúc tác dibutyl phthalat và 0,2g chất xúc tác chính dixyclopentadien titan diclorua được bổ sung, hydro được đưa vào, áp suất hydro hóa được kiểm soát ở mức 1,5MPa, và phản ứng hydro hóa được tiến hành trong 2 giờ.

Bước (1-c): tinh chế dung dịch cao su

Sau khi phản ứng hydro hóa được kết thúc, dung dịch cao su đã hydro hóa được chuyển sang nồi hấp rửa, nhiệt độ được tăng lên đến 60-65°C, axit decanoic bậc ba được sử dụng để loại bỏ kim loại lithi trong dung dịch kết dính, 300mL nước mềm được sử dụng sau đó để nhũ hóa và chiết trong 15 phút, tách bằng cách ly tâm, để yên,

và tách pha nước ra, dung dịch kết dính còn lại được kết tụ bằng hơi nước, và được làm khô để tạo ra copolyme styren/butadien đã hydro hóa. Các đặc tính của copolyme này được thể hiện trong Bảng 1.

Hình ảnh TEM của copolyme styren/butadien đã hydro hóa tạo ra được thể hiện trên FIG.1. Như có thể thấy trên FIG.1, cả cấu trúc lớp và cấu trúc hình trụ/hình cầu của copolyme styren/butadien đã hydro hóa được thể hiện trên hình ảnh TEM.

Phổ ^1H NMR của copolyme styren/butadien đã hydro hóa thu được được thể hiện trên FIG.3. Cấu trúc hydro hóa có thể được thấy trên FIG.3, và các kết quả tính toán của vi cấu trúc của nó, mức độ hydro hóa và độ ngẫu nhiên được thể hiện trong Bảng 1.

Đường cong ứng suất-biến dạng của copolyme styren/butadien được hydro hóa được thể hiện trên FIG.4A. Như có thể thấy từ FIG.4 rằng copolyme được hydro hóa được đề xuất bởi sáng chế có độ bền kéo bằng 41MPa hoặc lớn hơn, độ bền kéo ở mức kéo 300% bằng 11MPa hoặc lớn hơn, và thể hiện mô đun kéo và độ bền kéo ở mức kéo 300% cao.

Đường cong DSC của copolyme styren/butadien đã hydro hóa thu được được thể hiện trên FIG.5A. Như có thể thấy từ FIG.5, copolyme đã hydro hóa theo sáng chế có nhiệt độ kết tinh khoảng 55°C và entanpy khoảng 20 J/g.

Ví dụ 2

Polyme được tổng hợp theo phương pháp nêu trong ví dụ 1, ngoại trừ là polyme nền có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 30/70 được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, các thao tác cụ thể tổng hợp polyme nền là như sau:

3.000mL xyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 450mg/kg dung môi và tetrametyletylendiamin với lượng tương đương với 10 mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C , 6,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, monome hỗn hợp chứa 210g butadien và 90g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C , và sau đó tiến hành phản ứng ở nhiệt độ 70°C trong 55 phút để

thu được dung dịch kết dính polyme hóa. Dung dịch kết dính được hydro hóa và được tinh chế theo phương pháp nêu trong ví dụ 1 để tạo ra copolyme có các đặc tính được thể hiện trong bảng 1. Hình ảnh TEM là tương tự với hình ảnh nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ 3

Polyme được tổng hợp theo phương pháp nêu trong ví dụ 1, ngoại trừ là polyme nền có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 20/80 được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, các thao tác cụ thể tổng hợp polyme nền là như sau:

3.000mL cyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 550mg/kg dung môi và bis-tetrahydrofurfuryl propan với lượng tương đương với 15 mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 6,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 240g butadien và 60g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở 70°C trong 55 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa. Dung dịch kết dính được hydro hóa và được tinh chế theo phương pháp theo ví dụ 1 để tạo ra copolyme có các đặc tính được thể hiện trong bảng 1. Hình ảnh TEM là tương tự với hình ảnh nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ 4

Polyme được tổng hợp theo phương pháp nêu trong ví dụ 1, ngoại trừ là polyme nền có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 45/55 được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, các thao tác cụ thể tổng hợp polyme nền là như sau:

3.000mL cyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 500mg/kg dung môi và tetrahydrofurfuryl etyl ete với lượng tương đương với 12 mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 6,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 165g butadien và 135g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát

dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở 70°C trong 55 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa. Dung dịch kết dính được hydro hóa và được tinh chế theo phương pháp theo ví dụ 1 để tạo ra copolyme có các đặc tính được thể hiện trong bảng 1. Hình ảnh TEM là tương tự với hình ảnh nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ 5

Polyme nền (có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 38/62) được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, copolyme được tạo ra bằng cách hydro hóa tiếp một cách chọn lọc polyme nền với chất xúc tác trên cơ sở titan, các thao tác cụ thể bao gồm các bước sau:

Bước (1-a): tổng hợp polyme nền

3.000mL cyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 550mg/kg dung môi và tetrahydrofurfuryl etyl ete với lượng tương đương với 25mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 10,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 186g butadien và 114g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở 70°C trong 55 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa.

Bước (1-b): hydro hóa polyme nền

Quy trình là giống như trong ví dụ 1.

Bước (1-c): Tinh chế dung dịch kết dính

Quy trình là giống như trong ví dụ 1. Copolyme styren/butadien được hydro hóa được điều chế, các đặc tính của copolyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ 6

Polyme được tổng hợp theo phương pháp nêu trong ví dụ 1, ngoại trừ là polyme nền có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 25/75 được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, các thao tác cụ thể tổng hợp polyme nền là như sau:

3.000mL cyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 580 mg/kg dung môi và

ditetrahydrofurfuryl propan với lượng tương đương với 20 mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 6,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 225g butadien và 75g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở 70°C trong 55 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa. Dung dịch kết dính được hydro hóa và được tinh chế theo phương pháp theo ví dụ 1 để tạo ra copolyme có các đặc tính được thể hiện trong bảng 1. Hình ảnh TEM là tương tự với hình ảnh nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ 7

Polyme được tổng hợp theo phương pháp nêu trong ví dụ 1, ngoại trừ là polyme nền có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 32/68 được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, các thao tác cụ thể tổng hợp polyme nền là như sau:

3.000mL cyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg), tetrahydrofuran với lượng tương đương với 580 mg/kg dung môi và ditetrahydrofurfuryl propan với lượng tương đương với 25 mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 4,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 204g butadien và 96g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở 70°C trong 55 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa. Dung dịch kết dính được hydro hóa và được tinh chế theo phương pháp theo ví dụ 1 để tạo ra copolyme có các đặc tính được thể hiện trong bảng 1. Hình ảnh TEM là tương tự với hình ảnh nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ so sánh 1

Quy trình điều chế copolyme styren/butadien được tiến hành theo phương pháp trong ví dụ 2 của patent Trung Quốc số CN102083872B.

Ví dụ so sánh 2

Quy trình điều chế copolyme styren/butadien được tiến hành theo phương pháp trong Ví dụ 2 của paten Trung Quốc số CN102083872B, sau đó tiến hành hydro hóa và tinh chế copolyme theo các bước (1-b) và (1-c) trong Ví dụ 1 nêu trên theo sáng chế.

Ví dụ so sánh 3

Quy trình điều chế copolyme styren/butadien đã hydro hóa được tiến hành theo phương pháp nêu trong Ví dụ 2, ngoại trừ là polyme nền có tỷ lệ khối lượng S/B là 60/40 được tổng hợp.

Ví dụ so sánh 4

Hình ảnh TEM của sản phẩm SEBS thông thường (copolyme ba khối styren-butadien-styren được hydro hóa với tỷ lệ khối lượng S/B là 33/67, lượng cấu trúc 1,2-polyme nằm trong khoảng từ 36,5 đến 37,5%, khối lượng phân tử trung bình là 198.000) được thể hiện trên FIG.2. Như có thể thấy từ FIG.2, chỉ các cấu trúc hình cầu có mặt. Đường cong ứng suất-biến dạng được thể hiện trên FIG.4B. Như có thể thấy trên FIG.4, sản phẩm sẵn có trên thị trường SEBS có độ bền kéo bằng khoảng 20MPa, mà thấp hơn nhiều so với độ bền kéo của copolyme theo sáng chế. Đường cong DSC được thể hiện trên FIG.5B. Như được minh họa trên FIG.5, sản phẩm sẵn có trên thị trường SEBS có nhiệt độ kết tinh khoảng 16°C và entanpy bằng 2,6 J/g.

Ví dụ so sánh 5

Polyme nền (có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 38/62) được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, copolyme được tạo ra bằng cách hydro hóa tiếp một cách chọn lọc polyme nền với chất xúc tác trên cơ sở titan, các thao tác cụ thể bao gồm các bước sau:

Bước (1-a): tổng hợp polyme nền

3.000mL xyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg) và bis-tetrahydrofurfuryl propan với lượng tương đương với 250mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 60°C, 8,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 186g butadien và 114g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ

phản ứng được kiểm soát dưới 100°C , và sau đó phản ứng được tiến hành ở 80°C trong 60 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa.

Bước (1-b): hydro hóa polyme nền

Quy trình là giống như trong ví dụ 1.

Bước (1-c): tinh chế dung dịch kết dính

Quy trình là giống như trong ví dụ 1. Copolyme styren/butadien đã hydro hóa được điều chế, các đặc tính của copolyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 6

Polyme nền (có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 38/62) được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, copolyme được tạo ra bằng cách hydro hóa tiếp một cách chọn lọc polyme nền với chất xúc tác trên cơ sở titan, các thao tác cụ thể bao gồm các bước sau:

Bước (1-a): tổng hợp polyme nền

Quy trình là giống như trong ví dụ 1.

Bước (1-b): hydro hóa polyme nền

Dung dịch kết dính polyme hóa được đưa vào nồi hấp hydro hóa có dung tích 5L, được gia nhiệt đến 70°C , 4mL (0,1 mol/L) chất đồng xúc tác dibutyl phthalat và 0,1g chất xúc tác chính dicyclopentadien titan diclorua được bổ sung, hydro được đưa vào, áp suất hydro hóa được kiểm soát ở 1,0MPa, và phản ứng hydro hóa được tiến hành trong 1 giờ.

Bước (1-c): tinh chế dung dịch kết dính

Quy trình là giống như trong ví dụ 1. Copolyme styren/butadien đã hydro hóa được điều chế, các đặc tính của copolyme được thể hiện trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 7

Polyme nền (có tỷ lệ khối lượng S/B bằng 30/70) được tổng hợp bằng cách polyme hóa các anion, copolyme được tạo ra bằng cách hydro hóa tiếp một cách chọn lọc polyme nền với chất xúc tác trên cơ sở titan, các thao tác cụ thể bao gồm các bước sau:

Bước (1-a): tổng hợp polyme nền

3.000mL xyclohexan tinh khiết (lượng nước nhỏ hơn 20 mg/kg) và

tetrahydrofuran với lượng tương đương với 200mg/kg dung môi được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa có dung tích 5L mà được thay thế bằng khí nitơ có độ tinh khiết cao, quy trình khuấy được bắt đầu, nhiệt độ được tăng lên đến 70°C, 8,0mmol n-butyl lithi được bổ sung, sau đó monome hỗn hợp chứa 210g butadien và 90g styren được bổ sung vào nồi hấp polyme hóa theo kiểu bổ sung một lần, nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 100°C, và sau đó phản ứng được tiến hành ở 80°C trong 60 phút để thu được dung dịch kết dính polyme hóa.

Bước (1-b): hydro hóa polyme nền

Quy trình là giống như trong ví dụ 1.

Bước (1-c): tinh chế dung dịch kết dính

Quy trình là giống như trong ví dụ 1. Copolyme styren/butadien được hydro hóa được điều chế, các đặc tính của copolyme được thể hiện trong Bảng 1.

Các kết quả của thử nghiệm đặc tính của các mẫu tổng hợp nêu trong các ví dụ 1-7 và ví dụ so sánh 1-7 được thể hiện trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

Ví dụ	Ví dụ						
	1	2	3	4	5	6	7
S/B	35/65	30/70	20/80	45/55	38/62	25/75	32/68
Lượng cấu trúc 1,2-polyme, %	18,8	19,3	20,8	19,0	23,5	24,2	25,8
Mức hydro hóa, %	96,2	96,0	96,8	97,2	96,9	97,1	99,7
Mức ngẫu nhiên, %	39,4	52,4	67,8	63,7	68,1	68,6	70,2
Nhiệt độ kết tinh, °C	25,5	41,6	55,7	40,9	21,1	22,3	26,9
Entanpy, J/g	4,2	6,9	20,6	3,6	3,0	2,8	2,6
Khối lượng phân tử trung bình, tính theo đơn vị 10.000	6,5	6,7	6,3	6,2	3,5	6,0	9,8
Độ bền kéo ở mức kéo 300%, MPa	11,3	10,8	11,9	9,8	8,5	8,7	8,8
Độ bền kéo đứt, MPa	41,1	41,2	42,8	32,1	34,2	35,7	31,4
Độ căng đứt, %	455	453	462	430	444	477	469
Độ cứng, Shore A	91	91	89	95	89	90	91
MFR, g/10 phút	1,13	1,45	1,32	1,55	2,46	1,17	0,85
Các đặc điểm TEM	Cùng tồn tại dạng lớp và dạng hình trụ						

Thời gian cảm ứng oxy hóa (OIT), phút	69,6	58,8	63,9	61,7	64,2	63,6	62,8
---------------------------------------	------	------	------	------	------	------	------

Bảng 1 (tiếp)

Ví dụ	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 6	Ví dụ so sánh 7
S/B	30/70	30/70	60/40	33/67	38/62	38/62	30/70
Lượng cấu trúc 1,2-polyme, %	15,6	15,6	18,2	36,8	37,3	19,0	6,2
Mức hydro hóa, %	0	98,2	97,1	99,0	97,7	80,0	97,8
Mức ngẫu nhiên, %	95,1	95,1	68,0	0,8	84,8	40,1	20,3
Nhiệt độ kết tinh, °C	Không	Không	28,3	16,9	Không	24,1	45,1
Entanpy, J/g	Không	Không	1,5	2,6	Không	3,9	18,2
Khối lượng phân tử trung bình, tính theo đơn vị 10,000	14,0	14,0	6,0	19,8	5,1	5,3	4,9
Độ bền kéo ở mức kéo 300%, MPa	0,4	0,5	4,7	4,3	1,8	1,1	8,0
Độ bền kéo đứt, MPa	1,1	1,8	15,7	25,8	8,3	6,9	25,0
Độ căng đứt, %	467	544	577	521	655	567	499
Độ cứng, Shore A	Không phát hiện được		95	73	79	80	95
MFR, g/10 phút	2,13	1,46	1,87	Không	2,31	3,48	3,12
Các đặc điểm TEM	Không	Không	Dạng lớp	Dạng hình cầu	Dạng hình cầu	Dạng hình cầu	Dạng hình cầu
Thời gian cảm ứng oxy hóa (OIT), phút	3,8	10,6	22,0	18,5	20,6	13,2	49,0

Lưu ý: “Không” trong nhiệt độ kết tinh và entanpy chỉ ra rằng đỉnh kết tinh là không thể nhìn thấy bằng mắt thường trên đường cong DSC, “không” trong các đặc điểm TEM chỉ ra rằng cấu trúc bất kỳ trong số các cấu trúc dạng lớp, dạng hình trụ hoặc dạng hình cầu là không thể nhìn thấy trong hình ảnh TEM, “không phát hiện được” có nghĩa là polyme quá mềm, và không phát hiện được dữ liệu bằng thiết bị đo độ cứng shore A.

Như có thể thấy từ các kết quả trong bảng 1 trên đây, copolyme được đề xuất bởi sáng chế có các đặc tính cơ học và khả năng chống oxy hóa mong muốn.

Thử nghiệm đặc tính

1) Các copolyme được điều chế trong các ví dụ 1-7 và ví dụ so sánh 1-7 được trộn và tạo hạt trong thiết bị ép đùn, các điều kiện tạo hạt bao gồm nhiệt độ tạo hạt (nhiệt độ tay khoan) là 200°C; sau đó các hạt copolyme styren/butadien được hydro hóa (với kích thước hạt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1 cm) được ngâm trong dung dịch cacbon dioxid siêu tới hạn để dung dịch siêu tới hạn này đạt đến trạng thái cân bằng hòa tan trong chất nền chứa các hạt copolyme styren/butadien được hydro hóa, các hạt copolyme styren/butadien được hydro hóa sau đó được đặt vào nồi hấp phản ứng áp suất cao và gia nhiệt để tạo bột trong các điều kiện tạo bột bao gồm áp suất tạo bột bằng 20MPa và nhiệt độ tạo bột là 120°C, để thu được các hạt xốp copolyme styren/butadien được hydro hóa. Các hạt xốp được đúc thông qua khuôn đúc để tạo thành tấm xốp (có độ dày khoảng 1 cm), và các kết quả thử nghiệm đặc tính của tấm xốp được thể hiện trong bảng 2 dưới đây.

2) Các copolyme được điều chế trong các ví dụ 1-4 và ví dụ so sánh 1-3 được trộn với dầu trắng (26#, Shandong Lifeng Chemical New Material Co., Ltd.), polypropylen (YanshanPetrochemical Corporation, k8303), CaCO₃, SEBS (BalingPetrochemical Corporation, YH503) hoặc SEPS (BalingPetrochemical Corporation, YH 4053), và công thức được thể hiện trong bảng 3. Hỗn hợp được tạo bột siêu tới hạn nhờ CO₂ trong điều kiện tạo bột bao gồm áp suất tạo bột bằng 20MPa và nhiệt độ tạo bột 120°C, để thu được các hạt xốp copolyme styren/butadien được hydro hóa. Các hạt xốp được đúc nhờ khuôn đúc để tạo thành tấm xốp (với độ dày bằng khoảng 1 cm), và các kết quả thử nghiệm đặc tính của tấm xốp được thể hiện trong bảng 4 dưới đây.

Bảng 2

Ví dụ	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7
S/B	35/65	30/70	20/80	45/55	38/62	25/75	32/68
Độ đàn hồi phục hồi, %	62	61	65	61	62	60	64
Độ biến dạng nén, %	23	20	20	24	21	23	21

Độ cứng, Shore C	46	40	35	48	47	40	41
Hệ số ma sát khô	0,60	0,65	0,62	0,63	0,62	0,64	0,63
Hệ số ma sát ướt	0,20	0,21	0,20	0,23	0,22	0,21	0,20
Mật độ, g/cm ³	0,24	0,21	0,19	0,27	0,26	0,20	0,23

Bảng 2 (tiếp)

Ví dụ	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 6	Ví dụ so sánh 7
S/B	30/70	30/70	60/40	33/67	38/62	38/62	30/70
Độ đàn hồi phục hồi, %	9	12	33	50	38	30	41
Độ biến dạng nén, %	72	70	50	35	32	34	45
Độ cứng, Shore C	12	15	55	45	44	47	49
Hệ số ma sát khô	0,51	0,49	0,49	0,49	0,53	0,48	0,46
Hệ số ma sát ướt	0,12	0,12	0,10	0,10	0,12	0,11	0,13
Mật độ, g/cm ³	0,22	0,34	0,32	0,32	0,31	0,35	0,38

Bảng 3

Nguồn copolyme	Copolyme	Dầu trắng	Poly-propylen	CaCO ₃	SEBS	SEPS
Ví dụ 1	85	10	5	10	0	0
Ví dụ 2	80	8	2	10	5	5
Ví dụ 3	80	8	2	20	10	0
Ví dụ 4	80	8	2	20	0	10
Ví dụ so sánh 1	85	10	5	10	0	0
Ví dụ so sánh 2	85	10	5	10	0	0
Ví dụ so sánh 3	85	10	5	10	0	0

Bảng 4

Ví dụ	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3
S/B	35/65	30/70	20/80	45/55	30/70	30/70	60/40
Độ đàn hồi phục hồi, %	60	63	63	65	20	13	25

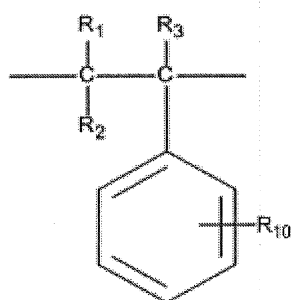
Độ biến dạng nén, %	30	28	28	28	65	73	51
Độ cứng, Shore C	48	46	46	45	12	17	57
Hệ số ma sát khô	0,58	0,57	0,57	0,56	0,52	0,51	0,53
Hệ số ma sát ướt	0,20	0,21	0,21	0,20	0,11	0,13	0,10
Mật độ, g/cm ³	0,30	0,35	0,35	0,34	0,34	0,47	0,42

Như có thể thấy từ các kết quả trong Bảng 2, sáng chế có thể tạo ra vật liệu xốp có độ đàn hồi phục hồi cao và độ biến dạng nén thấp bằng cách tạo bột copolyme thu được bằng cacbon dioxit nhờ kiểm soát lượng riêng của styren, lượng riêng của cấu trúc 1,2-polyme, và mức hydro hóa và mức ngẫu nhiên cụ thể của copolyme đã hydro hóa.

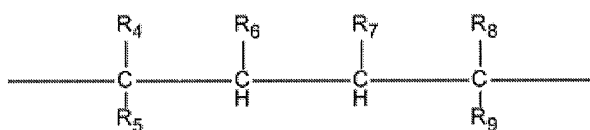
Như được chỉ ra bởi các kết quả trong bảng 2 và bảng 4, mật độ và độ cứng của bột được cải thiện một chút nhờ bổ sung thêm chất độn vào công thức kết dính của copolyme đã hydro hóa theo sáng chế, các đặc tính độ đàn hồi phục hồi và độ nén của vật liệu xốp là vẫn mong muốn.

Yêu cầu bảo hộ

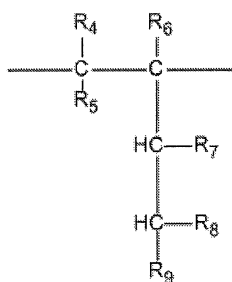
1. Copolymer styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp, trong đó copolymer bao gồm đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren có công thức 1, đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2, và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3,



Công thức 1



Công thức 2



Công thức 3

trong đó R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ và R₉ lần lượt là H, C₁-C₃ alkyl, và R₁₀ là H hoặc C₁-C₄ alkyl; lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren nằm trong khoảng từ 15 đến 50% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 18 đến 45% khối lượng, dựa trên tổng lượng copolymer; lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 nằm trong khoảng từ 8 đến 32% khối lượng, dựa trên tổng lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3, mức ngẫu nhiên của đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren trong đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa nằm trong khoảng từ 30 đến 80%, và mức hydro hóa của diolefin được liên hợp trong copolymer là nằm trong khoảng từ 85 đến 100%.

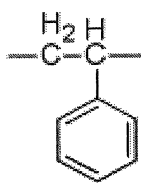
2. Copolymer styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm 1, trong

đó lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren là nằm trong khoảng từ 25 đến 35% khối lượng, dựa trên tổng lượng copolyme; lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 là nằm trong khoảng từ 10 đến 30% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 12 đến 25% khối lượng, dựa trên tổng lượng đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa có công thức 3; mức ngẫu nhiên của đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren trong đơn vị cấu trúc trên cơ sở dien được liên hợp được hydro hóa là nằm trong khoảng từ 35 đến 75%, và mức hydro hóa của diolefin được liên hợp trong copolyme là nằm trong khoảng từ 95 đến 100%.

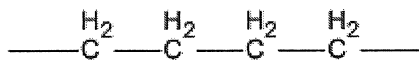
3. Copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp có nhiệt độ kết tinh bằng 18°C hoặc cao hơn, tốt hơn là nhiệt độ kết tinh nằm trong khoảng từ 18 đến 70°C đo được bằng DSC, và entanpy không dưới 1,7 J/g, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 25J/g.

4. Copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó cấu trúc tiểu vùng được tạo thành bởi đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren có công thức 1 và cấu trúc tiểu vùng được tạo thành bởi đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được hydro hóa có công thức 2 và đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 đồng tồn tại ở dạng phân bố dạng hình trụ/dạng hình cầu và dạng phân bố dạng lớp.

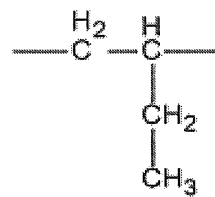
5. Copolyme styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó đơn vị cấu trúc trên cơ sở styren có công thức 1, đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được hydro hóa có công thức 2, và đơn vị cấu trúc diolefin được liên hợp được hydro hóa có công thức 3 lần lượt là đơn vị cấu trúc có công thức 1-1 dưới đây, đơn vị cấu trúc có công thức 2-1 dưới đây, và đơn vị cấu trúc có công thức 3-1 dưới đây,



Công thức 1-1



Công thức 2-1



Công thức 3-1.

6. Copolymer styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó copolymer có khối lượng phân tử trung bình nằm trong khoảng từ 30.000 đến 500.000, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40.000 đến 200.000, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50.000 đến 80.000, như được đo bởi sắc ký gel.

7. Copolymer styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó copolymer có độ bền kéo ở mức kéo 300% là 8MPa hoặc lớn hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 20MPa; độ bền kéo đứt là 30MPa hoặc lớn hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 60MPa; độ căng đứt nằm trong khoảng từ 300 đến 600%, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 350 đến 500%; độ cứng (Shore A) là 80 hoặc lớn hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 98, và tốc độ dòng nóng chảy (200°C, 5kg) nằm trong khoảng từ 0 đến 8 g/10 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 2 g/10 phút.

8. Vật liệu xốp được tạo ra bằng cách tạo bọt, tốt hơn là tạo bọt cơ học, copolymer styren được hydro hóa/diolefin được liên hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7.

9. Vật liệu xốp theo điểm 8, trong đó vật liệu xốp có độ đàn hồi phục hồi nằm trong khoảng từ 58 đến 65% được đo theo tiêu chuẩn ASTM-D2632, và độ biến dạng nén nằm trong khoảng từ 20 đến 28% được đo theo tiêu chuẩn GB/T6669-2008.

10. Vật liệu xốp theo điểm 8 hoặc 9, trong đó việc tạo bọt này là tạo bọt siêu tới

hạn nhờ cacbon dioxit hoặc tạo bột siêu tới hạn nhờ khí nitơ.

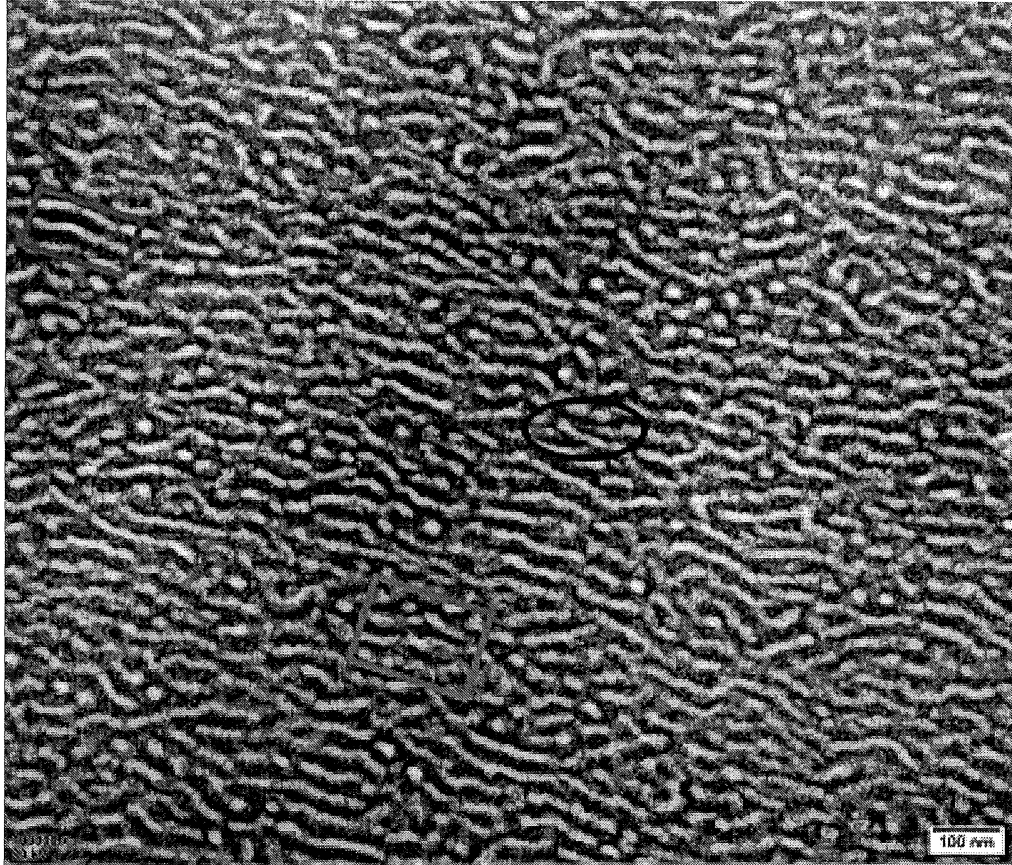


FIG.1

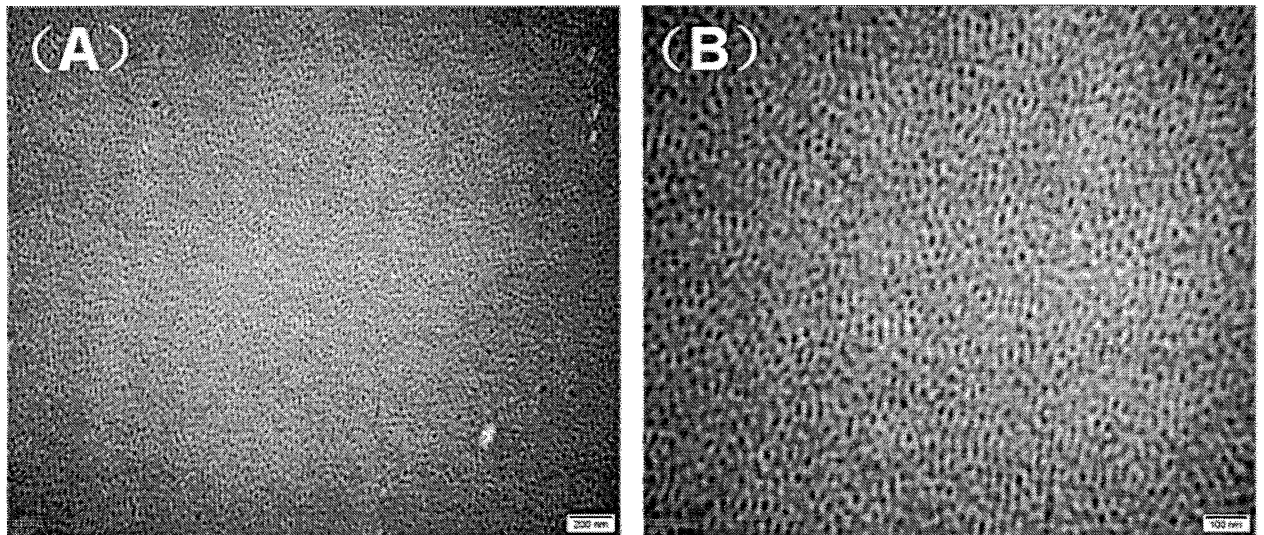


FIG.2

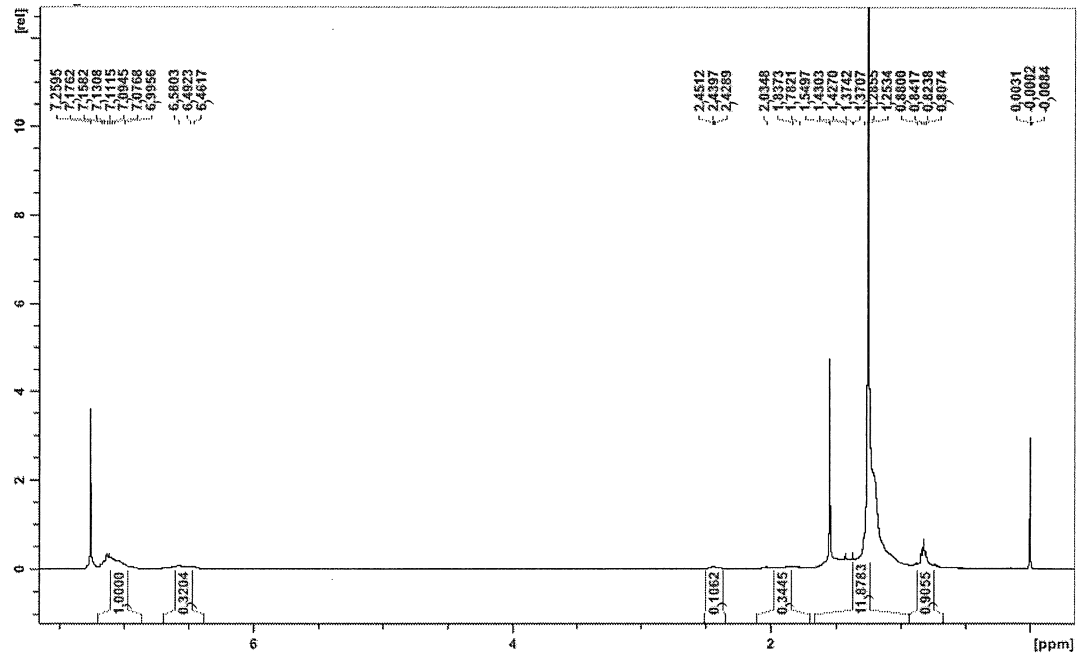


FIG.3

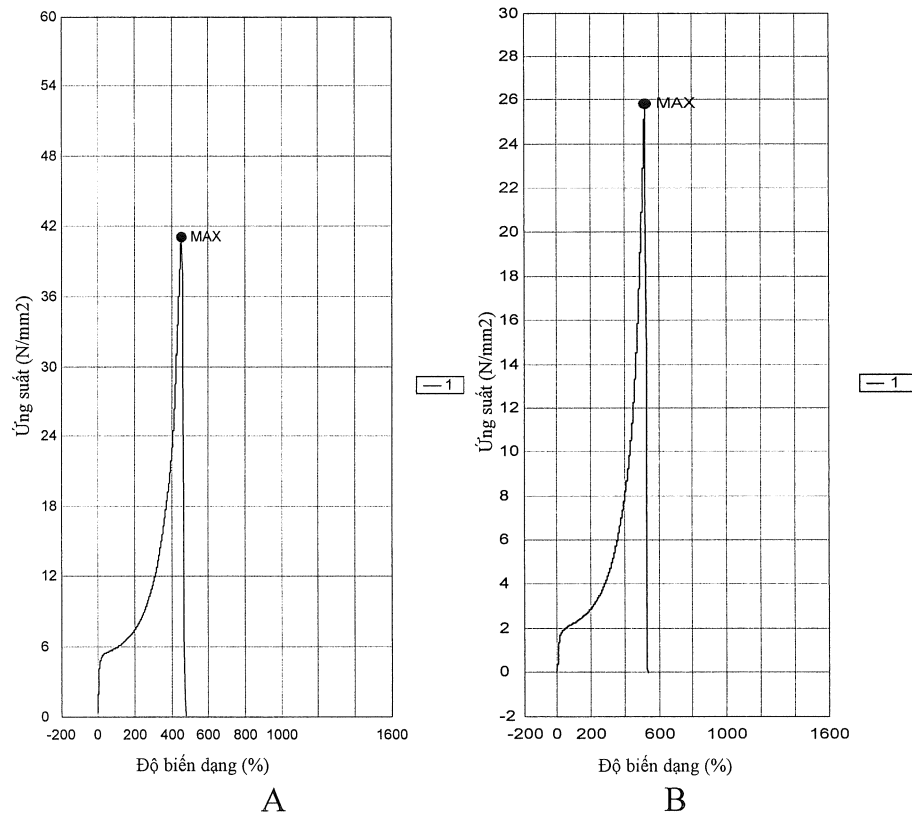


FIG.4

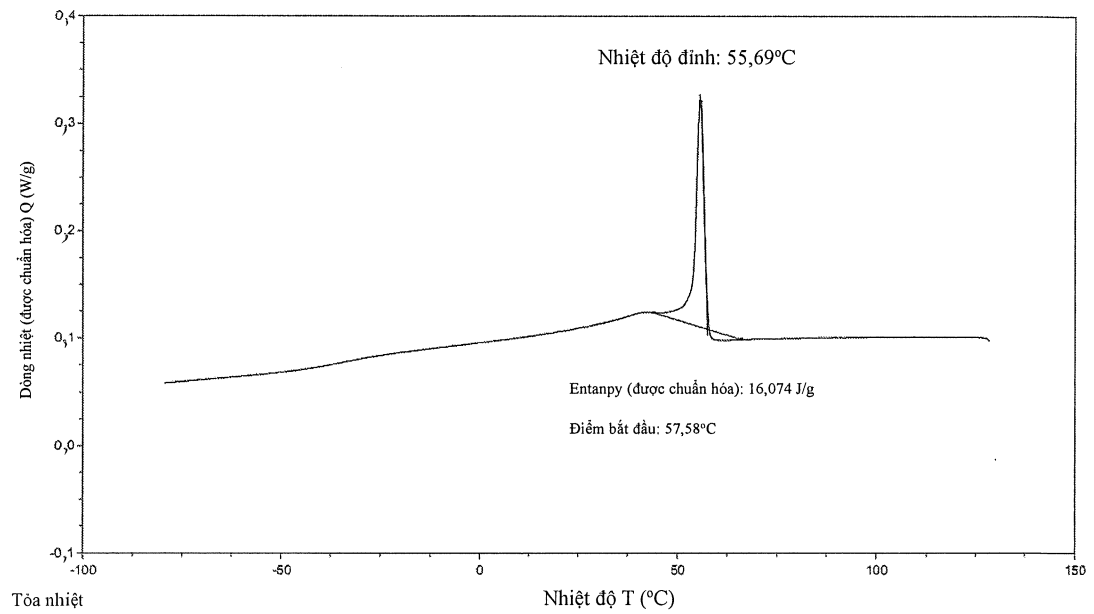


FIG.5A

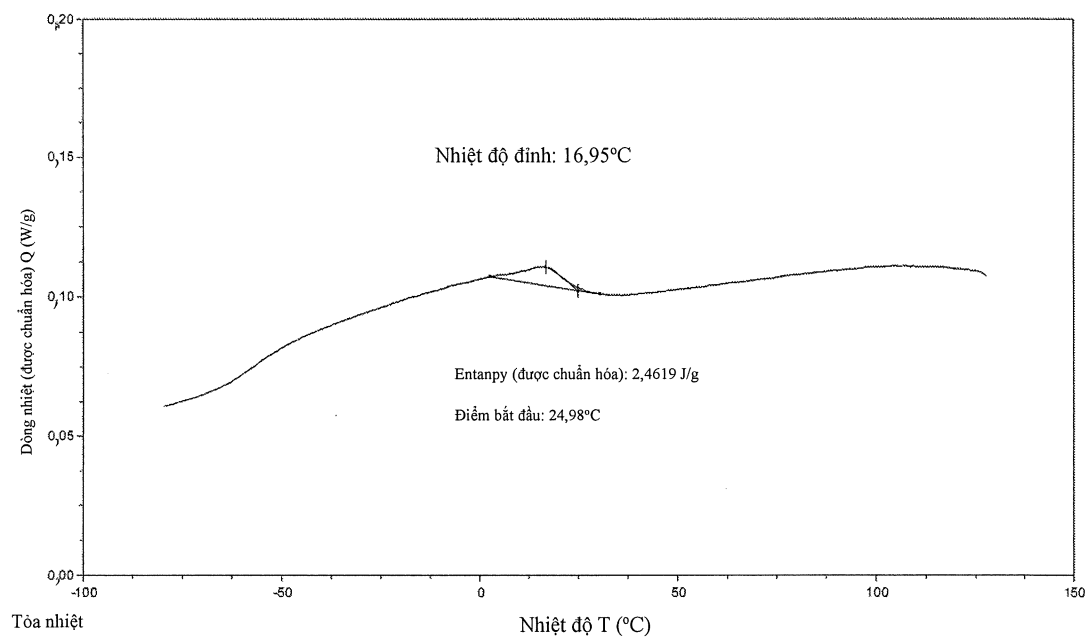


FIG.5B