СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1148852 A

4(51) C 08 J 3/24

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ
13 ... 19
...

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3467437/23-05
(22) 09.07.82
(46) 07.04.85. Бюл. № 13
(72) О.П. Шмакова, Н.А. Егорова, О.В. Стоянов, С.Н. Степин, Ю.И. Азимов, В.Н. Шарифуллин и Р.Я. Дебердеев
(71) Казанский ордена Трудового Красного Знамени химико-технологический институт им. С.М. Кирова
(53) 678.742.028.294(088.8)
(56) 1. Патент Великобритании № 1421389, кл. C 08 J 3/24, опублик. 1975.

2. Патент Франции № 2111393, кл. C 08 f 29/00, опублик. 1972 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ, включающий смешение порошкообразного полиэтилена или сополимера этилена и винилацетата с сшивающим агентом и органическим растворителем, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью снижения потерь сшивающего агента при смешении и повышения равномерности распределения его в полимере, последний диспергируют в воде и в приготовленную дисперсию вводят раствор сшивающего агента в органическом растворителе при массовом соотношении полимера и воды 1:(10-20) и воды, органического растворителя и сшивающего агента, соответственно (10 - 15):(0,4 - 0,8):(0,02 - 0,04), причем в качестве органического растворителя используют растворитель ароматического ряда, а в качестве сшивающего агента - органические перекиси на основе орто- или паразамещенных бензолов или гомологи ряда диалкилперекисей.

(19) SU (11) 1148852 A

Изобретение относится к полимерным материалам и их модификации и касается способа введения сшивающего агента в полимеры и сополимеры этилена при использовании их в качестве защитных покрытий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Известен способ введения в твердые и размягченные изделия из полиэтилена или этилового сополимера сшивающих агентов, растворенных в жидкости, представляющей собой смесь воды с этиловым спиртом в пропорции 95:5 соответственно. Причем полимерный органический растворитель не является растворителем по отношению к обрабатываемому полимеру. Предпочтительная концентрация сшивающего агента в растворе в пределах 10 - 60% от общей массы, и даже может быть доведена до насыщенного раствора. В растворе сшивающего агента полимерный материал перемешивается при температуре раствора ниже температуры кипения этилового спирта в течение 15-75 мин в зависимости от температуры раствора. Затем полимер отделяется от раствора фильтрацией и сушится [1].

Однако введение сшивающего агента осуществляется неравномерно - только на поверхности и в приповерхностных слоях твердого полимерного изделия, и для обеспечения равномерности сшивки полимера его необходимо подвергать гомогенизации в расплавленном состоянии, что ограничивает области применения полимера. Кроме того, способ характеризуется использованием больших количеств органического растворителя и сшивающего агента для достижения удовлетворительного эффекта обработки материала. Осуществляемая в процессе введения сшивающего агента интенсификация путем повышения температуры приводит к преждевременному частичному разложению перекиси, что понижает активность сшивающего агента и, как следствие, усложняет процесс формирования изделий из полимерного материала за счет прошедшей в нем частичной сшивки.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения полимерной композиции, заключающийся в том, что порошкообразный или гранулированный полимер, например полиэтилен или сополимер этилена и винилацетата смешивают с органическим растворителем (хлорбензол) и сшивающим агентом (перекись ди-трет-бутила) [2].

Недостаток известного способа заключается в значительных потерях сшивающего агента при смешении и неравномерном смешении его в полимере.

Цель изобретения - снижение потерь сшивающего агента при смешении и повышение равномерности распределения его в полимере.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения полимерной композиции, включающему смешение порошкообразного полиэтилена или сополимера этилена и винилацетата с сшивающим агентом и органическим растворителем, полимер диспергируют в воде и в приготовленную дисперсию вводят раствор сшивающего агента в органическом растворителе при массовом соотношении полимера и воды 1:(10 - 20) и воды, органического растворителя и сшивающего агента соответственно (10 - 15): :(0,4 - 0,8):(0,02 - 0,04), причем в качестве органического растворителя используют растворитель ароматического ряда, а в качестве сшивающего агента - органические перекиси на основе орто- или паразамещенных бензолов или гомологи ряда диалкилперекисей.

В процессе введения сшивающего агента для достижения равномерного распределения его в объеме полимера необходимо предварительно получить дисперсию порошкового материала в воде, и только после этого добавлять при интенсивном перемешивании раствор сшивающего агента в органическом растворителе. Это обусловлено тем, что органический растворитель ароматического ряда, обладающий высокой сорбционной способностью, на полимере должен одновременно воздействовать на всю массу полимера, так как и сорбция и диффузия сшивающего агента в полимер происходит с некоторым запаздыванием по сравнению с этими процессами у растворителя.

Следовательно, только использованием предлагаемой последовательности обработки полимерного материала обеспечивается равномерность

введения сшивающего агента в его объем.

Указанный эффект достигается также заданием определенного соотношения смеси воды : органический растворитель : сшивающий агент по отношению к массе полимерного материала. Это обусловлено тем, что количество сшивающего агента обеспечивает заданные характеристики полиолефинового покрытия, количество органического растворителя - диффузию сшивающего агента в полимер, причем в процессе диспергирования раствор должен полностью продиффундировать в его объем и отсутствовать в воде после фильтрации полимера. Количество воды должно обеспечивать образование дисперсии с полимерным материалом на любом оборудовании. Время и температура обработки водно-эмульсионной дисперсии зависит от природы органического растворителя.

Пример 1. 1 мас.ч. полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 16803-070 (ТУ 6-05-1866-78) или полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 21006-075, или сэвилена - сополимера этилена и винилацетата с содержанием винилацетата (ВА) 14,5% в виде порошка смешивают с 10 мас.ч. воды. Затем в водно-полимерную дисперсию при интенсивном перемешивании приливают раствор перекиси дикумила или ди-трет-бутила в органическом растворителе (толуол или ксилол, а для сэвилена - ацетон). Перемешивание осуществляют в течение 20 мин после чего дисперсию фильтруют и полимерный материал сушат при комнатной температуре. Оценку введенной перекиси производят иодометрическим титрованием по количеству перекиси, оставшейся в фильтрате после отделения полимерной фазы.

Для всех случаев перекись, введенная по предлагаемому способу, полностью вводится в полимерный материал, в то время как при одновременном смешении компонентов она остается в фильтрате. Анализ покрытий, сформированных при температуре на 70°С превышающей температуру плавления полимера, и времени пленкообразования 30 мин указывает, что гель-фракция, являющаяся мерой сшивки полимерного материала, постоянно выше у образцов, в материал которых перекись вводится после приготовления водной дисперсии полимера. Это указывает на то, что независимо от вида полиолефина, применяемого растворителя и перекиси степень сшивки указанных образцов выше, что характеризует равномерность распределения перекиси в объеме полимерного материала.

Указанные в табл. 1 оптимальные соотношения компонентов найдены экспериментально.

Пример 2. Небольшое количество толуола (0,2 мас.ч., взятое на 1 мас.ч. ПЭНП или ПЭВП, опыт 1, табл. 2) не обеспечивает равномерности введения перекиси в объем полимера, поэтому получаемое из модифицированного полиолефина покрытие не обладает достаточной степенью сшивки. Применение толуола в количестве, превышающем 0,6 мас.ч., приводит к появлению ее избытка в фильтрате, что связано с ограниченной сорбционной способностью полиолефина. В этих условиях не обеспечивается полное введение перекиси в полимер (опыт 6, табл. 2), благодаря чему снижается величина гель-фракции и ухудшаются свойства изделий.

Таким образом, количество вводимого в ПЭНП или ПЭВП толуола, как и ксилола, а для сэвилена - ацетона должно составлять 0,4-0,8 мас.ч. по отношению к 1 мас.ч. указанных полиолефинов.

Пример 3. К 10 мас.ч. воды при перемешивании добавляют 1 мас.ч. ПЭНП или ПЭВП, затем в водную дисперсию приливают 0,6 мас.ч. толуола с растворенными в ней различными количествами перекиси дикумила, пероксимона или ди-трет-бутила. Дальнейшую обработку производят как в примере 1.

Содержание гель-фракции у полученных покрытий показывает, что небольшое количество перекиси (0,01; табл. 3) не обеспечивает достаточной сшивки, что обусловлено и малым количеством перекиси и неравномерностью ее введения в объем полиолефина. Превышение содержания перекиси выше определенного предела (0,08; табл. 3) ухудшает характеристики покрытий вследствие возрастания процессов деструкции, конкурирующих с процессом сшивания при пленкообразовании. Аналогичная закономерность

в указанных пределах характерна для пероксимона и ди-трет-бутилперекиси.

Таким образом, количество перекиси 0,02 - 0,04 мас.ч., взятое на 1 мас.ч. полиолефина, является оптимальным и обеспечивает его максимальную сшивку.

Пример 4. 1 мас.ч. ПЭНП марки 16803-070 диспергируют в различных количествах воды, затем в дисперсию приливают раствор перекиси дикумила (0,04 мас.ч.) в толуоле (0,06 мас.ч.) Дальнейшую обработку и испытания проводят как в примере 1.

Количество воды 5 и 7,5 мас.ч. не обеспечивает равномерность введения перекиси в объем полимера, на что указывает наличие перекиси дикумила в фильтрате. При использовании воды в 10 и более раз больше, чем масса полимера, создаются условия равномерного и полного введения сшивающего агента в объем полимера.

Однако следует отметить, что чрезмерно большое количество воды осложняет технологическое оформление процесса и является нецелесообразным.

Пример 5. Из указанных выше полимерных материалов с введенной в их объем перекисью дикумила в количестве 0,04 мас.ч. по известному и предлагаемому методам через разные промежутки времени после приготовления модифицированного материала формируют покрытия (пример 1), и их свойства оценивают по величине гель-фракции и усадки порошкового материала при формировании покрытия. Условия хранения материалов, модифицированных по предлагаемому и известным методам, одинаковы (Т = 20°С, Р = 1 атм).

Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Усадка, являясь мерой растекания порошкового материала, характеризует его способность использоваться после хранения.

Известные материалы имеют значительную тенденцию к ухудшению растекаемости и резкому снижению гель-фракции. Наиболее характерно это для известного материала [1], так как уже после 6 мес. хранения он плохо формирует покрытия, а после 1 г хранения их получить нельзя. Это свидетельствует о значительных процессах, протекающих в материале за счет первоначального разложения сшивающего агента в процессе его введения. Наблюдаемая в изобретении тенденция к понижению характеристик значительно меньше, и после хранения даже в течение 1 г возможно получение качественных покрытий.

Таким образом, из приведенных примеров следует, что вводя в водную дисперсию полимеров и сополимеров этилена сшивающий агент в растворе ароматического растворителя можно обеспечить равномерное распределение сшивающего агента в объеме полимерного материала при полном сохранении его активности. Изменяя количество сшивающего агента, можно регулировать степень последующей сшивки обрабатываемого полимера. Равномерно диффундируя в объем частиц полимерного материала сшивающий агент вызывает соответственно равномерное сшивание полимера во всем объеме получаемых изделий, что приводит к изотропии прочностных свойств в объеме материала. При этом практически исключаются потери сшивающего агента в процессе смещения.

Кроме того, применяя предлагаемый способ, можно достичь эффекта получения высоких степеней сшивки в полимере с использованием незначительных количеств сшивающего агента и органического растворителя. Способ не требует повышенных температур, тем самым исключается возможность протекания процесса предварительного разложения сшивающего агента, т.е. полное сохранение его активности до получения изделий из модифицированного полимера.

Таким образом, преимуществом способа является получение равномерного распределения сшивающего агента в объеме полимера, достаточно высокая скорость процесса введения сшивающего агента, многократное использование технологической воды без концентрационных поправок на приготовление раствора сшивающего агента в растворителе. Метод достаточно прост и при его освоении не требуется специального оборудования.

Таблица 1

Температура дисперсии	Компоненты дисперсии, мас.ч.									Количество перекиси в фильтрате, % по способу		Гель-фракция полученных покрытий, %, по способу	
	ПЭНД	ПЭВП	СЭВА	Вода	Толуол	Ксилол	Ацетон	ПДК	ПТБ	Известный	Предлагаемый	Известный	Предлагаемый
20	1	–	–	10	0,6	–	–	0,04	–	6,3	0	88	93
20	1	–	–	10	0,6	–	–	–	0,04	9,8	0	82	89
20	–	1	–	10	–	0,6	–	0,04	–	8,9	0	90	91
20	–	1	–	10	0,6	–	–	0,04	–	11,4	0	64	96,6
20	–	–	1	10	0,6	–	–	0,04	–	6,8	0	89	92
20	–	–	1	10	–	0,6	–	–	0,04	7,4	0	83	88
20	–	–	1	10	–	–	0,6	0,04	–	8,5	0	83	86

Таблица 2

Опыт	Количество толуола, мас.ч., взятое на 1 мас.ч. полимера	Количество введенной перекиси дикумила, мас.ч.	Количество перекиси дикумила в фильтрате, %			Гель-фракция покрытий, %		
			ПЭНП	ПЭВП	СЭВА	ПЭНП	ПЭВП	СЭВА
1	0,2	0,04	0	0	0	68	74	65
2	0,3	0,04	0	0	0	83	90	83
3	0,4	0,04	0	0	0	87	96,6	89
4	0,6	0,04	0	0	0,5	93	95	92
5	0,8	0,04	4	2,5	5	84	89	87
6	1,0	0,04	13,7	9	15	77	85	82

Таблица 3

Количество пероксидов, взятое на 1 мас.ч. полимера, мас.ч.			Гель-фракция покрытий, полученных из модифицированных пероксидами ПЭНП, ПЭВП, %						
			ПДК		ПТБ			Пироксимон	
ПДК	ПТБ	Пироксимон	ПЭНП	ПЭВП	ПЭНП	ПЭВП	СЭВА	ПЭНП	ПЭВП
0,01	–	–	74	93,7	–	–	–	–	–
0,02	–	–	86	96,3	–	–	–	–	–
0,04	–	–	93	96,6	–	–	–	–	–
0,05	–	–	92	91	–	–	–	–	–
0,06	–	–	89	84,8	–	–	–	–	–
0,08	–	–	82	80	–	–	–	–	–
–	0,01	–	–	–	69	71	70	–	–
–	0,02	–	–	–	70	73	79	–	–
–	0,04	–	–	–	79	80	88	–	–
–	0,05	–	–	–	88	91	87	–	–
–	0,06	–	–	–	88	94	83	–	–
–	0,08	–	–	–	84	91	80	–	–
–	–	0,01	–	–	–	–	–	68	72
–	–	0,02	–	–	–	–	–	70	73

Продолжение табл.3

Количество пероксидов, взятое на 1 мас.ч. полимера, мас.ч.			Гель-фракция покрытий, полученных из модифицированных пероксидами ПЭНП, ПЭВП, %						
			ПДК		ПТБ			Пироксимон	
ПДК	ПТБ	Пироксимон	ПЭНП	ПЭВП	ПЭНП	ПЭВП	СЭВА	ПЭНП	ПЭВП
–	–	0,03	–	–	–	–	–	70	73
–	–	0,04	–	–	–	–	–	70	76
–	–	0,06	–	–	–	–	–	69	74
–	–	0,08	–	–	–	–	–	67	70

Таблица 4

Время хранения композиции после получения	Температура формирования покрытий, ^{0}С	Величина гель-фракции, % по способу				Усадка при формировании покрытия, % по способу	
		Известный [2]	Известный [1]	Предлагаемый	Известный [2]	Известный [1]	Предлагаемый
1 сут	180	68	57	93	62	69	59
1 мес.	180	58	48	93	55	51	57
6 мес.	180	43	42	83	41	34	57
1 г.	180	38	33	67	27	Не формируется покрытие	45

Составитель Е. Балгин
Редактор Н. Бобкова Техред А.Кикемезей Корректор О. Луговая

Заказ 1819/14 Тираж 475 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4