СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1164242 A

4(51) C 08 F 3/14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ 13 13 БИБЛИОТЕКА

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3656493/23-05
(22) 27.10.83
(46) 30.06.85. Бюл. № 24
(72) В.В.Ваганов, А.Д.Яковлев, Н.З.Евтюков и Ю.А.Шангин
(53) 678.742.021(088.8)
(56) 1. Ваганов В.В. и др. Свойства покрытий из сополимера этилен-винилацетат. - "Пластические массы", 1978, № 3, с. 71.

2. Заявка Японии № 49-34192, кл. 24 D, опублик. 1974.

3. Авторское свидетельство СССР № 594740, кл. C 08 F 3/14, 1976 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО ПОЛИОЛЕФИНА путем обработки сополимера этилена с винилацетатом органическим растворителем при нагревании, охлаждения полученного раствора, промывки осажденного порошка изопропиловым спиртом и сушки, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения степени дисперсности порошка, обработку сополимера ведут смесью ксилола, бутанола и едкого натра, взятых в массовом соотношении (40-60):(60-40) : (1-3), при 105-115°С до степени омыления 40-50%, а охлаждение и промывку осуществляют при 35-45°С.

(19) SU (11) 1164242 A

Изобретение относится к переработке высокомолекулярных материалов, а именно к получению порошков модифицированного сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), который обладает комплексом ценных свойств - высокой адгезией, морозостойкостью, эластичностью (особенно при содержании винилацетата 20-30 мас.%) - и является перспективным материалом для получения покрытий аэродисперсным методом.

Известны способы получения порошков полиолефинов механическим измельчением путем дробления охлажденных гранул либо распылением их расплава [1].

Однако получаемые таким образом порошки полидисперсны, имеют неправильную форму, что отрицательно влияет на технологические режимы получения и свойства покрытий. Кроме того, получаемые по данному способу порошки имеют значительное количество примесей из-за примола металла, что также сказывается на качестве полимерных покрытий.

Известен способ химического измельчения полиолефинов путем выделения полимера в виде порошков из раствора [2].

В таком способе имеют место трудности получения порошков из полимеров с малой степенью кристалличности, так как с понижением этой характеристики в связи с сильной агрегацией набухших частиц полимера значительно увеличиваются трудности в выделении порошков из раствора и освобождении их от растворителя. Введение в цепь полиолефина ацетатных групп приводит к нарушению регулярности, что резко снижает способность СЭВА к кристаллизации. Так, например, СЭВА с содержанием винилацетата (ВА) 20-30 мас.% имеет степень кристалличности 15-5% и получение тонкодисперсных порошков из данного материала по данному способу практически невозможно.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения порошкового полиолефина путем обработки сополимера этилена с винилацетатом органическим растворителем при нагревании, осаждения его охлаждением раствора до 50-70°С, обработки алифатическим спиртом C_1-C_4, например изопропиловым, водой при 50-70°С и последующей сушки полученного порошка. Получают порошок полиолефина, пригодный для формирования покрытий из аэродисперсий [3].

Основным недостатком данного способа является невозможность получения тонкодисперсных порошков на основе сополимера этилена с винилацетатом (содержание ВА 20-30 мас.%) с пониженной степенью кристалличности. Кроме того, по данному способу операцию осаждения и промывки проводят при 50-70°С, что в случае порошков из СЭВА неприемлемо ввиду слипания частиц порошка из-за невысокой теплостойкости полимера.

Целью изобретения является повышение степени дисперсности порошка.

Поставленная цель достигается тем, что по способу получения порошкового полиолефина путем обработки сополимера этилена с винилацетатом органическим растворителем при нагревании, охлаждения полученного раствора, промывки осажденного порошка изопропиловым спиртом и сушки, обработку сополимера ведут смесью ксилола, бутанола и едкого натра, взятых в массовом соотношении (40-60) : (60-40) : (1-3), при 105-115°С до степени омыления 40-50%, а охлаждение и промывку осуществляют при 35-45°С.

При растворении гранул полимера в омыляющем растворе обеспечивается их глубокое превращение (т.е. высокая степень кристалличности не только на поверхности, но и по всей массе). Это приводит к уменьшению слипания частиц СЭВА между собой и, как следствие, к получению тонкодисперсного порошка. Таким образом, при одновременном проведении операции омыления и растворения может быть достигнут эффект получения тонкодисперсного порошка СЭВА методом химического измельчения.

При степени омыления менее 40% невозможно получение тонкодисперсного порошка из-за невысокой степени кристалличности получаемого полимера. Повышение степени омыления более 50% приводит к значительному ухудшению внешнего вида покрытий (высокая пористость, отсут-

ствие сплошности), т.е. покрытие не выполняет своего предназначения.

Повышение температуры проведения процесса растворения и омыления полимера более 115°С невозможно, так как 116-120°С - температура кипения спиртоксилольной смеси. При температуре менее 105°С не происходит полного растворения полимера.

Кроме того, необходимо проводить получение порошка в смеси бутанол - ксилол при указанных соотношениях компонентов, так как при содержании в смеси более 60 мас.ч. ксилола скорость процесса омыления незначительна, а высокое содержание бутанола (более 60%) приводит к значительным технологическим трудностям при промывке водой.

Операцию промывки необходимо осуществлять при 35-45°С. Повышение температуры более 45°С приводит к слипанию частиц полимера в связи с невысокой теплостойкостью, а при температуре менее 35°С время процесса промывки неоправданно увеличивается.

Гранулометрический состав порошков определяют на лабораторном вибросите, форму частиц - рассматриванием порошков в проходящем свете под микроскопом МИН-8. Размер первичных агрегатов определяют методом седиментационной турбидиметрии на фотоэлектронном нефелометре-калориметре ФЭКН-56 с использованием в качестве дисперсионной среды уайт-спирита. Определение степени омыления осуществляют двумя независимыми методами: химическим и с помощью ИК-спектроскопии. Сходимость результатов позволяет сделать вывод о полноте отмывки СЭВА.

Пример 1. К 100 г спиртоксилольного раствора с NaOH (50 мас.ч. бутанола, 50 мас.ч. ксилола, 30 мас.ч. едкого натра) добавляют 10 г СЭВА (содержание ВА 20 мас.%) и одновременно с растворением СЭВА при 115°С проводят его частичное омыление в течение 40 мин до степени превращения 40%. Омыленный сополимер осаждают при охлаждении до 45°С, отфильтровывают, а затем промывают изопропиловым спиртом, водой и сушат при комнатной температуре.

Характеристики полученного порошка СЭВА приведены в табл.1.

Пример 2. К 100 г спиртоксилольного раствора с NaOH 60 мас.ч. бутанола, 40 мас.ч. ксилола, 1 мас.ч. едкого натра добавляют 10 г СЭВА (содержание ВА 30 мас.%) и одновременно с растворением полимера при 105°С проводят его частичное омыление в течение 50 мин до степени превращения 50%.

Омыленный сополимер осаждают при охлаждении до 35°С, фильтруют, а затем промывают изопропиловым спиртом, водой и сушат при комнатной температуре.

Характеристики приведены в табл.2.

Пример 3. К 100 г спиртоксилольного раствора, содержащего NaOH (40 мас.ч. бутанола, 60 мас.ч. ксилола, 2 мас.ч. едкого натра), добавляют 10 г СЭВА (содержание ВА 25 мас.%) и одновременно с растворением сополимера проводят его омыление в течение 45 мин до степени омыления 45%. Омыленный СЭВА осаждают при охлаждении до 45°С, промывают изопропиловым спиртом, водой, фильтруют и сушат при комнатной температуре.

Характеристики полученного порошка СЭВА приведены в табл.3.

На основании данных, приведенных в табл. 1-3, можно сделать вывод, что полученные по предлагаемому способу порошки СЭВА обладают правильной сферической формой, малыми размерами первичных агрегатов и, что особенно важно, имеют небольшой (до 50 мкм) размер первичных частиц. Величина этих частиц в конечном счете определяет как свойства порошков, так и свойства полученных на их основе покрытий. Эффект достигается путем проведения одновременно с растворением СЭВА его омыления и осаждения до 35-45°С с последующей промывкой изопропиловым спиртом, водой и сушкой. В связи с невозможностью получения тонкодисперсного порошка СЭВА с содержанием ВА 20-30 мас.% по технологии химического измельчения (прототип), в качестве базового образца выбран способ измельчения при глубоком осаждении. Следует отметить, что в случае базового образца для получения тонкодисперсного порошка

СЭВА после омыления гранул полимера необходимо проводить трудо- и энергоемкие процессы предварительного грубого дробления, окончательного измельчения после первой стадии и просева материала, связанные с большими затратами (расход 2,8-4,6 кг жидкого азота на 1 кг порошка). В предлагаемом способе эти процессы отсутствуют.

В табл.4 приведены свойства покрытий на основе порошков СЭВА.

Как видно из табл.4, покрытия, полученные по предлагаемому способу, отличаются повышенной химической стойкостью к органическим растворителям, улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с покрытиями, полученными из порошков СЭВА измельчением при глубоком охлаждении.

Таблица 1

Показатель	Порошок СЭВА, полученный по способу	
	прототипу	предлагаемому
Гранулометрический состав - содержание частиц, % с размером, мкм, не более 50	-	100
более 250	100	-
Угол естественного откоса, град	-	38
Форма частиц	Неправильная	Правильная сферическая
Размер первичных агрегатов, мкм	Не определяется вследствие необходимой агрегации частиц	1,0-3,0
Сыпучесть, г/с	-	10

Таблица 2

Показатель	Порошок СЭВА, полученный по способу	
	прототипу	предлагаемому
Гранулометрический состав - содержание частиц, %, с размером, мкм не более 50	-	100
более 250	100	-

Продолжение табл.2

Показатель	Порошок СЭВА, полученный по способу	
	прототипу	предлагаемому
Угол естественного откоса, град	-	41
Форма частиц	Неправильная	Правильная сферическая
Размер первичных агрегатов, мкм	Не определяется	2,0-4,0
Сыпучесть, г/с	-	8

Таблица 3

Показатель	Порошок СЭВА, полученный по способу	
	прототипу	предлагаемому
Гранулометрический состав - содержание частиц, %, размером, мкм не более 50 мкм	-	100
более 250 мкм	100	-
Угол естественного откоса, град	-	39
Форма частиц	Неправильная	Правильная сферическая
Размер первичных агрегатов, мкм	Не определяется	1,5-3,0
Сыпучесть, г/с	-	9

Таблица 4

Свойства	Покрытие из порошка СЭВА, полученной по способу	
	предлагаемому	известному измельчением при глубоком охлаждении
Прочность на разрыв, кгс/см	130	80
Относительное удлинение, %	500	500
Стойкость к удару, кгс/ с.м	50	40
Адгезия к стали, Н/м	1000	800
Набухание в ксилоле при комнатной температуре % в течение 30 суток, час.	Свыше 120	21

Составитель В.Балтин
Редактор И.Рыбченко Техред Т.Маточка Корректор С.Черни

Заказ 4152/22 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