Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 763379

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 25.06.76 (21) 2377105/23-05

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 15.09.80. Бюллетень № 34

Дата опубликования описания 18.09.80

(51) М. Кл.$^3$
C 08 J 3/00
C 08 F 110/00
C 08 F 2/00

(53) УДК 678.742.02(088.8)

(72) Авторы изобретения Л.А. Костандов, Н.С. Ениколопов, Ф.С. Дьячковский, Л.А. Новокшонова, Ю.А. Гаврилов, О.И. Кудинова, Т.А. Маклакова, Л.А. Акопян и Х.-М.А. Брикенштейн.

(71) Заявитель Ордена Ленина институт химической физики АН СССР

Патентно-техническая библиотека

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

1

Изобретение относится к производству композиционных материалов, точнее к способу формирования полимерных покрытий на поверхности наполнителя, и может быть использовано в промышленности пластмасс.

Известен способ формирования полимерного покрытия путем смачивания поверхности наполнителя раствором мономера и инициатора радикальной полимеризации с последующей радиационной или термической полимеризацией [1].

По этому способу, однако, невозможно получать полимерные покрытия на основе полиолефинов.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения композиционного материала, заключающийся в полимеризации альфа-олефинов на поверхности наполнителя в присутствии комплексного металлоорганического катализатора, состоящего из соединений переходных металлов и алюминийорганических соединений [2].

Согласно этому способу, например, в реактор загружают наполнитель и н-гептан в качестве органического

2

растворителя и подвергают смесь азеотропной сушке, после чего в смесь вводят $VCl_4$. Затем в реактор подают этилен и $Al(C_2H_5)_3$. Полимеризацию ведут при нормальном давлении и температуре до 90°С. Полученный продукт подвергают отмывке от остатков катализатора и сушке.

При нанесении полимерного покрытия по данному способу полимеризация этилена происходит не только на частицах наполнителя, но также и в объеме растворителя. Это связано с тем, что катализатор $VCl_4$ подают в растворитель, где уже находится наполнитель и в дальнейшем ведется полимеризация. При этом происходит неполное закрепление катализатора на поверхности наполнителя и часть его остается в растворе. Так как предварительное закрепление катализатора на поверхности наполнителя по данному способу отсутствует, го в процессе полимеризации происходит также отслаивание полимера от частиц наполнителя и тем в большей степени, чем больше толщина покровного слоя. Расход катализатора по данному способу составляет от 0,4 до 4% $VCl_4$ на единицу веса наполнителя.

Целью изобретения является интенсификация процесса нанесения полимерных покрытий на основе полиолефинов, упрощения его регулируемости и повышение механической прочности материала за счет улучшения адгезии полимера к наполнителю и получения покрытий регулируемой толщины.

Эта цель достигается тем, что соединение переходного металла наносят на поверхность наполнителя из газовой фазы и полимеризацию альфа-олефинов проводят в газовой фазе или среде углеводородного растворителя. Процесс полимеризации проводится обычно при давлении 1-40 атм и 90-165°С.

Катализатор полимеризации состоит, предпочтительно, из соединений переходного металла типа $VCl_3$, $TiCl_3$ или $FeCl_3$ и алюминийорганического соединения типа $Al(i-Bu)_3$.

В качестве наполнителя можно использовать песок, глины, щебень, мел, тальк, стекловолокно, стеклоткань, стеклобисер, металлы, абразивные материалы, древесные опилки, перлит и др.

Процесс нанесения полимерного покрытия осуществляют следующим образом.

Наполнитель в зависимости от вида подвергают сушке при 200-500°С в течение 1-3 ч. Затем наполнитель помещают в реактор, который вакуумируют или продувают инертным газом. Пары соединения переходного металла, например $VCl_4$, вводят в реактор впрыскиванием, или с потоком инертного газа. $VCl_4$ осаждается на поверхности наполнителя. В процессе осаждения паров катализатора носитель целесообразно подвергать перемешиванию. Для восстановления $VCl_4$ до $VCl_3$ температуру реактора повышают до 100-150°С и выдерживают наполнитель при этой температуре в течение 30-40 мин. В зависимости от вида наполнителя и расчетной толщины полимерного покрытия количество наносимого катализатора составляет 0,01-0,1% от веса наполнителя. При использовании в качестве соединений переходного металла соединения титана на поверхность наполнителя наносят $TiCl_4$, а затем подают туда же алюминийорганическое соединение, например $AlEt_3$, вспрыскиванием жидкости или из газовой фазы. При этом происходит восстановление $TiCl_4$ до $TiCl_3$ на поверхности наполнителя. Далее проводят процесс полимеризации олефина из газовой или из жидкой фазы.

При проведении процесса из газовой фазы по окончании востановления катализатора на поверхности наполнителя реактор термостатируют до температуры полимеризации и вводят в него металлоорганическое соединение вспрыскиванием в вакууме или с потоком инертного газа или олефина.

Мольное соотношение металлоорганического соединения и соединения переходного металла составляет 1,5-3.

В реактор подают полимер до заданного давления и ведут полимеризацию в газовой фазе. Полимеризацию можно вести в режиме кипящего слоя, виброкипящего слоя, пневмотранспорта, механического или гравитационного перемешивания.

По достижении заданной толщины покрытия процесс полимеризации прекращают путем понижения давления мономера, прекращения его подачи или снижением температуры. Готовый продукт выгружают из реактора.

При проведении процесса полимеризации в жидкой фазе по окончании восстановления катализатора реактор термостатируют до температуры полимеризации, подают в него органический растворитель, например гептан, бензин, и вводят металлоорганическое соединение. Мольное соотношение металлоорганического соединения к соединению переходного металла составляет 1,5-3. В реактор подают мономер до заданного давления и ведут полимеризацию при перемешивании.

По достижении заданной толщины покровного слоя процесс полимеризации прекращают, готовый продукт выгружают, промывают в случае необходимости спиртом с водой, отжимают и сушат.

Основными преимуществами предлагаемого способа является следующее.

Интенсификация процесса за счет проведения его при повышенных температурах и давлении. Достижение легкой управляемости процессом и упрощение технологии за счет газофазного нанесения катализатора и полимеризации мономера также из газовой фазы.

Образование полимера происходит только на поверхности наполнителя и отслаивания полимера в ходе полимеризации не наблюдается. Расход соединения переходного металла по сравнению с известным способом снижается в 40 раз, что позволяет исключить стадию отмывки образующегося полимера от остатков катализатора.

Проведение процесса при температурах, близких к температуре плавления соответствующих полиолефинов, естественно приводит к повышению плотности полимерного покрытия.

Пример 1. 5,5 г предварительно прокаленного $Al_2O_3$ в виде частиц размером 100-300 мкм помещают в металлический вращающийся реактор с лопастями внутри (по типу барабанных вращающихся сушилок). Реактор откачивают на вакуум и подают в него пары $VCl_4$ (0,006 г). Температуру повышают до 100-120°С, затем через 30 мин реактор термостатируют при 98°С, при которой в дальнейшем проводят поли-

меризацию. В реактор подают 0,0213 г $Al(i\text{-}Bu)_3$ из газовой фазы и создают давление этилена 10 атм. Через 13 мин полимеризацию прекращают.

Полученный продукт представляет собой частицы $Al_2O_3$, покрытые слоем полиэтилена. Общий выход полиэтилена составляет 7,2 г. Таким образом, конечный продукт содержит 43% $Al_2O_3$ и 57% полиэтилена. Отслаивания не наблюдают. Продукт сыпучий и удобен для дальнейшей переработки. Прочность на разрыв стандартных образцов из полученного материала -230-235 кг/см$^2$.

Пример 2. Процесс ведут в условиях примера 1 с использованием 8,64 г предварительно прокаленного $Al_2O_3$ в виде частиц размером 50-100 мкм, 0,0009 г $VCl_4$, 0,0023 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление этилена 44 атм, температура 98°С. Через 11 мин полимеризацию прекращают. Полученный продукт представляет собой частицы $Al_2O_3$, покрытые слоем полиэтилена. Общий выход полимера составлял 8,3 г. т.е. конечный продукт содержит 51% $Al_2O_3$ и 49% полиэтилена. Отслаивания не происходит.

Пример 3. 4,65 г предварительно прокаленного $Al_2O_3$ в виде частиц размером 50-100 мкм помещают в ампулу. Ампулу откачивают на вакуум и подают в нее в виде паров 0,0028 г $VCl_4$. Температуру повышают до 100-150°С. Через 30 мин $Al_2O_3$ с нанесенным катализатором помещают в металлический реактор для газофазной полимеризации этилена в псевдоожиженном слое, продутый этиленом. Реактор термостатируют при 120°С, при этой температуре в дальнейшем проводят полимеризацию. В реактор подают из газовой фазы 0,0081 г $Al(i\text{-}Bu)_3$ и создают давление этилена 4 атм. Через 7 мин полимеризацию прекращают. Полученный продукт представляет собой частицы $Al_2O_3$, покрытые слоем полиэтилена. Общий выход полимера составляет 1,5 г, конечный продукт содержит 76% $Al_2O_3$ и 24% полиэтилена. Отслаивания полимера не наблюдают.

Пример 4. Процесс ведут в условиях примера 3 с использованием 1,38 г предварительно прокаленного песка, 0,0002 г $VCl_4$, 0,0043 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление этилена 10 атм, температура полимеризации 95°С. Через 20 мин полимеризацию прекращают. Полученный продукт представляет собой частицы песка, покрытые полимером. Общий выход полимера составил 1,45 г, т.е. конечный продукт содержит 49% песка и 51% полиэтилена. Отделения частиц песка от полиэтилена в продукте не наблюдают.

Пример 5. Процесс ведут в условиях примера 1 с использованием 6,27 г предварительно прокаленного песка, 0,001 г $VCl_4$, 0,0046 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление пропилена 4 атм, температура полимеризации 92°С. Через 60 мин процесс прекращают. Полученный продукт представляет собой песчинки, покрытые полипропиленом. Общий выход полипропилена составляет 1,6 г. т.е. конечный продукт содержит 80% песка и 20% полипропилена. Отслаивания не наблюдают.

Пример 6. Процесс ведут в условиях примера 1 с использованием 9,3 г стеклобисера с частицами размером 20-100 мкм, предварительно промытого и прокаленного, 0,0056 г $VCl_4$, 0,019 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление этилена 21 атм. температура полимеризации 98°С. Через 120 мин полимеризацию прекращают. Полученный продукт представляет собой стеклянные шарики, покрытые слоем полиэтилена. Выход полимера составляет 2,1 г, т.е. конечный продукт содержит 82% стеклобисера и 18% полиэтилена.

Достигают хорошее соединение поверхности стеклобисера с полиэтиленом Отслаивания полимера от стекла не наблюдают.

Пример 7. Процесс ведут в условиях примера 1 с использованием 3 г предварительно прокаленного перлита с размером частиц 1-5 мм, 0,00031 г $VCl_4$, 0,0009 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление этилена 17 атм, температура полимеризации 90°С. Через 21 мин полимеризацию прекращают.

Полученный продукт представляет собой частицы перлита, покрытые полиэтиленом. Выход полимера составляет 2,1 г, т.е. конечный продукт содержит 59% перлита и 41% полиэтилена.

Пример 8. Процесс ведут в условиях примера 1 с использованием 5 г промытого этанолом и высушенного стекловолокна диаметром 9 мкм и длиной 3-5 мм, 0,0023 г $VCl_4$, 0,0043 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление этилена 20 атм, температура полимеризации 98°С. Через 120 мин полимеризацию прекращают.

Полученный продукт представляет собой стеклянное волокно, покрытое слоем полиэтилена. Выход полиэтилена составляет 1,4 г, т.е. конечный продукт содержит 22% полиэтилена и 78% стекловолокна. Отделения от стекловолокна полимера не наблюдают.

Пример 9. Процесс ведут в условиях примера 3 с использованием 9 г предварительно прокаленного песка, 0,0047 г $VCl_4$, 0,015 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Давление пропилена 5 атм, температура полимеризации 165°С.

Через 10 мин процесс полимеризации прекращают. Полученный продукт представляет собой песчинки, покрытые полипропиленом. Общий выход полипропилена составляет 1,9 г, т.е. конечный продукт содержит 82,5% песка и 17,5% полипропилена. Отслаивания не наблюдают.

Пример 10. 2 г предварительно прокаленного перлита в виде частиц размером 0,5-1 мм помещают в металлический реактор. Реактор откачивают на вакуум и подают в него в виде паров 0,0021 г $VCl_4$. Температуру повышают до 100-120°С. Через 30 мин реактор термостатируют при 91°С, при которой в дальнейшем проводят полимеризацию и вводят в него 80 см³ н-гептана и 0,0075 г $Al(i\text{-}Bu)_3$. Подают этилен до давления 6 атм и ведут полимеризацию при перемешивании в течение 20 мин. Полученный продукт отжимают и сушат.

Продукт представляет собой частицы перлита, покрытые полиэтиленом. Выход полиэтилена составляет 1,9 г. Таким образом, конечный продукт содержит 51% перлита и 49% полиэтилена. Отслаивания не наблюдается. Прочность на разрыв стандартных образцов из полученного материала составляет 210-220 кг/см².

Пример 11. 7,5 г предварительно прогретого $Al_2O_3$ в виде частиц размером 50-100 мкм помещают в стеклянную ампулу, откачивают на вакуум и намораживают туда из паровой фазы сначала 0,0084 $TiCl_4$, а затем 0,0053 г $AlEt_2Cl$. Происходит восстановление $TiCl_4$ до $TiCl_3$ на поверхности наполнителя. Обработанный таким образом наполнитель с катализатором переносят в металлический вращающийся реактор с лопастями внутри, термостатированный при 98°С, подают туда 0,028 г $AlEt_3$ из газовой фазы в токе этилена и создают давление этилена 10 атм. Через 15 мин полимеризацию прекращают.

Полученный продукт представляет собой частицы $Al_2O_3$, покрытые слоем полиэтилена. Общий выход полиэтилена составляет 8,9 г, т.е. конечный продукт содержит 54,9% полиэтилена и 45,1% $Al_2O_3$. Прочность на разрыв стандартных образцов из полученного материала составляет 220-230 кг/см².

Пример 12. 4,7 г прокаленного песка помещают в ампулу, откачивают ее на вакуум и сублимируют на поверхность песка 0,0038 г $FeCl_3$. Затем наполнитель с катализатором переносят в металлический вращающийся реактор с лопастями внутри, термостатированный при 70°С, подают туда 0,0037 г $AlEt_3$ из газовой фазы в токе этилена и создают давление этилена 40 атм. Через 10 ч полимеризацию прекращают.

Полученный продукт представляет собой частицы песка, покрытые слоем полиэтилена. Общий выход полиэтилена составляет 0,6 г, т.е. конечный продукт содержит 11,3% полиэтилена и 88,7% песка. Прочность на разрыв стандартных образцов из полученного материала 120 кг/см².

Пример 13. 60 г предварительно прокаленного вспученного перлитового песка в виде частиц размером 0,1-1,0 мм помещают в ампулу. Ампулу откачивают на вакуум и подают в нее в виде паров 0,0059 г $VCl_4$. Затем в реактор подают этилен до давления 1 атм для восстановления ванадия до $VCl_3$ на поверхности перлита. Перлит с катализатором переносят в металлический реактор для газофазной полимеризации этилена в псевдокипящем слое, продутый этиленом. Реактор термостатируют при 50°С, подают в него из газовой фазы 0,018 г $Al(i\text{-}Bu)_3$ и создают давление 5 атм. Через 120 мин полимеризацию прекращают.

Полученный продукт представляет собой частицы вспученного перлитового песка, покрытые полиэтиленом. Выход полимера составляет 7,3 г. т.е. конечный продукт содержит 88% перлита и 12% полиэтилена.

Пример 14 (контрольный). В реактор загрузили н-гептан в количестве 80 мл и поместили туда 5,5 г предварительно осушенной $Al_2O_3$ в виде частиц размером 100-300 мкм. В термостатированный при 90°С реактор ввели 0,240 г $VCl_4$, подали этилен и затем алюминийтриэтил в количестве 0,76 г. Полимеризацию вели при перемешивании и давлении мономера 1 атм. Полученный продукт содержал 41% $Al_2O_3$ и 59% полиэтилена. Образование полимера происходило как на поверхности частиц наполнителя, так и в объеме растворителя. Прочность на разрыв образцов, подготовленных из полученного материала, составляла 185-190 кг/см².

Таким образом, как видно из сравнения примеров 1,10-12 и контрольного примера по [2], прочность на разрыв стандартных образцов, изготовленных из материала, полученного по предлагаемому изобретению, выше на 15-20%.

## Формула изобретения

Способ получения композиционного материала полимеризацией альфа-олефинов на поверхности наполнителя в присутствии комплексного металлоорганического катализатора, состоящего из соединений переходных металлов и алюминийорганических соединений, отличающийся тем, что, с целью интенсификации процесса, упрощения его регулируемости и повышения механической прочности целевого продукта, соединение переходного металла осаждают на поверхности наполнителя из газовой фазы и процесс по-

лимеризации альфа-олефинов проводят в газовой фазе или среде углеводородного растворителя.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3661620, кл. 117-62.2, опублик. 1972.
2. Патент США № 3503785, кл. 117-62.2, опублик. 1970 (прототип).

Составитель А. Горячев
Редактор Т. Девятко Техред Т.Маточка Корректор О. Билак

Заказ 6227/23 Тираж 549 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