



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

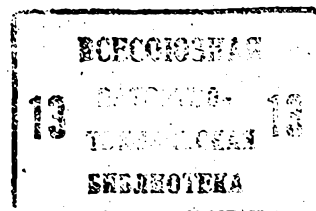
(19) **SU** (11) **1156601** **A**

4 (51) C 08 G 2/18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



(21) 3358557/23-05

(22) 01.12.81

(31) P-228211

(32) 02.12.80

(33) ПНР

(46) 15.05.85. Бюл. № 18

(72) Ежи Боярски, Ежи Фейгин,
Витольд Маевски, Гразына Дмовска,
Януш Стасиньски и Анджей Кашния (ПНР)

(71) Институт хэмии пшемыслоэй (ПНР)

(53) 678.83.02 (088.8)

(56) 1. Патент Великобритании
№ 903668, кл. 2/6/P, опублик. 1962.

2. Патент Великобритании
№ 1010711, кл. C 3 P, опублик. 1965
(прототип).

(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРПОЛИ-
МЕРОВ ТРИОКСАНА сополимеризацией
триоксана с 1,3-диоксоланом в среде
циклогексана в присутствии в качест-
ве катализатора бутилового эфира
трехфтористого бора и в качестве
сшивающего агента 0,1-0,2% (от мас-
сы триоксана) эпоксидной диановой
смолы, отличающийся тем,
что, с целью улучшения перерабаты-
ваемости терполимеров, процесс про-
водят в присутствии 0,015-0,022%
(от массы триоксана) метанола или
метилаля.

88 **SU** (11) **1156601** **A**

Изобретение относится к технологии получения термопластичных полимеров, в частности терполимеров триоксана, и может быть использовано в химической промышленности, а терполимеры — в качестве конструкционных материалов — во многих отраслях народного хозяйства, таких как машиностроение, автомобильная и электронная промышленность.

Известен способ получения сополимеров триоксана с циклическими эфирами, например с 1,3-диоксоланом, сополимеризацией мономеров в среде углеводородного растворителя в присутствии в качестве катализаторов эфиров трехфтористого бора [1].

Недостаток этого способа — относительно низкая механическая прочность сополимеров.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению и базовым объектом является способ получения терполимеров триоксана сополимеризацией триоксана с 1,3-диоксоланом в среде циклогексана в присутствии в качестве катализатора бутилового эфира трехфтористого бора и в качестве сшивающего агента 0,1–0,2% (от веса триоксана) эпоксидной диановой смолы [2].

Известный способ характеризуется плохой перерабатываемостью полимера, обусловленной низким индексом расплава гранулята терполимера.

Целью изобретения является улучшение перерабатываемости терполимеров.

Цель достигается тем, что согласно способу получения терполимеров триоксана сополимеризацией триоксана с 1,3-диоксоланом в среде циклогексана в присутствии в качестве катализатора бутилового эфира трехфтористого бора и в качестве сшивающего агента 0,1–0,2% (от массы триоксана) эпоксидной диановой смолы, процесс проводят в присутствии 0,015–0,022% (от массы триоксана) метанола или метилаля.

В качестве эпоксидной диановой смолы может применяться смола марки "Эпидиан-5" или диглицидиловый эфир диана.

Полученные сшитые терполимеры триоксана характеризуются повышенной жесткостью по отношению к линейным сополимерам триоксана, а од-

новременно обладают по сравнению со сшитым терполимером по прототипу в расплавленном состоянии такой текучестью, что можно их без трудностей перерабатывать методами литья под давлением и экструзии в условиях типичных для других видов полиацеталей.

Пример 1. В термостатируемый реактор при 57°C, в котором находятся мешалка, обратный холодильник, измеритель температуры и ввод нейтрального газа (сухого азота), вводят очередно 960 г безводного циклогексана, 1680 г расплавленного свежеприготовленного триоксана, 35 г полиэтиленоксида в качестве модификатора полимеризации, 70 г свежеперегнанного 1,3-диоксолана, 2,3 г (0,14% по отношению к весу триоксана) эпоксидной смолы "Эпидиан-5" в качестве сшивающего агента, а также 0,037 г (0,022% от веса триоксана) метанола в качестве регулятора молекулярной массы. Затем при непрерывном перемешивании добавляют 2,8 см³ комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ в качестве катализатора. Реакцию проводят в течение 60 мин при 57–73°C (самопроизвольный подъем температуры реакционной смеси вследствие экзотермического эффекта) при перемешивании в атмосфере азота. Процесс заканчивают добавлением к реакционной смеси 100 см³ 5%-ного метанольного раствора аммиака. Осажденный во время реакции терполимер фильтруют, промывают несколько раз горячей водой, а наконец, метанолом и сушат до постоянной массы при 80°C (около 16 ч). Получают 1370 г терполимера в виде белого, мелкозернистого порошка. Полученный продукт стабилизируют путем перемешивания в сухом виде с 0,8 вес.% фенольного антиокислителя марки ВКФ и 0,4 вес.% дициандиамида и гранулируют с помощью экструдера с дегазацией в пределах температур 175–190°C. Индекс расплава гранулята ИР (200° 98 III) = 9,90 г/10 мин. Из гранулята изготавливают образцы для оценки механических свойств методом литья под давлением при использовании червячного экструдера при 180–195°C, давлении 90–120 МПа температуре формы 85°C.

Полученный продукт предназначен для получения методом экструзии или литья под давлением изделий с толщиной стенок свыше 4 мм. Благодаря увеличенной жесткости сшитых терполимеров можно уменьшить на 10-20% толщину технических изделий, изготавливаемых из этого материала, по сравнению с такими же изделиями, получаемыми из линейного сополимера.

С целью сравнения проведена также сополимеризация в идентичных условиях, однако без добавки метанола в качестве регулятора молекулярной массы. Получен терполимер с ИР ниже 0,2 г/10 мин, который не пригоден для переработки методом литья под давлением или экструзии. В идентичных условиях проведен также сравнительный синтез линейного сополимера триоксана с 1,3-диоксоланом без добавки к реакционной смеси сшивающего агента (эпоксидной смолы) и регулятора молекулярной массы (метанола). Соплимер гранулируют и получают образцы для испытаний методом литья под давлением в идентичных условиях как сшитый терполимер.

Пример 2. Поступают аналогично примеру 1, однако вместо 2,3 г эпоксидной смолы "Эпидиан-5" вводят 1,7 г (0,1 вес.% к триоксану) диглицидилового эфира диана, а количество добавляемого метанола уменьшают с 0,037 до 0,025 г (0,015 вес.% от триоксана). Получают гранулят с ИР = 17 г/10 мин.

Сшитый таким образом терполимер служит для производства изделий мето-

дом литья под давлением с толщиной стенок 1-3 мм, характеризующихся повышенной прочностью, небольшо- технологической усадкой и сохраняющих узкий предел допусков размеров.

Пример 3. Поступают аналогично примеру 1, однако вместо 0,037 г метанола вводят в качестве регулятора молекулярной массы 0,037 г метилаля. Получают гранулят с ИР = 14,5 г/10 мин.

Пример 4. Поступают аналогично примеру 1, однако вместо 2,3 г вводят 3,4 г (0,2 вес.% от триоксана) эпоксидной смолы "Эпидиан-5". Из полученного гранулята с ИР = 3,5 г/10 мин прессуют при 190-200°C и 200 МПа пластинки, из которых вырезают образцы для механических испытаний. Сшитый таким образом терполимер перерабатывают методом экструзии на трубы, технические профили такие как уголки, двутавровые, тавровые и т.п. Повышенная жесткость сшитого терполимера разрешает изготавливать провода и трубы работающие под давлением, с меньшей толщиной стенок по сравнению с трубами из других термопластов, например полиолефинов.

Физико-механические показатели сшитых терполимеров представлены в таблице.

Как видно из таблицы, предлагаемый способ позволяет получать терполимеры со значительно лучшей перерабатываемостью (индекс расплава увеличился в 17-80 раз).

Свойства	Примеры				
	Линейный сополимер по аналогу *	1	2	3	4
Модуль упругости при растяжении, МПа	2250	2800	2650	2800	3000
Предел пластичности при растяжении, МПа	54,0	58,8	57,7	58,0	61,5
Предельное напряжение при разрыве, МПа	51,0	56,0	55,5	55,9	58,1
Относительное удлинение при пределе пластичности, %	10,0	9,1	8,9	9,0	7,5

Продолжение таблицы

Свойства	Примеры				
	Линейный сополимер по аналогу*	1	2	3	4
Относительное удлинение при разрыве, %	23,0	13,1	18,7	17,2	11,0
Ударная вязкость с над- резом, кДж/м ²	12,4	12,0	14,5	13,8	10,5
Температура прогиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	72	87	82	85	92

* Получаемый в условиях примера 1 в отсутствие сшивающего агента и регулятора молекулярной массы.

Редактор М. Бандура Составитель А. Горячев
Техред С. Мигунова Корректор О. Вилак

Заказ 3204/57 Тираж 475 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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