

Винахід відноситься до способів одержання модифікованих наповнювачів-алюміній та титанвмісних кремнеземів та діоксиду титану і може бути використаний у хімічній промисловості.

Відомий спосіб одержання модифікованих наповнювачів (див. Авт. свід. СРСР №1752740, С08F292/00, 1992р.), включаючий попередню обробку поверхні наповнювача та наступну полімеризацію мономера. Попередньо вводять у поверхневий шар носія пероксидні сполуки шляхом адсорбції з розчинів.

Сукупними суттєвими ознаками аналога та заявляемого винаходу є обробка поверхні наповнювача та полімеризація мономера.

Причини, що перешкоджають одержанню очікуваного технічного результату заявляемого винаходу є складність модифікації наповнювача, яка обумовлена необхідністю проведення додаткових стадій та використання додаткових каталізаторів.

Відомий спосіб одержання модифікованих наповнювачів, наприклад, алюміній та титанвмісних кремнеземів (див. Авт. свід. СРСР №1396532, С08F292/00, 1988р.), включаючий попередню гідротермальну обробку поверхні наповнювачів - алюміній та титанвмісних кремнеземів і наступну полімеризацію вінілових мономерів при температурі 60-120°C та тиску 3-8атм, найбільш близький по суті, вирішувемій технічній задачі, технічному результату та вибраний нами за прототип.

Сукупними суттєвими ознаками прототипу і заявляемого винаходу є обробка наповнювачів та полімеризація мономерами.

Причини, що перешкоджають одержанню очікуваного технічного результату заявляемого винаходу є складність процесу полімеризації, що обумовлена застосуванням гідротермальної обробки поверхні наповнювачів та введення додаткового каталізатора.

В основу винаходу поставлена задача створити спосіб одержання модифікованих наповнювачів, наприклад, алюміній та титанвмісних кремнеземів, діоксиду титану, який мав би спрощений спосіб полімеризації заявляемих наповнювачів більш розширеним асортиментом мономерів при помірних умовах полімеризації та інертному середовищі, що дозволяє покращати екологічні умови, тобто не застосовувати додаткові каталізатори. При цьому, не погіршуючи показників прототипу.

Поставлена задача вирішується тим, що, у способі одержання модифікованих наповнювачів, наприклад, алюміній та титанвмісних кремнеземів шляхом обробки їх, поверхні та подальшу полімеризацію вінілових мономерів, згідно винаходу, обробку і полімеризацію ведуть у парофазному режимі при температурі 50-130°C і атмосферному тиску, додатково використовують діоксид титану як наповнювач та епоксидні мономери при масовому співвідношенню наповнювача і мономера рівному (85-40):(15-60).

Крім того, як епоксидні мономери беруть оксид пропілену, глициділметакрилат, епіхлоргідрин, а як вінілові мономери - н-бутилвініловий ефір, стирол, N-вінілпіролідон.

В результаті за рахунок дегідроксилювання утворюються кислотні центри на поверхні високодисперсних алюміній і титанвмісних кремнеземів та умов їх обробки у інертному середовищі, ініціюється полімеризація мономерів при помірних температурах без додаткових каталізаторів та стадій, при цьому показники прототипу не погіршуються.

Спосіб одержання модифікованих наповнювачів, наприклад, алюміній та титанвмісних кремнеземів, діоксида титану здійснювали, використовуючи слідуючі реагенти:

Мономери:

оксид пропілену	Aldrich Chemical Co., Inc. (USA)
глициділметакрилат	Aldrich Chemical Co., Inc. (USA)
епіхлоргідрин	Aldrich Chemical Co., Inc. (USA)
н-бутилвініловий ефір	Sigma - Aldrich Chemie GmbH (Germany)
стирол	Aldrich Chemical Co., Inc. (USA)
N-вінілпіролідон	Sigma - Aldrich Chemie GmbH (Germany)

Носії:

Алюмінійкремнезем із питомою поверхнею 180м²/г виробництва Калузького Дослідно-експериментального заводу ІХП НАНУ

Титанокремнезем з питомою поверхнею 160 та 70м²/г виробництва Калузького Дослідно-експериментального заводу ІХП НАНУ

Діоксид титану ТУ 6-09-2166-97

Спосіб одержання модифікованих алюміній та титанвмісних кремнеземів здійснювали наступним чином.

Одержували модифіковані алюміній та титанвмісні кремнеземи та діоксид титану у ротаційному випарювачі Р-1 М. Необхідну кількість алюміній або титанвмісних кремнеземів попередньо прокалювали у струмені кисню при температурі 400°C протягом 30 хвилин, потім охолоджували у середовищі азоту протягом 30 хвилин, після чого додавали відповідний мономер із швидкістю 1мл/хв. Модифікацію наповнювачів проводили при швидкості 75об/хв. протягом 1 години при температурі 50-130°C. Залишки видаляли шляхом продувки азотом протягом 30хв. На дериватографі проводили аналіз отриманого модифікованого наповнювача.

Суть винаходу пояснюється конкретними прикладами виконання.

Приклад 1

3г алюмокремнезему (містить 6мас.% Al₂O₃) прожарюють у струмені (100мл/хв.) кисню за температури 400°C протягом 30 хвилин, після цього переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв, після охолодження додають н-бутилвініловий ефір, протягом 1 години при температурі 50°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру, утвореного на поверхні наповнювача, 47мас.%.

Приклад 2

3г кальцінованого при 400°C алюмокремнезему переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю

100об/хв., після охолодження додають 3,1г рідкого стиролу протягом 1 години при температурі 80°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. На дериватографі проводили аналіз отриманого модифікованого алюмокремнезему. Вміст полімеру 42мас. %.

Приклад 3

3г кальцинованого при 400°C алюмокремнезему (містить 6мас. % Al_2O_3) переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 3,1г рідкого N-вінілпіролідону протягом 1 години при температурі 120°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 61мас. %.

Приклад 4

2г титан кремнезему (містить 20мас. % TiO_2) прожарюють у струмені (100мл/хв.) кисню за температури 400°C протягом 30 хвилин, після цього переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 0,5г рідкого н-бутілвінілового ефіру протягом 1 години при температурі 30°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 16мас. %

Приклади 5

2г кальцинованого при 400°C титанкремнезему переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 1,5г рідкого стиролу протягом 1 години при температурі 80°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 41мас. %.

Приклад 6

2г титан кремнезему (містить 20мас. % TiO_2) поміщають у 200 мілілітровий кварцевий реактор, прожарюють у струмені (100мл/хв.) кисню за температури 400°C протягом 30 хвилин, після цього переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 0,5г рідкого N-вінілпіролідону протягом 1 години при температурі 120°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 15мас. %.

Приклад 7

2г алюмокремнезему (містить 6мас. % Al_2O_3) поміщають у 200 мілілітровий кварцевий реактор, прожарюють у струмені (100мл/хв.) кисню за температури 400°C протягом 30 хвилин, після цього переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 1г оксид пропілену протягом 1 години при температурі 80°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 43мас. %.

Приклад 8

2г титанкремнезему (містить 20мас. % TiO_2) прожарюють у струмені (100мл/хв.) кисню за температури 400°C протягом 30 хвилин, після цього переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 1г оксиду пропілену протягом 5 години при температурі 80°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 38мас. %.

Приклади 9-10

Робили так як описано у прикладі 7, змінюючи оксид пропілену на: глициділметакрилат, епіхлоргідрин. Вміст полімеру відповідно: 32, 27мас. %.

Приклади 11-12

Робили так як описано у прикладі 8, змінюючи оксид пропілену на: глициділметакрилат, епіхлоргідрин. Вміст полімеру відповідно: 36, 25мас. %.

Приклад 13

2г діоксида титану (анатаз) прожарюють у струмені (100мл/хв.) кисню за температури 400°C протягом 30 хвилин, після цього переносять у колбу-реактор ротаційного упарювача РУ-1М та охолоджують у середовищі азоту протягом 30 хвилин при постійному перемішуванні зі швидкістю 100об/хв., після охолодження додають 1г оксиду пропілену протягом 5 години при температурі 80°C та постійному перемішуванні зі швидкістю 75об/хв. проводять модифікацію. Після цього для видалення залишків непрореагованого мономера продувають струменем азоту протягом 30 хвилин. Вміст полімеру 20мас. %.

Приклад 14

Роблять так як описано у прикладі 13, змінюючи тільки діоксид титану-анатаз на рутіл. Вміст полімеру 16мас. %.

Приклади 15-16

Роблять як описано у прикладі 13, змінюючи тільки оксид пропілену на: глициділметакрилат, епіхлоргідрин. Вміст полімеру відповідно: 22, 27мас. %.

Приклади 17-18

Роблять як описано у прикладі 15-16, змінюючи тільки діоксид титану-анатаз на рутіл. Вміст полімеру відповідно: 25, 17мас. %.

Приклади 19-21

Роблять як описано у прикладі 1-3, змінюючи тільки наповнювач на діоксид титану-анатаз. Вміст полімеру відповідно: 48, 25мас.%.
 Приклади 22-24

Роблять як описано у прикладі 1-3, змінюючи тільки наповнювач на діоксид титану-рутіл. Вміст полімеру відповідно: 36, 20, 15мас.%.
 Приклад 25 - прототип. У таблиці вказані показники температури обробки та полімеризації та вихід полімеру способу-прототипу.

З вказаних вище прикладах видно, що зниження та перебільшення граничних параметрів температури обробки та полімеризації веде до зниження виходу мономеру на поверхні наповнювачів-алюміній та титанвмісних кремнеземів, діоксиду титану та деструкції поверхні наповнювача.

Таким чином заявляємий винахід дозволяє одержати спрощений спосіб модифікування наповнювачів-алюміній та титанвмісних кремнеземів, діоксиду титану більш розширеним асортиментом мономерів при помірних умовах полімеризації та інертному середовищі, що покращує екологічні умови, при цьому не застосовуються додаткові каталізатори та не погіршується вихід мономерів на поверхні наповнювачів.

Таблиця

№ приклада	Наповнювач мас.%	Модифікатор	Температура попередньої обробки, °C	Температура Полімеризації °C	Вихід полімера
1	2	3	4	5	6
1	Алюмінійвмісний кремнезем	н-бутилвініловий ефір	400	80	47
2	Алюмінійвмісний кремнезем	стирол	400	100	42
3	Алюмінійвмісний кремнезем	N-вінілпіліролідону	400	130	61
4	Титанвмісний кремнезем	н-бутилвініловий ефір	400	50	16
5	Титанвмісний кремнезем	Стирол	400	80	41
6	Титанвмісний кремнезем	N-вінілпіліролідону	400	130	15
7	Алюмінійвмісний кремнезем	Оксид пропілену	400	80	43
8	Титанвмісний кремнезем	Оксид пропілену	400	80	38
9	Алюмінійвмісний кремнезем	Глициділметакрилат	400	130	32
10	Алюмінійвмісний кремнезем	Епіхлоргідрин	400	100	27
11	Титанвмісний кремнезем	Глициділметакрилат	400	120	36
12	Титанвмісний кремнезем	Епіхлоргідрин	400	100	25
13	Діоксид титану (анатаз)	Оксид пропілену	400	80	20
14	Діоксид титану (рутіл)	Оксид пропілену	400	80	16
15	Діоксид титану (анатаз)	Глициділметакрилат	400	120	22
16	Діоксид титану (анатаз)	Епіхлоргідрин	400	100	27
17	Діоксид титану (рутіл)	Глициділметакрилат	400	130	25
18	Діоксид титану (рутіл)	Епіхлоргідрин	400	100	17
19	Діоксид титану (анатаз)	Н-бутилвініловий ефір	400	50	28
20	Діоксид титану (анатаз)	Стирол	400	80	48
21	Діоксид титану (анатаз)	N-вінілпіліролідону	400	130	25
22	Діоксид титану (рутіл)	Н-бутилвініловий ефір	400	50	36
23	Діоксид титану (рутіл)	Стирол	400	80	20
24	Діоксид титану (рутіл)	N-вінілпіліролідону	400	130	15
25- прототип	Алюміній та титанвмісні кремнеземи	Вінілові мономери	400	60-120	2-20