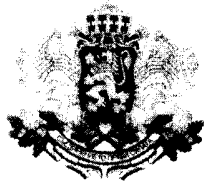


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 99186A

(51) C08J 9/00

C08J 9/24

B29C 67/04

C08L 27:06

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 99186

(22) Заявено на 16.11.1994

(24) Начало на действие  
на патента от:

Приоритетни данни

(31) 5050849 (32) 18.05.1992 (33) RU  
5064808 (32) 09.10.1992 RU

(41) Публикувана заявка в  
бюлетин № 8 | 28.08.1995

(45) Отпечатано на

(46) Публикувано в бюлетин №  
на

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

НАУЧНО-КОММЕРЧЕСКОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ "ПОЛИМЕРПЛАСТ" ,.,  
ДЗЕРЖИНСК , ДЗЕРЖИНСК ( RU ) ;

(72) Изобретател(и):

МОРОЗОВ , ИГОРЬ В . , ДЗЕРЖИНСК ( RU ) ;  
СТРЕЛКОВА , ЛЮБОВЬ Д . ,  
ДЗЕРЖИНСК ( RU ) ;

(74) Представител по индустриална  
собственост:

Фани Владимирова Божинова , 1000  
София , п.к.728

(86) № на PCT заявка:

PCT/ RU93/0 / 0089 , 16.04.1993

(87) № и дата на PCT публикация:

93/234 / 64 , 25.11.1993

(54) ПОРЕСТ МАТЕРИАЛ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

(57) Порестият поливинилхлориден (пвх) материал с клетъчна структура и степен на съшиване 5-98% се получава чрез агрегираща обработка на прахообразен емулсионен или микросуспензионен пвх и последващо нагря ване при 190 до 3000с в продължение на 3 до 15 минути. Агрегиращата обработка включва формуване на прахообразен поливинилхлорид при налягане 0,5-400 мпа и температура от 20 до 1700с до достигане на плътност 0,85-1,38 г/см<sup>3</sup> или гранулиране на прахообразен поливинилхлорид, отделяне на фракциите с размери на гранулите от 0,2 до 4,0 мм и формуване в свободно състояние под формата на слой с височина 4 до 16 мм.

4 претенции , 0

BG 99186A

77/94 - ЕК

## ПОРЕСТ МАТЕРИАЛ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

### Област на техниката

Изобретението се отнася до порест поливинилхлориден (ПВХ) материал и до метод за получаването му.

### Предшестващо състояние на техниката

Известно е, че леките порести ПВХ материали, с подобрени физико-механични свойства, например висока еластичност и термостабилност, най-често представляват многокомпонентни системи, включващи редица добавки със специално предназначение - разпенващи агенти, стабилизатори, съшиващи агенти, пълнители, смазки и други. С въвеждането на такива добавки,

обаче, често едновременно с подобряването на едни се влошават други показатели и материалът се оскъпява.

Известен е порест материал, състоящ се от ПВХ без добавки, характеризиращ се обща порестост 48 - 49 % и максимален диаметър на порите 18 - 22 мкм (Авт. св. СССР No 651014, C08J 9/24//B29D 27/08, публ. 1979). Възпроизвеждането на този материал показва, че той притежава корпускулярна структура, характеризиращ се с привидна плътност  $0,72 \text{ г/см}^3$ , отворена порестост 49 %, среден диаметър на отворените пори 15 мкм, липса на съшиване (количество на неразтворимата фракция равна на нула), еластичността му (измерена като минималния диаметър на вала, около който материалът се огъва без разрушение) е 35 мм. Скоростта на деструкция на материала във вакуум при  $175^\circ\text{C}$ , характеризираща термостабилността му е равна на  $1,25 \cdot 10^{-6} \text{ мг HCl/г ПВХ.с.}$  Отношението на разрушаващото напрежение към привидната плътност е  $4,3 \text{ МПа.см}^3/\text{г.}$

От този източник на информация е известен метод за получаването на порест материал чрез формуване на прахообразен ПВХ на валци в студено състояние, при което на подложка се нанася долен слой от нетермообработен ПВХ и горен слой от ПВХ, предварително термообработен при  $100-150^\circ\text{C}$  или долен и горен слой от термообработен ПВХ и среден слой от нетермообработен ПВХ, с последващо нагряване при  $200^\circ\text{C}$  в продължение на 3 минути или при  $280^\circ\text{C}$  в продължение на 1 минута.

Близък до предлагания материал по техническа същност се явява известният порест материал, състоящ се от ПВХ (неспецифициран) без добавки, характеризиращ се с обща порестост 49-50 % и максимален диаметър на порите 25-30 мкм, притежаващ еластичност (измерена по метода, описан по-горе) 30 мм,

якост на опън при разтягане 3,5-5,0 МПа (Авт. св. СССР No 439497, С08J 47/08, публ. 1974). Възпроизвеждането на този материал показва, че той притежава корпускулярна пореста структура, характеризираща се с привидна плътност 0,70-0,72 г/см<sup>3</sup>, отворена порестост 50 %, среден диаметър на отворените пори 20 мкм, липса на съшиване (отсъствие на неразтворима фракция). При изпитание на огъване около вал с диаметър по-малък от 30 мм материалът се разрушава, т.е. еластичността му е равна на 30 мм. Скоростта на деструкция на материала във вакуум при 175<sup>o</sup>С е равна на 1,20.10<sup>-6</sup> мг НС1/г ПВХ.с. Отношението на разрушаващото напрежение към привидната плътност е 4,9-7,0 МПа.см<sup>3</sup>/г.

От този източник на информация е известен метод, близък до предлагания по техническа същност. Този известен метод включва предварителна термообработка на прахообразен ПВХ чрез нагриване при 125-130<sup>o</sup>С и формуване в свободно състояние с помощта на валци върху движеща се подложка, последващо нагриване в тунелна пещ при 180-220<sup>o</sup>С, обработка с вода и разтвор на повърхностно-активно вещество.

Корпускулярната несъшита пореста структура на описаните материали обуславя техните относително невисоки якост и еластичност.

### **Техническа същност на изобретението**

Задача на настоящото изобретение е да предложи еднокомпонентен порест ПВХ материал с различна структура и нови свойства, в частност повишена якост и еластичност.

Тази задача се решава от предлагания порест материал, състоящ се от емулсионен или микросуспензионен поливинилхло-

рид, притежаващ клетъчна пореста структура и степен на съшиване 5-98 %, а така също метод за получаване на порест материал чрез предварителна обработка на прахообразен поливинилхлорид и последващото му нагряване при температура над  $180^{\circ}\text{C}$ , при който емулсионен или микросуспензионен ПВХ се подлага на агрегационна обработка и след това се нагрява при  $190-300^{\circ}\text{C}$  в продължение на 3-15 минути.

Установено е, че предварителната агрегираща обработка на прахообразния ПВХ позволява създаването в него на такива структурни образувания, които в процеса на последващото нагряване при указаните условия води до възникването на същата клетъчна пореста структура. Наличието на такава структура обуславя повишената якост и еластичност на порестия материал. Едновременно с това нараства неговата термостабилност.

Повишаването на якостта, еластичността и термостабилността на предложения материал в сравнение с известните еднокомпонентни порести ПВХ материали се обуславя от отличителните му качества - клетъчна структура и наличието на съшиване. От нивото на техниката е известно, че материалите с клетъчна структура при равни други условия притежават по-висока еластичност от материалите с корпускулярна структура, а съшитите материали - по-висока якост от несъшитите. Известно е, обаче, също така, че съшиването може да предизвика понижение на еластичността, а изменението на якостта при прехода от корпускулярна структура може да бъде различно. От това следва, че от нивото на техниката не произлиза влиянието на съвкупността от отличителни признаци за предлагания ПВХ материал - клетъчна структура и степен на съшиване - върху неговата якост и еластичност, а още по-малко - върху неговата термостабилност. Порестият материал със степен на

съшиване по-малка от 5 % има ниска еластичност, а със степен на съшиване над 98 % - ниска термостабилност.

В зависимост от това какви изделия ще се изработват от предлагания материал са възможни различни варианти на агрегираща обработка.

Когато материалът е предназначен за изработване на отделни изделия с определена форма, се предпочита агрегиращата обработка да се изпълни чрез формуване на прахообразен ПВХ при налягане 0,5-400 МПа и температура 20-170°C до достигането на плътност 0,85-1,38 г/см<sup>3</sup>. В този случай агрегирането на частиците на прахообразния ПВХ протича в целия обем, подлаган на формуване. В процеса на по-нататъшно нагряване ПВХ придобива клетъчна пореста структура. Полученият по този вариант на метода материал се характеризира с клетъчна пореста структура със степен на съшиване 5-98 %, привидна плътност 0,15-1,20 г/см<sup>3</sup>, отворена порестост 0,5-75 %, среден диаметър на отворените пори 1-90 мкм, притежава еластичност 1-2 мм, отношение на разрушаващото напрежение при разтягане към привидна плътност 8,5-33 МПа.см<sup>3</sup>/г, скорост на деструкция във вакуум при 175°C (0,2-0,8).10<sup>-6</sup> мг HCl/г ПВХ.с.

Необходимите за конкретно приложение комбинации от свойства на материала в указаните по-горе интервали се постигат благодарение на подбора на параметрите на метода за получаване в заявените граници.

Осъществяването при този вариант на метода за предварителна обработка при налягане на формуването по-високо от 400 МПа или температура по-ниска от 20°C не оказва влияние върху свойствата на материала, но изисква допълнителен разход на енергия. При налягане на формуване, по-ниско от зая-

веното или температура на формуване, по-висока от заявената не се получава порест материал, годен за използване. Формуването на прахообразен ПВХ до плътност, по-малка от  $0,85 \text{ г/см}^3$  или по-висока от  $1,38 \text{ г/см}^3$  или не позволява получаването на цялостен материал, или води до получаването на материал с висока привидна плътност и ниска степен на съшиване.

За получаването на изделия със структурирана повърхност или непрекъснати изделия се предпочита друг вариант на предложени мет, при който предварителната агрегираща обработка включва гранулиране на прахообразен ПВХ, отделяне на фракциите с размер на гранулите  $0,2-4,0 \text{ мм}$  и формуване в свободно състояние във вид на слой с височина  $4-16 \text{ мм}$ . В този случай агрегирането на частиците ПВХ протича при получаването на гранулите и процесите, протичащи при последващото нагряване на ПВХ в гранулите и на повърхността на тяхното съприкосновение, водят до образуване на клетъчна пореста структура.

Гранулирането на прахообразен ПВХ, необходимо за осъществяването на предложени метод може да се осъществи с помощта на кой да е от известните процеси, водещи до агрегиране на частици от ПВХ, например чрез разбъркване при нагряване или в условията на самонагряване чрез вибрационна обработка на праха, екструдирание и т.н.

Осъществяването на метода при размери на гранулите или дебелина на слоя по-малки от заявените води до получаването на материал с висока плътност, а с по-високи от заявените - до получаването на материал, негоден за използване (раковини, неравности на повърхността и др.).

Полученият материал се характеризира с клетъчна структура, степен на съшиване 5-98 %, привидна плътност 0,30-0,80 г/см<sup>3</sup>, еластичност 1 мм и по всичките си свойства е близък до получения по първия вариант на метода.

Описаните варианти на метода могат да бъдат използвани за получаването, както на безконечни изделия, така и за получаването на отделни изделия.

Нагриването на ПВХ след предварителна агрегираща обработка и при двата варианта на метода се провежда при 190-300<sup>o</sup>C в продължение на 3-15 минути. При това, по правило, при увеличение на температурата на нагриване се намалява продължителността. При температура и време на нагриване, по-ниски от заявените се получава несъшит материал с висока привидна плътност (1,25-1,32 г/см<sup>3</sup>). Осъществяването на метода при температура и време на нагриване, по-високи от заявените не води до получаване на порест материал, годен за използване.

Необходимите за конкретно приложение свойства на материала в приведените по-горе интервали се постигат чрез подбор на варианта и параметрите на метода за получаване в заявените граници.

Следващите по-долу примери илюстрират изобретението.

### **Примери за изпълнение на изобретението**

#### **Пример 1**

Прахообразен емулсионен ПВХ (ТУ 6-02-69-89) се пресова при налягане  $P_{\text{пр}} = 0,5$  МПа и температура  $T_{\text{пр}} = 80^{\circ}\text{C}$ . Таблетираният материал ( $d = 10$  мм,  $h = 6$  мм) с плътност



$\rho_T = 0,85 \text{ г/см}^3$  се нагрива в свободно състояние при температура на печта  $T_H = 250^\circ\text{C}$  в продължение на  $\tau_H = 6$  минути. Получава се микропорест материал с клетъчна структура, определена чрез оптична и електронна микроскопия.

Привидната плътност  $\rho_m$  и откритата порестост  $P_{\text{откр}}$  се определят по метода на хидростатичното претегляне; средният диаметър на откритите пори  $d_{\text{ср}}$  се определя по преминаването на въздух през материал с дебелина 1 мм. Степента на съшиването, както и количеството на неразтворимата фракция ( $P_{\text{нф}}$ ) се определя чрез разтваряне в тетраhydroфуран в продължение на 24 часа при  $30^\circ\text{C}$ . Определя се разрушаващото напрежение при разтягане по ГОСТ 17370-71 и се определя отношението на този показател към привидната плътност на материала  $\rho_p / \rho_m$ . Еластичността на материала ( $\epsilon$ ) се определя на образец с дебелина 0,8 мм по минималния диаметър на вала, при огъването около който не настъпва разрушаване на материала. Скоростта на термодеструкция ( $V_{\text{HCl}}$ ) се определя като количество HCl, отделящо се при  $175^\circ\text{C}$  във вакуум от единица маса ПВХ за единица време.

Условията на получаване и свойствата на материала съгласно този и следващите примери са представени в Таблица 1.

#### Примери 2 до 20

Осъществяват се, аналогично на Пример 1, изменяйки условията за получаване на материала, при което в Примери 2 до 12 се използва емулсионен ПВХ (ТУ 6-02-69-89), в Примери 13 до 15 - емулсионен ПВХ (ГОСТ 14039-78), в Примери 16 до 20 - микросуспензионен ПВХ (ТУ 6-01-1265-81). Получава се материал с клетъчна структура.

## Пример 21

Емулсионен прахообразен ПВХ (ТУ 6-02-69-89) се термообработва при  $130^{\circ}\text{C}$  в смесител, охлажда се, пресява се през сито No 55-61 (размер на частиците 1 до 100 мкм) и се подава във втори бункер чрез лента. В първия бункер се подава ПВХ без термообработка. От първия бункер ПВХ постъпва върху метална лента, на която е поставен гладък формуващ валеж. Формуваният слой с дебелина 0,4 мм постъпва под входния отвор на втория бункер, откъдето ПВХ преминава под профилиращ валеж, формуващ втори слой с дебелина 0,4 мм и с височина на реброто 0,7 мм, след което двойният слой постъпва в тунелна пещ, където при  $280^{\circ}\text{C}$  в продължение на 1 минута се изпича в микропорест лист с корпускулярна структура. Материалът се охлажда, промива се с вода, хидрофилизира се с разтвор на сулфанол, суши се и се определят свойствата.

## Пример 22 (сравнителен)

Емулсионен прахообразен ПВХ (ТУ 6-02-69-89) се термообработва при  $130^{\circ}\text{C}$  и след това обработката продължава аналогично на Пример 21, но без създаване на слоя от ПВХ, непретърпяващ термообработка и изпичането се провежда при  $200^{\circ}\text{C}$  в продължение на 2 минути. Получава се порест материал с корпускулярна структура, който се охлажда, промива се, хидрофилизира се и след това се определят свойствата.

## Пример 23 (сравнителен)

Порестият материал се получава аналогично на Пример 22, но изпичането се осъществява при температура  $250^{\circ}\text{C}$  в продължение на 6 минути, т.е. в границите, предлагани от метода. Полученият материал притежава корпускулярна структура.

#### Пример 24

Прахообразен емулсионен ПВХ (ТУ 6-02-69-89) се разбърква във високоскоростен смесител ( $n = 1000$  об./мин), температурата в който в резултат на самозагряването се повишава до  $130^{\circ}\text{C}$  в продължение на 7 минути, пресява се през сита с размер на отворите 0,2 мм и 4 мм и отделената фракция се формува в слой с дебелина 10 мм и се нагрява в пещ в свободно състояние при  $250^{\circ}\text{C}$  в течение на 6 минути. Свойствата на получения материал се определят аналогично на Пример 1.

Условията на получаване и свойствата на материала съгласно този и следващите примери са представени в Таблица 2.

#### Пример 25

Както в Пример 24 се обработва прахообразен емулсионен ПВХ (ГОСТ 14039-78).

#### Пример 26

Прахообразен микросуспензионен ПВХ (ТУ 6-01-1265-81) се разбърква в продължение на 10 минути в нагряваем шнеков смесител ( $n = 60$  об./мин), поддържайки температурата  $150^{\circ}\text{C}$  и след това се пресява като се отделя фракция 0,5-4 мм и след това се обработва, както в Пример 24.

#### Пример 27

Прахообразен емулсионен ПВХ (ТУ 6-02-69-89) се овлажнява и се подлага едновременно на гранулиране и фракционирание чрез система от вибросита, отделя се фракцията с размер 1 до 2 мм и се обработва, както в Пример 24.

Примери 28 - 29

Прахообразен емулсионен ПВХ (ТУ 6-02-69-89) се обработва, както в Пример 24 като се изменят размера на гранулите, дебелината на слоя и условията на нагряване.

### Приложение на изобретението

Порестите материали могат да се произвеждат в промишлен мащаб по метода съгласно изобретението и да се използват в качеството на филтри, вибро-, звуко-, акусто-, топлозащитни материали в строителството, автомобилостроенето, корабостроенето, авиационната и други отрасли на промишлеността, а също така при производството на различни изделия на бита.

Таблица 1  
Условия за получаване и свойства на порест ПВХ материал

№	Условия на пресуване				Условия на нагряване				Свойства на материала			
	Р пр. МПа	Т пр. °С	ρ т. г/см <sup>3</sup>	Т н. °С	τ н. МПа	ρ м. г/см <sup>3</sup>	Поткр. %	ρ ср. МПа	ρ нр. %	ε, мм	$\frac{C_p}{\rho \mu}$ $\frac{МПа \cdot см^3}{г}$	$\frac{V_{HCl}}{Мг HCl} \cdot 10^{-2}$ $\frac{г ПВХ.с}{г ПВХ.с}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1.	0,5	80	0,85	250	6	0,37	44	4	83	1	18,9	0,45
2.	400	20	1,34	250	6	0,18	65	3	95	1	16,8	0,75
3.	2	170	1,30	250	6,5	0,28	49	5	55	1	14,8	0,50
4.	150	20	1,32	190	15	0,25	54	2	56	1	9,1	0,50
5.	150	20	1,32	300	3	0,36	43	2	83	1	20,0	0,50
6.	150	20	1,32	250	3,5	1,20	0,5	2	5	2	33,0	0,80
7.	150	20	1,32	250	5	0,35	4	6	56	1	19,0	0,50
8.	150	20	1,32	250	6	0,20	75	18	95	1	9,6	0,60
9.	300	20	1,32	250	6,5	0,15	74	6	98	1	9,8	0,80
10.	20	20	0,98	250	6	0,21	61	2	94	1	10,4	0,55
11.	150	40	1,33	250	6	0,19	58	2	87	1	13,8	0,60
12.	150	30	1,32	280	5	0,19	75	4	96	1	8,5	0,60
13.	20	100	1,38	250	5	0,45	36	63	72	1	24,0	0,45
14.	150	20	1,26	250	4,5	0,70	20	52	28	2	29,0	0,30



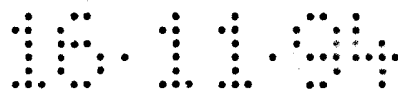


Таблица 2

Условия за получаване и свойства на порест ПВХ материал

№	Размер на гранулите		Дебелина на слоя		Условия на нагриване		Свойства на материала		$\frac{V_{HCl} \cdot 10^6}{G_{PVC}}$	
	при- мер	от	до	мм	Т <sub>н</sub> , °С	τ <sub>н</sub> , МПа	ρ <sub>н</sub> , г/см <sup>3</sup>	Р <sub>нф</sub> , %		Э, мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24.	0,2	4,0	10	250	6	0,70	5	1	15,0	0,30
25.	1,0	1,6	4	250	5	0,80	3	1	15,3	0,40
26.	0,5	4,0	8	250	8	0,46	46	1	14,6	0,50
27.	1,0	2,0	8	190	15	0,40	51	1	12,6	0,50
28.	1,0	2,0	8	300	3	0,30	80	1	10,0	0,55
29.	0,5	4,0	16	250	12	0,37	65	1	12,3	0,55

## ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Порест материал, състоящ се от емулсионен или микросуспензионен поливинилхлорид, характеризиращ се с това, че притежава клетъчна пореста структура и степен на съшиване 5-98 %.

2. Метод за получаване на порест материал чрез предварителна обработка на прахообразен емулсионен или микросуспензионен поливинилхлорид и последващо нагряване при температура над  $180^{\circ}\text{C}$ , характеризиращ се с това, че поливинилхлоридът се подлага на агрегираща обработка и след това се нагрява при  $190-300^{\circ}\text{C}$  в продължение на 3-15 минути.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че агрегиращата обработка включва формоване на прахообразен поливинилхлорид при налягане 0,5-400 МПа и температура  $20-170^{\circ}\text{C}$  до достигане на плътност  $0,85-1,38 \text{ г/см}^3$ .

4. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че агрегиращата обработка включва гранулиране на прахообразен поливинилхлорид, отделяне на фракциите с размери на гранулите 0,2 до 4,0 мм и формоване в свободно състояние под формата на слой с височина 4 до 16 мм.