



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 201

(B 1)

(11)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 10 78
(21) PV 6594-78

(51) Int. Cl.³ G 01 N 33/00

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 31 06 82

(75)

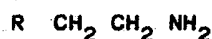
Autor vynálezu MACHÁČEK ZDENĚK doc.dr.ing., CSc.

MIKA VRATISLAV ing., Brno

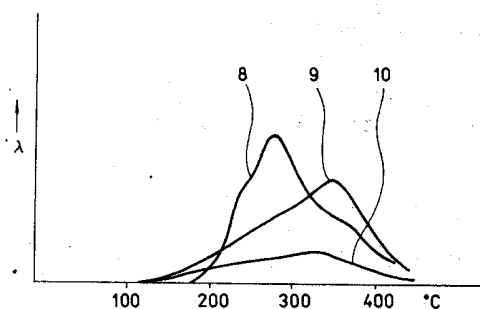
(54)

Způsob stanovení povrchové reaktivity práškových alumosilikátů

Povrchová reaktivita práškových alumosilikátů sloužících jako plniva plastů se stanoví tak, že primární alkylaminy I, kde R znamená vodík, alkyl, trialkoxysilan, chemisorbované na povrchu silikátu se zahřívají na teplotu 20 až 500 °C a amoniak uvolněný jejich rozkladem se sorbuje do proudící vody a stanoví se změnou její vodivosti.



I



Obr. 2

Vynález se týká způsobu stanovení povrchové reaktivity práškových plniv polymerů na bázi alumosilikátů.

Přírodní alumosilikáty jsou pro svou dostupnost a různorodost svého složení široce využívány v mnoha průmyslových oborech, nejposledněji také jako plniva nebo nastavovadla organických polymerů v tzv. kompozitech, jejichž příprava, zpracování a vlastnosti finálního výrobku jsou v úzkém vztahu k povrchové reaktivitě těchto anorganických plniv.

Typickým znakem povrchové reaktivity přírodních alumosilikátů je kyselost (ať již Brønstedovská nebo Lewisovská), která je funkcí jejich mineralogického složení, krystalické struktury, velikost částic a tepelné historie.

K posouzení povrchové kyselosti jsou sice popsány jak chemické tak fyzikálně-chemické metody, jako např. titrace ve vodném prostředí nebo využití barevných indikátorů v bezvodém prostředí, bývají však jen velmi málo objektivní a téměř vždy aparaturně náročné.

Nyní se ukázalo, že k posouzení povrchové reaktivity alumosilikátů, zvláště takových, které jsou použitelné jako plniva organických polymerů v kompozitech, lze využít tepelného rozkladu organických aminů, katalyzovaného kyselostí povrchu částic plniva a sledovaného na speciálně upraveném zařízení, které vylučuje nebo silně potlačuje nežádoucí konkurenční děje.

Předmětem vynálezu je způsob stanovení povrchové reaktivity práškových alumosilikátů, při kterém se primární aminy obecného vzorce $R - CH_2 - CH_2 - NH_2$, kde R je vodík, alkyl s 1 až 16 uhlíkovými atomy, trialkoxysilan, $(R^1O)_3Si$, kde R^1 je alkyl s 2 až 4 uhlíkovými atomy, chemisorbované na povrchu alumosilikátu zahřívají na teplotu 20 až 500 °C, přičemž se jejich rozkladem uvolňuje amoniak, který se sorbuje do proudící vody a stanoví se změna její vodivosti v závislosti na teplotě a době rozkladu.

Kysalá, to je protondonorovým případně elektroakceptorovým mechanismem vyvolaná deaminace organických aminů probíhá jednoznačně za odštěpení plynného amoniaku, jakožto hlavního reakčního produktu. Jeho indikací v závislosti na teplotě nebo čase lze potom získat potřebné informace o povrchové reaktivitě příslušného alumosilikátu.

Vynález je dále vysvětlen pomocí výkresů, kde na obr. 1 je znázorněn příklad blokového schématu aparatury ke kontrole povrchové reaktivity práškových alumosilikátů, na obr. 2 jsou znázorněny příklady deaminačních křivek a na obr. 3 je znázorněn průběh deaminace při izotermním ohřevu, získaný podle příkladu 4. V blokovém schématu aparatury ke kontrole povrchové reaktivity práškových alumosilikátů přívod 1 nosného plynu ústí do elektrické píčky 2, spojené přes alkalický filtr 3 průtočným absorberem s vodivostní celou 5, který je současně napojen na zásobník 4 deionizované vody a přes vodivostní celou 1 na konduktometr 6, k němuž je připojen zapřisovač 7.

Na obr. 2 jsou příklady deaminačních křivek, na nichž je znázorněn vliv kalcinace a pasivace na změnu povrchové reaktivity kaolinu. Na ose x je vynášena teplota, na ose y vodivost. Křivka 8 byla získána postupem podle příkladu 1, křivka 9 postupem podle příkladu 2 a křivka 10 postupem podle příkladu 3.

Na obr. 3 je podobně znázorněn průběh deaminace při izotermním ohřevu získaný postupem podle příkladu 4. Na ose x je vynášen čas, na ose y vodivost. Deaminační křivka 11 byla získána při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, křivka 12 při $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, křivka 13 při $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, křivka 14 při $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Přívod nosného plynu 1 v blokovém schématu aparatury ke kontrole povrchové reaktivity práškových alumosilikátů umožňuje přívod čistého a vysušeného vzduchu nebo inertního plynu (dusík, argon) v regulovaném množství do elektrické pícky 2, opatřené skleněnou nebo křemennou trubicí pro navážku vzorku a vybavené regulací jak pro izotermní tak pro lineárně programovaný ohřev v rozmezí 20 až $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ s vizuálním nebo registrovaným údajem o teplotě vzorku a volitelným časovým přírůstkem teploty od $1\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$ do $20\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$

Konstantní a jemně regulovatelné množství nosného plynu v rozsahu 1 až 100 ml/min. prochází trubicí v pícce 2 obsahující práškovitý, aminem naimpregnovaný vzorek plniva. Reakcí uvolněné zplodiny jsou po průchodu alkalickým filtrem tvořeným patronkou s azbestovou vatou, naimpregnovanou louhem sodným, kde se zachytí případné nežádoucí kyselé zplodiny, vedeny do spodní části kolony průtočného absorberu 5, do něhož je přiváděno konstantní množství deionizované vody ze zásobníku deionizované vody 4.

Průtočný absorber 5 je opatřený v dolní části přívodem nosného plynu včetně reakčních zplodin a vstupem deionizované vody. Jeho střední část tvoří absorpční kolonka, v jejíž horní části je vodivostní cela s platinovými elektrodami a přepadem kapaliny. Rozměry absorpční kolony průtočného absorberu 5 umožňují ustavení rovnováhy voda - čpavek. Nosným plynem vytlačovaný sloupec kapaliny vstupuje do vodivostní cely a sifonovým přepadem ven. Pro dále popsané podmínky je zcela dostačující světlost spirálové absorpční kolony $1,5$ až 3 mm a délka 150 až 350 mm . Vodivostní údaj je potom indikován jednak konduktometrem 6 a dále liniovým zapisovačem 7.

Destilovaná voda, deionizovaná soustavou katex - anex, se přivádí do absorpční kolony v konstantním a volitelném množství $0,1$ až 10 ml/min. , což zaručuje ustavení absorpční rovnováhy voda - čpavek.

Navážka vzorku plniva je limitována nánosem organického aminu, rychlostí nosného plynu, vody a citlivostí konduktometru 6. Za podmínek uvedených v příkladech je řídicím dějem deaminační reakce kinetika procesu a nikoliv difuze. V běžné praxi (viz příklady) jsou tomuto požadavku vyhovující navážky v rozmezí 10 až 200 mg naimpregnovaného vzorku.

Impregnace vzorku plniva v dále uváděných příkladech se buď prováděla alifatickým aminem, jehož počet uhlíkových atomů je ≥ 2 , například n -butylaminem.

Amin se aplikuje z roztoku v bezvodém nebo rektifikovaném etanolu, v koncentraci o 1/2 až 1 řád větší než odpovídá jeho rovnovážné sorpci na použitém alumosilikátu, při poměru roztok : pevná fáze 10 : 1 až 20 : 1, za míchání při teplotě místnosti po dobu 1 až 3 hod. Etanol a fyzikálně sorbovaný amin se odstraní sušením vzorku ve vakuové sušárně, temperované na teplotu bodu varu použitého aminu, nebo γ -aminopropyltriethoxysilanem, kde se impregnace vzorku provede z vodně alkoholického nebo vodného roztoku, nejlépe postupem popsáním v čs. autorském osvědčení č. 199 141.

Následující příklady osvětlí podstatu vynálezu a možnosti jeho využití, aniž jej omezují nebo vymezují.

Příklad 1

100 mg nekalcinovaného kaolinu, mletého a vytříděného na zrnitost s maximálním obsahem částic v oblasti 10~20 μ m a impregnovaného n-butylaminem výše popsáním způsobem bylo podrobeno deaminaci na popsáném zařízení za těchto podmínek: nosný plyn (argon 30 ml/min., lineární vzestup teploty 10 °C/min. průtok deionizované vody 1,5 ml/min. Příslušná deaminační křivka 8 je zakreslena na obr.2.

Příklad 2

100 mg kaolinu kalcinovaného 30 min. při 850 °C, mletého a vytříděného jako v příkladu 1 bylo stejným způsobem impregnováno n-butylaminem a deaminováno za stejných podmínek jako v příkladu 1. Příslušná deaminační křivka 9 je zakreslena na obr. 2.

Příklad 3

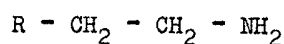
100 mg kaolinu kalcinovaného jako v příkladu 2 a upraveného podle čs. autorského osvědčení č. 199 141 s pomocí vodného roztoku ohloridu vápenatého na vápenatou formu, bylo po vysušení impregnováno n-butylaminem a deaminováno jako v příkladu 1. Příslušná deaminační křivka 10 je zakreslena na obr.2.

Příklad 4

Kaolin, kalcinovaný 180 min. při 750 °C, mletý, vytríděný na frakci do 20 μ m byl impregnován 2 % hmot. γ -aminopropyltriethoxysilanu ve fluidním rychloběžném mísiči a sušen 1 hod. při 130 °C. Deaminační křivka 11 byla získána izotermním postupem při teplotě 100 °C, deaminační křivka 12 při teplotě 150 °C, deaminační křivka 13 při teplotě 200 °C, deaminační křivka 14 při teplotě 250 °C. Tyto křivky jsou znázorněny na obr. 3.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob stanovení povrchové reaktivity práškových aluminosilikátů, vyznačený tím, že primární alkylaminy obecného vzorce



kde R znamená vodík, alkyl s 1 až 16 uhlíkovými atomy trialkoxysilan $(R^1O)_3Si$, kde R^1 je alkyl s 2 až 4 uhlíkovými atomy chemisorbované na povrchu silikátů se zahřívají na teplotu 20 až 500 °C, přičemž se jejich rozkladem uvolňuje amoniak, který se sorbuje do proudící vody a stanoví se změna její vodivosti v závislosti na teplotě a době rozkladu.

3 výkresy

