



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209640

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/20

/22/ Přihlášeno 11 07 80
/21/ /PV 4929-80/

(40) Zveřejněno 27 02 81

(43) Vydáno 15 02 83

(75)

Autor vynálezu

DOUSEK FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA a JANSTA JIŘÍ ing.,
KOSTELEČ nad Labem

(54) Způsob přípravy uhlíkových částic řízené velikosti

Vynález se týká způsobu přípravy částic řízené velikosti 1 až 500 μm . Podstata vynálezu spočívá v tom, že se k reakčním produktům redukce halogensubstituovaných polyetylenů amalgamy alkalických kovů, z nichž byl halogenid alkalického kovu odstraněn zahřátím v inertní atmosféře a/nebo za sníženého tlaku, přidají reaktivní látky vybrané ze skupiny kyslík, síra, halogeny a halogensubstituované uhlovodíky o hmotnostní koncentraci 1 až 99 %, přičemž halogensubstituované polyetyleny se přidávají ve formě fólií, vláken nebo prášků.

Vynález se týká způsobu přípravy uhlíkových částic řízené velikosti v rozmezí 1 až 500 μm .

Pro účely kapalinové chromatografie s vysokou účinností se používá sorbentů ve formě mikročástic majících průměr menší než 40 μm . Tyto částice musí mít dostatečnou mechanickou pevnost, neboť se používají v kolonách při tlakovém spádu proudící kapaliny až 30 MPa, přičemž nesmí docházet ke změnám hydrodynamických vlastností systému. Jako adsorbentu se používá řady látek, jako jsou molekulová síta apod., avšak v poslední době se dostávají do popředí zájmu zvláště materiály uhlíkaté, a to zejména pro svou relativně značnou chemickou netečnost, pro možnost vytvoření adsorbentu nepolárního charakteru a pro možnost pracovat v alkalické oblasti pH. Klasické uhlíkaté materiály (saze, aktivní uhlí) však nevyhovují svými mechanickými vlastnostmi. Proto byla navržena příprava uhlíkatých materiálů s vyšší pevností, jako například saze ztuzené grafitizací a povlečením pyrolytickým uhlíkem z vhodných uhlovodíků (J. Chromatogr. 119, 41 /1976/), nebo mikročástice kysličníku křemičitého, pokryté filmem pyrolytického uhlíku (J. Chromatogr. 126, 43 /1976/; 117, 257 /1976/). Tyto materiály daly při použití v kapalinové chromatografii dobré výsledky, avšak způsob jejich přípravy je značně složitý, dosažená mechanická pevnost je nevyhovující a navíc je nutné tyto materiály pracně třídít, aby se získala vhodná frakce velikosti částic, které by poskytl v chromatografických kolonách jak dostatečnou účinnost (počet teoretických pater), tak i vhodné a neměnné hydrodynamické parametry, zejména konstantní průtok kapaliny při daném tlakovém spádu.

Dále byla také navržena náplň kolon pro kapalinovou chromatografii s vysokou účinností z uhlíkových částic připravených redukcí halogensubstituovaných polyetylenů amalgamy alkalických kovů (J. Chromatogr. 147, 137 /1978/, čs. AO 196 073). Tento postup poskytl uhlíkové částice takové pevnosti, že je bylo možné stlačovat za sucha tlakem až 400 MPa, aniž by docházelo k podstatné permanentní deformaci. Nicméně i u tohoto materiálu bylo účelné vytrdit frakci částic od 4 do 12 μm , čímž se dosáhlo lepších hydrodynamických parametrů a vyšší účinnosti kolon. Má-li se však vytrdit z určitého práškovitého materiálu poměrně úzká frakce velikostí částic, je výtěžek úměrný obsahu této frakce ve výchozím materiálu a bývá zpravidla velmi nízký. Navíc jsou nežádoucí frakce obvykle již jen odpadem a třídění částic o velikosti pod 40 μm není možné s použitím běžných sít, ale vyžaduje použití speciálních technik, jako je sedimentace v kapalinách nebo plynech.

Náročnost, obtížnost a zdoluhavost těchto technik stoupá s klesající specifickou hmotností tříděného materiálu. Výsledkem celého postupu je, že takto získaná frakce je většinou velmi drahá. Ukázalo se proto výhodné vypracovat takový postup přípravy uhlíkových částic, při kterém by vznikaly převážně přímo částice takové velikosti, které jsou pro dané účely žádoucí a ihned použitelné.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny způsobem přípravy uhlíkových částic řízené velikosti 1 až 500 μm podle vynálezu, při němž se vychází ze směsi reakčních produktů redukce halogensubstituovaných polyetylenů amalgamy alkalických kovů, z nichž se odstraní halogenid alkalického kovu zahřátím, v inertní atmosféře a/nebo za sníženého tlaku, jehož podstata spočívá v tom, že se při zahřívání přidávají do plynné atmosféry reaktivní látky vybrané ze skupiny zahrnující kyslík, síru, halogeny a halogensubstituované uhlovodíky o hmotnostní koncentraci v rozmezí 1 až 99, přičemž halogensubstituované polyetyleny se přidávají ve formě fólií, vláken a prášků. Směs těchto reakčních produktů se zahřívá při teplotě stoupající od teploty okolí až k teplotě tání příslušného halogenidu alkalického kovu. Pro redukci se halogensubstituované polyetyleny přidávají s výhodou ve formě fólií o tloušťce rovné dvojnásobku žádané velikosti výsledných uhlíkových částic, případně ve formě vláken o příčném rozměru rovném žádané velikosti výsledných uhlíkových částic. V inertní atmosféře se s výhodou zahřívají fólie halogensubstituovaných polyetylenů zreagované amalgamem alkalického kovu v hmotnostním rozsahu 30 až 80 %.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že nízkoteplotní redukcí polytetrafluoretylénu

vzniká uhlík, který je vysoce reaktivní. Ve směsi reakčních produktů jsou ale jednotlivé řetězce vyredukovaného uhlíku do značné míry izolovány halogenidem alkalického kovu, vznikajícím současně s nimi. Reaktivita uhlíku se tak může uplatnit až v okamžiku jeho izolace z této směsi a projeví se (za nepřítomnosti jiných reakčních komponent) reakcí uhlíkových řetězců navzájem a tím stavbou skeletů, vytvářejících samostatné a mechanicky velmi pevné částice o rozměrech až desetiny mm. Vynález využívá dále poznatku, že fólie výchozího halogensubstituovaného polyetylénu se po úplném proreagování v kontaktu s amalgamem alkalického kovu rozdělí v ploše na dvě stejné poloviny. Při zahřívání zreagované teflonové fólie v atmosféře obsahující nějakou reaktivní komponentu, například halogensubstituovanou organickou látku, s výhodou tetrafluoretylén, který je možné generovat přímo při zahřívání tepelnou depolymerací teflonu, dojde k reakci této komponenty s reaktivními uhlíkovými řetězci, uvolňovanými z výše zmíněné směsi. Touto konkurenční reakcí se zamezí do jisté míry reakci mezi řetězci navzájem a výsledkem je (podle koncentrace přimísené komponenty) skelet, tvořící menší částice, než jaké vznikají v případě nepřítomnosti reaktivní komponenty.

Vhodně volenými podmínkami, typ, koncentrace reaktivní komponenty, tloušťka výchozího materiálu, rychlost stoupání teploty, ale také množství zpracovávaného vzorku, lze dosáhnout, že v procesu vznikají uhlíkové mikročástice, jejichž převážná část má rozměr rovný poloviční tloušťce výchozí fólie teflonu. Vzniklé uhlíkové částice mají značnou mechanickou pevnost, snáší se beze změn promývání rozpouštědly, například vařící vodou, aby se odstranily zbytky halogenidů alkalických kovů a mohou se za sucha stlačovat tlakem až 400 MPa, aniž by došlo k jejich trvalé deformaci. Dobré mechanické vlastnosti umožňují například plnění těchto částic do kolon, určených pro kapalinovou chromatografii s vysokou účinností, kde mohou být podrobeny tlaku až 40 MPa beze změn hydrodynamických vlastností náplně.

Následující příklady ilustrují výhody tohoto řešení a objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakkoliv omezovaly.

P ř í k l a d 1

5 g polytetrafluoretylénu zreagovaného Li-amalgamem bylo zahříváno ve vakuu v niklovém reaktoru rychlosti 60/min od teploty okolí do 900 °C. Tloušťka výchozí fólie polytetrafluoretylénu byla 50 μm. Při 900 °C byl preparát udržován 30 min, načež byl ochlazen a po vyjmutí na vzduch vyprán od vytaveného LiF vodou a podroben granulometrické analýze s tímto výsledkem:

Velikost částic (μm) >	200	200 až 90	90 až 50	50 až 40	40 až 30	30 až 20	20 až 10	<10
Obsah (%)	10	40	10	3	3	15	10	9

P ř í k l a d 2

Bylo postupováno zcela shodně jako v případě 1, jenže za použití atmosféry velmi čistého hélia.

P ř í k l a d 3

5 g polytetrafluoretylénu zreagovaného Li-amalgamem, tloušťka výchozí fólie 30 μm , bylo promíseno s 2,5 g práškového polytetrafluoretylénu a zahříváno v atmosféře hélia v niklovém reaktoru rychlostí 6°/min od teploty okolí do 950 °C, kterážto teplota byla udržována po dobu 30 min, přimíslený polytetrafluoretylén se v oblasti teplot 400 až 600 °C rozkládal za vzniku monoméru tetrafluoretylénu. Po ochlazení byl preparát opět vyprán od vytaveného LiF vodou a podroben granulometrické analýze s tímto výsledkem:

Velikost částic (μm)	25 až 20	20 až 15	15 až 12	12 až 10	10 až 8	8 až 6	6 až 5	5 až 4	<4
Obsah (%)	2	6	11	15	26	19	7	6	8

Z tohoto výsledku je vidět, že daný preparát obsahoval v rozmezí velikosti částic 6 až 15 μm 71 % všech částic.

P ř í k l a d 4

Bylo postupováno shodně jako v příkladě 3, s tím rozdílem, že nebyl přidán práškový polytetrafluoretylén, ale do atmosféry hélia bylo až do teploty 600 °C přimíseno 2 % kyslíku.

P ř í k l a d 5

Bylo postupováno shodně jako v příkladě 3, s tím rozdílem, že k preparaci bylo použito 7,5 g polytetrafluoretylénu zreagovaného Li-amalgamem jen ze 66 %, obsahujícího tedy 34 % volného polytetrafluoretylénu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy uhlíkových částic řízené velikosti 1 až 500 μm z reakčních produktů redukce halogensubstituovaných polyetylenů amalgamy alkalických kovů, z nichž se odstraní halogenid alkalického kovu zahříváním v inertní atmosféře a/nebo za sníženého tlaku, vyznačený tím, že se při zahřívání přidávají do plynné atmosféry reaktivní látky, vybrané ze skupiny zahrnující kyslík, síru, halogeny a halogensubstituované uhlovodíky o hmotnostní koncentraci 1 až 99 %, přičemž halogensubstituované polyetyleny se přidávají ve formě fólií, vláken nebo prášků.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pro redukci halogensubstituované polyetyleny přidávají ve formě fólie o tloušťce rovné dvojnásobku žádané velikosti výsledných uhlíkových částic.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pro redukci halogensubstituované polyetyleny přidávají ve formě vlákna o příčném rozměru rovném žádané velikosti výsledných uhlíkových částic.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v inertní atmosféře zahřívají fólie halogensubstituovaných polyetylenů zreagované amalgamem alkalického kovu v hmotnostním rozsahu 30 až 80 %.