



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202215

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 J 9/26

(22) Přihlášeno 15 03 78
(21) PV 1648-78

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydané 30 06 82

(75)

Autor vynálezu

KUBÁNEK Vladimír, doc., Ing., CSc., Kralupy nad Vltavou,
VERUOVIČ Budimír, Ing., CSc.,
KRÁLÍČEK Jaroslav, doc., Ing., DrSc., Praha a
CIMBUREK Zdeněk, Kralupy nad Vltavou

(54) Způsob výroby polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu

1

Vynález se týká způsobu výroby polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu, zejména polyamidů, jako poly-6-kaprolaktamu, polyesterů jako například polyetyltereftalátu, polyolefinů, jako například polyetylénu, polyakrylátů, jako například polybutylakrylátu, polyvinylhalogenidů, jako například polyvinylchloridu, silikonů, esterů celulózy, jako například acetátu celulózy, polyalkyl(aryl)oxidů, jako například polyfenylenoxidu, polykarbonátů a podobně.

Dosud se většina polymerů vyrábí polymerací blokovou, suspenzní nebo emulzní technikou. Blokovou technikou se zpravidla připravují polymery ve formě granulí nebo drtě. Roztokovou polymerací se připravují polymery ve formě roztoků, zatímco suspenzní polymerací se připravují polymery ve formě kulatých částic. Při emulzní polymeraci se získávají polymery ve formě prášku, latexu nebo disperzí. Současnou polymerační technikou nelze připravit polymery mikroporézní struktury o velmi vysokém aktivním povrchu, které by měly význam jako sorpční materiál. Některé polymerní sorpční materiály se vyrábějí v omezeném množství zejména pro chromatografické účely suspenzní technikou za přítomnosti inertního rozpouštědla, které se z částic polymeru po ukončení polymerace odstraní a které zanechává v polymeru jemné otvory, resp. póry.

2

Dosavadní nedostatky ve výrobě polymerů sorpčních materiálů se odstraní způsobem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se 1 hmot. díl polymeru rozpustí v 0,5 až 100 hmot. dílů tavného rozpouštědla při teplotě 50 až 240 °C, v závislosti na bodu tání tavného rozpouštědla a jeho rozpouštěcí schopnosti, a po ztuhnutí roztoku se tavné rozpouštědlo z polymerní struktury extrahuje takovým extrakčním činidlem, ve kterém se tavné rozpouštědlo rozpouští dobře, zatímco polymer nikoliv. Vynález se týká způsobu výroby polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu, zejména polyamidů, jako poly-6-kaprolaktamu, polyesterů, jako polyetyltereftalátu, polyolefinů, jako polyetylénu a polypropylenu, polyakrylátů, polymetakrylátů, esterů celulózy, silikonů, polyvinylhalogenidů, polyalkyl(aryl)oxidů, jako například polyfenylenoxidu, polykarbonátů, polyuretanů a podobně.

Jako rozpouštědel je u způsobu výroby podle vynálezu vhodné použít 6-kaprolaktam, difenylamin, acetanilid, monochloroctovou kyselinu, dichloroctovou kyselinu, kyselinu benzoovou, naftalen, 1-naftanol, 2-naftanol, dimetyltereftalát, fenyl- β -naftylamin, fenol, kyselinu citrónovou, močovinu a podobně. Základním požadavkem na tavné rozpouštědlo je, aby dobře rozpouštělo daný polymer a s polymerem chemicky nereagovalo. Sorpční vlastnosti daného polymeru připraveného podle vynálezu jsou zá-

vislé na druhu použitého tavného rozpouštědla, jeho rozpouštěcí schopnosti polymeru a jeho množství vzhledem k polymeru. Mechanismus vzniku mikroporézní struktury polymerů podle vynálezu spočívá v tom, že při tuhnutí roztoku polymeru dochází k zabudování tavného rozpouštědla do morfologické struktury polymerů, a tím k jinému uspořádání této struktury. Podmínka pravidelného uspořádání mikropórů v částech polymeru je dána vznikem pravého roztoku polymeru v tavném rozpouštědle a jeho dokonalém vyextrahování z polymerní struktury, popřípadě i jinými druhy, například barho rozpouštědla z polymeru podle vynálezu jsou nízkomolekulární kapaliny, ve kterých se dokonale rozpouští tavné rozpouštědlo a nerozpouští se polymer, jako jsou například voda, alkoholy, étery, uhlovodíky, ketony.

Pro přípravu některých polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu je vhodná jejich tepelná stabilizace. Například PVC lze stabilizovat organociničitými sirnými nebo bezsirnými stabilizátory, popřípadě i jinými druhy, například barnatokademnatými, olovnatými nebo vápenatozinečnatými stabilizátory. Polyvinylové a polydienové polymery se pro účely přípravy mikroporézních materiálů stabilizují fenolickými antioxidanty.

Způsobem podle vynálezu lze připravit mikroporézní polymery o vysokém aktivním povrchu ve formě prášku, fólie, granulí nebo i jiných tvarů. Práškovitá forma polymeru se připravuje tak, že se směs po ztuhnutí roztoku rozemele a tavné rozpouštědlo z polymerní struktury vyextrahuje. Jiný požadovaný tvar mikroporézního polymeru s vysokým aktivním povrchem se připravuje buď tak, že se polymer příslušného tvaru ponechá účinku vhodného rozpouštědla po určitou dobu, například ponořením do taveniny rozpouštědla, a po zabudování rozpouštědla do polymerní struktury, resp. nabobtnání polymeru se rozpouštědlo vyextrahuje vhodným činidlem, anebo se roztok polymeru zpracuje na požadovaný tvar nalitím do formy a po ztuhnutí se rozpouštědlo vyextrahuje. Postupem podle vynálezu lze připravit polymerní produkty matného povrchu, a to tak, že se produkt ponoří do taveniny rozpouštědla a ponechá jeho účinku potřebnou dobu a potom se rozpouštědlo po ztuhnutí z polymerní struktury vyextrahuje. Extrakce rozpouštědla z polymerní struktury se může s výhodou provádět v uzavřeném systému, ve kterém nedochází ke ztrátám ani tavného rozpouštědla ani extrakčního činidla.

Sorpční vlastnosti mikroporézního polymeru připraveného podle vynálezu jsou dány nejen velikostí jeho specifického povrchu, ale i jeho chemickou strukturou a fyzikálně chemickým vztahem k absorbované látce. K dokonalému využití sorpčních schopností těchto typů polymerů je nutný

předpoklad dobré solubilizace s pracovním prostředím. Například provádí-li se sorpce látky z vodného prostředí, je třeba volit takový mikroporézní polymer, který se ve vodě smáčí.

Polymery mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu připravené podle vynálezu se dají použít jak pro statický, tak i pro dynamický způsob sorpce. S výhodou se dají použít tyto typy polymerů ve formě prášků nebo filtračních membrán. Střední velikost částic mikroporézních polymerů se pohybuje od 0,5 do 15 μm , zatímco jejich povrch se pohybuje od 80 do 130 m^2/g .

Způsob výroby polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

60 hmot. dílů polykaprolaktamu se rozpustí v 60 hmot. dílech monochloroctové kyseliny při teplotě 170 °C, roztok se vyleje do mělké misky a ponechá k ztuhnutí. Křehká hmota se rozláme a rozemele na prášek a kyselina se vyextrahuje etylalkoholem. Po vysušení prášku byla stanovena velikost částic, která činila v průměru 17 μm .

Příklad 2

40 hmot. dílů polyvinylchloridu, stabilizovaného 0,5 hmot. díly organociničitého stabilizátoru (S 25), se rozpustí v 60 hmot. dílech 6-kaprolaktamu při teplotě 120 °C. Po ztuhnutí roztoku se hmota rozdrtí a rozemele na drobné kousky a 6-kaprolaktam se vyextrahuje vodou. Získá se jemný prášek o středním průměru částic 13 μm .

Příklad 3

40 hmot. dílů ABS polymeru typu G se rozpustí ve 40 hmot. dílech kyseliny benzoové při teplotě 150 °C a z roztoku se odlijí fólie o síle asi 4 mm. Po ztuhnutí hmoty byla kyselina benzoová vyextrahována etylalkoholem a získána porézní fólie o síle asi 3 mm.

Příklad 4

40 hmot. dílů polyetylénu se rozpustí v 80 hmot. dílech naftalenu při 140 °C a po ztuhnutí roztoku se křehká hmota rozemele na prášek. Naftalen byl vyextrahován z práškové hmoty dietyléterem a získán jemný prášek objemné struktury.

Příklad 5

40 hmot. dílů polystyrenu se rozpustí v 70 hmot. dílech naftalenu při 140 °C a po ztuhnutí se hmota rozemele na drobné kousky. Naftalen z polystyrenových částic byl vyextrahován dietyléterem a získán jemný práškovitý polystyren o středním průměru částic 15 μm .

Příklad 6

60 hmot. dílů acetátu celulózy o obsahu 2,5 acetátových skupin na jednu glukózovou jednotku bylo rozpuštěno v 80 g 6-kaprolaktamu při teplotě 145 °C a po ztuhnutí hmota rozlámána a rozemleta na práškový materiál. 6-Kaprolaktam byl z polymerních částic vyextrahován vodou. Střední průměr jemných částic acetátu celulózy činil 14 μm .

Příklad 7

60 hmot. dílů polymetylmetakrylátu bylo rozpuštěno ve 40 dílech naftalenu při teplotě 120 °C a z roztoku odlita deska o síle 4 až 6 mm. Po ztuhnutí byl naftalen z destičky vyextrahován dietyléterem a získána pórovitá destička o síle 3 až 4 mm.

Příklad 8

38 hmot. dílů polymetylfenylsiloxanu bylo rozpuštěno v 65 hmot. dílech naftalenu při teplotě 125 °C a po ztuhnutí byla křehká hmota rozdrčena a rozemleta. Po vyextrahování naftalenu dietyléterem byla získána jemná lesklá práškovitá hmota.

Příklad 9

40 hmot. dílů polypropylenu bylo rozpuštěno v 60 hmot. dílech naftalenu při teplotě 140 °C. Po ochlazení byla tuhá křehká hmota rozdrčena a rozemleta na prášek. Naftalen byl vyextrahován dietyléterem a získán velmi jemný objemný práškovitý polymer.

Příklad 10

40 hmot. dílů polyetylentereftalátu bylo rozpuštěno ve 45 hmot. dílech monochloroctové kyseliny při teplotě 140 °C. Po ztuhnutí byla hmota rozemleta a kyselina monochloroctová byla vyextrahována z polymerních částic etylalkoholem. Vysušený prášek měl střední průměr částic 12 μm .

Příklad 11

20 hmot. dílů polyakrylnitrilu bylo rozpuštěno ve 270 hmot. dílech močoviny při teplotě 160 °C. Po ztuhnutí byla křehká nažloutlá hmota rozemleta a močovina vyextrahována vodou. Po vysušení byl získán jemný prášek krémové barvy, který měl povrch 70 m^2/g .

Příklad 12

20 hmot. dílů alkalického polyamidu, resp. poly-6-kaprolaktamu bylo rozpuštěno při teplotě 180 °C ve 270 hmot. dílech kyseliny citrónové a po ochlazení hmota extrahována vodou. Byl získán jemný bílý prášek o velikosti povrchu 82 m^2/g .

Polymery mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu, připravené podle vynálezu, mají uplatnění zejména jako sorpční materiál v pivovarnictví, lihovarnictví, tabákovém průmyslu, vinařství, jako náplně chromatografických přístrojů a při úpravách a čištění vody.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu, vyznačující se tím, že se jeden hmot. díl polymeru rozpustí v 0,5 až 100 hmot. dílech tavného rozpouštědla při teplotě 50 až 240 °C a po ztuhnutí roztoku se tavné rozpouštědlo z polymeru vyextrahuje.

2. Způsob výroby poly-6-kaprolaktamu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jeden hmot. díl poly-6-kaprolaktamu rozpustí v 0,5 až 100 hmot. dílech kyselého nebo zásaditého tavného rozpouštědla, jako je například acetanilid nebo kyselina monochloroctová, při teplotě 120 až 180 °C, a po ztuhnutí roztoku na požadovaný tvar se rozpouštědlo vyextrahuje extrakčním činidlem, například etylalkoholem.

3. Způsob výroby polyvinylchloridu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jeden hmot. díl polyvinylchloridu, obsahující 0,5 až 2 hmot. % stabilizátoru, s výhodou organocinického, rozpustí v 1 až 100 hmot. dílech kyselého nebo zásaditého tavného rozpouštědla, jako je například 6-kaprolaktam, 2-

naftol nebo kyselina benzoová, při teplotě 80 až 180 °C, a po ztuhnutí roztoku na požadovaný tvar se tavné rozpouštědlo vyextrahuje extrakčním činidlem, například vodou nebo etylalkoholem.

4. Způsob výroby ABS polymerů mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jeden hmot. díl ABS polymeru rozpustí v 1 až 100 hmot. dílech kyselého nebo zásaditého tavného rozpouštědla, jako je například kyselina benzoová, 2-naftol, 6-kaprolaktam nebo naftalen, při teplotě 80 až 180 °C, a po ztuhnutí roztoku na požadovaný tvar se tavné rozpouštědlo z polymeru vyextrahuje extrakčním činidlem, jako je například voda, etylalkohol nebo dietyléter.

5. Způsob výroby polyetylenu mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hmot. díl polyetylenu rozpustí v 1 až 100 hmot. dílech naftalenu při teplotě 100 až 160 °C a po ztuhnutí roztoku na požadovaný tvar

se naftalen z polyetylénu vyextrahuje dietyléterem.

6. Způsob výroby polystyrenu mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se 1 hmot. díl polystyrenu rozpustí v 1 až 100 hmot. dílech tavného rozpouštědla, jako je například 6-kaprolaktam, naftalen, 2-naftol nebo dimethyltereftalát, při teplotě 80 až 140 °C, a po ztuhnutí roztoku a úpravě hmoty na požadovaný tvar se tavní rozpouštědlo z polystyrenu vyextrahuje extrakčním činidlem, jako je například voda, etylalkohol nebo dietyléter.

7. Způsob výroby acetátu celulózy obsahující 1,5 až 2,8 acetátových skupin na jed-

nu glukózovou jednotku mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jeden hmot. díl acetátu celulózy rozpustí v 0,5 až 20 hmot. dílech kyselého nebo zásaditého tavného rozpouštědla, jako je například 6-kaprolaktam, acetanilid, kyselina monochloroctová, kyselina benzoová nebo 2-naftol, při teplotě 80 až 160 °C, a po ztuhnutí roztoku na požadovaný tvar se tavné rozpouštědlo vyextrahuje z acetátu celulózy takovým extrakčním činidlem, jako je například voda, dietyléter nebo etylalkohol.