

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238937

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 J 9/12

/22/ Přihlášeno 13 02 84

/21/ PV 1004-84

(40) Zveřejněno 16 04 85

(45) Vydáno 16 03 87

(75)
Autor vynálezu

SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing., ELEFANTOVÁ DAGMAR,
VANÁČEK JOSEF, ing. CSc., BRNO, KUTÝ JAROSLAV, KROMĚŘÍŽ,
BALŽÁNKA PAVEL, BANSKÁ ŠTIAVNICA

(54) Způsob botnění polymerních částic

Výroba polymerních částic zbotnalých rozpouštědly. Botnění se provádí pomocí vodné emulze organických rozpouštědel za přítomnosti 0,01 až 5 % hmotnostních povrchově aktivních látek. Stupeň botnění je dán obsahem rozpouštědla v emulzi. Zbotnalé částice jsou vhodné pro výrobu porézních plastických skeletů.

Vynález se týká způsobu přípravy zbotnalých částic plastu jako výchozího materiálu pro výrobu plastických porézních skeletů.

Při přípravě plastických skeletů porézního typu se nejčastěji vychází z nativního polymeru ve formě částic, které zbotnají organickým rozpouštědlem a ve druhém stupni se zpracovávají lisováním nebo pastováním za zvýšené teploty případně i tlaku do forem požadovaného tvaru, nebo ze směsi polymeru s anorganickou solí, která se po vylisování vyextrahuje.

Mechanismus konstituování porézní hmoty, vycházející ze zbotnalých částic polymeru, je jasný a vyplývá z něho požadavky na botnací činidlo a stav částic v různých fázích procesu.

Zatímco z technologických důvodů je nutné, aby zbotnalá částice nelepila a zůstala tvarově stálá až do fáze vytváření skeletu, požadavky na chování částice ve druhé fázi procesu jsou odlišné.

Je nutné, aby částice byly tvárné s lepidelným povrchem, schopné spojovat se v porézní strukturu, které po odpaření botnací látky vytvářejí mechanicky pevné skelety. Hlavní roli v tomto stupni procesu má teplota.

Původní pevná struktura částic polymeru se při zvýšené teplotě mění na gel. Částice v tomto stavu splňují podmínky pro vznik skeletu popsáním způsobem. Proces přípravy zbotnalých částic dosud používaný je založen na použití směsi kapalin, z nichž je část schopna rozpouštět nebo zbotnat polymer, druhá část se chová jako nerozpouštědlo.

Poměrem rozpouštědel a nerozpouštědel polymeru a teplotou se řídí zbotnání polymeru. Podmínkou pro tuto technologii přípravy zbotnalých částic je nutnost manipulace s velkým objemem kapalin, která musí být doprovázena regenerací.

Vzhledem k tomu, že se zpravidla jedná o směsi organických kapalin, jsou tyto procesy spojeny s rizikem požáru a rizikem hygienické závadnosti, což vyžaduje vyšší investiční náklady.

Předmětem vynálezu je způsob botnání polymerních částic pro výrobu porézních plastických skeletů rozpouštědly, při kterém se na částice nativního polymeru působí vodnou emulzí organických rozpouštědel za přítomnosti 0,01 až 5 % hmotnostních povrchově aktivních látek.

Při postupu podle vynálezu probíhá botnání zvoleného polymeru ve vodném prostředí, ve kterém je botnací činidlo ve formě emulze. Částice zbotnalého polymeru se izolují jednoduchou filtrací nebo odstředěním.

Obsah vody ve filtračním koláči je vzhledem k lyofilitě většiny polymerů velmi nízký a v dalším procesu není na závalu. Výhodou tohoto způsobu je, že se pracuje s minimálním objemem organických kapalin /rozpouštědel/. Stupeň zbotnání se velmi jednoduše reguluje množstvím emulgovaného rozpouštědla.

Odpaření vodnou fází lze s výhodou znovu využít. Regenerace spočívá většinou jen v doplnění vhodného tenzidu a nové dávky botnacího činidla. Vzhledem k tomu, že afinita k botnací látce je podstatně vyšší než k vodě, je řízení stupně zbotnání velmi snadné, neboť většinou prakticky celé množství botnacího činidla, které je emulgováno ve vodní fázi, přejde do hmoty částic.

Stupeň zbotnání je tedy prakticky dán hmotnostním poměrem polymerních částic a botnací látky ve vodné fázi.

Praktický postup je rovněž velmi jednoduchý. Botnací činidlo se emulguje ve vodní fázi za přítomnosti účinných emulgátorů a do emulze se nadávkuje odpovídající množství polymerních částic.

Rovněž je však možné pracovat tak, že se přidá do roztoku emulgačního činidla nejprve polymer a potom dáváme botnací činidlo. V tomto případě je nezbytné intenzivnější míchání.

11. Proces přestupu botnacího činidla do polymerních částic je velmi rychlý, závisí na teplotě a míchání, ale zpravidla není delší než 1 až 2 hodiny.

Výběr botnacího činidla je velmi jednoduchý a závisí především na druhu polymeru. Rozpouštědla botnající určitý polymer jsou všeobecně známá a v literatuře je dostatek teoretického materiálu pro orientaci jejich vhodné volby.

Z hlediska využití principu přípravy zbotnalých částic, podle vynálezu, je však tato okolnost nepodstatná. V konkrétním případě může být volba botnacího činidla ovlivněna cenou, hygienickými předpisy, dostupností, teplotou varu.

Kontrolu průběhu zbotnání lze velmi jednoduše provést stanovením aktuální koncentrace botnací látky ve vodě.

Zbotnalé částice se nejlépe izolují ze směsi filtrací nebo odstřeďováním. Obsah vody, který po filtraci je velmi nízký a činí 1 až 5 % hmotnostní lze ještě dále snížit, promyje-li se filtrační koláč čistou vodou.

V takovém případě lze dosáhnout obsah vody i pod 1 % hmotnostní. Je to výsledek snížené koncentrace povrchově aktivní látky, která udržovala smáčecí schopnost koláče vodou na vysokém stupni.

Její odstranění dojde k uplatnění hydrofobních vlastností povrchu částic polymeru, a tím snížení zadržovaného objemu vody ve filtračním koláči.

V případě, že je nutné maximálně odvodnit koláč zbotnalých částic, podřídí se volba tenzidu tomuto cíli a použije povrchově aktivní látka, která má hydrofobní část co nejméně příbuznou struktuře polymeru, nebo některé jeho části.

Takové tenzidy mají poněkud horší afinitu k polymeru a podstatně snadněji se z koláče vymývají. Pokles koncentrace tenzidu s objemem promývací vody je rychlejší a dosažitelný obsah vody v koláči je podstatně nižší oproti případu, kdy lyofobní část tenzidu a polymeru je strukturou podobná.

Strukturní podobnost tenzidu a polymeru je tedy podstatou vzájemné vysoké afinity a ve svém důsledku významně retarduje desorpci tenzidu z povrchu polymeru. Zbytky sorbovaného tenzidu vážou svojí hydrofilní částí velký objem vody.

Tak např. zbotnávají-li částice polymeru aromatického charakteru, je z hlediska zbytkové vody výhodné použít tenzidu, jehož hydrofobní část je alifatická a naopak.

Při volbě tenzidu je však nutné dbát nejen na vliv struktury na přípravu emulze a stupně odvodnění, ale i na účinek koncentrace tenzidů, která se pohybuje mezi 0,1 až 50 g/l. Optimálně 0,5 až 10 g/l.

Vyšší koncentrace tenzidu se projevují narůstající retardací botnání, neboť rozpouštědlo je uzavřeno v kompaktních micelách tenzidu a lyofilní povrch micel svým charakterem brání vzájemnému kontaktu rozpouštědla s povrchem polymerní částice.

Obecně lze říci, že při přípravě zbotnalých částic uvedeným způsobem lze použít prakticky většinu známých povrchově aktivních látek, i když se svojí účinností liší.

Podle praktických zkušeností jejich účinnost pro tento případ aplikace klesá v pořadí neiontové tenzidy > amfolytické > aniontové $\geq$ kationtové. Popsaný způsob přípravy zbotnalých částic polymeru je s výhodou použitelný prakticky pro všechny druhy termoplastů v současné době vyráběných, především však pro polyetery, polyacetáty, polyvinylchlorid, polyolefiny, polyakrylenoxidy, polyaryleny, polydieny a polykarbonáty.

Významnou předností je skutečnost, že molekulová hmotnost použitého polymeru má nepodstatný vliv na průběh botnání, který lze velmi výhodně kompenzovat teplotou.

Vynález osvětluje následující příklady. Procenta v příkladech uváděná jsou hmotnostní, není-li výslovně uvedeno jinak.

P ř í k l a d 1

1,5 kg toluenu bylo zemulgováno za normální teploty v 50 l demineralizované vody za přítomnosti 100 g sulfonovaného laurylalkoholu. Emulgace byla provedena postupným přidáváním toluenu do roztoku tenzidu vrtulovým míchadlem o délce listu 125 mm při otáčkách 600 ot/min.

Do emulze byly vsypány 3,0 kg nativního práškového polyfenylenoxidu /PFO/ o střední molekulové hmotnosti 35 000. V míchání bylo pokračováno dalších 30 minut. Po této době byly nabotnalé částice polymeru toluenem zfiltrovány a filtrační koláč byl promyt 30 l demineralizované vody a asi 10 minut prosáván vzduchem.

Koláč byl zvážen a analyzován na obsah vody. Obsah toluenu byl dopočten za předpokladu, že nedošlo ke ztrátám polymeru během procesu.

Hodnoty:

Hmotnost koláče	4,65 kg	to je na hmotnost suchého polymeru	155 %
Celkový obsah	0,17 kg	- " -	5,66 %

Obsah toluenu dopočten 1,48 kg to je 98,66 % na hmotnost toluenu vstupující do pokusu.

P ř í k l a d 2

0,30 kg chloridu uhličitého bylo zemulgováno za normální teploty v 28 l demineralizované vody za přítomnosti 30 g trietylamoniové soli kyseliny olejové. Emulgace byla provedena za stejných podmínek jak je uvedeno v příkladu 1.

Do emulze bylo vsypáno 0,80 nativního nízkomolekulárního polyetyleny a směs byla dále míchána 2 hodiny.

Zbotnalý nízkomolekulární polyetylen byl izolován na odstředivce a promyt 1 l demineralizované vody. Produkt byl zvážen a analyzován na obsah vody. Obsah chloridu uhličitého v polymeru byl dopočten za předpokladu, že nedošlo ke ztrátám polymeru během procesu.

Hodnoty:

Hmotnost koláče 1,12 kg. Obsah vody v koláči 0,031 kg to je asi 2,78 %. Obsah CCl_4 v koláči 0,289 kg to je 25,80 %. Do polymeru přešlo z roztoku 0,289 kg CCl_4 to je 96,33 % z celkového CCl_4 přidaného do reakční směsi.

P ř í k l a d 3

Do 100 l demineralizované vody bylo přidáno postupně za míchání 150 g tenzidu na bázi polyoxymetylovaného monolauranu sorbitolu /TWEEN 20/, 2 kg trichloretyleny a 6 kg nativního polyvinylchloridu.

Nativní polyvinylchlorid byl před pokusem macerován 4 hodiny absolutním etanolem a sušen při 55 °C do konstantní hmotnosti.

Směs byla 40 minut míchána při teplotě 36,5 °C. Po této době byl polymer izolován na odstředivce a důkladně 3 krát promyt demineralizovanou vodou vždy 20 násobným hmotnostním množstvím na suchý polymer.

Zbotnalý polymer byl vážen a analyzován na obsah vody. Obsah trichloretylenu byl stanoven dopočtem, za předpokladu, že během procesu nedošlo ke ztrátám na polymeru.

Zjištění hodnoty /hmotnost odstředěného polymeru = 8,06 kg/

Obsah vody v koláči 0,08 kg to je 0,99 %. Obsah C_2HCl_3 v koláči 1,98 kg to je 24,56 %.

Do polymeru přešlo z emulze 99 % ve směsi přítomného trichloretylenu.

P ř í k l a d 4

Byl opakován příklad 1 s tím rozdílem, že polymer byl nejprve rozmíchán ve vodném roztoku emulgátoru a do směsi postupně přidáván toluen. Po izolaci filtračního koláče a analýze byly zjištěny hodnoty:

Hmotnost koláče 4,68 kg, celkový obsah vody 0,19 kg,

obsah toluenu = 1,49 kg dopočtem za předpokladu, že během procesu nedošlo ke ztrátám polymeru.

P ř í k l a d 5

209,25 g zbotnalého polyfenylenoxidu, připraveného podle předchozích příkladů, bylo nadávkováno do 5 litrové tlakové formy na přípravu pěnových skeletů a zahříváno na teplotu 180 °C.

Odpouštěcím ventilem byl udržován tlak ve formě během vyhřívání a teploty na hodnotě 1 MPa. Jakmile již dále tlak nestoupal, byl ventil uzavřen a po 10 minutové teplotě naplno otevřeným ventilem byl tlak ve formě vyrovnán s atmosférickým tlakem.

Po vychladnutí byl napěněný skelet PFO vyjmut z formy a vysušen do konstantní hmotnosti. Konečná hmotnost získaného pětilitrového skeletu byla 135 g, což odpovídá měrné hmotnosti 27 kg/m³.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z

Způsob botnání polymerních částic pro výrobu porézních plastických skeletů rozpouštědly, vyznačený tím, že se na částice nativního polymeru působí vodnou emulzí organických rozpouštědel za přítomnosti 0,01 až 5 % hmotnostních povrchově aktivních látek.