



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199420

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07.03.78
(21) (PV 1429 - 78)

(51) Int. Cl.³

B 01 J 43/00

(40) Zveřejněno 31.10.79
(45) Vydáno 31.01.83

(75)

Autor vynálezu

H r a d i l Jiří ing. CSc., Praha,
M u s i l Václav a
M l e j n e k Jaromír, Ústí nad Labem

(54)

ZPŮSOB PŘÍPRAVY SESÍTĚNÉ PERLOVÉ CELULÓZY S IONEXOVÝMI SKUPINAMI

Vynález se týká způsobu přípravy sesítěné celulózy v perlové formě s ionexovými skupinami ve vysoké koncentraci.

Současný stav charakterizuje neobyčejně nízký obsah výměnných skupin celulózových ionexů, jejichž kapacita je mnohem nižší než ionexů na bázi syntetických pryskyřic. Tento nedostatek celulózových ionexů zastiňuje jejich přednosti spočívající v hydrofilním charakteru řetězce bez hydrofobních interakcí, což je důležité při jejich aplikaci v biochemii.

Nízká je zejména objemová kapacita (mmol/cm^3) celulózových ionexů, která charakterizuje kapacitu v pracovních podmínkách. Objemová kapacita celulózových ionexů ve fibrilární formě získaných přeměnou mikrokrytalické celulózy nepřevyšuje $0,15 \text{ mmol skupin}/\text{cm}^3$ (Peterson E.A.: Cellulosic Ion Exchangers. A,sterdam 1970). Obdobná koncentrace výměnných skupin je i u ionexových derivátů celulózy v perlové formě připravených z perlové celulózy (J.Peška, J. Štamberg, J. Hradil: Angew. Makromol.Chem. 53, 73 (1976)). Přes odlišný tvar je struktura mikrokrytalické a perlové celulózy stejná. Ionexové skupiny se pak nacházejí v amorfních oblastech a jednotlivé řetězce jsou fixovány vodíkovými vazbami v krystalinických oblastech. Při překročení koncentrace výměnných skupin nad $1 \text{ mmol}/\text{g}$ dochází k eluční nestabilitě těchto ionexů a v případě perlové celulózy k porušení tvaru. Nízkou objemovou koncentrací skupin ($0,175 \text{ mmol diethylaminoethylových skupin}/\text{cm}^3$) má i celulóza s diethylaminoethylovými skupinami připravené z perlové celulózy následně

sesítné 1-chlor-2,3-epoxypropanem a reagované s N-(2-chloroethyl) diethylaminhydrochloridem podle Determana a spol. (H. Determan, N. Meyer, T. Wieland: Nature 223, 499 (1969)).

Podle B.A. Andreassena (Sverige pat. 382 329 (8.2.1971) Chem. Abstr. 85, 79 222 K) lze připravit celulózy ionexy vysrážením polyelektrolytů na bázi celulózy do tvaru perel a jejich následným sesítním epichlorhydrinem. Ale ani v tomto případě nebylo dosaženo vyšších objemových kapacit, které jsou prakticky stejné jako při přípravě ionexových derivátů celulózy podle výše popsanych způsobů (0,096 až 0,171 mmol/cm³), což je patrně způsobeno odpuzováním řetězců polyelektrolytu v průběhu síťovací reakce.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy sesítné perlové celulózy s ionexovými skupinami, jehož podstata spočívá v tom, že na sesítnou perlovou celulózu se jednorázově nebo několikanásobně působí v alkalickém prostředí činidlem vybraným ze skupiny zahrnující kyselinu chloroctovou, její sodnou sůl, N-(2-chloroethyl)diethylamoniumhydrochlorid, 2,3-epoxypropyldiethylamin, kyselinu chlormethylfosfonovou, oxichlorid fosforečný, propansulton a 1-chlor-2,3-epoxypropan s diethylaminem.

Při provádění způsobu přípravy sesítné celulózy s ionexovými skupinami podle vynálezu se reakce provádí ve vodně alkalickém prostředí nebo v prostředí organických rozpouštědel vybraných ze skupiny zahrnující methanol, t-butanol, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, toluen v 1-10 M NaOH při teplotě 0 až 70 °C po dobu 0,5 až 48 hodin. Jako výchozí produkt je možno použít sesítnou celulózu připravenou podle čs. autorského osvědčení č. 193 202. K dosažení vysokých konverzí je možné reakci podle vynálezu opakovat. Chemickou přeměnou sesítné perlové celulózy se dosáhne vyššího technického účinku spočívajícího nejen ve vyšší hmotnostní kapacitě připravených celulózových ionexů (1 až 3,5 mmol/g), ale zejména ve vyšší objemové kapacitě (0,20 až 0,50 mmol/cm³) ve srovnání se stávajícími celulosovými ionexy. Tím se celulózové ionexy z hlediska hmotnostní kapacity téměř vyrovnávají ionexům na bázi syntetických pryskyřic.

Sesítná perlová celulóza se zásadně liší od fibrilární resp. nesesítné perlové celulózy nejen co do fyzikálního tvaru a textury, botnacích vlastností, ale zejména co do chemické struktury, 1-chlor-2,3-epoxypropanem sesítná perlová celulóza obsahuje totiž vedle síťujících míst tvořených hydroxypropylenoxidovými můstky také visící 1,2-dihydroxypropylenové skupiny, které přinášejí vyšší účinek takto sesítné celulózy spočívající v možnosti zavést prostřednictvím vyšší koncentrace hydroxylových skupin ve srovnání s nesesítnou celulózou také vyšší koncentraci výměnných skupin.

Tohoto vyššího účinku se dosahuje nejen přeměnou na stupeň substituce 0,9, ale také nižší botnavostí celulózových ionexů v důsledku sesítní. Krystalinické oblasti tak přejdou na gelovou strukturu, dobré hydrodynamické vlastnosti podmíněné kulovým tvarem těchto celulózových ionexů zůstanou však zachovány.

Vyšší účinek plyne také z toho, že nesesítěná perlová celulóza se při opakované karboxymethylaci zcela rozpustila, zatímco perlová celulóza sesítěná 1-chlor-2,3-epoxypropanem měla kapacitu 2,8 mmol COOH skupin/g za zachování rigidního perlového tvaru.

Stupeň přeměny sesítěné perlové celulózy při zavádění ionexových skupin je závislý nejen na stupni sesítěnění, který plyne z botnavosti, ale také síťovacím činidlem. Tak např. při sesítěnění perlové celulózy formaldehydem bylo v případě celulózy s karboxymethylovými skupinami dosaženo obsahu COOH skupin 3,2 mmol/g až při druhém opakování reakce, kdežto při sesítěnění 1-chlor-2,3-epoxypropanem bylo již při opakování reakce dosaženo koncentrace 2,8 mmol/g při vysoké objemové kapacitě 046 mmol/cm³.

Clastní reakci je možno provést ve vodně alkalickém prostředí nebo v prostředí organických rozpouštědel (methanol, terc.-butylalkohol, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, toluen apod.) 1-10 M NaOH při teplotách 0 až 70 °C po dobu 05 až 24 hodin.

Vyšší koncentrace výměnných skupin je žádoucí z hlediska všech derivátů celulózy, protože jak sorpční kapacita (napr. při sorpci těžkých kovů), tak i účinnost při chromatografických děleních (u všech chromatografických metod) je přímo úměrná koncentraci výměnných skupin.

Sesítěnění a eluční stálost ionexových derivátů celulózy je možné prokázat extrakcí amoniakálním roztokem mědi podle ČSN 50 0276 (1.12.1955).

Předmět vynálezu charakterizují následující příklady, aniž by se tím předmět vynálezu nějakým způsobem omezoval.

Příklad 1

10 dílů hmotnostních odsáté perlové celulózy sesítěné formaldehydem bylo nabotnáno 30 minut při 0 °C v roztoku 15 dílů hmotnostních NaOH v 33 dílech vody. Pak bylo za míchání přidáno při 0 °C 5 dílů hmotnostních kyseliny chloroctové v 6,6 dílech vody a po 5 minutách míchání byla teplota zvýšena na 70 °C. Reakce byla ukončena po 30 minutách. Přidáno 50 dílů hmotnostních ethanolu, odsáto, promyto destilovanou vodou a reakce byla stejným způsobem ještě dvakrát opakována. Konečný produkt měl hmotnostní kapacitu 3,16 mmol/g, objemovou kapacitu 0,27 mmol/cm³. Hmotnostní botnavost 15,9 g H₂O/g odpovídá porositě 95,3 %.

Příklad 2

100 dílů hmotnostních odsáté perlové celulózy sesítěné 1-chlor-2,3-epoxypropanem bylo 30 minut nabotnáno při 0 °C v roztoku 45 dílů hmotnostních NaOH v 150 dílech hmotnostních. Poté byl za míchání přikapán roztok 54 dílů hmotnostních kyseliny chloroctové v 25 dílech hmotnostních vody. Po 5 minutách míchání při 0 °C zahráto na 70 °C a mícháno po dobu 40 minut. Pak přidá-

no 200 dílů ethanolu a neutralizováno 30 díly hmotnostních kyseliny octové, odfiltrováno a promyto destilovanou vodou. Po opakování reakce měla sesítěná perlová celulóza s karboxymethylovými skupinami výměnou kapacitou vůči malým iontům 2,82 mmol/g, objemová kapacita činila 0,45 mmol/cm³.

Příklad 3

10 dílů hmotnostních nesesítěné perlové celulózy bylo promyto třikrát 20 díly bezv.methanolu, odsáto a přidáno 15 dílů hmotnostních 1 M roztoku methoxidu sodného v methanolu a mícháno 1 hodinu při 25 °C. Odsáto na fritě, promyto třikrát 10 díly hmotnostních terc.-butylalkoholu a přidáno 0,62 dílů hmotnostních epichlorhydrinu v 10 dílech hmotnostních terc.-butylalkoholu a mícháno 18 hodin při teplotě 50 °C. Takto sesítěná perlová celulóza byla odsáta, promyta ethanolem, dest.vodou a použita k další modifikaci.

5 dílů hmotnostních takto sesítěné perlové celulózy bylo promyto třikrát 20 díly hmotnostních bezv.methanolu a odsáto. Pak byla perlová celulóza suspendována v 10 dílech hmotnostních 2 M roztoku methoxidu sodného v methanolu. Po jedné hodině působení byla tímto způsobem připravená perlová alkaliceululóza promyta třikrát 10 díly hmotnostními terc.-butylalkoholu a reagovala s 2,82 díly hmotnostními 2-chlorethyl-diethylaminu po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C. Produkt odsát, promyt 30 díly hmotnostními 0,5 M NaCl, destilovanou vodou a stanoveny jeho vlastnosti. Kapacita produktu činila 1,95 mmol/g. Objem vrstvy nabotnalé ve vodě byl po odstředění 6,2 cm³/g.

Příklad 4

100 dílů hmotnostních odsáté perlové celulózy sesítěné 1-chlor-2,3-epoxypropanem o specifickém objemu vrstvy nabotnalé ve vodě 5,8 cm³/g bylo rozmícháno ve vychlazeném roztoku 40 dílů NaOH ve 100 dílech hmot.vody a mícháno 30 minut při 0 °C. Pak byl zvolna přikapán roztok 35 dílů hmot. N-(2-chlorethyl)diethylamoniumhydrochloridu ve 40 dílech vody a po rozmíchání (5 minut při 0 °C) byla reakční směs vyhřáta na 80 °C a zahřívána na tuto teplotu dalších 40 minut. Reakce byla ukončena vlitím reakční směsi do 250 dílů ethanolu, dekantováno 250 díly hmot. 1 M NaCl a promyto destilovanou vodou na koloně. Dvojím opakováním reakce byl získán produkt s výměnnou kapacitou diethylaminoethylových skupin 2,02 mmol/g a objemovou kapacitou 0,246 mmol/cm³. Hmotnostní botnavost byla 8,2 g H₂O/g, což odpovídá porositě 92,7 %.

Příklad 5

100 dílů hmot. odsáté nesesítěné perlové celulózy bylo rozmícháno ve vychlazeném roztoku 40 dílů NaOH ve 100 dílech hmot. vody a po 30 minutách botnění při 0 °C bylo za míchání přikapáno 30 dílů hmot. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a pak 20 dílů hmot.diethylaminu a mícháno 40 minut při 80 °C. Reakce

byla ukončena vlitím reakční směsi do 250 dílů hmot. ethanolu. Celulóзовý ionex byl převeden do Cl^- -formy dekatací s 250 díly hmot. 1 M NaCl, promyt na koloně dest. vodou a podroben analýze obsahu skupin a stanovení botnavosti. Produkt obsahoval 1,2 mmol diethylhydroxypropylových skupin/g a jeho hmotnostní botnavost byla 6,2 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$.

Příklad 6

120 dílů hmot. vysušené sesítené perlové celulózy pomocí 1-chlor-2,3-epoxypropanu bylo mícháno 5 hodin se směsí 105 dílů hmot. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 83 dílů diethylaminu ve 1140 dílech hmot. vody. Po rozpuštění organické fáze bylo přidáno 11 dílů uhličitanu sodného. Pak byla voda odpařena na rotační odparce při 60 °C během jedné hodiny. Poté zahřáto v sušárně na teplotu 100 až 120 °C po dobu 30 minut. Obsah výměnných skupin takto připravené celulózy s diethylhydroxypropylovými skupinami v perlové formě byl 0,7 mmol/g sušiny.

Příklad 7

120 dílů hmot. vysušené sesítené perlové celulózy podle příkladu 6 bylo 30 minut nabotnáno v roztoku 44 dílů NaOH ve 100 dílech vody při 20 °C. Po přidání 135 dílů hmot. 2,3-epoxypropyldiethylaminu zahříváno za míchání na teplotu 60 °C po dobu tří hodin. Produkt odsát, promyt destilovanou vodou, ethanolem a suspendován v 500 dílech 1 M NaCl. Po opakovaném působení byla výměnná kapacita produktu 2,25 mmol/g hmotnostní botnavost 7,09 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ sušiny, což odpovídá objemové botnavosti 0,270 mmol/cm³.

Příklad 8

100 dílů hmot. nabotnalé sesítené perlové celulózy bylo rozmícháno v roztoku 4,4 dílů NaOH v 20 dílech hmot. vody a po 30 minutách působení při 25 °C bylo přidáno 105 dílů hmot. 1-chlor-2,3-epoxypropanu a 83 dílů diethylaminu. Po homogenizaci bylo za míchání zahříváno 60 minut na 70 °C. Zfiltrováno, suspendováno ve 100 dílech 1 M NaCl a promyto destilovanou vodou. Po opakovaném působení měl produkt obsahující diethylhydroxypropylové skupiny výměnnou kapacitu 1,13 mmol/g a hmotnostní botnavost 4,5 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$, což odpovídá objemové kapacitě 0,23 mmol/cm³.

Předmět vynálezu

1. Způsob přípravy sesítené perlové celulózy s ionexovými skupinami, vyznačený tím, že na sesítenou perlovou celulózu se jednorázově neb několika-násobně působí v alkalickém prostředí činidlem vybraným ze skupiny zahrnující kyselinu chloroctovou, její sodnou sůl, N-(2-chlorethyl)diethyl-

amoniumhydrochlorid, 2,3-epoxypropyldiethylamin, kyselinu chlormethylfosfonovou, oxichlorid fosforečný, propansulton a 1-chlor-2,3-epoxypropan s diethylaminem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakce provádí ve vodně alkalickém prostředí nebo v prostředí organických rozpouštědel vybraných ze skupiny zahrnující methanol, t-buthanol, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, toluen v 1-10 M NaOH při teplotě 0 až 70 °C po dobu 0,5 až 48 hodin.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se uvedená reakce provádí opakovaně, několikrát po sobě.