



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57554

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. XII. 1966 (P 117 862)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31. VII. 1969

Kl. 45 I, 1

MKP A 01 n 3/00

UKD 631.365 : 632.6

Twórca wynalazku

i Ryszard Heropolitański, Warszawa (Polska)

właściciel patentu:

Sposób zatapiania w tworzywach sztucznych preparatów, zwłaszcza biologicznych i botanicznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu zatapiania preparatów, zwłaszcza botanicznych i biologicznych w przezroczystych tworzywach sztucznych. Znane dotychczas sposoby zatapiania preparatów w przezroczystych tworzywach sztucznych mają tę wadę, że zwykle wokół preparatu i w samym tworzywie powstają pęcherzyki zniekształcające obraz i praktycznie uniemożliwiające korzystanie z preparatu.

Wiadomo, że wysuszone preparaty biologiczne i botaniczne, a także niektóre minerały posiadają duże ilości por i mikrokapilar wypełnionych powietrzem.

Powietrze to wydzielając się podczas ogrzewania i twardnienia żywicy, w której zatapia się preparat powoduje powstawanie pęcherzy. Wiadomo także, że proces twardnienia żywicy polegający na polimeryzacji, kondensacji, bądź polikondensacji przebiega pod wpływem inicjatorów, podwyższonej temperatury, promieniowania bądź przy udziale tych wszystkich czynników. Aby proces ten mógł przebiegać w czasie możliwie krótkim należy go prowadzić zazwyczaj w podwyższonej temperaturze.

Wiadomo zaś, że polimeryzacja i kondensacja są procesami egzotermicznymi, a w związku z tym zdarza się często, zwłaszcza przy zatapianiu większych preparatów, iż następują miejscowe przegrzania, sięgające powyżej temperatury wrzenia manometru. W efekcie tego zjawiska w żywicy

2

powstają pęcherze podobnie jak w przypadku wydzielania powietrza. Pęcherze te powstają zazwyczaj wokół preparatu, który jest punktem zaszczerpienia wrzenia cieczy przegrzanej.

5 Stwierdzono poza tym, iż podczas ogrzewania niektórych preparatów zwłaszcza biologicznych i botanicznych w temperaturach nawet niezbyt wysokich następuje częściowy rozkład preparatu, zwłaszcza jego delikatnych części, w wyniku czego 10 powstają pęcherze. Zjawisko takie występuje niekiedy już podczas polimeryzacji w temperaturze około 40—50°C, a z reguły występuje podczas przegrzania. Zjawisko takie stwierdzono podczas 15 zatapiania jajeczek stonki ziemniaczanej, gdzie następuje najprawdopodobniej rozkład aminokwasów, bądź bardziej złożonych białek.

Opisane zjawisko podobnie jak dwa poprzednie, 20 powoduje powstawanie pęcherzy w żywicy. Wybitnie niekorzystny dla prowadzenia polimeryzacji jest także fakt występowania w wielu preparatach zwłaszcza botanicznych, substancji hamujących proces polimeryzacji, tak zwanych inhibitorów. Występują one na przykład w galasówkach, 25 korze dębu i wielu liściach. Substancje te nie usunięte z preparatu bądź usunięte nie całkowicie 30 uniemożliwiają prowadzenie polimeryzacji względnie hamują ją, zmuszając do prowadzenia procesu w wyższej temperaturze, co prowadzi łatwo do powstawania przegrzań. Substancje inhibujące, zawarte w preparatach powodują ponadto nie-

kiedy barwienie żywicy w masie bądź wokół preparatu.

Znane metody zatapiania preparatów w tworzywach sztucznych nie usuwają opisanych powyżej trudności bądź usuwają je w sposób niedostateczny i trudny w wykonaniu.

Zrzuca metoda usuwania powietrza z preparatów polegająca na wstrzykiwaniu do ich wnętrza przy pomocy strzykawki lekarskiej, roztworu żywicy bądź niskopolimeryzowanego ciekłego polimeru jest bardzo pracochłonna, a w większości przypadków praktycznie niewykonalna. Zapobieganie powstawaniu pęcherzy w żywicy na skutek przegrzania w znanych metodach uzyskuje się przez prowadzenie polimeryzacji w stosunkowo niskiej temperaturze oraz przez chłodzenie w przypadku przegrzania.

Metoda pierwsza jest długotrwała, w niektórych przypadkach może trwać nawet do kilkuset godzin, zwłaszcza przy stosowaniu żywic polimeryzacyjnych. Metoda druga jest trudna do zastosowania i w większości przypadków nie prowadząca do celu.

Przegrzania z zasady występują w środku polimeryzującej masy. Schłodzenie ośrodków przegrzania jest bardzo trudne zważywszy, że żywice są złymi przewodnikami ciepła. Poza tym metoda ta wymaga ustawicznej kontroli.

Znane metody zatapiania preparatów nie uwzględniają zupełnie stwierdzonego faktu termicznego rozkładu części preparatów. Powstały na skutek rozkładu gaz nie da się usunąć z twardniejącej żywicy przez ochłodzenie. Znane metody nie uwzględniają także obecności inhibitorów w preparatach. Stosowany sposób usuwania barwników zabarwiających żywice, przez moczenie preparatów w zwykłych rozpuszczalnikach, zwłaszcza w metanolu i etanolu, przy różnego rodzaju preparatach, nie daje rezultatu. Nie zawsze bowiem barwniki rozpuszczalne w alkoholach są rozpuszczalne w monomerze żywicy i w tym przypadku nie potrzebne jest odbarwianie preparatu. Z kolei nie zawsze barwniki i inhibitory rozpuszczalne w monomerze żywicy rozpuszczają się w alkoholach i wówczas moczenie w alkoholu nie prowadzi do żadnego celu.

Wszystkie opisane niedogodności i wady usuwa sposób według wynalazku, polegający na tym, że preparat moczy się w monomerze żywicy, w której prowadzi się zatapianie, w celu całkowitego rozpuszczenia substancji w nim rozpuszczalnych, co zapobiega zabarwianiu żywicy względnie hamowaniu polimeryzacji przez inhibitory zawarte w preparacie. Po oczyszczeniu preparatu przez ekstrakcję monomerem zanurza się go w niskopolimeryzowanym ciekłym polimerze bądź roztworze żywicy w monomerze z dodatkiem odpowiedniej ilości inicjatora i usuwa zawarte w preparacie powietrze przez działanie próżni, po zwolnieniu której na miejsce powietrza zostaje wessana otaczająca preparat ciecz.

Właściwy proces polimeryzacji bądź końcowy etap kondensacji prowadzący do całkowitego utwardzenia żywicy, metodą według wynalazku prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem w autoklawie bądź suszarce ciśnieniowej. Prowadzenie procesu

utwardzania żywicy, pod zwiększonym ciśnieniem, zwłaszcza w jej końcowym stadium, przeciwdziała wydzielaniu się w postaci pęcherzy zawartych w preparacie niewielkich ilości powietrza, przeciwdziała wydzielaniu się gazów powstających ewentualnie na skutek termicznego rozkładu części preparatów.

Zwiększone ciśnienie podwyższa jak wiadomo temperaturę wrzenia cieczy, prowadzenie więc procesu pod zwiększonym ciśnieniem przeciwdziała także powstawaniu pęcherzy na skutek wrzenia monomeru, w miejscach przegrzania spowodowanych reakcją egzotermiczną.

W zależności od zastosowanego nadciśnienia można proporcjonalnie zwiększać temperaturę prowadzenia procesu polimeryzacji bądź kondensacji lub też ilości stosowanego inicjatora, w wyniku czego uzyskuje się wydatne skrócenie czasu polimeryzacji bądź kondensacji przy równoczesnym uzyskiwaniu produktów bez żadnych pęcherzy i wad. Zatapianie preparatów sposobem według wynalazku korzystnie jest prowadzić w dwu etapach.

Etap pierwszy polega na prowadzeniu polimeryzacji bądź kondensacji pod ciśnieniem atmosferycznym do momentu uzyskania lepkości twardniejącej masy około 800—1000 centipoisów. W tym czasie część ewentualnie zawartego w preparacie powietrza oraz innych gazów może uchodzić z gęstniejącej masy.

Etap drugi prowadzący do całkowitego stwardnienia żywicy przed momentem jej żelowania może być prowadzony szybko w wyższej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem.

Do zatapiania preparatów i przedmiotów sposobem według wynalazku nadają się wszelkie monomery dające w wyniku polimeryzacji, kopolimeryzacji, kondensacji bądź polikondensacji przezroczyste tworzywa sztuczne, szczególnie zaś nadaje się metakrylan metylu, styren, octan winylu oraz ciekłe poliestry. Ilości inicjatorów stosowane do utwardzania, a także temperatura prowadzenia procesu zależne są jak już wspomniano, od zastosowanego ciśnienia. Ciśnienie zaś można regulować począwszy od niewielkich nadciśnień, aż teoretycznie do ciśnienia krytycznego dla danego monomeru.

Temperatura prowadzenia procesu, po uwzględnieniu jej przyrostu na skutek reakcji egzotermicznej, nie może przekroczyć temperatury wrzenia monomeru przy stosowanym ciśnieniu, a w przypadku krańcowym nie może przekroczyć temperatury krytycznej bądź temperatury rozkładu polimeru czy monomeru. Praktycznie w większości przypadków procesu nie należy prowadzić w temperaturze przekraczającej 150°C.

Przykład I. Wysuszony preparat w postaci na przykład kłosa moczy się przez około 10 godzin w metakrylanie metylu, przenosząc go kilkakrotnie do świeżego monomeru. Ekstrakcję prowadzi się tak długo, aż pobrana próbka monomeru z nad preparatu jest zupełnie bezbarwna i nie pozostawia po przesączeniu i odparowaniu na szkiełku zegarkowym, śladów substancji obcych. Tak przygotowany preparat umieszcza się i za-

mocowuje w formie zalewając go niskospolimeryzowanym metakrylanem metylu o zawartości 0,1% nadtlenu benzoilu i prowadzi odpowietrzanie przy pomocy próżni. Następnie formę wraz z preparatem zamyka się w autoklawie i ogrzewa w temperaturze $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ w czasie 12 godzin pod ciśnieniem 4 atmosfery. W tym czasie następuje całkowite stwardnienie żywicy.

Przykład II. Preparat przygotowany jak w przykładzie I, zalany w formie niskospolimeryzowanym metakrylanem metylu o zawartości 0,2% nadtlenu benzoilu ogrzewa się w autoklawie w temperaturze $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ w czasie 8 godzin pod ciśnieniem 8 atmosfer.

Przykład III. Preparat przygotowany jak w przykładzie I, zalany w formie nisko spolimeryzowanym metakrylanem metylu o zawartości 0,2% nadtlenu benzoilu ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 120°C w czasie 3,5 godziny pod ciśnieniem 40 atmosfer.

Przykład IV. Preparat przygotowany jak w przykładzie I, zalany w formie nisko spolimeryzowanym metakrylanem metylu o zawartości 0,05% nadtlenu benzoilu ogrzewa się w czasie 15 godzin w temperaturze $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem atmosferycznym, następnie ogrzewanie prowadzi się w temperaturze 70°C w czasie 5 godzin pod ciśnieniem 6 atmosfer.

Przykład V. Preparat wyekstrahowany w metakrylanie metylu jak w przykładzie I,

umieszcza się w naczyniu z metakrylanem metylu o zawartości 0,2% nadtlenu benzoilu i poddaje kilkakrotnemu działaniu zmniejszonego ciśnienia w celu usunięcia powietrza. Tak odpowietrzony preparat umieszcza się w formie i zalewa nisko spolimeryzowanym metakrylanem metylu o zawartości 0,1% nadtlenu benzoilu i prowadzi proces dalej jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zatapiania w tworzywach sztucznych preparatów zwłaszcza biologicznych i botanicznych przez zanurzenie preparatu w monomerze lub nisko spolimeryzowanym ciekłym polimerze i następnie utwardzanie przez polimeryzację, bądź kondensację, **znamienny tym**, że preparat wstępnie ekstrahuje się monomerem żywicy, a następnie zanurza w monomerze bądź nisko spolimeryzowanym ciekłym polimerze z dodatkiem inicjatora polimeryzacji lub kondensacji i odpowietrza pod zmniejszonym ciśnieniem, a po odpowietrzeniu ogrzewa najpierw przy zastosowaniu ciśnienia atmosferycznego do momentu uzyskania lepkości twardniejącej masy około 800—1000 centipoisów, a następnie pod zwiększonym ciśnieniem do całkowitego stwardnienia żywicy, przy czym proces prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej temperatury krytycznej monomeru stosowanej żywicy, a także temperatury jej rozkładu.