



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 443

(21) PV 9034-87.T
(22) Přihlášeno 10 12 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
B 01 D 13/04
C 08 J 5/18

(75)
Autor vynálezu

ŠVEC FRANTIŠEK Ing. DrSc., HŘEBEČ,
BLEHA MIROSLAV Ing. CSc., PRAHA /CS/,
TENNIKOVA TATIANA B. CSc.,
BELENKII BORIS G. DrSc., LENINGRAD /SU/

(54)

Makroporézní polymerní folie a způsob
jejich přípravy

(57) Makroporézní polymerní fólie sestávající z kopolymeru monovinylického a divinylického monomeru, přičemž vzájemný poměr obou typů monomeru leží v oblasti od 5 : 95 do 95 : 5 hmot % tvořené navzájem pospojovanými polymerními globulárními útvary majícími velikost 0,05 až 0,5 μ m, mezi nimiž jsou vzájemně komunikující volné prostory /póry/. Celková tloušťka takovéto folie v průřezu činí 0,2 až 15 mm a měrný povrch měřitelný i v suchém stavu může dosáhnout až hodnoty 400 m²/g. Fólie se připravují srážecí polymerací prováděnou při teplotě až 80 °C po dobu až 24 h v přítomnosti radikálového iniciátoru a porogenního rozpouštědla ze skupiny alkoholů, esterů karboxylových kyselin, ketonů a jejich směsí.

Vynález se týká makroporézních polymerních folií a způsobu jejich přípravy.

Makroporézní materiály jsou ve své podstatě známy již delší dobu ve formě sférických částic. Ty se běžně používají v chromatografických separačních metodách při dělení nej-různějších látek podle velikosti molekul, jejich afinity k materiálu samému nebo ke skupinám do něho dodatečně chemicky či fyzikálně připojeným, podle vzájemné elektrostatické interakce atp. Makroporozita těchto polymerních částic je charakterizována měřitelným měrným povrchem, který je dostupný i v suchém stavu. Z hlediska morfologického jsou makroporézní polymery charakterizovány tzv. globulární strukturou, což znamená, že polymerní částice sestává se vzájemně spojených submikroskopických útvarů zvaných globule. Ty jsou většinou neporézní. Měrný povrch je pak vlastně povrchem těchto globulí a póry jsou intersticiální prostory mezi globulemi /viz například Z. Pelzbauer a kol., J. Chromatogr. 171 [1979] 101/. Sférické makroporézní částice se vyrábějí suspenzní radikálovou polymerizací, přičemž podmínkou vzniku makroporézní struktury je přítomnost síťovadla a inertního rozpouštědla v polymerizační násadě, která tvoří dispergovanou fázi. Původní makroporézní částice popsané na počátku padesátých let byly tvořeny kopolymery styrenu a divinylbenzenu a byly vyvinuty hlavně pro následující výrobu ionexů schopných pracovat s menšími difúzními bariérami a též v prostředí, které nebotná běžné gelové sorbenty. Později, s rozvojem jak chromatografie, tak zvláště imobilizace heterogenních katalyzátorů a polymerních reagentů se ukázala naléhavá potřeba makroporézních sférických materiálů, které na rozdíl od styren-divinylbenzenových jsou jednak hydrofilnější, jednak reaktivnější. Na počátku sedmdesátých let tak byly vynalezeny makroporézní sférické částice na bázi glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu /F. Švec a kol. čs. a. o. 175 112/.

Sférický tvar částic skýtá mimořádnou přednost mají-li být použity jako náplň kolony, přes níž se kontinuálně vede proud zpracovávaného média. Nicméně toto uspořádání má přes řadu výhod i některé nevýhody. Mezi jiným lze jmenovat zejména nemožnost libovolného zvětšování objemu lože částic, protože roste-li délka kolony, vzrůstá rovněž tlaková ztráta na ní, a to pak způsobuje nutnost použít velmi vysokých tlaků k zabezpečení rozumného průtoku důležitého pro praktické použití. Potřebný tlak však může přesáhnout hranici mechanické pevnosti částic, ty se rozdrť a dojde k úplnému ucpání kolony. Aby se předešlo tomuto fenomenu, volí se nízké vrstvy o relativně velké ploše zajišťující tak odpovídající objem. Jejich nevýhodou je však vždy potřeba umístění částic v uzavřené, zcela naplněné nádobě, která udržuje požadovaný tvar vrstvy. Tím se ovšem ztěžuje manipulace, zapojení několika vrstev do serie předpokládá stejný počet uzavřených nádob, celé zařízení nabývá na velikosti a náklady na něj rostou.

Forma nízké vrstvy o relativně velké ploše připomíná v přiblížení membránu. Membrány mají svůj původ v přírodě, kde tvoří základní součást každé buňky. Jejich funkce přitom spočívá jednak v udržování buněčného obsahu pohromadě, jednak v řízení transportu látek do buňky a ven z ní. Z hlediska praktického použití se v současné době rozvíjí více oblast napodobující druhou funkci. Syntetické polymerní membrány jsou nyní široce používány pro ultrafiltraci, reversní osmózu, dialýzu, elektrodialýzu, elektrolýzu a další technologické procesy. Ve velké většině se jedná o separace jedné látky nebo jedné skupiny látek ze směsi, nebo mechanické oddělení dvou prostorů, mezi nimiž musí probíhat určitá komunikace. Proto musí být membrána porézní, aby byl možný transport mezi oběma prostory, které membrána odděluje. Přitom je ovšem nezbytné tyto membrány syntetizovat takovými způsoby, které umožňují regulovat jejich porozitu, tedy například velikost pórů. Pro některé aplikace je dokonce nutné připravovat membrány tzv. asymetrické, tedy takové, jejichž struktura v průřezu se liší v závislosti na vzdálenosti od povrchu. Polymerní membrány se symetrickou a asymetrickou strukturou se běžně připravují litím roztoku polymeru v tenké vrstvě na vhodnou podložku a jeho řízenou koagulací. Jiná cesta získávání membrán spočívá v přípravě folie z mechanicky připravené směsi polymerů a rozpouštění jedné složky nebo bombardováním polymerní folie urychlenými těžkými ionty a vyleptání degradovaného polymeru v místě srážky rozpouštědlem.

Jak bylo uvedeno již výše, je možné získat porézní strukturu při výrobě polymer-
ních sorbentů ve formě sférických částic přímou polymerizační technikou, která však
není používána pro výrobu membrán. Naopak, membrány, které jsou relativně méně náročné
na zařízení, lze snadno spojovat do serií a jednoduše dosahovat obrovských ploch,
avšak syntéza makroporézních membrán z monomerů není popsána. Tuto skutečnost překoná-
vají makroporézní polymerní folie podle tohoto vynálezu, který zahrnuje i způsob jejich
přípravy.

Předmětem vynálezu jsou makroporézní polymerní folie vyznačené tím, že sestávají
z kopolymeru monovinyllického a divinyllického monomeru, přičemž vzájemný poměr obou typů
monomeru leží v oblasti od 5 : 95 do 95 : 5 hmot % a jsou tvořeny navzájem pospojovaný-
mi polymerními globulárními útvary majícími velikost 0,05 až 0,5 μm , mezi nimiž jsou
vzájemně komunikující volné prostory /póry/.

Celková tloušťka takovéto folie v průřezu činí 0,2 až 15 mm a měrný povrch měřitel-
ný i v suchém stavu může dosáhnout až hodnoty 400 m^2/g .

Zvláště výhodné jsou hydrofilní monovinyllické monomery jako akryláty a methakryláty
například glycidylakrylát či methakrylát, 2-hydroxyethylakrylát či methakrylát, 4-hydro-
xystyren, 2-vinylpyridin, N-vinylpyrrolidon, vinylacetát. Mezi síťovadly lze jmenovat
například ethylendimethakrylát, 2-hydroxypropylendimethakrylát a odpovídající diakrylá-
ty, 2,3-dihydroxybutylendimethakrylát, 2,4-divinylpyridin a další.

Všechny folie uváděné v tomto vynálezu se připravují roztokovou radikálovou polyme-
rizací ze shora uvedených monomerů a síťovadel rozpouštěných v inertním porogenním roz-
pouštědle, zajišťujícím vznik globulární struktury, kterým může být například alkohol,
ester karboxylové kyseliny, keton apod. nebo jejich směsi. Polymerační směs se umístí
do tvarově přizpůsobeného prostoru tvořeného dvěma temperovými čelními deskami a distan-
ční vložkou mající tloušťku požadované folie. K polymeraci směsi dojde jejím zahřátím
v prostoru formy, přičemž při vhodné kombinaci monomeru, síťovadla a inertního rozpouštěd-
la vznikají v průběhu polymerizace globule, které posléze s rostoucí konverzí zvětšují
svoji velikost až se vzájemně dotýkají a dojde k jejich pospojování, čímž folie získá
potřebnou mechanickou pevnost.

Polymerní porézní folie podle tohoto vynálezu připravené z reaktivních monomerů je
možné dále modifikovat a rozšířit tak výrazně paletu vlastností. Tímto způsobem je možné
zvýšit hydrofilitu či hydrofobitu, zavést ionogenní skupiny, imobilizovat katalyzátor,
afinant, nebo jinak aktivní skupiny či molekuly.

Příklad 1

Forma tvořená dvěma kovovými deskami, v nichž jsou vyvrtány komunikující kanály,
a distanční vložkou o tloušťce 1,2 mm čtvercového tvaru ze silikonového kaučuku, v níž
je vyříznut otvor ve tvaru čtverce o stranách délky 8 cm a otvor umožňující naplnění
prostoru formy z vnějšku, se naplní polymerizační směsí sestávající z 0,6 g N-vinylpyr-
rolidonu, 11,4 g ethylendiakrylátu, 8,2 g 2-butanonu a 0,15 g azobisisobutyronitrilu
/iniciátor polymerizace/. Do formy se přivádí po dobu 8 hodin voda s teplotou 80 $^{\circ}\text{C}$.
Po skončení polymerizace se forma rozebere a hotová folie mající měrný povrch 8,4 m^2/g
se může použít.

Elektronmikroskopická fotografie řezu folií zřetelně dokládá skutečnost, že folie
je tvořena submikroskopickými sférickými útvary odborně nazývanými globule, mezi nimiž
jsou volné intersticiální prostory - póry. S ohledem na měřítko zvětšení mikroskopem
lze odečíst velikost jednotlivých globulí, která činí 0,48 μm .

Příklad 2

Do stejné formy jako v příkladu 1 je vnesena směs sestávající z 0,6 g glycidylmethakrylátu, 11,4 g ethylendimethakrylátu, 0,12 g iniciátoru a 16,2 g cyklohexanolu a za shodných podmínek provedena polymerizace. Získaná folie měla měrný povrch $139 \text{ m}^2/\text{g}$.

Z elektronmikroskopického snímku jsou zřejmé globulární útvary monodispersní co do velikosti, mající průměr $0,05 \text{ } \mu\text{m}$.

Příklad 3

Do formy, jejíž distanční vložka má tloušťku 15 mm byla vnesena směs sestávající z 12 ml 2-hydroxyethylakrylátu, 12 ml 2-hydroxypropylendiakrylátu, 0,24 g azobisisobutyronitrilu, 32,4 ml cyklohexanolu a 3,6 ml dodekanolu. Polymerizace probíhala po dobu 3 hodin při teplotě 60°C a poté 5 hodin při teplotě 80°C . Získaná polymerní deska má měrný povrch $38 \text{ m}^2/\text{g}$.

Elektronmikroskopický snímek dokládá makroporézní charakter folie tvořené opět monodispersními globulemi o průměru $0,12 \text{ } \mu\text{m}$.

Příklad 4

Do formy, jejíž distanční vložka o tloušťce 3 mm má vyřiznut otvor tvaru kruhu o poloměru 4 cm byla vnesena směs sestávající z 4,8 g 4-hydroxystyrenu, 6,2 g 2,3-dihydroxybutylendimethakrylátu, 0,15 g azobisisobutyronitrilu a 12,8 g methylbenzoátu. Polymerizace probíhala při teplotě 80°C po dobu 24 hodin a výsledný produkt ve formě terčů o průměru 8 cm měl měrný povrch $12,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Globule, z nichž je folie tvořena, mají rozměr odečtený ze SEM snímku $0,32 \text{ } \mu\text{m}$.

Příklad 5

Do stejné formy jako v příkladu 4 byl vnesen roztok 7,2 ml glycidylmethakrylátu, 4,8 ml ethylendimethakrylátu a 0,12 g azobisisobutyronitrilu ve směsi sestávající z 16,2 ml cyklohexanolu a 1,8 ml dodekanolu. Po 8 hodinách polymerizace při teplotě 70°C byla získána folie s měrným povrchem $43,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Velikost globulí tvořících folii činí podle SEM $0,16 \text{ } \mu\text{m}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Makroporézní polymerní folie vyznačené tím, že sestávají z kopolymeru monovinyllického a divinyllického monomeru, přičemž vzájemný poměr obou typů monomerů leží v oblasti od 5 : 95 do 95 : 5 hmot. % a jsou tvořeny navzájem pospojovanými polymerními globulárními útvary majícími velikost $0,05$ až $0,5 \text{ } \mu\text{m}$, mezi nimiž jsou vzájemně komunikující volné prostory - póry.
2. Makroporézní polymerní folie podle bodu 1 vyznačené tím, že jejich celková tloušťka v průřezu činí $0,2$ až 15 mm a měrný povrch měřitelný i v suchém stavu činí až $400 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. Makroporézní polymerní folie podle bodů 1 až 2 vyznačené tím, že monovinyllický monomer je vybrán ze skupiny zahrnující akryláty, methakryláty, vinylpyridin, N-vinylpyrrolidon, vinylacetát a hydroxystyren, zatímco divinyllický monomer je vybrán ze skupiny zahrnující alkylen- a hydroxyalkylen- diakryláty a dimethakryláty a divinylpyridin.
4. Makroporézní polymerní folie podle bodů 1 až 3 vyznačené tím, že obsahují armovací vložku zvyšující jejich mechanickou pevnost zavedenou do nich v průběhu přípravy.

5. Způsob přípravy makroporéznych polymerních folií podle bodů 1 až 4 vyznačený tím, že se směs monomerů rozpouští spolu s radikálovým iniciátorem v inertním porogenním rozpouštědle zajišťujícím vznik globulární struktury vybraném ze skupiny zahrnující alkoholy, estery karboxylových kyselin, ketony a jejich směsi, umístí do tvarově přizpůsobeného prostoru tvořeného dvěma temperovanými čelními deskami a distanční vložkou mající tloušťku odpovídající požadované tloušťce folie a poté zahřeje na teplotu až 80 °C, přičemž radikálová srážecí polymerizace, k níž dojde, se nechá probíhat po dobu až 24 hodin.

1 výkres

