



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203386

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 24 05 79
/21/ /PV 3585-79/

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/26

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

VERUOVÍČ BUDIMÍR ing. CSc., PRAHA, KUBÁNEK VLADIMÍR doc. ing. CSc.,
KRALUPY nad Vltavou, KRÁLÍČEK JAROSLAV doc. ing. DrSc., PRAHA
a CIMBUREK ZDENĚK, KRALUPY nad Vltavou

(54) Způsob výroby polymerních sorbentů mikroporézní struktury

Vynález se týká způsobu výroby polymerních sorbentů mikroporézní struktury.

Polykondenzací dvou dvojfunkčních složek v ekvimolárním poměru vznikají produkty, které mají lineární makromolekuly a vyznačují se tím, že jsou rozpustné a tavitelné, zpracovávají se buď z taveniny nebo popřípadě z roztoku. Příkladem tohoto typu polykondenzační reakce může být polykondenzace dvojmocného alkoholu, například etylenglykolu a dvojmocné kyseliny, například tereftalové za vzniku lineárního polyesteru.

Polykondenzací jedné složky trojfunkční nebo vícefunkční a druhé dvojfunkční při molárním poměru menším než 1 vznikají produkty, které mají trojrozměrnou strukturu. Příkladem tohoto typu polykondenzační reakce může být polykondenzace fenolu s formaldehydem. Produkty tohoto typu polykondenzační reakce se zpracovávají většinou na lisovací kompozice.

Dosavadní polykondenzační technikou nelze připravit polykondenzáty mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu, které by měly význam jako sorbenty.

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje způsob výroby polymerních sorbentů mikroporézní struktury podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že troj- a vícefunkční sloučeniny, například fenol, resorcin, močovina, thiomčovina, melamin nebo jejich směsi, se polykondenzují ve dvoustupňové reakci s formaldehydem, urotropinem nebo s jejich směsí, přičemž na 1 mol troj- a vícefunkčních sloučenin se použije 1,1 až 2,75 molů formaldehydu, resp. urotropinu nebo jejich směsi za přítomnosti inertní látky, tvořené solemi organických nebo anorganických kyselin, rozpustných v polykondenzačním prostředí v množství 0,5 až 100 hmotových dílů na 1 díl polykondenzujících složek a po ukončení polykondenzační reakce se inertní sůl vyextrahuje z polykondenzačního produktu. Je dále výhodné, jestliže se v prvním stupni polykondenzace připraví gel při teplotě 20 až 70 °C a rozemele na požadovanou velikost zrna a v druhém stupni se provede vytvrzení gelu při teplotě 70 až 120 °C a vyextrahuje se inertní složka z polykondenzačního produktu.

Polykondenzace složek se při způsobu podle vynálezu tedy provádí v takovém poměru, aby

konečný produkt měl trojrozměrnou strukturu a za přítomnosti inertní látky, která se vestavuje do polykondenzační struktury a po vytvrzení se vyextrahuje a zbylá stopa po této látce tvoří pórovitou strukturu polykondenzátu.

V rámci tohoto vynálezu byly připraveny polykondenzáty o mikroporézní struktuře a vysokém aktivním povrchu na bázi těchto látek: fenolformaldehydové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice, thiomčovinoformaldehydové pryskyřice, resorcinformaldehydové pryskyřice a melaminoformaldehydové pryskyřice nebo jejich směsí.

Nejprve byl předložen do polykondenzační nádoby roztok formaldehydu nebo urotropinu /hexametylentetraminu/, popřípadě jejich směsí spolu s inertní složkou, bylo upraveno pH roztoku na požadovanou hodnotu, potom se přidalo potřebné množství druhé polykondenzační složky, například fenolu, močoviny a podobně a směs se zhomogenizovala mícháním a pak zahřívala do vzniku řídkého gelu. Potom se na baňku připojilo vakuum a dále zahřívalo, až řídký gel přešel do formy pevného gelu. Gel se potom rozemlel, nejlépe v mixéru, na drobné částičky, které se podrobily dalšímu procesu vytvrzování za vzniku pevné práškovité hmoty. Z této hmoty se vyextrahovala inertní složka vhodným extrakčním činidlem. Velikost mikropórů takto připravených polykondenzátů je závislá na poměru polykondenzačních složek k inertní složce. Čím více bude polykondenzační směs obsahovat inertní složky, tím bude větší členitost a pórovitost polykondenzačních produktů. Polykondenzace, resp. vytvrzování se provádí do takového stupně, aby se inertní složka dala bez obtíží vyextrahovat. Inertními složkami podle vynálezu jsou soli organických nebo anorganických kyselin, jako jsou například chlorid lithný, chlorid sodný, chlorid kademnatý, síran sodný, chlorid vápenatý, octan sodný a podobně. Jako extrakční činidlo se používá voda, alkohol nebo jejich směs.

Sorpční vlastnosti, resp. kapacita polykondenzačního mikroporézního produktu, připraveného podle vynálezu, jsou závislé na hmotovém poměru polykondenzačních složek ku inertní složce, stupni zesíťování, způsobu mletí, resp. drcení gelu a způsobu extrakce inertního činidla.

Vznik mikroporézní struktury v polykondenzačních produktech spočívá v tom, že při tvorbě polymerní sítě dochází k zabudování inertní složky do této sítě a při postupném odvodňování gelu k její krystalizaci v prostoru sítě vymezeném hustotou sítě, resp. zesíťování. Inertní složka naruší tvorbu energeticky, resp. prostorově nejvhodnější sítě a podle poměru polykondenzačních složek a inertní složky vzniká hustší či řidší síť, resp. polykondenzační produkt obsahuje menší či větší póry. Hustota sítě, resp. zesíťování je závislá také na množství, resp. poměru inertní složky a polykondenzačních složek. Po extrakci inertní složky tvar sítě polykondenzátu se nemění a zbylá stopa po této složce tvoří mikroporézní strukturu v polykondenzátu.

Velikost povrchu sorpčních materiálů připravených dle předkládaného vynálezu je závislá také na způsobu drcení, resp. mletí gelu s inertním plnivem, neboť dochází přitom k drcení polykondenzátu na velmi jemné částičky. Distribuce pórů v polykondenzátu je dána podmínkami polykondenzačního procesu a vytvrzování gelu. Polykondenzační směs je nutno udržovat v homogením stavu zejména v době vzniku pevného gelu, pak šíře distribuce pórů je užší.

Způsobem podle vynálezu lze připravit mikroporézní polykondenzáty jak ve formě prášku, tak i ve formě desek a jiných tvarů, takže se gel připravený v prvním stupni nechá vytvrdit v příslušné formě a po vytvrzení vyextrahuje inertní látka.

Sorpční vlastnosti mikroporézních polykondenzátů připravených podle vynálezu jsou dány nejen velikostí specifického povrchu, ale i jejich chemickou strukturou, stupněm bobtnavosti, resp. obsahem metylových skupin a fyzikálně-chemickým vztahem k sorbované látce. K dokonalému využití sorpční kapacity polykondenzačních produktů je nutné, aby se tyto sorbenty dobře solubilizovaly s kontaktovaným prostředím. Polykondenzační sorbenty připravené podle vynálezu se dají použít jak pro statický, tak i dynamický způsob sorpce. S výhodou se tyto typy sorbentů používají v práškovité formě. Střední velikost povrchu částic mikroporézních práškovitých polykondenzátů se pohybuje od 20 do 300 m²/g.

Způsob výroby mikroporézních polykondenzátů podle vynálezu a jeho účinky jsou blíže objasněny v následujících příkladech jeho provedení.

P ř í k l a d 1

63,8 hmot. dílů fenolu a 40 hmot. dílů 40% formalinu v trojhrdlé baňce se okyselí 0,64

hmot. díly kyseliny solné /o hustotě 1,19 g/ml/ a směs míchá pod zpětným chladičem a zahřeje na teplotu 60 až 70 °C. Po dosažení této teploty se do baňky přidá 128 hmot. dílů chloridu sodného a směs zhomogenizuje. Průběh reakce se projeví zahříváním reakční směsi. Baňka se připojí na vakuum vodní vývěvy a oddestiluje převážná část vody z reakční směsi. K žluté viskózní hmotě se přidá 7 hmot. dílů urotropinu a směs se dále míchá a zahřívá, až vznikne tuhý gel. Gel se přenesse do mixéru a rozdrtí; rozdrcený gel se vytvrzuje pod infračervenou lampou za občasného promíchávání, až vzniknou pevné a houževnaté částice. Práškovitá hmota žlutočervené barvy se extrahuje horkou vodou až do odstranění veškerého chloridu sodného. Práškovitý produkt po vysušení měl povrch 45 m²/g.

P ř í k l a d 2

47 hmot. dílů fenolu spolu s 60 hmot. díly furalu, 0,094 hmot. díly hydroxidu barnatého a 141 hmot. dílů chloridu lithného se míchá v trojhrdlé baňce opatřené zpětným chladičem a přípojkou na vakuum. Směs se současně zahřívá k varu po dobu 1,5 hodin. Potom se přidá 0,352 hmot. dílů hydroxidu sodného ve formě 20% vodného roztoku. Reakční směs se zahřívá dalších 1,5 hodin a pak se do reakční směsi přidá 5 hmot. dílů urotropinu a na baňku připojí vakuum vodní vývěvy a v reakci pokračuje až vznikne křehký gel, který se přenesse do mixéru, rozdrtí, vytvrdí pod IČ lampou a inertní složka, tj. chlorid lithný se vyextrahuje z polykondenzačního produktu horkou vodou nebo směsí alkohol/voda /3:1/. Vysušená práškovitá hmota měla povrch 60 m²/g.

P ř í k l a d 3

20 hmot. dílů resorcinu, 20 hmot. dílů 40% formalinu a 40 hmot. dílů chloridu vápenatého se míchá v trojhrdlé baňce při teplotě 70 až 75 °C, až vznikne viskózní sirupovitá hmota, u které se upraví pH na hodnotu 7,2 až 7,4. Potom se do reakční směsi přidají 4 hmot. díly paraformaldehydu a směs dále zahřívá při 40 °C, až vznikne pevný gel. Gel se z baňky přenesse do mixéru, rozdrtí na drobné částičky, které se vytvrdí pod IČ lampou a ze kterých se vyextrahuje chlorid vápenatý horkou vodou. Mikroporézní sorbent má světle vínovou barvu.

P ř í k l a d 4

60 hmot. dílů močoviny, 130 hmot. dílů 40% formalinu, 4 hmot. díly urotropinu ve formě 25% vodného roztoku a 180 hmot. dílů chloridu lithného se rozpustí a zhomogenizuje ve trojhrdlé baňce za stálého míchání a zahřívání při teplotě 35 °C, až vznikne gel. Na baňku se potom připojí vakuum vodní vývěvy a oddestiluje převážná část vody. Gel se z baňky převede do mixéru, rozdrtí na drobné částičky a vytvrdí pod IČ lampou a ze suchého produktu se vyextrahuje chlorid lithný etylalkoholem. Získán bílý, pórovitý materiál o měrném povrchu 47 m²/g.

P ř í k l a d 5

Do trojhrdlé 1/2litrové baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem a přípojkou na vakuum se předloží 63 hmot. dílů melaminu, 112,5 hmot. dílů 40% formalinu, 2,5 hmot. dílů hydroxidu sodného v 19 hmot. dílech vody a zamíchá při normální teplotě za vzniku homogenního roztoku. Do roztoku se potom přidá 130 g octanu sodného a směs vyhřeje na teplotu 60 až 70 °C, do baňky přikape roztok hydroxidu sodného připravený rozpuštěním 2,5 g hydroxidu sodného v 19 ml vody. Reakční směs se dále zahřívá po dobu 15 až 20 minut, až vznikne viskózní roztok. Potom se baňka připojí na vakuum vodní vývěvy, oddestiluje voda a získá křehký gel, který se rozdrtí v mixéru a vytvrdí pod IČ lampou. Z práškovitého polykondenzačního produktu se potom vyextrahuje chlorid lithný vodou. Měrný povrch polykondenzačního sorbentu činí 42 m²/g.

P ř í k l a d 6

Do trojhrdlé 1/2litrové baňky bylo předloženo 76 hmot. dílů thiomčoviny, 130 hmot. dílů 40% formalinu, 4 hmot. díly urotropinu ve formě 25% roztoku a 228 hmot. dílů chloridu sodného.

Směs se homogenizuje mícháním a postupným zahříváním na teplotu 60 °C, až začne vznikat gel. Na baňku se připojí vakuum vodní vývěvy a převážná část vody se z reakční směsi oddestiluje a získá křehký gel, který se rozdrtí v mixéru na drobné částičky a vystaví účinku tepla nejlépe IČ lampy, až částičky přejdou do pevné formy. Inertní složka, tj. chlorid sodný a zbytky vodorozpustných reakčních látek, se vyextrahuje horkou vodou a získá po vysušení pórovitý slabě nažloutlý prášek.

Polykondenzační produkty mikroporézní struktury o vysokém aktivním povrchu připravené podle vynálezu mají uplatnění zejména jako účinné sorbenty při úpravě, resp. stabilizaci nápojů, úpravě a čištění odpadních vod, ve farmacii, v plynové chromatografii a podobně.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby polymerních sorbentů mikroporézní struktury, vyznačený tím, že troj- a vícefunkční sloučeniny, například fenol, resorcin, močovina, thiomčovina, melamin nebo jejich směsi, se polykondenzují ve dvoustupňové reakci s formaldehydem, urotropinem a jejich směsí, přičemž na 1 mol troj- a vícefunkčních sloučenin se použije 1,1 až 2,75 molů formaldehydu, resp. urotropinu nebo jejich směsí za přítomnosti inertní látky, tvořené solemi organických nebo anorganických kyselin, rozpustných v polykondenzačním prostředí v množství 0,5 až 100 hmot. dílů na 1 díl polykondenzujících složek a po skončení polykondenzační reakce se inertní sůl vyextrahuje z polykondenzačního produktu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že v prvním stupni polykondenzace se připraví gel při teplotě 20 až 70 °C a rozemele na požadovanou velikost zrna a v druhém stupni se provede vytvrzení gelu při teplotě 70 až 120 °C a vyextrahuje se inertní složka z polykondenzačního produktu.