

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235363**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419730**

(51) Int.Cl.
C01B 33/44 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **07.12.2016**

(54)

Sposób otrzymywania modyfikowanego montmorylonitu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.06.2018 BUP 13/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL
UNIwersytet OPOLSKI, Opole, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA PIECHOTA, Bliszczycze, PL
KRYSTYNA CZAJA, Opole, PL
STANISŁAW KUDŁA, Kędzierzyn-Koźle, PL
JACEK KOSNO, Kędzierzyn-Koźle, PL
MARCIN ROMANOWSKI, Gliwice, PL
IZABELA SEMENIUK, Kędzierzyn-Koźle, PL
ANNA WOJTALA, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAŁGORZATA MENDEL, Kluczbork, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Fiszer

PL 235363 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanego montmorylonitu stosowanego przede wszystkim jako napełniacz kompozytów na osnowie polimerowej.

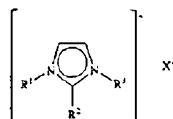
Rola glinokrzemianów wyraźnie wzrosła po osiągnięciu popularności nanokompozytów polimerowych, czyli takich kompozytów, w których osnowa polimerowa zawiera równomiernie rozproszone cząstki napełniacza o przynajmniej jednym wymiarze nieprzekraczającym 100 nm (tak zwane nanonapełniacze). Jednym z najpopularniejszych nanonapełniaczy mineralnych jest glinokrzemian o nazwie montmorylonit (MMT). Montmorylonit wykazuje trójwarstwową strukturę, na którą składają pakiety w kształcie płytek zbudowane z dwóch zewnętrznych warstw tetraedrów tlenowo-krzemowych, zgrupowanych wokół centralnej warstwy oktaedrów glinowo-tlenowo-wodorotlenowych. Grubość pakietu MMT wynosi 0,96 nm, natomiast pozostałe wymiary dochodzą do 2 μm . Pomiędzy pakietami znajdują się kationy metali alkalicznych, głównie sodu, wapnia bądź potasu, stąd wyróżnia się montmorylonity sodowe, potasowe lub wapniowe. Specyficzna struktura montmorylonitu powoduje, że wykazuje on silne właściwości sorpcyjne względem różnego rodzaju związków nieorganicznych i organicznych. Właściwość ta oznaczana skrótem CEC, nazywana jest zdolnością wymienną kationów lub pojemnością sorpcyjną kationów (cation exchange capacity) i wyrażana jest w meq/100g montmorylonitu (mmoli/100g montmorylonitu). Ze względu na swoją strukturę MMT wykazuje silnie hydrofobowy charakter, co ogranicza jego kompatybilność z większością masowo stosowanych hydrofobowych polimerów, takich jak polietylen czy polipropylen. Zatem, aby MMT mógł być stosowany w roli napełniacza takich polimerów zachodzi konieczność modyfikacji jego powierzchni. Wysoka zdolność wymiany kationów powoduje, że procesy modyfikacji MMT zwykle prowadzi się na drodze reakcji wymiany jonowej, podczas której alkaliczne kationy MMT wymieniają się na różnego rodzaju kationy nieorganiczne lub organiczne, najczęściej soli amoniowych z długimi łańcuchami alkilowymi, zwykle C16–C18. Efektem modyfikacji jest zmiana charakteru MMT na hydrofobowy oraz wzrost odległości pomiędzy jego warstwami (płytkami), co jest szczególnie istotne podczas wytwarzania nanokompozytów z MMT.

Obecnie producenci oferują bardzo szeroką gamę montmorylonitów modyfikowanych różnego typu IV-rzędowymi solami alkiloamoniowymi, przeznaczonych do wytwarzania nanokompozytów. Szczegółowy opis najpopularniejszych na rynku modyfikowanych montmorylonitów znaleźć można w polskim patencie 213782.

Literatura, dotycząca sposobów modyfikacji MMT jest bardzo obszerna. Zdecydowana większość badań dotyczy modyfikacji montmorylonitu przy użyciu IV-rzędowych soli alkiloamoniowych, gdzie kation azotu podstawiony jest zwykle grupami metylowymi i/lub benzylowymi i/lub wodorem oraz grupami alkilowymi z długimi łańcuchami węglowymi, zwykle od C10 do C18, na przykład chlorek dioktadecylo-dimetyloamoniowy (Sun H., i in., *Colloids. Surf. A*, 2013, 426, 26–32, Mittal V., *Appl. Clay. Sci.*, 2012, 56, 103–109) czy bromek oktadecylo-trimetyloamoniowy (Hrachowa J., i inni, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, 101, 161–168) lub chlorek heksadecylo-trimetyloamoniowy (Araujo E. M., i in., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, 90, 841–848). Obszerny opis procesów modyfikacji montmorylonitu przy użyciu wyżej wymienionych związków można znaleźć w pracy Pagacz J., Pielichowski K., *Czasopismo Techniczne*, 2007, zeszyt 1/Chemia, 133–147, 426, 25–32 czy Ultracki L. A., „Clay-containing polymeric nanocomposites”, *Rapra Technology Ltd.*, Vol. 1, 2004 oraz Pavlidou S., Papaspyrides C.D., *Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33, 1119–1198. W opisie patentowym US 2012/0316264 zastrzeżono sposób modyfikacji montmorylonitu z wykorzystaniem związku modyfikującego w postaci bromku alkilotrimetyloamoniowego o długości łańcucha alkilowego od 12 do 16 atomów węgla, na przykład bromku dodecylo-trimetyloamoniowego, heksadecylo-trimetyloamoniowego, oktadecylo-trimetyloamoniowego lub stearylo-trimetyloamoniowego lub ich mieszaninie. W pierwszym etapie montmorylonit dyspergowano w wodzie, uzyskując zawiesinę o stężeniu poniżej 90% wagowych, którą następnie mieszano mechanicznie ze związkiem modyfikującym w temperaturze 60–80°C w czasie około 4 godzin. Stosunek wagowy związku modyfikującego do montmorylonitu wynosił 50–70%. Opisano także drugi wariant procesu modyfikacji, w którym montmorylonit przed mieszaniem ze związkiem modyfikującym dyspergowano w wodzie przy użyciu ultradźwięków przez około 1 godzinę. Procesy modyfikacji montmorylonitu z wykorzystaniem czwartorzędowych soli alkiloamoniowych opisano również w CN 104530774, CN 104799017, CN 105585709 oraz UA 80913 i UA 74740.

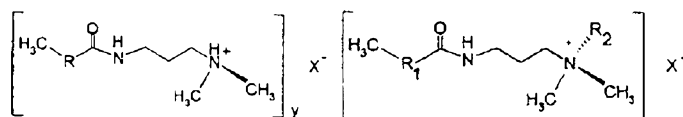
W roli modyfikatorów MMT stosuje się także sole fosforanowe czy pirydynowe (US 5.707.439, 1998). Znane są także prace (Awad W.H., i in., *Thermochim. Acta*, 2004, 409, 3–11, He A., i in., *Polym.*

Degrad. Stab., 2010, 95, 651–655, V. Mittal, J. Thermoplast. Comp. Mater., 2009, 22, 453), w których MMT modyfikowano przy użyciu soli alkilo-imidazoliowych o poniższym wzorze ogólnym:



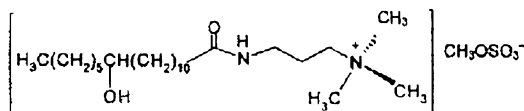
gdzie: R_1 , R_2 i R_3 – wodór i/lub grupy alkilowe o długości łańcucha od C_1 do C_{16} i/lub grupy alkilowe o długości łańcucha od C_1 do C_{16} zakończone grupą OH.

W polskim opisie patentowym 220616 oraz 220622 przedstawiono sposób modyfikacji montmorylonitu przy użyciu soli amidoamoniowych lub protonowanych amidoamin, stanowiących pochodne N-(3-dimetyloaminopropyl) kwasów tłuszczowych, wywodzących się z oleju kokosowego o wzorach ogólnych:

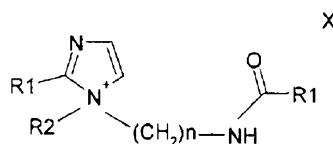


gdzie R , R_1 = łańcuch alkilowy, zawierający 10–16 atomów węgla oraz jednonasycony łańcuch alkilowy o 16 atomach węgla, pochodzący z kwasu oleinowego oraz łańcuch, zawierający 16 atomów węgla i dwa wiązania nienasycone, pochodzący z kwasu linolowego, R_2 = grupa benzylowa lub metylowa, X^- = jon chlorkowy, bromkowy, jodkowy, wodorosiarczanowy (VI), metylosiarczanowy, szczawianowy lub winianowy, $y=1-2$.

Z kolei w patencie 221105 zastrzeżono sposób modyfikacji montmorylonitu przy użyciu soli amidoamoniowych lub protonowanych amidoamin, stanowiących pochodne N-(3-dimetyloaminopropyl) amidu kwasu 12-hydroksystearynowego o wzorze:



Ze stanu techniki znany jest także sposób otrzymywania modyfikowanego montmorylonitu przy użyciu soli z grupy imidazolin, należących do halogenków 1-[n-(alkilokarbamoilo) alkilo]-1-alkilo-2-alkilo-imidazoliowych, podstawionych łańcuchami alkilowymi naturalnych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 22 atomów węgla, który przedstawiono w zgłoszeniu patentowym 407730. Wzór ogólny zastrzeżonych modyfikatorów ma następującą postać:



gdzie: R_1 = łańcuch alkilowy o długości od 10 do 22 atomów węgla, R_2 = grupa benzylowa, metylowa lub wodór, X^- = jon chlorkowy, bromkowy lub jodkowy, $n = 1-10$.

Montmorylonit dyspergowano w wodzie i/lub w rozpuszczalniku organicznym i mieszano ze związkiem modyfikującym w temperaturze 50–100°C w czasie nie krótszym niż 30 minut, stosując 10–150 mmol soli z grupy imidazolin na 100 g montmorylonitu.

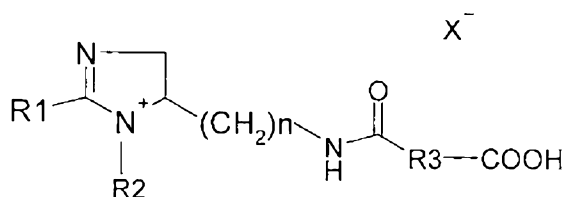
W sposobie otrzymywania modyfikowanego montmorylonitu według wynalazku stosuje się modyfikatory z grupy soli imidazolin, wytworzone na bazie alifatycznych i/lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla lub alifatycznych monokarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych i alifatycznych lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla. W przeciwieństwie do soli imidazolin zastrzeżonych w zgłoszeniu 407730, pierścień imidazolowy związków modyfikujących w sposobie według wynalazku podstawiony jest z jednej lub z obu stron długimi łańcuchami alkilowymi, zakończonymi

aktywną grupą karboksylową. Taka budowa modyfikatora może przyczynić się nie tylko do wzrostu odległości międzywarstwowej w montmorylonicie, ale także do wytworzenia trwałych wiązań estrowych pomiędzy modyfikatorem a grupami hydroksylowymi montmorylonitu.

Celem wynalazku było opracowanie prostego i skutecznego sposobu otrzymywania modyfikowanego montmorylonitu, cechującego się trwałym połączeniem montmorylonitu ze związkiem modyfikującym oraz zwiększoną odległością międzywarstwową, który może być stosowany jako napełniacz tworzyw poliolefinowych.

Okazało się, że możliwe jest otrzymanie w prosty sposób skutecznego i niedrogiego napełniacza tworzyw sztucznych – montmorylonitu modyfikowanego przy użyciu soli z grupy imidazolin, wytworzonych na bazie alifatycznych i/lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla lub alifatycznych monokarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych i alifatycznych lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że montmorylonit dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w proporcji masowej od 1:2 do 1:8 w czasie nie krótszym niż 30 minut, do tak przygotowanej zawiesiny wprowadza się silny kwas mineralny w proporcji masowej do rozpuszczalnika organicznego od 0,01:1 do 0,03:1, a następnie związek modyfikujący o wzorze ogólnym:



gdzie:

R₁ = łańcuch alkilowy o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierający od 1 do 3 wiązań nienasyconych lub łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla zakończony grupą karboksylową lub pierścień benzenu podstawiony grupą karboksylową

R₂ = grupa benzylova lub wodór,

R₃ = łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla lub pierścień benzenu,

X⁻ = jon bromkowy lub chlorkowy,

n = 1–6,

w proporcji masowej do montmorylonitu od 0,2:1 do 1:1, proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 50–90°C w czasie 1–4 godzin, następnie wprowadza się środek suszący w proporcji masowej do montmorylonitu od 0,1:1 do 0,4:1, po czym rozpuszczalnik i środek suszący usuwa się, a osad modyfikowanego montmorylonitu suszy się i ewentualnie mieli się do postaci proszku.

Korzystnie jest, jeżeli proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 60–85°C.

Korzystnie jest, jeżeli stosuje się proporcje masowe montmorylonitu do związku modyfikującego od 1:0,3 do 1:0,6.

Korzystnie jest, jeżeli montmorylonit dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 30–60°C.

Korzystnie jest, jeżeli stosuje się rozpuszczalniki organiczne o temperaturze wrzenia nie wyższej niż 90°C.

Związki modyfikujące posiadają charakter amfifilowy, bowiem zawierają w swojej strukturze grupy polarne oraz długi, hydrofobowy łańcuch węglowy. Podczas procesu modyfikacji, mniejsze, nieorganiczne kationy metali alkalicznych montmorylonitu wymieniane są na większe kationy organiczne związku modyfikującego, przy czym ze względu na ujemny ładunek warstw krzemowych dodatnio naładowane „głowy” podstawianych jonów usytuowane są na powierzchni płytek, natomiast „ogon”, czyli długi łańcuch alifatyczny znajduje się w przestrzeni między płytkami montmorylonitu. W rezultacie następuje zmiana charakteru powierzchni montmorylonitu z hydrofilowego na hydrofobowy, co jest szczególnie istotne podczas stosowania montmorylonitu w roli nanonapełniacza niepolarnych polimerów, takich jak masowo stosowany polietylen czy polipropylen. W efekcie wprowadzony związek modyfikujący powoduje wzrost odległości pomiędzy poszczególnymi płytkami montmorylonitu, co z kolei umożliwia wnikanie makrocząstek polimeru w tak powstałe przestrzenie i tym samym uzyskanie homogenicznego nanokompozytu o korzystnych właściwościach użytkowych. Dodatkowo, pierścień imidazolowy związku

modyfikującego podstawiony jest z jednej lub obu stron łańcuchami alkilowymi, zakończonymi aktywną grupą karboksylową, zdolną do wytworzenia wiązań estrowych z grupami hydroksylowymi montmorylonitu, co pozwala na wytworzenie w prosty sposób trwałych wiązań chemicznych w strukturze modyfikowanego montmorylonitu.

W związku z tym modyfikowany montmorylonit otrzymany sposobem według wynalazku jest obiecującym napelniaczem w kompozytach polimerowych, cechującym się wysoką trwałością oraz stabilnością termiczną. Dzięki obecności w strukturze zarówno grup polarnych i długich alkilowych łańcuchów hydrofobowych, jak i pierścienia imidazolowego, a także ewentualnie dodatkowych pierścieni aromatycznych w podstawnikach pierścienia imidazolowego, może być napelniaczem o właściwościach kompatybilizujących oraz uniepalniających.

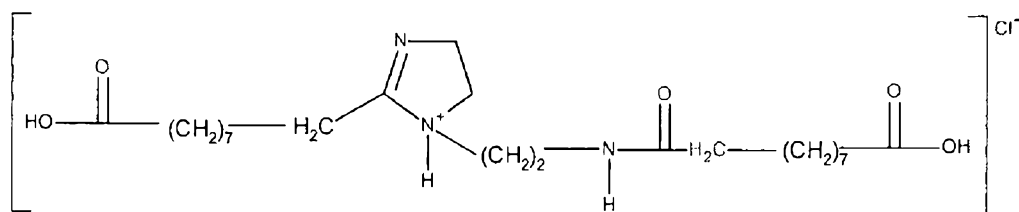
Przykłady

Proces modyfikacji montmorylonitu prowadzi się w szklanym reaktorze zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne oraz w chłodnicę zwrotną. W pierwszej kolejności montmorylonit dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w proporcji masowej 1:2 do 1:8 przez 0,5–3 godzin w temperaturze 30–60°C, a następnie do otrzymanej zawiesiny wprowadza się silny kwas mineralny w proporcji masowej do rozpuszczalnika organicznego od 0,01:1 do 0,03:1. Po 15–30 minutach mieszania do zawiesiny wprowadza się z szybkością 5 cm³/minutę związek modyfikujący – sól z grupy imidazolin, wytworzoną na bazie alifatycznych i/lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla lub alifatycznych monokarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości od 10 do 18 atomów węgla, zawierających od 1 do 3 wiązań nienasyconych i alifatycznych lub aromatycznych dikarboksylowych kwasów tłuszczowych o długości łańcucha alkilowego od 6 do 10 atomów węgla, w proporcji masowej do montmorylonitu od 0,3:1 do 0,6:1. Proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 60–85°C przez 1–3 godzin w obecności środka suszającego, wprowadzonego w proporcji masowej do montmorylonitu od 0,1:1 do 0,3:1. Po zakończeniu procesu środek suszący oraz rozpuszczalnik usuwa się, a osad modyfikowanego montmorylonitu suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 100°C przez 1–2 godzin i ewentualnie mieli się do postaci proszku przy użyciu młynka laboratoryjnego.

Strukturę chemiczną i odległość międzywarstwową niemodyfikowanego i modyfikowanego montmorylonitu bada się przy użyciu, odpowiednio spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS). Analizę termiczną prowadzi się techniką termogravimetrii (TG). Trwałość związania modyfikatora z montmorylonitem również analizuje się metodą FTIR na podstawie zmian wartości absorbancji (intensywności) pasm charakterystycznych dla związku modyfikującego, jakie następują po próbach ekstrakcji modyfikowanego montmorylonitu gorącym etanolem.

Przykład 1

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 80 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., (dawniej POCH S.A.), po 1 godzinie mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 1,6 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 12 g soli imidazoliny $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{HN}_2^+\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$, o wzorze strukturalnym:



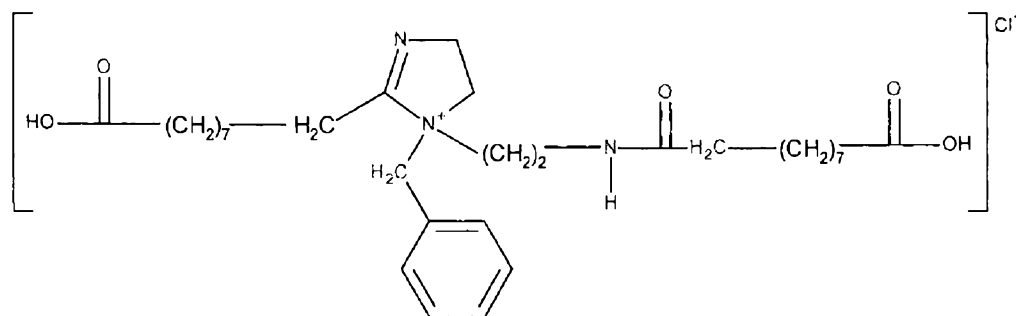
Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 83°C w obecności 4 g żelu krzemionkowego produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez dwie godziny i miele.

Na widmie FTIR modyfikowanego montmorylonitu obserwuje się pasma charakterystyczne zarówno dla montmorylonitu, jak związku modyfikującego. Przy liczbach falowych 1035 i 519 cm⁻¹ oraz 3626, 3428 i 1630 cm⁻¹ obserwuje się pasma pochodzące od drgań grup Si-O oraz O-H montmorylonitu. Pasma charakterystyczne dla zastosowanego związku modyfikującego obserwuje się przy liczbach falowych 1646, 1540 cm⁻¹ (drgania grup C=O, C=C) oraz 2927, 2855 oraz 1467, 745 cm⁻¹ (drgania grup CH₂ w łańcuchach alifatycznych). Ponadto obserwuje się pasma przy liczbie falowej 1733 cm⁻¹ oraz

1160 cm^{-1} , które można przypisać grupom C=O oraz C-O, występującym w wiązaniu estrowym. Na widmie modyfikowanego montmorylonitu obserwuje się także zmniejszenie intensywności pasm przy liczbach falowych 3626, 3428 i 1630 cm^{-1} , pochodzące od drgań grup O-H występujących w zewnętrznej oraz wewnętrznej strukturze montmorylonitu, co może być efektem zarówno wnikanie związku modyfikującego w przestrzenie międzywarstwowe montmorylonitu i wypierania z nich cząsteczek wody, jak i wytworzenia się wiązań estrowych po procesie modyfikacji. Po ekstrakcji gorącym etanolem obserwuje się znikome zmniejszenie intensywności pasm pochodzących od charakterystycznych grup związku modyfikującego. Ubytek masy związany z rozkładem związku modyfikującego obserwuje się w zakresie temperatury około 250–500°C i wynosi on około 60% wagowych. W modyfikowanym montmorylonicie ubytek masy do temperatury 200°C jest mniejszy w stosunku do niemodyfikowanego montmorylonitu, co może być związane z utratą cząsteczek wody, nie tylko zaabsorbowanych na powierzchni, ale także znajdujących się pomiędzy kationami metali alkalicznych w przestrzeni międzywarstwowej montmorylonitu. Odległość między-warstwowa w niemodyfikowanym montmorylonicie wynosi 12,6 Å, natomiast po modyfikacji wartość ta wzrasta do ponad 15 Å.

Przykład 2

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 100 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., po 1 godzinie mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 0,8 ml kwasu solnego o stężeniu 35 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 6 g soli imidazoliny $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$ o wzorze strukturalnym:

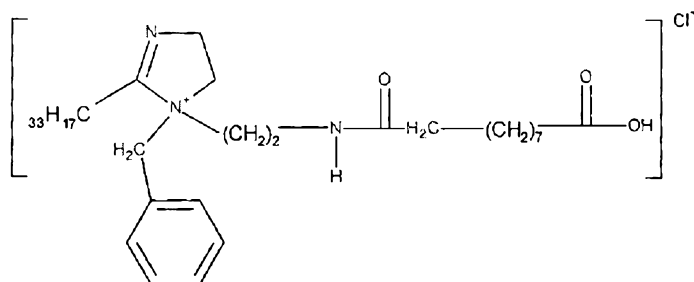


Zawartość reaktora miesza się przez trzy godziny w temperaturze 70°C w obecności 2 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez dwie godziny i miele.

Ze względu na zastosowanie mniejszej ilości modyfikatora w porównaniu do przykładu 1, na widmach FTIR obserwuje się zmniejszenie intensywności pasm charakterystycznych dla związku modyfikującego. Na termogramie TG obserwuje się około 50% wagowych mniejszy ubytek masy związany z rozkładem modyfikatora. Odległość międzywarstwowa w modyfikowanym montmorylonicie zmniejsza się do 14 Å.

Przykład 3

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 120 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., (dawniej POCH S.A.), po 1 godzinie mieszania w temperaturze 40°C wprowadza się 1,6 ml kwasu solnego o stężeniu 35 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 12 g soli imidazoliny $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$ o wzorze strukturalnym:

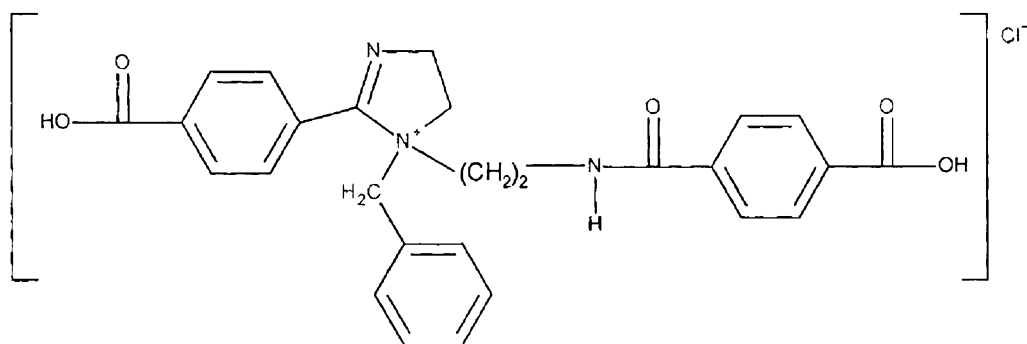


Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 70°C w obecności 4 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez jedną godzinę i miele.

Uzyskuje się wyniki analogiczne jak w przykładzie 1, przy czym intensywność pasm pochodzących od drgań grup C=O i C-O wiązania estrowego jest mniejsza ze względu na obecność w strukturze soli imidazoliny jednej terminalnej grupy karboksylowej.

Przykład 4

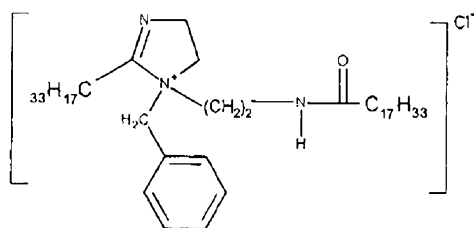
Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 80 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., po 1,5 godziny mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 1,6 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 12 g soli imidazoliny HO-OCC₆H₅CONH(CH₂)₂N⁺C₃H₄CH₂C₆H₅C₆H₅COOH Cl⁻ o wzorze strukturalnym:



Zawartość reaktora miesza się przez trzy godziny w temperaturze 60°C w obecności 4 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez dwie godziny i miele. Uzyskuje się wyniki analogiczne jak w przykładzie 1, przy czym na widmie FTIR obserwuje się niewielkie przesunięcie pasm pochodzących od wiązań C-H związku modyfikującego, w kierunku wyższych wartości liczb falowych, ze względu na obecność pierścieni aromatycznych w strukturze soli imidazoliny.

Przykład 5 – porównawczy

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 80 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., po 1,5 godziny mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 0,8 ml kwasu solnego o stężeniu 35 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 6 g soli imidazoliny C₁₇H₃₃CONH(CH₂)₂N⁺C₃H₄CH₂C₆H₅C₁₇H₃₃ Cl⁻ o wzorze strukturalnym:

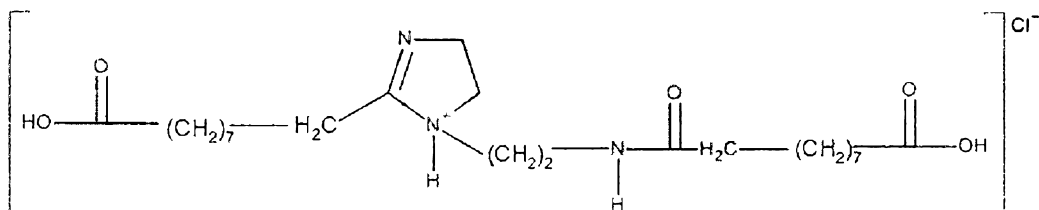


Zawartość reaktora miesza się przez trzy godziny w temperaturze 83°C w obecności 2 g żelu krzemionkowego produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez dwie godziny i miele.

W strukturze związku modyfikującego brak jest aktywnej grupy karboksylowej, zdolnej do wytworzenia trwałego wiązania z montmorylonitem, w związku z tym wiązania pomiędzy montmorylonitem a związkiem modyfikującym mogą mieć charakter oddziaływań fizycznych. Na widmach FTIR modyfikowanego montmorylonitu obserwuje się pasma pochodzące od montmorylonitu i związku modyfikującego (3626,3442,2926,2854,1647,1539,1467,1031, 912, 673 i 519 cm⁻¹), brak jest pasm, świadczących o obecności wiązania estrowego.

Przykład 6 – porównawczy

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 80 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., po 1 godzinie mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 0,8 ml kwasu solnego o stężeniu 35 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 2 g soli imidazoliny $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{HN}_2^+\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$ o wzorze strukturalnym:

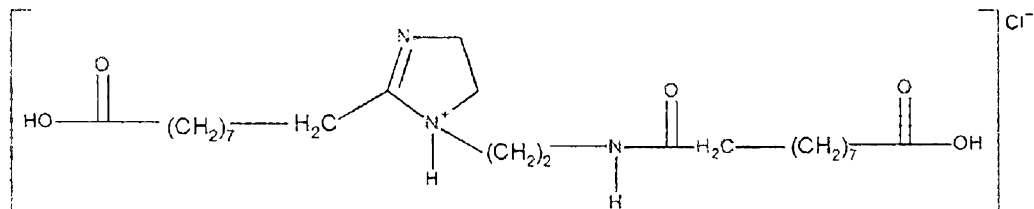


Zawartość reaktora miesza się przez dwie godziny w temperaturze 70°C w obecności 2 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez jedną godzinę i miele.

Na widmie FTIR obserwuje się pasma charakterystyczne dla związku modyfikującego, lecz o bardzo małej intensywności, ze względu na jego dodatek w proporcji masowej do montmorylonitu poniżej 0:2:1, Odległość międzywarstwowa jest niemal identyczna z montmorylonitem niemodyfikowanym, i wynosi około 13 Å.

Przykład 7 – porównawczy

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 80 ml etanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., po 1,5 godziny mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 1,6 ml kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 98 cg/g produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., a następnie 16 g soli imidazoliny $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{HN}_2^+\text{C}_3\text{H}_4(\text{CH}_2)_8\text{COOH Cl}^-$ o wzorze strukturalnym:

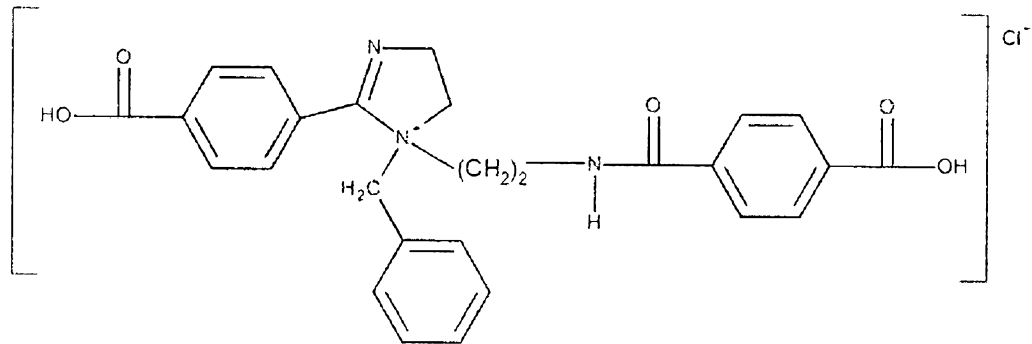


Zawartość reaktora miesza się przez trzy godziny w temperaturze 83°C w obecności 4 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez dwie godziny i miele.

Zastosowanie zbyt dużej ilości związku modyfikującego powoduje, że uzyskuje się produkt w postaci pasty zamiast proszku, stąd tak modyfikowany montmorylonit nie może być wykorzystany jako napełniacz w kompozytach polimerowych.

Przykład 8 – porównawczy

Do reaktora szklanego zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną wprowadza się 20 g montmorylonitu oraz 80 ml izopropanolu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., po 1,5 godziny mieszania w temperaturze 60°C wprowadza się 12 g soli imidazoliny $\text{HOCC}_6\text{H}_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}_2^+\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH Cl}^-$ o wzorze strukturalnym:

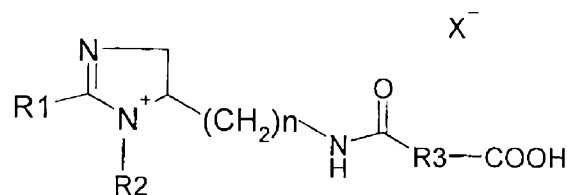


Zawartość reaktora miesza się przez trzy godziny w temperaturze 60°C w obecności 4 g bezwodnego siarczanu magnezu produkcji Avantor Performance Materials Poland S.A., usuwa się środek suszący i rozpuszczalnik, a osad suszy się przez dwie godziny i miele.

Brak silnego kwasu mineralnego, katalizującego reakcję estryfikacji powoduje, że na widmie FTIR intensywność pasm pochodzących od grup C=O i C-O wiązania estrowego jest znikoma, a po ekstrakcji gorącym etanolem pasma te stają się niemal niewidoczne. Intensywność pasm pochodzących od zewnętrznych grup OH montmorylonitu zmniejsza się nieznacznie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania modyfikowanego montmorylonitu, **znamienny tym**, że montmorylonit dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w proporcji masowej od 1:2 do 1:8 w czasie nie krótszym niż 30 minut, do tak przygotowanej zawiesiny wprowadza się silny kwas mineralny w proporcji masowej do rozpuszczalnika organicznego od 0,01:1 do 0,03:1, a następnie związek modyfikujący o wzorze ogólnym:



gdzie:

R₁ = łańcuch alkilowy o długości od 10 do 18 atomów węgla zawierający od 1 do 3 wiązań nienasyconych lub łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla zakończony grupą karboksylową lub pierścień benzenu podstawiony grupą karboksylową

R₂ = grupa benzylowa lub wodór,

R₃ = łańcuch alkilowy o długości od 6 do 10 atomów węgla lub pierścień benzenu,

X⁻ = jon bromkowy lub chlorkowy,

n = 1–6,

w proporcji masowej do montmorylonitu od 0,2:1 do 1:1, proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 50–90°C w czasie 1–4 godzin, następnie wprowadza się środek suszący w proporcji masowej do montmorylonitu od 0,1:1 do 0,4:1, po czym rozpuszczalnik i środek suszący usuwa się, a osad modyfikowanego montmorylonitu suszy się i ewentualnie miele się do postaci proszku.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces modyfikacji prowadzi się w temperaturze 60–85°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się proporcje masowe montmorylonitu do związku modyfikującego od 1:0,3 do 1:0,6.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że montmorylonit dysperguje się w rozpuszczalniku organicznym w temperaturze 30–60°C.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalniki organiczne o temperaturze wrzenia nie wyższej niż 90°C.