

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234834**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404644**

(22) Data zgłoszenia: **11.07.2013**

(51) Int.Cl.

C08J 9/26 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania materiału mikroporowatego o ciągłej mikro i nanoporowatej strukturze oraz materiał mikroporowaty otrzymany tym sposobem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.01.2015 BUP 02/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**PORT POLSKI OŚRODEK ROZWOJU
TECHNOLOGII SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**WŁODZIMIERZ BINIAŚ, Czechowice-Dziedzice, PL
DOROTA BINIAŚ, Czechowice-Dziedzice, PL
JAROSŁAW JANICKI, Bielsko-Biała, PL**

PL 234834 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału mikroporowatego o ciągłej mikro i nanoporowatej strukturze oraz materiał mikroporowaty otrzymany tym sposobem. Wynalazek ma zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, gdzie wykorzystuje się materiały o bardzo silnie rozwiniętej wolnej powierzchni wewnętrznej.

Z patentu japońskiego JP4004026 znany jest sposób wytwarzania włókien będących półproduktem do uzyskania membran i żeli półprzepuszczalnych. Przedstawiony sposób wytwarzania polegający na rozpuszczaniu polimeru a następnie jego koagulacji i wytrącaniu w formie gotowego żelu wymaga dużej dokładności i czasu. Z patentu amerykańskiego US4744906 znany jest sposób wytwarzania porowatych włókien i membran polimerowych. Włókna charakteryzują się średnicą 2200 μm i prześwicie 1400 μm i mogą być one wykorzystywane, jako nośniki substancji aktywnych oraz pełnić rolę izolatorów czy mikrofiltrów, przy czym nie wspomina się o wzajemnym połączeniu mikrospor. Nadal poszukuje się włókien mikroporowatych z siecią nanokanalików przy zachowaniu ciągłości struktury mikroporowatej wzdłuż osi włókna, przy czym zewnętrzna warstwa materiału powinna mieć postać gładką bez mikroporów, natomiast zapewniająca kontakt mikroporów z otoczeniem poprzez występowanie w niej nanokanalików i co więcej powinny być one otrzymywane prostym i szybkim sposobem. Nieoczekiwanie wspomniane problemy rozwiązał prezentowany wynalazek.

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału mikroporowatego o ciągłej mikro i nanoporowatej strukturze, zwłaszcza w postaci włókien lub folii, charakteryzujący się tym, że obejmuje następujące etapy polegające na tym, że

- a) stapia się mieszaninę granulatu polimeru, mikrosferycznego węgla wapnia i trójglicerydów;
- b) formuje się mieszaninę do ostatecznej postaci materiału mikroporowatego;
- c) wypłukuje się trójglicerydy za pomocą rozpuszczalnika;
- d) następnie wypłukuje się węgiel wapnia za pomocą kwasu mrówkowego i/lub octowego;
- e) zmydla się pozostałość trójglicerydów roztworem wodorotlenku potasu.

Korzystnie trójglicerydy stanowią olej rzepakowy. Korzystnie sposób wg wynalazku charakteryzuje się tym, że etap a) prowadzi się w temperaturze wynoszącej 180°C. Korzystnie sposób wg wynalazku charakteryzuje się tym, że etap c) prowadzi się w temperaturze wynoszącej 50°C, a rozpuszczalnik stanowi aceton. Korzystnie sposób wg wynalazku charakteryzuje się tym, że etap d) prowadzi się w temperaturze 95°C w czasie 6 godzin przy zastosowaniu 10% kwasu octowego. W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku etap e) prowadzi się w temperaturze 95°C w czasie 6 godzin przy zastosowaniu 4% wodorotlenku potasu. Korzystnie po etapie e) płucze się materiał mikroporowaty do uzyskania pH kąpieli płuczącej mniejszego od 8. Korzystnie sposób wg wynalazku charakteryzuje się tym, że mikrosferyczny węgiel wapnia otrzymuje się sposobem obejmującym etapy, w których przygotowuje się mieszaninę dyspergatorów jonowych i niejonowych, miesza się mieszaninę dyspergatorów jonowych i niejonowych z wodą do uzyskania emulsji, dodaje się roztwory węgla sodu i chlorku wapnia, usuwa się dyspergatory jonowe i niejonowe za pomocą rozpuszczalników hydrofobowych, dodaje się substancję przeciwzbrylającą i suszy się uzyskany osad. Korzystnie roztwory węgla sodu i chlorku wapnia dodaje się poprzez naprzemienne wkraplanie. W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku dyspergatory jonowe i niejonowe usuwa się poprzez dodanie rozpuszczalników hydrofobowych w postaci związków oleinowych i estrowych w ilości 5% obj. w stosunku do objętości dyspersji węgla wapnia w temperaturze 70°C i pozostawia się do rozwarstwienia. Korzystnie hydrofobowy rozpuszczalnik oleinowy stanowi benzyna ekstrakcyjna, a hydrofobowy rozpuszczalnik estrowy stanowi octan etylu. Korzystnie sposób wg wynalazku charakteryzuje się tym, że dodaje się substancję przeciwzbrylającą w postaci oleju rzepakowego w ilości 2% wag. w stosunku do masy osadu. Korzystnie dyspergator niejonowy stanowią parcjalne glicerydy kwasów tłuszczowych, a dyspergator jonowy stanowi kwas dodecylobenzenosulfonowy. W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku osad suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez około 24 godziny.

Drugim przedmiotem wynalazku jest materiał mikroporowaty o ciągłej mikro i nanoporowatej strukturze, zwłaszcza w postaci włókien lub folii, charakteryzujący się tym, że od 0,1% do 60% objętości materiału stanowią mikropory, a nanokanaliki stanowią od 0,1 do 60% objętości materiału mikroporowatego. Korzystnie materiał mikroporowaty charakteryzuje się tym, że nanokanaliki mają średnicę z zakresu od 10 nm do 100 nm.

Materiał ujawniony w wynalazku na bazie matrycy z polipropylenu i elastomerów termoplastycznych wykazuje nieopisywaną w znanej literaturze strukturę morfologiczną. Wewnętrzna rdzeniowa warstwa włókien zawiera wolne wrzecionowate przestrzenie o wymiarach rzędu mikrometra. Przestrzenie te są połączone ze sobą w sposób ciągły nanokanalikami. Zewnętrzna warstwa włókien ma postać gładką bez mikroporów, natomiast zapewniającą kontakt mikroporów z otoczeniem poprzez występowanie w niej nanokanalików. Włókna uzyskano w nowatorski sposób otrzymując bardzo silne rozwinięcie wolnej powierzchni wewnętrznej. Zasadowa modyfikacja włókien po usunięciu oleju rzepakowego i węgla wapnia modyfikuje powierzchnie mikroporów powodując powstanie na niej grup -COOK, co w konsekwencji warunkuje między innymi wzrost hydrofilowości, właściwości sorpcyjne w stosunku na przykład do jonów metali o wartościowościach 2 i więcej.

Właściwości tak uzyskanych włókien z ich wyjątkową strukturą mikro i nanoporową sprawiają, że można je wykorzystać we wszelkiego rodzaju filtrach w gospodarstwie domowym, jako sorbenty metali w filtrach domowych, materiał termoizolacyjny w artykułach jednorazowego użytku itp. Priorytetowe zastosowanie włókien może być realizowane w dziedzinie ochrony zdrowia szczególnie pracowników leśnictwa i służb pracujących w terenie w kierunku zabezpieczenia repelentnego ich odzieży przed kleszczami roznoszącymi bardzo groźne i trudne w diagnostyce i leczeniu choroby bakteryjne. Włókna te znajdują zastosowanie jako materiały o właściwościach elektroprzewodzących w swojej wewnętrznej strukturze po odpowiednim napawaniu. Folie uzyskane z materiału mikro i nanoporowego można stosować jako membrany w wyrobach "oddychających" zapewniając kierunkowy transport wilgoci.

Przykładowe realizacje wynalazku przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia fotografię z mikroskopu skaningowego powierzchni włókien o 5% V/V mikroporów oraz 5% V/V nanokanalików, fig. 2 – fotografię z mikroskopu skaningowego powierzchni włókien o 15% V/V mikroporów oraz 15% V/V nanokanalików, fig. 3 – fotografię z mikroskopu optycznego (w konfiguracji transmisyjnej) włókien o 5% V/V mikroporów oraz 5% V/V nanokanalików, fig. 4 – fotografię z mikroskopu optycznego w konfiguracji transmisyjnej włókien o 10% V/V mikroporów oraz 15% V/V nanokanalików, fig. 5 – fotografię z mikroskopu optycznego (w konfiguracji transmisyjnej) włókien o 10% V/V mikroporów oraz 10% V/V nanokanalików po wysyceniu wolnych przestrzeni wewnętrznych olejkim immersyjnym, przy czym efekt rozjaśnienia w stosunku do fig. 1 wynika z zaniku rozpraszania światła przez wolne przestrzenie rozpraszające światło, fig. 6 – fotografię z mikroskopu optycznego w konfiguracji transmisyjnej włókien o 15% V/V mikroporów oraz 15% V/V nanokanalików po wysyceniu wolnych przestrzeni wewnętrznych olejkim immersyjnym, przy czym efekt rozjaśnienia w stosunku do fig. 1 wynika z zaniku rozpraszania światła przez wolne przestrzenie rozpraszające światło, fig. 7 – serię zdjęć mikroskopowych wykonanych wzdłuż osi włókien, które zostały uprzednio zaklejone między foliami w taki sposób, aby uniemożliwić wnikanie olejku immersyjnego z bocznych powierzchni włókien, przy czym wnikanie olejku jest możliwe jedynie od czoła włókien (ciemne pole z lewej strony zdjęcia A 0-1) wnikanie wzdłuż osi włókien dla włókien próbki o 5% V/V mikroporów oraz 5% V/V nanokanalików, przy czym zdjęcia potwierdzają wypełnianie mikroporów olejkim immersyjnym dzięki występowaniu sieci nanokanalików, fig. 8 – seria zdjęć mikroskopowych wykonanych wzdłuż osi włókien, które zostały uprzednio zaklejone między foliami w taki sposób, aby uniemożliwić wnikanie olejku immersyjnego z powierzchni włókien, przy czym wnikanie olejku jest możliwe jedynie od czoła włókien (ciemne pole z lewej strony zdjęcia B 0-1) i wnikanie wzdłuż osi włókien dla włókien próbki o 10% V/V mikroporów oraz 5% V/V nanokanalików a zdjęcia potwierdzają wypełnianie mikroporów olejkim immersyjnym dzięki występowaniu sieci nanokanalików oraz fig. 9, która przedstawia mikrosfery węgla wapnia.

P r z y k ł a d

Do reaktora wiano 6 dm³ wody destylowanej i ogrzano ją do temperatury 60°C. Następnie mieszając mieszadłem płytkowym z otworami, umieszczonym mimośrodowo (w celu wzmożenia przepływów burzliwych i zapobieżeniu wirowania cieczy) dodawano stopniowo mieszaninę 180 g parcjalnych glicerydów kwasów tłuszczowych i 30 g kwasu dodecylobenzenosulfonowego. Tak uzyskaną emulsję mieszano intensywnie przez 60 minut. Następnie wkraplało naprzemiennie w kolejności 1200 cm³ 2M węgla sodu a następnie 1200 cm³ 2M chlorku wapnia porcjami po 20 cm³ w czasie 1 minuty w odstępach 1 minutowych. Po wdropleniu reagentów zawiesinę odstawiono do wystygnięcia. Wytrącenie mikrosfer węgla wapnia uzyskuje się po zastosowaniu mieszaniny (benzyny ekstrakcyjnej i octanu etylu w proporcjach 1:1) dodanej do dyspersji węgla wapnia w ilości 5% w stosunku do jej objętości oraz wymieszaniu w temperaturze 70°C. Po 10 minutach mieszania zawiesinę pozostawiono do rozwarstwienia się. W wyniku tak zastosowanej procedury w początkowym etapie węgiel wapnia zebrał się w górnej rozpuszczalnikowej warstwie, a następnie opadł na dno naczynia pozostawiając klarowną warstwę wod-

nego roztworu chlorku sodu i górną warstwę rozpuszczalnikową zawierającą dyspergatory. Tak uzyskany osad z dodatkiem 2% oleju rzepakowego suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez około 24 godziny. Dodatek oleju ma na celu ograniczenie zbrylania się węgla wapnia i ułatwienie mieszalności w stopie przędzalniczym. Do formowania włókien przygotowano około 100 g mieszaniny, zawierającej matrycę polimerową, mikrosfery węgla wapnia i olej rzepakowy a następnie po stopieniu w temperaturze 180°C wytłaczano i odbierano na bębnie odbierającym z założoną prędkością. Włókna po zdjęciu z bębna odbierającego poddano 2-krotnemu rozciągnięciu. Po rozciągnięciu włókna poddawano kolejnym obróbkom fizykochemicznym. Pierwsza obróbka polegała na wypłukaniu oleju rzepakowego za pomocą acetonu w temperaturze 50°C. Usunięcie oleju spowodowało powstanie sieci nanokanalików umożliwiającej dostęp odczynników do węgla wapnia. Kolejna obróbka przebiegała przy zastosowaniu 10% kwasu octowego w kąpeli reakcyjnej w temperaturze 95°C w czasie 6 godzin. Po przeprowadzeniu tego etapu przeprowadzono płukanie w wodzie destylowanej. Następnie włókna zanurzono w 4% KOH i ogrzewano do 95°C w czasie 6 godzin. Po alkalicznej obróbce włókna wielokrotnie płukano do pH kąpeli płuczącej poniżej 8. Analiza zdjęć przedstawionych na fig. 7 i fig. 8 mikroskopowych próbek włókien po ogrzewaniu w temperaturze 100°C w olejku immersyjnym świadczy o możliwości wypełnienia wewnętrznych porów innymi substancjami. Wykazano, więc możliwość nasycania włókien wzdłuż ich osi. Kolejność zestalania się składników stopu przędzalniczego warunkuje powstanie polimerowej kory z nanoporami powstałymi po ekstrakcji i zmydleniu oleju rzepakowego oraz mikroporowate wnętrze powstałe po usunięciu mikrosfer węgla wapnia. W czasie badań wykazano możliwość wypełniania mikroporów poprzez sieć nanokanalików. Wykazano ciągłość struktury mikroporowatej wzdłuż osi włókna. Jest to cecha spotykana dotychczas jedynie we włóknach kapilarnych. Ciągłość struktury mikroporowatej nadaje włóknom bardzo specyficzne właściwości umożliwiające po niewielkich modyfikacjach transport ładunków wzdłuż włókien w ich wewnętrznej strukturze. Specyficzna morfologia włókien pozwala na ich bezpośrednie wykorzystanie lub jako nośnik lub sorbent substancji chemicznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania materiału mikroporowatego o ciągłej mikro i nanoporowatej strukturze, zwłaszcza w postaci włókien lub folii, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy:
 - a) stapia się mieszaninę granulatu polimeru, mikrosferycznego węgla wapnia i trójglicerydów;
 - b) formuje się mieszaninę do ostatecznej postaci materiału mikroporowatego;
 - c) wypłukuje się trójglicerydy za pomocą rozpuszczalnika;
 - d) następnie wypłukuje się węgiel wapnia za pomocą kwasu mrówkowego i/lub octowego;
 - e) zmydla się pozostałość trójglicerydów roztworem wodorotlenku potasu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że trójglicerydy stanowią olej rzepakowy.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że etap a) prowadzi się w temperaturze wynoszącej 180°C.
4. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 3, **znamienny tym**, że etap c) prowadzi się w temperaturze wynoszącej 50°C, a rozpuszczalnik stanowi aceton.
5. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 4, **znamienny tym**, że etap d) prowadzi się w temperaturze wynoszącej 95°C w czasie 6 godzin przy zastosowaniu 10% kwasu octowego.
6. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 5, **znamienny tym**, że etap e) prowadzi się w temperaturze wynoszącej 95°C w czasie 6 godzin przy zastosowaniu 4% wodorotlenku potasu.
7. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 6, **znamienny tym**, że po etapie e) płucze się materiał mikroporowaty do uzyskania pH kąpeli płuczącej mniejszego od 8.
8. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 1 do 7, **znamienny tym**, że mikrosferyczny węgiel wapnia otrzymuje się sposobem obejmującym etapy, w których przygotowuje się mieszaninę dyspergatorów jonowych i niejonowych, miesza się mieszaninę dyspergatorów jonowych i niejonowych z wodą do uzyskania emulsji, dodaje się roztwory węgla sodu i chlorku wapnia, usuwa się dyspergatory jonowe i niejonowe za pomocą rozpuszczalników hydrofobowych, dodaje się substancję przeciwzbrylającą i suszy się uzyskany osad.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że roztwory węgla sodu i chlorku wapnia dodaje się poprzez naprzemienne wkraplanie.
10. Sposób według zastrz. 8 albo 9, **znamienny tym**, że dyspergatory jonowe i niejonowe usuwa się poprzez dodanie rozpuszczalników hydrofobowych w postaci związków oleinowych i estrowych w ilości 5% obj. w stosunku do objętości dyspersji węgla wapnia w temperaturze 70°C i pozostawia się do rozwarstwienia.
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że hydrofobowy rozpuszczalnik oleinowy stanowi benzyna ekstrakcyjna, a hydrofobowy rozpuszczalnik estrowy stanowi octan etylu.
12. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 8 do 11, **znamienny tym**, że dodaje się substancję przeciwzbrylającą w postaci oleju rzepakowego w ilości 2% wag. w stosunku do masy osadu.
13. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 8 do 12, **znamienny tym**, że dyspergator niejonowy stanowią parcjalne glicerydy kwasów tłuszczowych, a dyspergator jonowy stanowi kwas dodecylobenzenosulfonowy.
14. Sposób według któregośkolwiek z zastrz. 8 do 13, **znamienny tym**, że osad suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez około 24 godziny.
15. Materiał mikroporowaty otrzymany sposobem określonym w zastrz. 1–14, **znamienny tym**, że mikropory stanowią od 0,1% do 60% objętości materiału mikroporowatego, a nanokanaliki stanowią od 0,1% do 60% objętości materiału mikroporowatego.
16. Materiał mikroporowaty według zastrz. 15, **znamienny tym**, że nanokanaliki mają średnicę z zakresu od 10 nm do 100 nm.

Rysunki

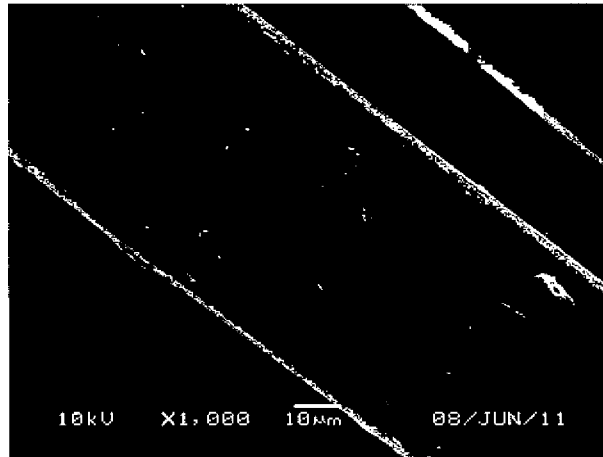


fig. 1

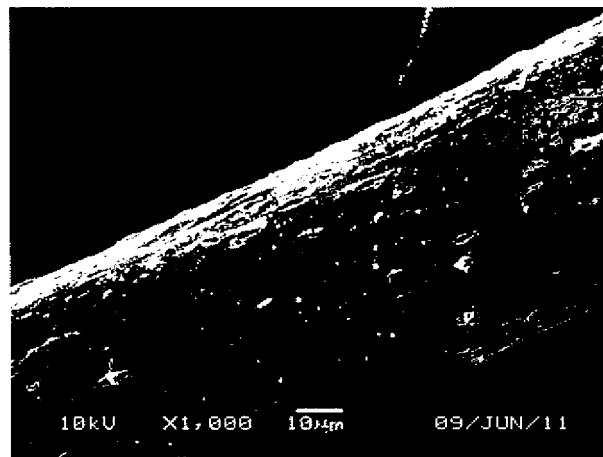


fig. 2



fig. 3



fig. 4

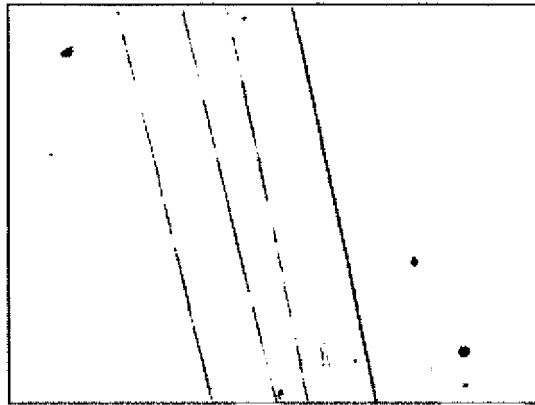


fig. 5

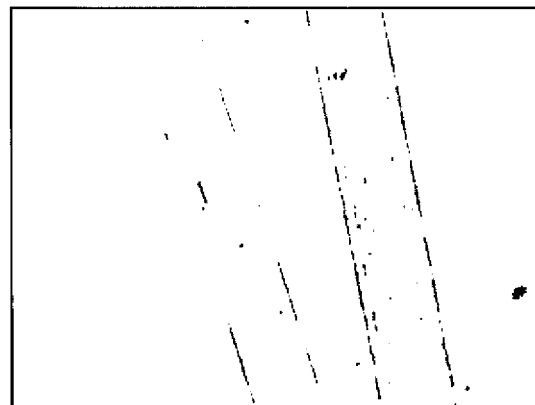


fig. 6

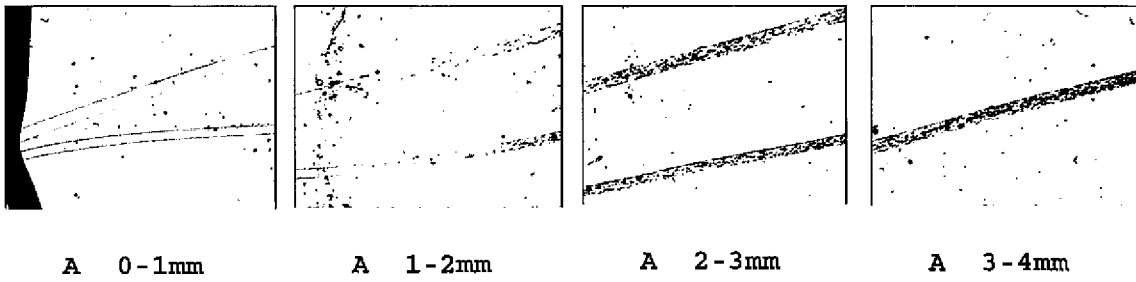


fig. 7

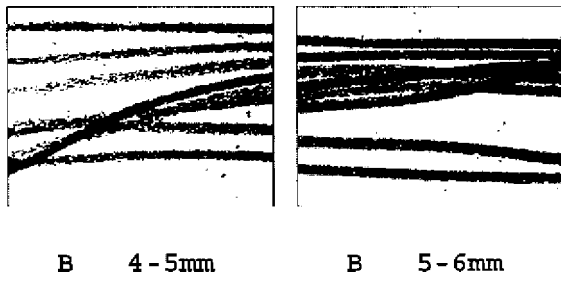
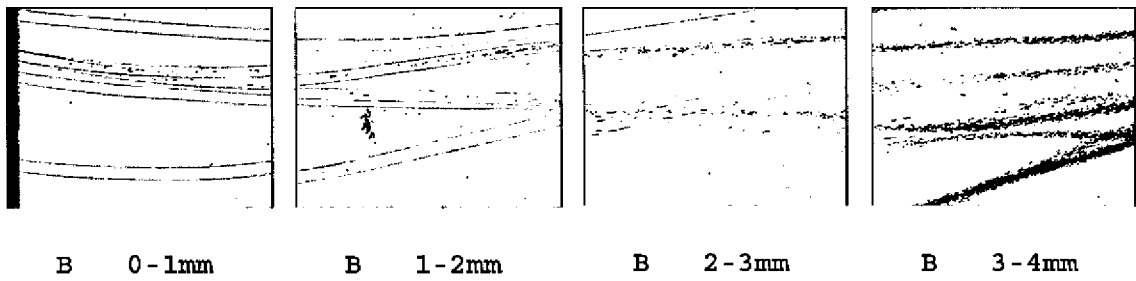


fig. 8



fig.9