



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 506

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 07 82
(21) PV 5420-82

(51) Int. Cl.³

C 08 L 1/02

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

LENFELD JIŘÍ ing. CSc.,
ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54)

Polymerní kompozity na celulózové bázi a
způsob jejich výroby

Vynález se týká kompozitů na celulózové bázi, jejichž póry jsou zčásti vyplněny merkurovanou fenolformaldehydovou pryskyřicí. Získané produkty se používají jako selektivní měniče aniontů, například halogenidů, rhodanidů, thiolů aj.

Jsou známy různé druhy merkurovaných polymerů, zvláště merkurovaných styrendivinylnbenzenových kopolymerů a fenolformaldehydových polykondensátů, které nacházejí zajímavá použití jako selektivní anxy, ale také jako sorbenty močoviny, organických sloučenin obsahujících thiolové skupiny, případně jako nosiče biologicky aktivních látek. Jejich příprava a vlastnosti byly například popsány v práci J.Štamberg a H.P.Gregora (Faserforschung und Textiltechnik 24(1973)101).

Merkurované fenolformaldehydové pryskyřice připravili H.T.Miles, E.R.Stadtman a W.W.Kielley (J.Am.Chem.Soc. 76(1954)4041) a použili k separaci glutathionu a cysteinu. Separační účinnost byla velmi dobrá, ale využití omezeno vzhledem k nedokonalé vnější formě a velmi nízké nevyhovující porézní struktuře těchto merkurovaných polymerů. Sorbent sestával z drobných nepravidelných částic, takže mohl být plněn jen do malých laboratorních kolon. Vlastní hmota merkurovaného polykondensátu byla téměř neporézní a ve vodném prostředí nebotnala, jak je obvyklé u merkurovaných polymerů, takže sorpční účinnost byla omezena jen na vnější povrch jednotlivých částic. V zájmu uchování dostatečně rozsáhlého aktivního povrchu nebylo možno prachovou formu nahradit formou zrnitou, která je běžná u jiných typů sorbentů.

Tyto nevýhody odstraňuje polymerní kompozitní sorbent na celulózové bázi podle vynálezu.

Podstata polymerního kompozitního sorbentu na celulózové bá-

zi spočívá v tom, že sestává ze sferických částic o průměru od 0,02 do 2 mm z vysoce porezní regenerované celulózy, jejíž úhrnný objem pórů zaujímá 60 - 90 obj.% a jejíž póry o velikosti od 10 do 1000 nm jsou zčásti vyplněny merkurovanou fenolformaldehydovou pryskyřicí.

Způsob výroby kompozitního selektivního sorbentu na bázi celulózy podle vynálezu spočívá v tom, že perlová, vysoce porezní, ve vodě nabotnalá celulóza se promyje dvoj- až dvacetinásobkem ethanolu, uvede do rovnováhy s 10 - 70 %ním roztokem fenolformaldehydové pryskyřice typu novolaku v ethanolu, při váhovém poměru novolakového roztoku k celulózové vrstvě 1 : 1 až 10 : 1, nasycená celulóza se oddělí od přebytečného roztoku novolaku a uvede ve styk s merkurační směsí připravenou z octanu rtuťnatého, ve váhovém poměru merkurační směsi k nasycené celulózové vrstvě 1 : 1 až 10 : 1, reakční směs se nechá reagovat ve styku za míchání po dobu 5 minut až 24 hodin, načež se připravený sorbent oddělí filtrací a promyje od zbytků merkurační směsi.

Způsob podle vynálezu je dále vyznačený tím, že jako merkurační směs se použije roztok 1 až 30 g octanu rtuťnatého, 1 až 100 g 99% kyseliny octové doplněný vodou na celkový objem 100 ml.

Jako merkurační směsi lze při postupu podle vynálezu použít roztok 1 až 30 g octanu rtuťnatého, 1 až 100 g 99 % kyseliny octové a 1 až 30 g 50 až 70 % kyseliny chloristé doplněný vodou na celkový objem 100 ml.

Postupem podle vynálezu je možno připravit sorbent na bázi merkurovaného fenolformaldehydového polykondensátu, který nemá nevýhody dřívějších typů a zachovává si jejich sorpční účinnost.

Postup podle vynálezu umožňuje připravit účinnou složku sorbentu, tj. merkurovaný fenolformaldehydový polykondensát, v jemně dispergované formě, současně však použitím celulózového nosiče je možno sorbent připravovat v hrubě zrnité formě, dovolující práci nejen v malých, ale i ve velkých laboratorních kolonách a dokonce i v provozním měřítku. Využití perlové celulózy vede k získání sorbentu moderního typu, ježto částice mají pravidelný sferický tvar.

Perlová celulóza se s výhodou připraví podle A0 172.640.

Získá se vysoce porezní produkt obsahující ca 90 obj.% vody (porezita $P \doteq 90 \%$) o velikosti pórů 10 až 1000 nm. Uvedené hodnoty porezity vymezují podmínky pro naplnění perlové celulózy aktivní polymerní fází jak co do množství, tak co do heterogenity.

Postup podle vynálezu umožňuje připravit sorbent s optimální fyzikální strukturou, zvláště s výhodným vnějším tvarem a účelnou porezitou. Celulózový skelet proniká dokonale hmotu sferických zrn a hydrofilizuje celý systém, takže sorbát z vodného prostředí dosahuje bez zábran aktivní povrch mikročástic merkurovaného fenolformaldehydového polykondenzátu.

Výhodná struktura sorbentu nového typu se dosahuje několika-
stupňovým procesem, spočívajícím:

- a) ve výměně vody v celulóze za ethanol,
- b) v nahrazení ethanolu v celulóze za ethanolický roztok fenolformaldehydového polykondenzátu (novolaku),
- c) v polymeranalogické merkuraci fenolformaldehydové složky v celulóze a
- d) v promytí produktu od rozpustných složek.

Výměnu vody v celulóze za ethanol je možno provést staticky, tj. několikanásobně opakovaným promícháváním s přebytečným ethanollem, nebo výhodněji dynamicky, tj. promýváním celulózy ethanollem v koloně.

Sycení celulózy ethanolickým roztokem novolaku je možno provést podobně jako předcházející výměnu. Vzhledem k vyšší viskozitě vyměňovaného roztoku znamenající pomalejší difuzi polymerní složky kapalně fáze do celulózy však je účelné upravit váhové poměry tak, aby stačila jednostupňová ekvilibrace. Směs celulózy a polymerního roztoku se smíchá v nádobě a ponechá za občasného promíchávání v kontaktu 0,5 hodin až několik hodin. Sycení je možno podpořit mírným zahřátím. Nasycená celulóza se oddělí od přebytečného roztoku filtrací a na filtru se vykryje krátkým promytím ethanollem, aby se očistil povrch částic.

Polymeranalogická merkurace probíhá snadno za teploty místnosti, takže při styku merkuračního roztoku s novolakem nasyceným do celulózy vzniká bezprostředně nerozpustný merkurovaný polymer. Chemická přeměna je tak provázena imobilizací jemné sraženiny merkuro-

vaného fenolformaldehydového polykondensátu v porezní celulóze. Jako merkurační směs je možno použít roztok octanu rtuťnatého v ethanolu nebo kyselině octové, případně merkurační směsi s účinným katalysátorem, například z octanu rtuťnatého, kyseliny chloristé a kyseliny octové.

Příprava sorbentu se zakončí promytím od nízkomolekulárních složek, zvláště od přebytečného merkuračního roztoku a od ethanolu. Použije se např. kyseliny octové, methanolu, ethanolu a vody.

Nový typ sorbentu se vyznačuje vysokou účinností, zvláště vysokou rychlostí sorpce. Je možno ho použít v různých případech aplikace merkurovaných sorbentů, například jako selektivní anex. V tom případě se jeho účinnost odvozuje od schopnosti organomerkurisolí tvořit nedisociované sloučeniny s halogenidy, rhodanidy, kyanidy, sulfidy a merkaptidy. Sorbenty podle vynálezu projevily vysokou účinnost při zachycování uvedených aniontů z vodných zředěných roztoků.

Příprava a použití sorbentů nového typu jsou znázorněny následujícími příklady.

Příklad 1

30 ml odsáté perlové celulózy (Spolchemie Ústí nad Labem, frakce 0,75 - 1,0 mm) bylo převedeno do kolony a promýváno 3 hodiny 300 ml ethanolu. Pak byla celulóza odsáta a 10 ml bylo smíšeno v baňce se 100 ml 10% roztoku novolaku N 70 (MChZ dusíkárný Ostrava, Mariánské Hory) v ethanolu. Směs byla třepána 5 hodin při 25°C. Produkt byl odsát na skleněné fritě, promyt rychle 100 ml ethanolu a smíšen s 50 ml merkuračního roztoku o složení: 20 g octanu rtuťnatého, 1 ml 99% kyseliny octové, voda do 100 ml roztoku. Reakční směs byla ponechána za občasného promíchání při 25°C 24 hodin, pak byl produkt izolován a v koloně promyt 300 ml vody, 300 ml methanolu a 300 ml vody. Vzniklý sorbent obsahoval 24,7% sušiny v odstředěném stavu a 18,3% Hg v sušině.

Příklad 2

227 506

Bylo postupováno jako v příkladu 1. Místo novolaku N 70 byl použit novolak N 90 (MChZ dusíkárný Ostrava, Mariánské Hory). Vznikl sorbent s obsahem 25,1 % sušiny a 18,2 % Hg v sušině.

Příklad 3

50 g odsáté perlové celulózy (frakce nad 0,125 mm) bylo převedeno do kolony a promýváno 5 hodin 400 ml ethanolu. Pak byla celulóza odsáta a 2 g byly smíšeny s 20 ml 20% roztoku novolaku N 70 v ethanolu. Směs byla třepána 24 hodin při 25°C, produkt byl izolován na skleněné fritě a rychle promyt 20 ml ethanolu. Vzniklý materiál byl smíšen s 20 ml merkuračního roztoku o složení: 25 g octanu rtuťnatého, 2,5 ml 99% kyseliny octové, 10 ml 70% vodného roztoku kyseliny chloristé a voda do 100 ml roztoku. Reakční směs byla třepána 24 hodin při 25°C, vzniklý materiál byl izolován a po pětina-sobné dekantaci 100 ml vody převeden do kolony a promýván 100 ml vody, 100 ml methanolu a 100 ml vody. Sorbent obsahoval 27,1% sušiny a 19,8% Hg v sušině.

Příklad 4

55 g odsáté perlové celulózy nasycené ethanolem (viz příklad 3) bylo smíšeno s 550 g 50% roztoku novolaku N 70 v ethanolu a třepáno při 25°C 24 hodin. Vzniklý materiál byl odsát na skleněné fritě a rychle promyt 500 ml ethanolu. 38,4 g sorbentu bylo smíšeno s 384 ml merkuračního roztoku o složení: 50 g octanu rtuťnatého, 50 ml 99% kyseliny octové, 20 ml 70% vodného roztoku kyseliny chloristé a voda do 500 ml roztoku. Reakční směs byla třepána při 25°C 24 hodin, vzniklý materiál byl izolován na skleněné fritě, pětkrát dekantován 500 ml vody a dále po převedení do kolony promýván 1000 ml methanolu a 1000 ml vody. Sorbent obsahoval 34,5% sušiny a 27,1% Hg v sušině.

Příklad 5

227 508

K 1 g odstředěného, vodou nabotnalého merkurovaného sorbentu (přípravený dle příkladu 4) bylo přidáno 20 ml 0,05 M vodného roztoku NaCl a směs byla třepána při teplotě 25°C. Pak byl sorbent izolován a ve filtrátu byl titračně stanoven obsah Cl^- iontů. Bylo zjištěno, že rovnovážná sorpční kapacita sorbentu je za daných podmínek (24 hodin sorpce) 0,458 mmol Cl^-/g sušiny, přičemž po 1 minutě sorpce bylo nasorbováno 0,375 mmol Cl^-/g sušiny a po 5 minutách 0,435 mmol Cl^-/g sušiny.

Příklad 6

Provedení viz příklad 5, použit 0,01 M vodný roztok NaCl. Rovnovážná sorpční kapacita byla 0,337 mmol Cl^-/g sušiny.

Příklad 7

Provedení viz příklad 5, použit 0,1 M vodný roztok NaCl. Rovnovážná sorpční kapacita byla 0,668 mmol Cl^-/g sušiny.

1. Polymerní kompozity na celulózové bázi vyznačené tím, že se-
stávají ze sférických částic o průměru od 0,02 do 2 mm, z vy-
soce porezní regenerované celulózy, jejíž úhrnný objem porů
zaujímá 60 až 90 obj.% a jejíž pory o velikosti od 10 do 1000 nm
jsou zčásti vyplněny merkurovanou fenolformaldehydovou prysky-
řicí.
2. Způsob výroby polymerních kompozitů na celulózové bázi podle
bodu 1 vyznačený tím, že perlová, vysoce porezní, ve vodě na-
botnalá celulóza se promyje dvoj- až dvacetinásobkem ethanolu,
uvede do rovnováhy s 10 až 70%ním roztokem fenolformaldehydové
pryskyřice typu novolaku v ethanolu, při váhovém poměru novo-
lakového roztoku k celulózové vrstvě 1 : 1 až 10 : 1, nasycená
celulóza se oddělí od přebytečného roztoku novolaku a uvede
ve styk s merkurační směsí připravenou z octanu rtuťnatého,
ve váhovém poměru merkurační směsi k nasycené celulózové vrstvě
1 : 1 až 10 : 1, reakční směs se ponechá ve styku za míchání
po dobu 5 minut až 24 hodin, načež se připravený sorbent oddělí
filtrací a promyje od zbytků merkurační směsi.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že jako merkurační směs se
použije roztok 1 až 30 g octanu rtuťnatého a 1 až 100 g 99%
kyseliny octové doplněný vodou na celkový objem 100 ml.
4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že jako merkurační směs se
použije roztok 1 až 30 g octanu rtuťnatého, 1 až 100 g 99% ky-
seliny octové a 1 až 30 g 50 až 70% kyseliny chloristé doplně-
ný vodou na celkový objem 100 ml.