

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86 741

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.05.74 (P. 171407)

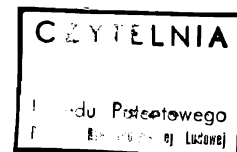
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C08f 27/00

Int. Cl.² C08F 257/02



Twórca wynalazku: Romuald Bogoczek

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice;
Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania nowych żywic opóźniających

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych żywic opóźniających.

Znane są żywice opóźniające będące mieszaniną na poziomie molekularnym, usieciowanej przestrzenie makrodrobiny jakiegoś określonego polielektrolitu z innym polielektrolitem o budowie łańcuchowej. Żywice takie noszą nazwę „żywic typu wąż – klatka”.

Znane żywice opóźniające otrzymuje się z monofunkcyjnych żywic jonowymiennych przez wysycenie tych żywic monofunkcyjnym monomerem będącym elektrolitem i przeprowadzenie polimeryzacji w temperaturze podwyższonej i w obecności rodnikowych inicjatorów polimeryzacji. Jako monomer stosuje się kwas akrylowy (Hatch, M.J. et al. Ind. Eng. Chem. Vol. 49, No 11, 1812–1819).

Żywice opóźniające typu „wąż – klatka” stosuje się w wielu procesach rozdzielczych z roztworów stężonych, a mianowicie do rozdziału substancji zdysocjowanych, lub niezdysocjowanych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Znalazły one zastosowanie również do uzdatniania wody. Zaabsorbowane w żywicy substancje wypiera się z niej na drodze zwyczajnego przemycania wodą, zimną lub gorącą, przy czym ulega ona jednocześnie tym samym, uaktywnieniu, po czym może ponownie przyjąć substancje, na drodze sorpcji.

Stwierdzono, że znane żywice opóźniające typu „wąż – klatka”, nie wykazują należytej trwałości swojej struktury, przy czym tracą swoje zdolności rozdzielcze. Jak stwierdzono, „węzowate” makrodrobiny opuszczają swoje „klatki” w procesie przemycania żywicy roztworami czy wodą i w ten sposób naruszony zostaje wzajemny ilościowy stosunek obu rodzajów polielektrolitów, na skutek czego żywica ulega trwałemu zniszczeniu. Niszczenie to ma szczególne miejsce wtedy gdy regeneracja żywicy zachodzi na gorąco lub gdy żywicę kontaktuje się z czynnikami rozpuszczającymi kwas poliakrylowy czy podobne do niego polielektrolity, co ma np. miejsce przy wytwarzaniu soli kwasu rodankowego. Wymieniona mała trwałość fizykochemiczna opóźniających żywic typu „wąż – klatka” uniemożliwia ich szerokie wykorzystanie.

Sposób otrzymywania nowych żywic opóźniających według wynalazku polega na kontaktowaniu monofunkcyjnych żywic typu polistyrenowego usieciowanych dwuwinylobenzenem, a zawierających kwasowe lub zasadowe grupy funkcyjne z około ekwiwalentną ilością mieszaniny monomerów, z których co najmniej jeden jest elektrolitem i co najmniej jeden posiada podwójny układ nienasycony zdolny do polimeryzacji w płaszczyźnie. Następnie przeprowadza się polimeryzację w podwyższonej temperaturze i korzystnie w obecności rodniko-

wych inicjatorów polimeryzacji. Po zakończonej polimeryzacji otrzymaną żywicę ogrzewa się z zasadami lub kwasami a następnie przemywa wodą do odczynu obojętnego.

Mieszaninę monomerów stosuje się o stosunku molowym monomerów dwufunkcyjnych do monofunkcyjnych od 1 : 200, do 1 : 1, korzystnie 1 : 5.

Jako monomery monofunkcyjne posiadające jedno wiązanie nienasycone stosuje się zdolne do polimeryzacji kwasy lub zasady organiczne jak kwas akrylowy, kwas metakrylowy, kwas winylosulfonowy, kwas styrenosulfonowy, winylopirydynę lub jej N-alkilopochodne, winyloaminę, etylenoiminę lub jej N-alkilopochodne, lub związki winylobenzylotrójkiloamoniowe. Jako monomery dwufunkcyjne stosuje się związki organiczne posiadające zdolność polimeryzowania dwuwymiarowo czyli płaszczyznowo a więc takie, które zawierają dwie grupy winylowe lub etylenowe podstawione, jak np. dwuwinylobenzen, dwu(winylofenilo)metan, dwuwinylodwufenyl, butadien lub jego pochodne lub kwas butadienomonokarboksylowy, kwas butadienodwukarboksylowy zwany kwasem mukonowym, kwas sorbowy, dwuwinylopirydyna i lub jej N-alkilopochodne i inne.

Otrzymane sposobem według wynalazku „węże” zostają usieciowane płaszczyznowo, przez co tworzą „siatki” i tworzą nowy typ żywicy, zwany żywicą typu „siatka – klatka”.

Przez uzyskanie płaszczyznowo usieciowanej struktury polielektrolitu wewnętrznego w przestrzennie usieciowanej strukturze polielektrolitu zewnętrznego uzyskano całkowitą trwałość żywic opóźniających, w tym amfoterycznych, a ponadto zmieniono wybiórczo powinowactwo tych żywic do licznych związków chemicznych, względnie jonów. Według wynalazku możliwe jest również regulowanie różnicy powinowactwa do określonych substancji więc niejako z góry zaplanowanie syntezy takiej żywicy, która może rozdzielać określone substancje z określonej mieszaniny.

Żywice typu „siatka – klatka” według wynalazku charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną w porównaniu z żywicami typu „wąż – klatka”.

Załączone przykłady wyjaśniają sposób wykonywania wynalazku.

Przykład I. W szklanym reaktorze o objętości 3 litrów zaopatrzonym w mieszadło, wkraplacz, termometr i łożnię wodną oraz chłodnicę zwrotną i urządzenie do doprowadzenia gazowego azotu, umieszczono 500 ml mokrej żywicy anionowymiennej o nazwie handlowej Wofatit SBW – sulfonowany polistyren usieciowany 4% dwuwinylobenzenem w postaci wodorotlenowej, po czym dodano 500 ml wody i mieszano przez 30 minut. Kolejno wytworzono w reaktorze atmosferę azotu i dozowano stopniowo, mieszając ciągle, roztwór 40 g kwasu akrylowego i 11 g kwasu sorbowego, co stanowi około 15% monomeru dwufunkcyjnego w mieszaninie. Po zakończonym dozowaniu mieszano jeszcze w temperaturze pokojowej sześć godzin. Następnie do reaktora dodano 0,8 g kwaśnego siarczynu sodu w postaci 10% roztworu i mieszano jeszcze dwie godziny. Po tym dodano do roztworu 1,2 g nadsiarczynu amonu w postaci 8% roztworu. Po około pół godzinie zaobserwowano wzrastanie temperatury mieszaniny reakcyjnej do około 38°C. Z chwilą zatrzymania się temperatury, reaktor zaczęto ogrzewać utrzymując w przeciągu trzech godzin temperaturę 80–90°C, a następnie pozostawiono w spokoju przez 24 godziny. Po tym czasie zdekantowano roztwór z nad żywicy i zadano ją 500 ml 6% roztworu NaOH i ogrzewano, mieszając w temperaturze 80–85°C przez 4 godziny. Następnie roztwór zdekantowano i powtórzono operację z NaOH. Po tej operacji żywicę odsączono na lejku sitowym i przemyto gorącą wodą aż do uzyskania obojętnego przesączu.

Tak otrzymana żywica retardacyjna typu „siatka – klatka” wykazywała bardzo dobre własności rozdzielcze wyrażające się różnicą współczynników retencji dla sacharozy i chlorku sodu rzędu 0,5 V_R/V_T oraz doskonałą trwałością swych własności rozdzielczych. Wyrażało się to w tym, że po 100 cyklach rozdzielczych przy każdorazowej regeneracji wodą o temperaturze około 90°C jej własności rozdzielcze nie ulegały zmniejszeniu.

Dla porównania wykonano syntezę znanej żywicy retardacyjnej typu „wąż – klatka” używając kwasu akrylowego, a więc wyłącznie monomeru monofunkcyjnego. Otrzymana żywica w trakcie jej użytkowania przy regeneracji gorącą wodą traciła coraz to bardziej swoje własności rozdzielcze i już po około 65 cyklach rozdzielczych straciła zupełnie własności retardacyjne, przestając być żywicą retardacyjną.

Przykład II. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 1000 ml mokrej żywicy anionowymiennej typu II, o nazwie Wofatit SBK – polistyren w postaci wodorotlenowej o własnym usieciowaniu około 7% dwuwinylobenzenem zawierający dwumetyloetanolo benzylamoniowe grupy funkcyjne. Postępując podobnie jak wyżej, dozowano do reaktora mieszaninę 108 g kwasu akrylowego z dwuwinylobenzenem w ilości 15 g, co oznacza około 7,5% molowych monomeru dwufunkcyjnego w stosunku do monomeru monofunkcyjnego. Kolejno dodano do roztworu 1,2 g kwaśnego siarczynu potasu jako 5% wodnego roztworu a po trzy godzinym mieszaninu dodano 2,0 g nadsiarczynu amonu w postaci 12% roztworu wodnego, przy czym zauważono wzrastanie temperatury co świadczyło o rozpoczęciu się reakcji polimeryzacji. Po dwóch godzinach reaktor zaczęto ogrzewać w temperaturze 80–95°C i w tej temperaturze utrzymywano go przez dalszych 8 godzin. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną zadano 8% roztworem NaOH i mieszając ciągle, ogrzewano w temperaturze 70–75°C przez

5 godzin. Żywicę odsączono na lejku sitowym, a następnie zawróciwszy ją do reaktora, zadano ponownie roztworem ługu sodowego o stężeniu 4% NaOH i ogrzewano, mieszając ciągle, przez dalszych 5 godzin. Ponownie żywicę odsączono na lejku sitowym, a następnie przemywano ją gorącą wodą do uzyskania obojętnego odcieku.

Jakość otrzymanej żywicy typu „siatka – klatka” sprawdzono dokonując rozdziału składników mieszaniny rodanku sodowego z tiosiarczanem sodowym o sumarycznym stężeniu 650 g/litr. Różnica współczynników retencji fal chromatograficznych wynosiła $0,7 V_0/V_T$, przy czym żywica dobrze się odmywała od elektrolitów, tzn. za pomocą stosunkowo niewielkiej ilości wody. Po wykonaniu 100 cykli rozdzielczych, żywica nadal dobrze rozdzielała oba składniki.

Dla porównania wykonano syntezę znanej żywicy typu „wąż – klatka” postępując podobnie jak wyżej z tą różnicą, że nie stosowano przy syntezie dwuwinylobenzenu, a jedynie sam kwas akrylowy. A więc stosowano wyłącznie monomer jednofunkcyjny. Zastosowano do rozdziału takiej samej mieszaniny składników, przede wszystkim wykazała gorszy stosunek współczynników retencji bo około 0,4. Ponadto jednak prawie z każdym cyklem żywica traciła na zdolności rozdzielczej, co wyrażało się zmniejszaniem się różnicy współczynników retencji. Poza tym żywica źle się odmywała od resztek elektrolitów. Po około 25 cyklach rozdzielczych, żywica ta przestała w ogóle rozdzielać, przestała być żywicą retardacyjną. W czasie pracy tej żywicy z wymienionymi roztworami zauważono, że roztwór rodanku wymywa z niej polimer kwasu akrylowego, co było przyczyną zniszczenia kompozycji „wąż – klatka”.

P r z y k ł a d III. W aparaturze jak w przykładzie I umieszczono 800 ml mokrej żywicy kationowymiennej słabo kwasowej o handlowej nazwie Wofatit CP – usieciowany dwuwinylobenzenem kwas poliakrylowy w postaci wodorowej. Własne usieciowanie wymienionej żywicy wynosiło 4,5% DVB. Po zadaniu wodą w ilości 500 ml i dwugodzinnym mieszaniu w temperaturze pokojowej, zadane stopniowo mieszaniną 320 g winylopirydyny i 21 g dwuwinylopirydyny co wynosi około 5% monomeru dwufunkcyjnego w stosunku do sumy monomerów. Mieszano nadal około 6 godzin, po czym dodano do mieszaniny około 3 g siarczynu sodu w postaci 5% roztworu wodnego a po dalszym pięciogodzinnym mieszaniu dodano 4 g nadsiarczanu amonu jako 5% roztworu wodnego. Zauważono natychmiast wzrost temperatury co świadczyło o rozpoczętej reakcji polimeryzacji. Reaktor zaczęto ogrzewać w temperaturze 80–95°C i przetrzymywano go w tej temperaturze ok. 12 godzin. Po tym czasie roztwór zdekantowano z nad żywicy, którą zadano 4% kwasem siarkowym w ilości 1000 ml. Ogrzewano w temperaturze 80% przez 6 godzin i ponownie zdekantowano roztwór. Operację z kwasem siarkowym powtórzono jeszcze raz, po czym żywicę odmyto dokładnie od wszelkich substancji rozpuszczalnych, gorącą wodą.

Żywicę tę stosowano do rozdzielania w procesie kolumnowym drogą retardacji, kwasu 2-keta-L-gulonowego od kwasu L-askorbinowego, w obecności bromków, jako dodatkowych zanieczyszczeń. Żywica wykazywała dobre własności rozdzielcze z tym, że dla usunięcia resztek bromków należało ją przemywać gorącą wodą. W ciągu ok. 80 cykli rozdzielczych żywica ta nie wykazała pogorszenia się jej własności.

Dla celów porównawczych syntezowano znaną żywicę typu „wąż – klatka” postępując podobnie jak wyżej, lecz stosując wyłącznie monowinylopirydynę, a więc monomer jednofunkcyjny.

Żywica taka zastosowana do rozdzielania kwasu 2-keto-L-gulonowego od kwasu L-askorbinowego w obecności bromków, wykazała gorsze własności rozdzielcze, tzn. mniejszą różnicę współczynników retencji wymienionych trzech składników. Ponadto jednakże nie wykazywała należytej trwałości w warunkach regeneracji gorącą wodą, co było konieczne dla całkowitego usuwania jonów bromkowych ze złoża żywicznego. Już po około 30 cyklach rozdzielczych, jej zdolności rozdzielcze zaczynały się pogarszać, a po ok. 60 cyklach żywica „wąż – klatka” przestała być żywicą retardacyjną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nowych żywic opóźniających, z monofunkcyjnych żywic jonowymiennych typu polistyrenowego usieciowanych dwuwinylobenzenem a zawierających kwasowe lub zasadowe grupy funkcyjne polegający na wysyceniu tych żywic monomerami z następującą polimeryzacją w podwyższonej temperaturze i korzystnie w obecności rodnikowych inicjatorów polimeryzacji, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę monomerów z których co najmniej jeden jest elektrolitem i co najmniej jeden posiada podwójny układ nienasycony zdolny do polimeryzacji w płaszczyźnie, a po zakończonej polimeryzacji otrzymaną żywicę ogrzewa się z zasadami lub kwasami, a następnie przemywa się wodą do odczynu obojętnego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że żywice anionowymienne, korzystnie będące co najmniej częściowo w postaci wodorotlenowej, wysyca się mieszaniną dwóch lub kilku monomerów, z których jednym jest kwas akrylowy, metakrylowy, winylosulfonowy, a drugim kwas sorbowy, mukonowy, butadienokarboksylowy, dwuwinylobenzen, butadien i jego pochodne, dwu(winylofenylo) metan, dwuwinylodwufenyl i prze-

prowadza się polimeryzację po czym ogrzewa się wytworzoną żywicę z roztworem wodorotlenku i korzystnie odmywa się gorącą wodą od rozpuszczalnych substancji.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że żywice kationowymienne korzystnie znajdujące się co najmniej częściowo w postaci wodorowej, wysyca się mieszaniną monomerów, z których jednym jest winylopirydyna, jej N-alkilopochodne lub etylenoimina, albo związek winylobenzylotrójmetyloamoniowy, a drugim składnikiem jest dwuwinylopirydyna lub jej N-alkilopochodne, butadien, jego pochodne, dwuwinylobenzen lub dwu(winylofenylo)metan lub dwuwinyłodwufenyl, po czym przeprowadza się polimeryzację wymienionych monomerów, a następnie ogrzewa się otrzymaną żywicę z roztworem kwasu mineralnego i odmywa wodą od rozpuszczalnych substancji.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę monomerów jednofunkcyjnych i dwufunkcyjnych o stosunku molowym monomerów dwufunkcyjnych do jednofunkcyjnych 1 : 200 do 1:1, korzystnie 1 : 5.