

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **229699**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415344**

(22) Data zgłoszenia: **16.12.2015**

(51) Int.Cl.

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 20/14 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania materiałów sorpcyjnych z poli(metakrylanu metylu)**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.06.2017 BUP 13/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2018 WUP 08/18

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DOMINIK ZDYBAŁ, Kraków, PL

ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL

AGATA JAKÓBIK-KOLON, Kleszczów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Katarzyna Borkowy

PL 229699 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiałów sorpcyjnych z poli(met)akrylanu metylu.

Zanieczyszczenie wody metalami ciężkimi jest ważnym problemem środowiskowym, z którym liczyć muszą się różne sektory gospodarki, w tym także górnictwo. Zasolone wody kopalniane często nie spełniają norm zdatności do spożycia ze względu na przekroczone stężenia jonów metali ciężkich. Celem usunięcia jonów metali ciężkich z roztworów wodnych stosuje się strącanie substancjami o charakterze zasadowym, separację membranową, kompleksowanie [1]. Ważne z punktu widzenia procesów technologicznych jest usuwanie zanieczyszczeń na różnych materiałach sorpcyjnych [1, 2]. Coraz większą popularność zyskują odpadowe materiały pochodzenia naturalnego, które po odpowiedniej modyfikacji stają się sorbentami metali ciężkich nawet w silnie kwasowym środowisku. Na sorbentach uzyskanych z pektyny aminowanej usieciowanej za pomocą chlorku wapnia usuwano z roztworów jony ołowiu i kadmu [3]. Podobne sorbenty otrzymywane są z alginianu wapnia, które mogą służyć m.in. do sorpcji jonów miedzi(II), chromianowych(VI) oraz ołowiu(II) [4].

Prowadzi się także prace nad sorpcją metali ciężkich na niemodyfikowanych opadach przemysłowych, badania nad usuwaniem jonów cynku na mułach węglowych, a także na odpadowych doloomitach poflotacyjnych [5].

Duże znaczenie przemysłowe posiadają sorbenty oparte o szkielet polimerów akrylowych takich jak: poli(kwas akrylowy), poli(kwas metakrylowy), ich sole, a także kopolimery z innymi polimerami. *M. Azad i in.* zastrzegają w patencie [6] metodę otrzymywania sorbentów opartą o proces polimeryzacji – sieciowania kwasu akrylowego w wodnym roztworze wobec inicjatorów rodnikowych wrażliwych na działanie światła UV. Środkiem sieciującym jest m.in. diwinylobenzen oraz trialliloamina. Otrzymany żel jest przetłaczany, rozdrabniany, przesiewany i poddawany powierzchniowej modyfikacji m.in. mieszaniną glicerolu, węglanu propylenu oraz metanolu w temperaturze 180°C [6].

Dotychczas znany jest sposób uzyskiwania sorbentów (met)akrylowych, gdzie mieszaninę monomeru kwasu metakrylowego, oraz kopolimeru poli(metakrylanu allilu)-co-poli(metakrylanu metylu), poddaje się polimeryzacji rodnikowej wobec takich inicjatorów, jak nadtlenki organiczne, nieorganiczne, lub ozon i jego związki, przy czym czas polimeryzacji waha się pomiędzy od 5 do 8 godzin, a temperatura jest nie niższa niż 50°C [7].

Z europejskiego opisu patentowego EP1266690 znany jest sposób uzyskania żywicy jonowymiennej o pojemności całkowitej 11 meq/g, polegający na kwasowej hydrolizie usieciowanego uprzednio poliakrylonitrylu [8]. Ponadto znane są sposoby chemicznej modyfikacji usieciowanego ziarna poli(metakrylanu metylu), PMMA. Hydroliza grup estrowych prowadzi do uzyskania polimerów o różnej pojemności sorpcyjnej oraz zdolności do pęcznienia, zdolnych wiązać jony metali wielowartościowych [9]. Hydroliza powyżej 15% grup estrowych prowadzi do otrzymania polimeru rozpuszczalnego w zasadach, z tego powodu konieczne jest stosowanie usieciowanego ziarna PMMA jako materiału wyjściowego. Stosując luźno usieciowany poli(metakrylan metylu) uzyskano regularne sfery kopolimeru o znacznych udziałach kwasu metakrylowego (nawet do 80% w polimerze) prowadząc zasadową hydrolizę w glikolu etylenowym w 180°C [10]. Znane są metody chemicznej modyfikacji usieciowanego poli(akrylanu metylu) oraz poli(akrylonitrylu) za pomocą hydroksyloaminy prowadzące do sorbentów – usieciowanych poli(kwasów hydroksamowych) zdolnych wiązać jony metali ciężkich a także, zdolnych rozdzielać jony: miedzi(II) od ołowiu(II) oraz uranylu(VI) od neodymu(III) [11].

Znaczną niedogodnością obecnie stosowanych metod jest stosowanie wysokich temperatur w procesie modyfikacji chemicznej, a także suszenia materiałów spęczniałych w różnych rozcieńczalnikach. Powszechną niedogodnością jest stosowanie toksycznych monomerów akrylowych takich jak: kwas akrylowy, kwas metakrylowy, metakrylan metylu i inne. Kwas akrylowy i metakrylowy muszą być zabezpieczone przed niekontrolowaną polimeryzacją, która może zajść pod wpływem czynników zewnętrznych np.: śladów rdzy. Metakrylan metylu jest wrażliwy na obecność tlenu, który inhibuje proces jego polimeryzacji i wpływa na ciężary cząsteczkowe uzyskiwanych polimerów. Stabilizatory wymagają dokładnego odmywania, w innym wypadku zostaną uwięzione w strukturze polimeru. Co więcej, polimeryzacja może przebiegać w sposób niekontrolowany, wymaga dokładnego pomiaru i sterowania przebiegu temperaturą celem uniknięcia przegrzania. Kontrola przepływu ciepła jest dodatkowo utrudniona, jeśli polimeryzację monomeru akrylowego prowadzi się w masie. Próby uzyskiwania sorbentów z poli(metakrylanu metylu) wiążą się z koniecznością stosowania polimeru che-

micznie usieciowanego, jako materiału wyjściowego. Należy mieć na uwadze, że znaczne ilości poli(metakrylanu metylu) produkowane przemysłowo nie są poddawane procesowi sieciowania, gdyż uniemożliwiłoby to przetwórstwo metodą wtrysku i wyłaczania.

W toku badań stwierdzono nieoczekiwanie, że możliwe jest zastosowanie pochodnej glikolu dietylenowego, w którym poli(metakrylan metylu) jest gorzej rozpuszczalny, niż we wcześniej stosowanym układzie rozpuszczalnikowym [12]. Jednak, eter dietylowy glikolu dietylenowego jest tańszym i przemysłowo dostępnym rozpuszczalnikiem, a dodatkowo spełnia normy środowiskowe. Wstępne badania, prowadzone były na rozpuszczalniku, eterze dimetylowym glikolu dietylenowego, który przypuszczalnie może mieć negatywny wpływ na środowisko, tym samym coraz częściej jest zastępowany. Obecnie proponowana w zgłoszeniu alternatywa, eter dietylowy glikolu dietylenowego, mimo niższej rozpuszczalności polimeru (PMMA) i większej lepkości układu reakcyjnego, zapewnia oczekiwane przereagowanie polimeru. W eterze dimetylowym glikolu dietylenowego nie możliwe było otrzymanie zhomogenizowanej zawiesiny wodorotlenku potasu, która była niezbędna do uzyskania jednorodności układu reakcyjnego. Natomiast w alternatywnie stosowanym obecnie układzie rozpuszczalnikowym, otrzymuje się z łatwością jednorodną i drobnoziarnistą mieszaninę wodorotlenku potasu, co jest korzystniejsze w opisywanym w zgłoszeniu procesie. Metoda uzyskiwania zawiesiny nie jest przedmiotem tego zgłoszenia, przykładowo zawiesinę wodorotlenku można uzyskiwać metodą autorów Glen i Everet [13]. Dodatkowo, w układzie tym możliwa jest reakcja z β -hydroksyaminami jak: dietanoloamina, trietanoloamina czy 2-amino-2-hydroksymetylopropano-1,3-diol. Jednocześnie, możliwe jest otrzymywanie materiałów usieciowanych i zhydrolizowanych z PMMA o średnim wagowym ciężarze cząsteczkowym powyżej 100 000 Da, co jest oczekiwane i nieoczywiste.

Ponadto, otrzymany hydrożel (usieciowany PMMA po reakcji i odmyty wodą zdejonizowaną) łatwo jest przetwarzany do postaci kopolimeru usieciowanego poli(kwasu metakrylowego)-co-poli(metakrylanu metylu), a następnie do postaci usieciowanego kopolimeru poli(metakrylanu wapnia)-co-poli(metakrylanu metylu). Forma kwasowa kopolimeru pęcznieje w ograniczonym stopniu, natomiast jego sole metali jedno wartościowych wykazują znaczny stopień pęcznienia, co jest niepożądane. Nieoczywistym kompromisem, jest przeprowadzenie częściowe lub całkowite materiału w formę soli metali poliwartościowych.

Celem wynalazku jest, otrzymanie sorbentów z odpadowego poli(metakrylanu metylu) do sorpcji metali wielowartościowych, głównie metali ciężkich.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest opracowanie sposobu syntezy w alternatywnym układzie rozpuszczalnikowym, który jest bardziej przyjazny dla środowiska i zgodny z obecnymi trendami technologicznymi.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wprowadza się nieusieciowane tworzywo sztuczne na bazie poli(metakrylanu metylu) i rozpuszczalnik eter dietylowy glikolu dietylenowego w ilości 500–700% wagowych względem masy wprowadzonego nieusieciowanego tworzywa sztucznego na bazie poli(metakrylanu metylu), zawartość miesza się i ogrzewa się w temperaturze nie wyższej niż 120°C; po czym kolejno wprowadza się diol lub polioliol w stanie ciekłym lub w stanie stałym, silną zasadę oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO), mieszanie kontynuuje się w temperaturze 115 do 125°C do momentu wyraźnego wzrostu lepkości, a reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze 115 do 125°C nie dłużej niż 30 minut, uformowany żel przenosi się do wody dejonizowanej, po czym rozdrabniania się mechanicznie przy użyciu mieszadła mechanicznego i/lub pompy perystaltycznej, a następnie wprowadza się do roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm³, następnie odmywa niskowrzącym alkoholem w ilości 1 000% do 10 000% wagowych względem początkowej ilości poli(metakrylanu metylu), PMMA, wprowadza się 10% do 100% wagowych wody, odwirowuje, po czym dodaje się 25% wodny roztwór amoniaku i roztwór soli metalu poliwartościowego o stężeniu nie większym niż 2 mol/dm³, korzystnie roztwór chlorku wapnia, po wysyceniu sorbentu jonami metalu poliwartościowego odmywa się wodą i alkoholem; suszy, rozdrabnia; przesiewa i sortuje.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wprowadza się nieusieciowane tworzywo sztuczne na bazie poli(metakrylanu metylu) i rozpuszczalnik eter dietylowy glikolu dietylenowego w ilości 500–700% wagowych względem masy wprowadzonego nieusieciowanego tworzywa sztucznego na bazie poli(metakrylanu metylu), zawartość miesza się i ogrzewa się w temperaturze nie wyższej niż 120°C w celu rozpuszczenia polimeru; po czym kolejno wprowadza się diol lub polioliol w stanie ciekłym lub w stanie stałym, silną zasadę oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO), mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 115 do 125°C do momentu wyraźnego wzrostu lep-

kości, a reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze od 115 do 125°C nie dłużej niż 30 minut, uformowany żel przenosi się do wody dejonizowanej, po czym rozdrabniania się mechanicznie przy użyciu mieszadła mechanicznego i/lub pompy perystaltycznej, a następnie wprowadza się do roztworu soli metalu poliwartościowego o stężeniu nie większym niż 2 mol/dm³, korzystnie roztworu chlorku wapnia, po wysyceniu sorbentu jonami metalu poliwartościowego odmywa się wodą i alkoholem; suszy, rozdrabnia; przesiewa i sortuje.

Tworzywo sztuczne w postaci granulatu nie poddaje się dodatkowej obróbce mechanicznej takiej jak, mielenie, przesiewanie, segregacja.

Korzystnie jako diol lub polioliol stosuje się glikol etylenowy, glikol dietylenowy, poli(glikole etylenowe) od 200 do 6000 Da; dietanoloamina, trietanoloamina, pentaerytrytol, 2-amino-2-(hydroksymetylo)propan-1,3-diol korzystnie dietanoloamina oraz pentaerytrytol w ilości zapewniającej obecność od 10% do 200% grup hydroksylowych w układzie względem ilości grup estrowych.

Korzystnie jako silną zasadę stosuje się wodorotlenek litu, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu; korzystnie wodorotlenek potasu wprowadzany w postaci zawiesiny w eterze dietylowym glikolu dietylenowego; w ilości nie większej niż 120% mol. względem ilości grup estrowych w układzie reakcyjnym, korzystnie 90% do 100% mol. względem ilości grup estrowych w układzie reakcyjnym.

Proces hydrolizy prowadzi się w układzie rozpuszczalnikowym, w którym głównym składnikiem jest eter dietylowy glikolu dietylenowego, a jako dodatek stosuje się diol lub polioliol oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO) w ilości nie mniejszej niż 1,5 cm³ na gram PMMA, korzystnie w ilości 1,5–2,0 cm³ na gram PMMA.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest krótki czas potrzebny do uzyskania sorbentu oparte o usieciowany i/lub nieusieciowany kopolimer kwasu metakrylowego i metakrylanu metylu o średniej zawartości grup solotwórczych od 20 do 50%, czas prowadzenia procesu chemicznej modyfikacji poli(metakrylanu metylu) wynosi mniej niż 0,5 godziny. Ponadto powstawanie frakcji żelu chemicznego zwiększa wytrzymałość formowanego ziarna oraz pozwala na zachowanie nierozpuszczalności kopolimerów metakrylowych o stopniu hydrolizy powyżej 15%. Powszechnie wiadomo, że produkty hydrolizy poli(metakrylanu metylu) ulegają rozpuszczeniu w wodnych roztworach zasad, jeśli stopień hydrolizy przekracza 15%. Otrzymywanie materiału usieciowanego przebiega bez stosowania reaktywnych i toksycznych związków: winylowych, allilowych, glicydylowych, epoksydowych, izocyjanianowych, izotiocyjanianowych i ich pochodnych, pochodnych hydrazyny, halogenków kwasowych, reaktywnych halogenków nieorganicznych, a także: promieniowania jonizującego, drogich odczynników sprzęgających grupy karboksylowe (np. pochodnych podstawionego karbodiimidu) oraz źródeł wolnych rodników. Zastosowany eter dietylowy glikolu dietylenowego jest rozpuszczalnikiem tańszym, mniej lotnym, dostępniejszym oraz przyjaźniejszym środowisku. Przed wprowadzeniem soli wapnia materiał można odmywać z frakcji nieusieciowanej przez wielogodzinne wytrząsanie zakwaszonego żelu w niskowrzącym alkoholu. Wprowadzenie soli wapnia powoduje dodatkowe usieciowanie materiału oraz związanie frakcji zolu w strukturze ziarna jeśli ta nie została uprzednio oddzielona. Uwięziona poprzez jonowe sieciowanie frakcja nieusieciowanego kowalencyjnie kopolimeru metakrylanu wapnia i metakrylanu metylu zwiększa pojemność początkową sorbentu. Zaletą jest możliwość zastosowania poli(metakrylanu metylu) stanowiącego odpad poprodukcyjny. Proces rozpuszczania w eterze dietylowym glikolu dietylenowego pozwala przetworzyć gruboziarniste odpady polimerowe, a także granulaty polimerowe oparte o poli(metakrylan metylu). Dzięki rozwiązaniu według wynalazku można uzyskać sorbent wysokiej pojemności sorpcyjnej – nawet do 119 mg Zn²⁺ na gram suchego sorbentu co odpowiada pojemności 1,82 mmol Zn²⁺ /g oraz 3.64 meq/g, sorbent zdolny do usuwania jonów cynku nawet z rozcieńczonych roztworów (od 10 do 20 mg Zn²⁺/dm³), sorbent umiarkowanie pęczniejący w roztworach soli, szczególnie w wodach zanieczyszczonych jonami metali ciężkich, możliwość zawracania i rozdzielania mieszaniny metanolu i wody po procesie odmywania materiału, otrzymywania sorbentu składającego się z nieusieciowanego kopolimeru poli(metakrylanu wapnia)-co-poli(metakrylanu metylu) związanego jonowo w matrycy usieciowanego kowalencyjnie poli(metakrylanu wapnia)-co-poli(metakrylanu metylu) oraz prowadzenie procesu chemicznej modyfikacji w jednym naczyniu tzw. reakcja typu *one-pot*.

Przykład 1

Do kolby stożkowej z płaskim dnem na 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 18 cm³ eteru dietylowego glikolu dietylenowego i 3,0 g poli(metakrylanu metylu) M_w = 100 000 Da, M_w/M_n = 2,09. Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni olejowej o temperaturze oleju 120°C. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru zawartość schładza się do temperatury pokojowej, następnie do kolby

wprowadza się 1,5 cm³ dietanoloaminy oraz 1,5 g wodorotlenku potasu w postaci zawiesiny w eterze dietylowym glikolu dietylenowego. Następnie, przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 4,5 cm³ sulfotlenku dimetylowego. Kolbę umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 120°C. Mieszanie przerywa się przy zauważalnym skoku lepkości mieszaniny. Po 30 minutach ogrzewania na łaźni olejowej reakcję przerywa się i uformowany elastyczny dysk żelowy przenosi się do 1000 cm³ wody dejonizowanej na 12 godzin celem rozpęczenia w temperaturze pokojowej. Spęczniały materiał rozdrabnia się mechanicznie i wprowadza do 0,5 M kwasu solnego. Wydzielony usieciowany kopolimer kwasu metakrylowego i metakrylanu metylu odsącza się i przenosi się do 300 cm³ metanolu na 12 godzin. Do spęczniałej mieszaniny dodaje się 100 cm³ wody, odwirowuje się (3500 rpm) częściowo obkurczony materiał, przenosi się do 100 cm³ wody i ponownie wiruje. Po odsączeniu białego obkurczonego produktu dodaje się 15 cm³ 25% roztworu amoniaku w 200 cm³ wody. Po rozpęczeniu materiał wprowadza się do 100 cm³ 2% chlorku wapnia. Obkurczony materiał stanowi kopolimer usieciowanego poli(metakrylanu wapnia)-co-poli(metakrylanu metylu). Po odsączeniu produkt przenosi się ponownie do 50 cm³ chlorku wapnia na 1 godzinę. Produkt sączy się i przemywa etanolem. Produkt suszy się, rozdrabnia i przesiewa przez sита odbierając frakcję ziaren przechodzącą przez sito o rozmiarze oczka od 0,150 do 0,315 mm. Uzyskuje się sumarycznie 1,9 g materiału – *Sorbent 1*. (63% frakcji żelu). Miareczkowanie odwrotne formy kwasowej uzyskanego kopolimeru wskazuje na stopień hydrolizy około 53%. Miareczkowanie przeprowadzono zadając około 100 mg próbki za pomocą 2,0 cm³ 1,0 M wodorotlenku sodowego. Dodano 40 cm³ wody i pozostawiono na co najmniej 4 godziny. Próbkę miareczkowano wobec fenoloftaleiny 0,1 M kwasem solnym do odbarwienia wskaźnika. Procedurę zastosowano dla pozostałych przykładów w zgłoszeniu. Uzyskany w przedstawionym przykładzie *Sorbent 1* wykazywał wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów cynku w zakresie pH 4–7 wynoszącą ponad 100 mg/g.

Przykład 2

Do kolby stożkowej z płaskim dnem na 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 18 cm³ eteru dietylowego glikolu dietylenowego i 3,0 g poli(metakrylanu metylu) $M_w = 100\ 000$ Da, $M_w/M_n = 2,09$. Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni olejowej o temperaturze oleju 120°C. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru zawartość schładza się do temperatury pokojowej, następnie do kolby wprowadza się 1,5 cm³ dietanoloaminy oraz 1,5 g wodorotlenku potasu w postaci suspensji w eterze dietylowym glikolu dietylenowego. Następnie, przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 4,5 cm³ sulfotlenku dimetylowego. Kolbę umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 120°C. Mieszanie przerywa się przy zauważalnym skoku lepkości mieszaniny. Po 20 minutach ogrzewania na łaźni olejowej reakcję przerywa się uformowany elastyczny dysk żelowy przenosi się do 1000 cm³ wody dejonizowanej i ogrzewa do wrzenia. Po 1 godzinie spęczniały materiał rozdrabnia się mechanicznie i wprowadza do 0,5 M kwasu solnego. Wydzielony usieciowany kopolimer kwasu metakrylowego i metakrylanu metylu odsącza się i przenosi się do 300 cm³ metanolu na 16 godzin. Do spęczniałej mieszaniny dodaje się 100 cm³ wody, odwirowuje się częściowo obkurczony materiał, przenosi się do 100 cm³ wody i ponownie wiruje. Po odsączeniu białego obkurczonego produktu dodaje się 15 cm³ 25% roztworu amoniaku w 200 cm³ wody. Po rozpęczeniu materiał wprowadza się do 50 cm³ 2 M chlorku wapnia. Obkurczony materiał stanowi kopolimer usieciowanego poli(metakrylanu wapnia)-co-poli(metakrylanu metylu). Po odsączeniu produkt przenosi się ponownie do 50 cm³ chlorku wapnia na 1 godzinę. Produkt sączy się i przemywa etanolem. Produkt suszy się, rozdrabnia i przesiewa przez sита odbierając frakcję ziaren o rozmiarze ziaren przechodzących przez oczko sита do 0,150 do 0,315 mm. Uzyskuje się sumarycznie 2,0 g materiału (66% frakcji żelu) – *Sorbent 2*. Miareczkowanie odwrotne formy kwasowej uzyskanego kopolimeru wskazuje na stopień hydrolizy około 27%. Uzyskany w przedstawionym przykładzie *Sorbent 2* wykazywał wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów cynku w zakresie pH 4–7 wynoszącą około 65 mg/g.

Przykład 3

Do kolby stożkowej z płaskim dnem na 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 12 cm³ eteru dietylowego glikolu dietylenowego i 2,0 g poli(metakrylanu metylu) $M_w = 350\ 000$ Da. Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni olejowej o temperaturze oleju 120°C. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru zawartość schładza się do temperatury pokojowej, następnie do kolby wprowadza się 1,0 cm³ dietanoloaminy, 1,12 g wodorotlenku potasu w postaci zawiesiny w 3 cm³ eteru dietylowego glikolu dietylenowego oraz 0,25 cm³ eteru metylowego glikolu dietylenowego. Następnie, przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 3 cm³ sulfotlenku dimetylowego. Kolbę umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 120°C. Mieszanie przerywa się przy zauważalnym skoku lepkości mieszaniny.

Po 20 minutach ogrzewania na łaźni olejowej reakcję przerywa się i uformowany elastyczny dysk żelowy przenosi się do 600 cm³ wody dejonizowanej celem odmycia materiału. Spęczniały żel odsączono, odmywanie wodą powtórzono. Żel rozdrobniony mechanicznie przeniesiono do 50 cm³ 2% roztworu chlorku wapnia, odsączono, ponownie wprowadzono do 60 cm³ 2% chlorku wapnia i 40 cm³ wody. Produkt odsączono i przemyto 20 cm³ etanolu. Po osuszeniu uzyskano 2,08 g materiału – *Sorbent 3*, na którego niewielkiej próbce badano sorpcję jonów cynku. Następnie całość produktu przeniesiono do 50 cm³ wody i dodano 25 cm³ 0,5 M kwasu solnego. Odsączono zakwaszony materiał i ponownie wprowadzono do 25 cm³ 0,5 M kwasu solnego. Odsączono, przeniesiono do 100 cm³ metanolu na 19 godzin. Stopniowo dodawano 300 cm³ wody celem obkurczenia spęczniałego materiału, odsączając powstającą mieszaninę metanolu i wody. Produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i osuszono uzyskując 1,54 g kopolimeru usieciowanego kwasu metakrylowego i metakrylanu metylu. Po odsączeniu białego obkurczonego produktu dodaje się 5 cm³ 25% wodnego roztworu amoniaku w 30 cm³ wody. Po spęcznieniu dodaje się 100 cm³ wody i zabezpiecza naczynie przed odparowaniem amoniaku na 0,5 godziny. Po rozpęcznieniu materiał wprowadza się do 40 cm³ 2% chlorku wapnia. Obkurczony materiał stanowi kopolimer usieciowanego poli(metakrylanu wapnia)-co-poli(metakrylanu metylu). Po odsączeniu produkt przenosi się ponownie do 25 cm³ roztworu 2% chlorku wapnia na 1 h. Produkt sączy się i przemywa 3 porcjami metanolu po 10 cm³ każda. Produkt suszy się, rozdrabnia i przesiewa odbierając frakcję ziaren sorbentu dla sita o rozmiarze oczka od 0,250 do 0,315 mm. Uzyskuje się sumarycznie 1,57 g materiału (76% frakcji żelu). Otrzymany *Sorbent 4*, stosuje się do usunięcia cynku z roztworu – w zakresie pH 4–7 uzyskano wysoką pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów cynku wynoszącą około 90 mg/g.

Przykład 4

Do kolby stożkowej z płaskim dnem na 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się 12 cm³ eteru dietylowego glikolu dietylenowego i 2,0 g granulatu polimerowego – poli(metakrylanu metylu) $M_w = 113\ 000$ Da o wskaźniku polidispersyjności $M_w/M_n = 2,1$. Zawartość kolby ogrzewa się w łaźni olejowej o temperaturze oleju 120°C. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru zawartość schładza się do temperatury pokojowej, następnie do kolby wprowadza się 1,0 g alkoholu polihydroksyloвого – pentaerytrytolu w postaci drobnego proszku, następnie wprowadza się 1,12 g wodorotlenku potasu w postaci zawiesiny w 3,5 cm³ eteru dietylowego glikolu dietylenowego. Następnie, przy intensywnym mieszaniu wprowadza się 3,1 cm³ sulfotlenku dimetylowego. Kolbę umieszcza się w łaźni olejowej w temperaturze 125°C. Mieszanie przerywa się przy zauważalnym skoku lepkości mieszaniny. Po 25 minutach ogrzewania na łaźni olejowej reakcję przerywa się i uformowany elastyczny dysk żelowy przenosi się do 600 cm³ wody dejonizowanej celem odmycia materiału. Spęczniały żel odsączono, rozdrobniono mechanicznie przy użyciu mieszadła mechanicznego (1000 rpm, 1 min., mieszadło typu łopatkowego), następnie przeniesiono do 0,5 M kwasu solnego celem zakwaszenia materiału, po obkurczeniu sorbent odsączono i wprowadzono do 130 cm³ metanolu. Mieszano w temperaturze pokojowej przez 96 godzin nie obserwując silnego spęcznienia materiału. Po odsączeniu odebrano 150 cm³ przesączu będącego mieszaniną wody i metanolu. Materiał przeniesiono do mieszaniny 5 cm³ 25% wodnego roztworu amoniaku oraz 15 cm³ 2 M chlorku wapnia, mieszano przez 1 godzinę w 25°C. Odsączono uzyskany poli(metakrylan wapnia)-co-poli(metakrylan metylu), przemyto dwoma porcjami po 40 cm³ etanolu skażonego eterem dietylowym, suszono w 120°C. Uzyskano około 1,6 g produktu (78% frakcji żelu). Rozdrobniono, przesiano odbierając frakcję ziaren przez sito oczka o rozmiarze od 0,150 do 0,315 mm. Otrzymany *Sorbent 5*, stosuje się do usunięcia cynku z roztworu. Miareczkowanie odwrotne formy kwasowej uzyskanego kopolimeru wskazuje na stopień hydrolizy około 20%.

Literatura

- [1] R. Peters, L. Shem. Separation of heavy metals: Removal from industrial wastewaters and contaminated soil, 1983
- [2] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens. Chemosphere, 56(2): 91–106 (2004)
- [3] A. Jakóbiak-Kolon, A. Milewski, K. Mitko & A. Lis. Sep. Sci. Technol., 49:11, 1679–1688 (2014)
- [4] A. Pandey, D. Bera, A. Shukla & L. Ray. Chemical Speciation & Bioavailability, 19:1, 17–24 (2007)

- [5] J. Szobik-Sołtysek. Sorpcja kationów cynku na materiałach mineralno-węglowych, 2006
- [6] M. Azad i in., Patent WO2001030495 A1, 2001
- [7] J. Hwa, O. Loeffler. Patent US2963453 A, 1960
- [8] J. Bohling, E. Lundquist. Patent EP1266690 B2, 2012
- [9] A. Kushwaha i in., J.Chem. Pharm. Res. 3(2): 807–815 (2011)
- [10] B. Chithambara Thanoo i in. J App. Poly. 39: 1153–1161 (1990)
- [11] W. Yunus. Chemical Modification of Polymers: Current and Future Routes for Synthesizing New Polymeric Compounds, 2002
- [12] D. Zdybał, A. K. Milewski, A. Jakóbiak-Kolon, PMMA-based sorbents for zinc removal, poster, „3rd International Conference on Methods and Materials for Separation SEPARATION SCIENCE – THEORY AND PRACTICE 2015” Karpacz, 6–9.IX.2015
- [13] M. Glen, S. Everet. Patent US2479692 A, 1949

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania materiałów sorpcyjnych z poli(metakrylanu metylu), **znamienny tym**, że wprowadza się nieusieciowane tworzywo sztuczne na bazie poli(metakrylanu metylu) i rozpuszczalnik eter dietylowy glikolu dietylenowego w ilości 500–700% wagowych względem masy wprowadzonego nieusieciowanego tworzywa sztucznego na bazie poli(metakrylanu metylu), zawartość miesza się i ogrzewa się w temperaturze nie wyższej niż 120°C; po czym kolejno wprowadza się diol lub polioliol w stanie ciekłym lub w stanie stałym, silną zasadę oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO), mieszanie kontynuuje się w temperaturze 115 do 125°C do momentu wyraźnego wzrostu lepkości, a reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze 115 do 125°C nie dłużej niż 30 minut, uformowany żel przenosi się do wody dejonizowanej, po czym rozdrabniania się mechanicznie przy użyciu mieszadła mechanicznego i/lub pompy perystaltycznej, a następnie wprowadza się do roztworu kwasu solnego o stężeniu 0,5 mol/dm³, następnie odmywa niskowrzącym alkoholem w ilości 1 000% do 10 000% wagowych względem początkowej ilości poli(metakrylanu metylu), PMMA, wprowadza się 10% do 100% wagowych wody, odwirowuje, po czym dodaje się 25% wodny roztwór amoniaku i roztwór soli metalu poliwartościowego o stężeniu nie większym niż 2 mol/dm³, korzystnie roztwór chlorku wapnia, po wysyceniu sorbentu jonami metalu poliwartościowego odmywa się wodą i alkoholem; suszy, rozdrabnia; przesiewa i sortuje.
2. Sposób otrzymywania materiałów sorpcyjnych z poli(metakrylanu metylu), **znamienny tym**, że wprowadza się nieusieciowane tworzywo sztuczne na bazie poli(metakrylanu metylu) i rozpuszczalnik eter dietylowy glikolu dietylenowego w ilości 500–700% wagowych względem masy wprowadzonego nieusieciowanego tworzywa sztucznego na bazie poli(metakrylanu metylu), zawartość miesza się i ogrzewa się w temperaturze nie wyższej niż 120°C w celu rozpuszczenia polimeru; po czym kolejno wprowadza się diol lub polioliol w stanie ciekłym lub w stanie stałym, silną zasadę oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO), mieszanie kontynuuje się w temperaturze od 115 do 125°C do momentu wyraźnego wzrostu lepkości, a reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze od 115 do 125°C nie dłużej niż 30 minut, uformowany żel przenosi się do wody dejonizowanej, po czym rozdrabniania się mechanicznie przy użyciu mieszadła mechanicznego i/lub pompy perystaltycznej, a następnie wprowadza się do roztworu soli metalu poliwartościowego o stężeniu nie większym niż 2 mol/dm³, korzystnie roztworu chlorku wapnia, po wysyceniu sorbentu jonami metalu poliwartościowego odmywa się wodą i alkoholem; suszy, rozdrabnia; przesiewa i sortuje.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że tworzywo sztuczne w postaci granulatu nie poddaje się dodatkowej obróbce mechanicznej takiej jak, mielenie, przesiewanie, segregacja.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako diol lub polioliol stosuje się glikol etylenowy, glikol dietylenowy, poli(glikole etylenowe) od 200 do 6000 Da; dietanoloamina, trietanoloamina, pentaerytrytol, 2-amino-2-(hydroksmetylo)propan-1,3-diol korzystnie dietanoloamina oraz pentaerytrytol w ilości zapewniającej obecność od 10% do 200% grup hydroksylowych w układzie względem ilości grup estrowych.

5. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako silną zasadę stosuje się wodorotlenek litu, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu; korzystnie wodorotlenek potasu wprowadzany w postaci zawiesiny w eterze dietylowym glikolu dietylenowego; w ilości nie większej niż 120% mol. względem ilości grup estrowych w układzie reakcyjnym, korzystnie 90% do 100% mol. względem ilości grup estrowych w układzie reakcyjnym.
6. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że proces hydrolizy prowadzi się w układzie rozpuszczalnikowym, w którym głównym składnikiem jest eter dietylowy glikolu dietylenowego, a jako dodatek stosuje się diol lub poliol oraz sulfotlenek dimetylowy (DMSO) w ilości nie mniejszej niż 1,5 cm³ na gram PMMA, korzystnie w ilości 1,5–2,0 cm³ na gram PMMA.