



PATENTSCHRIFT 151 874

Erfindungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	151 874	(44)	11.11.81	Int. Cl. ³	3(51) B 01 D 13/04
(21)	WP B 01 D / 222 346	(22)	03.07.80		

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD

(72) Deutsch, Klaus; Gesierich, Adolf, Dr.rer.nat.; Schimpfle, Hans-Ulrich, Dr.sc.nat., DD

(73) siehe (72)

(74) AdW der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, BfPN, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

(54) Asymmetrische Membranen auf Basis hydrophiler Polyurethane

(57) Die asymmetrischen Membranen auf der Basis hydrophiler Polyurethane mit geeigneter Glastemperatur werden beispielsweise für Membranfiltrationsverfahren für medizinische Zwecke, zur Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung oder zur Konzentrierung von Lösungen eingesetzt. Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung derartiger asymmetrischer Membranen zu entwickeln, welches einfach durchführbar ist und reproduzierbar Membranen mit großen Durchflußraten liefert. Das Ziel wird dadurch erreicht, daß zur Steuerung der Hydrophilie 20 bis 60 Gew.-% Polyethylenglykolsegmente der relativen Molmasse zwischen 200 und 3000 und zur Beeinflussung der Glastemperatur Hartsegmente in der Menge von 10 bis 70 Gew.-% aus einer Diisocyanatkomponente und einem Kettenverlängerer in das PUR-System eingebaut werden und nach Herstellung der PUR-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 30 Gew.-% diese auf eine geeignete Unterlage, beispielsweise ein saugfähiges Flächengebilde wie Papier, aufträgt, wobei bevorzugt Lösungsmittel durch das Papier aufgesaugt und damit das Polymere an der Grenzfläche Papier/Polymerlösung angereichert wird, so daß die anschließende Koagulation zu einer asymmetrischen Struktur der Membran führt.

Titel der Erfindung

Asymmetrische Membranen auf Basis hydrophiler Polyurethane

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen auf der Basis hydrophiler Polyurethane mit geeigneter Glasktemperatur, die zur Abtrennung von organischen oder anorganischen Stoffen insbesondere aus wäßrigen Lösungen oder Emulsionen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Asymmetrische Membranen aus polymeren Materialien für die Abtrennung von gelösten bzw. emulgierten Substanzen aus Lösungen oder Emulsionen werden üblicherweise hergestellt durch Auflösen des Polymeren in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem, Auftragen der Lösung des Polymeren auf einer geeigneten Unterlage in gewünschter Stärke und Aussetzen dieser Polymerlösung einem kurzfristigen Verdunstungsprozeß mit nachfolgender Koagulation zu einer Polymerschicht (S. Loeb und S. Sourirajan, *Advanc. Chem. Ser.* 38, 117 (1962)).

In der Mehrzahl der Fälle werden für die Herstellung asymmetrischer Membranen als polymere Materialien Celluloseester, wie Celluloseacetat, und aromatische Polyamide verwendet. Asymmetrische Membranen aus diesen Polymeren haben bisher nur als einzige kommerzielle Bedeutung erlangt.

Grundsätzlich lassen sich praktisch sämtliche Polymere zu asymmetrischen Membranen verarbeiten, sofern geeignete Lösungsmittelsysteme zur Verfügung stehen. Entscheidende Bedeutung hat hierbei eine Kombination von Lösungsmitteln, die durch ihre unterschiedliche Lösungskraft für das betreffende Polymere und durch unterschiedliche Verdunstungszahlen gekennzeichnet ist. Die Ausbildung der asymmetrischen Struktur wird dabei durch eine Anreicherung des Polymeren an der Grenzfläche Polymerlösung/Luft durch den Verdunstungsprozeß bewirkt. Durch nachfolgende Koagulation wird die Polymerlösung verfestigt, wobei dem Koagulationsbad Zusatzstoffe, die beispielsweise einen unmittelbaren Einfluß auf die Porenstruktur hinsichtlich der Größe der Poren ausüben, und Hilfsstoffe, die keinen unmittelbaren Einfluß auf den Koagulationsvorgang ausüben, hinzugefügt werden können. Wesentlich bei diesem Prozeßschritt ist, daß die Koagulationsflüssigkeit - in der Regel wird Wasser verwendet - mit dem Polymerlösungsmittel mischbar ist, dagegen für das Polymere selbst ein Nichtlösungsmittel darstellt.

In der Überwiegenden Mehrheit aller anfallenden Trennprobleme werden wäßrige Lösungen bzw. Emulsionen behandelt, z. B. die Anwendung von Membranfiltrationsverfahren für medizinische Zwecke oder bei der Abwasserreinigung, Wasseraufbereitung, Eiweißkonzentrierung und Konzentrierung von Lösungen ohne Aromaverluste. Dies bedeutet, daß die Polymermembran die Eigenschaft besitzen muß, Wasser bevorzugt oder besser ausschließlich zu transportieren. Deshalb ist an das Membranmaterial neben den Eigenschaften nach einer guten mechanischen, hydrolytischen und thermischen Resistenz noch die Forderung nach hoher Hydrophilie zu stellen.

Aus der DE-PS 1 110 607 ist die Koagulation von Polyurethanen auf Polyetherbasis bekannt. Danach wird eine hygroskopische Polyurethanlösung der Einwirkung einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Wegen der Hygroskopie des Lösungsmittels beginnt das Polyurethan aus der Lösung von der Oberfläche her wahrscheinlich unter Präformierung der mikroporösen Struktur auszufallen.

Diese Arbeitsweise erfordert eine in ihrer Feuchtigkeit genau konditionierte Atmosphäre und lange Expositionszeiten. Die erhaltenen Ergebnisse sind im technischen Maßstab kaum reproduzierbar. Es entstehen hierbei keine hydrophilen Membranmaterialien.

Da das Trennverhalten der Membran auch maßgeblich durch die einzelnen Verfahrensschritte des Koagulationsverfahrens beeinflusst wird, gestaltet sich die reproduzierbare Herstellung von Membranen mit gewünschtem Trennverhalten und möglichst hohen Durchflußraten entsprechend schwierig.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von asymmetrischen Membranen zu entwickeln, welches in einfacher Weise durchführbar ist und reproduzierbar Membranen mit hoher Selektivität bei großen Durchflußraten liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein geeignetes Polymer für asymmetrische Membranen auszuwählen und Bedingungen für deren Herstellung aufzufinden, die gewährleisten, daß in einfacher Weise reproduzierbar Membranen mit hoher Selektivität bei großen Durchflußraten erhalten werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß asymmetrische Membranen aus PUR-Lösungen mit hoher Hydrophilie und geeigneter Glasktemperatur hergestellt werden, indem zur Steuerung der Hydrophilie Polyethylenglykolesegmente mit einer relativen Molmasse zwischen 200 und 3000, vorzugsweise von 400 bis 2000, in der Menge von 20 bis 60 Gew.% in das PUR-System eingebaut werden und die Beeinflussung der Glasktemperatur durch gezielten Einbau von Hartsegmenten in der Menge von 10 bis 70 Gew.%, in denen als Diisocyanatkomponente vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat und als Kettenverlängerer insbesondere Diaminodiphenylmethan oder 1,4-Butandiol eingesetzt werden, in der Weise erfolgt, daß das Polyethylenglykol mit einem Überschuß der Diisocyanatkomponente bei 80 bis 100 °C innerhalb von 1 bis 3 Stunden

zu einem Präpolymeren addiert und danach das Präaddukt mit dem Kettenverlängerer bei Temperaturen von 30 bis 120 °C in geeigneten Lösungsmitteln wie Dimethylformamid umgesetzt wird, wobei der Feststoffgehalt der Lösung zwischen 5 und 30 Gew.% beträgt, um so eine Viskosität zwischen 1000 und 20 000 mPa·s zu erreichen, danach die PUR-Lösung auf eine geeignete Unterlage wie ein saugfähiges Flächengebilde, insbesondere Papier, welches bevorzugt Lösungsmittel aufsaugt und damit zur Anreicherung des Polymeren an der Grenzfläche Papier/Polymerlösung führt, aufträgt, so daß bei der anschließenden Koagulation eine asymmetrische Struktur der Membran gebildet wird.

Der Anteil an Polyethylenglykosegmenten ist dabei so berechnet, daß die erfindungsgemäß hergestellten Membranen eine Wasserdampfaufnahme - als Maß für die Hydrophilie - zwischen 5 und 30 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 und 20 Gew.%, aufweisen.

Liegt die Glasstemperatur der Membranen oberhalb der Zimmertemperatur, werden sie vorzugsweise als reverse Osmose-Membran verwendet. Dagegen besitzen Membranen für die Ultrafiltration eine Glasstemperatur unterhalb der Zimmertemperatur.

Bei der Herstellung nach den üblichen Koagulationsverfahren ist der Verdampfungsvorgang für die Asymmetrie der Membran und damit für die Höhe der Durchflußrate verantwortlich. Bei diesem Vorgang spielt außer der Verdunstungszeit auch die Umgebungstemperatur und insbesondere die relative Luftfeuchtigkeit eine Rolle.

Um in einfacher Weise unter Berücksichtigung dieser Parameter streng reproduzierbar asymmetrische Membranen zu erhalten, wird die Polymerlösung auf ein saugfähiges Flächengebilde, welches selbst als Unterlage dient oder das auf einer Glas-, Metall- oder Kunststoffunterlage wie Teflon aufliegt, aufgetragen, wobei die Stärke des Films zwischen 50 und 500 μm , vorzugsweise 100 bis 300 μm , beträgt. An der Grenzfläche Papier/Polymerlösung erfolgt sofort nach dem Auftragen ein bevorzugtes Aufsaugen des Lösungsmittels bzw. -gemisches, verbunden mit der entsprechenden Anreicherung des Polymeren an der Grenzfläche.

Dieser Vorgang darf nicht länger als 1 bis 3 Minuten dauern. Bei der dann nachfolgenden Koagulation wird dieser Zustand eingefroren und die asymmetrische Struktur der Membran stabilisiert. Durch Variation der Abdunstzeit lassen sich die Ultrafiltrationseigenschaften der Membranen dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen.

Eine weitere Variationsmöglichkeit besteht in der Zugabe von Nichtlösungsmitteln oder Quellmitteln zu der PUR-Lösung in Dimethylformamid bzw. zu dem Koagulationsbad.

Vorteilhaft bei der Erfindung ist auch die große Variabilität der Polyurethane in bezug auf die Auswahl der Ausgangskomponenten und der dadurch beeinflussbaren Eigenschaften, wie dies bei keinem anderen Polymeren der Fall ist.

Insgesamt wird es dadurch erfindungsgemäß möglich, gezielt Membranen mit gewünschten Eigenschaften, wie hoher Hydrophilie und geeigneter Glastemperatur, herzustellen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine 12,5 %ige PUR-Lösung in Dimethylformamid, die aus 1 Mol Polyethylenglykol 600, 1,8 Mol Diphenylmethandisocyanat und 0,8 Mol Diaminodiphenylmethan besteht, wird durch ein Wasaglineal oder eine geeignete Gießmaschine auf saugfähiges Papier aufgetragen in einer Stärke von 300 μm . Nach dem Auftragen des Filmes erfolgt an der Grenzfläche Papier/Polymerlösung ein bevorzugtes Aufsaugen des Lösungsmittels, verbunden mit einer Anreicherung des Polymeren an der Grenzfläche. Nach 2 Minuten wird das beschichtete Papier in ein zumeist wäßriges Koagulationsbad geführt. Dabei wird dieser Zustand eingefroren und die asymmetrische Struktur der Membran stabilisiert.

Die Membranen eignen sich zur Ultrafiltration und besitzen Durchflußraten bis zu 300 $\text{l/m}^2\text{h}$.

Beispiel 2

Eine 10 %ige PUR-Lösung in Dimethylformamid, hergestellt aus 1 Mol Dipropylenglykol, 3 Mol Diphenylmethandiisocyanat und 2 Mol 1,4-Butandiol, wird wie in Beispiel 1 in gewünschter Stärke auf ein saugfähiges Papier aufgetragen und nach 1 Minute Verweilzeit der Koagulation unterworfen. Die Membranen besitzen Ultrafiltrationseigenschaften mit Durchflußraten bis zu $200 \text{ l/m}^2\text{h}$.

Beispiel 3

Eine 15 %ige PUR-Lösung in Dimethylformamid, die aus 1 Mol Dipropylenglykol, 2 Mol Diphenylmethandiisocyanat und 1 Mol Diaminodiphenylmethan besteht, wird wie in Beispiel 1 auf ein saugfähiges Flächengebilde in geeigneter Weise aufgetragen und nach variierbaren Einsaugzeiten in ein Koagulationsbad eingeführt.

Die Membranen besitzen Entsalzungseigenschaften mit Durchflußraten bis zu $40 \text{ l/m}^2\text{h}$.

Erfindungsanspruch

Asymmetrische Membranen auf Basis hydrophiler Polyurethane mit geeigneter Glasstemperatur, gekennzeichnet dadurch, daß zur Steuerung der Hydrophilie 20 bis 60 Gew.% Polyethylenglykolesegmente der relativen Molmasse zwischen 200 und 3000, vorzugsweise 400 bis 2000, in ein PUR-System eingebaut werden und die Beeinflussung der Glasstemperatur durch gezielten Einbau von Hartsegmenten in der Menge von 10 bis 70 Gew.% in denen als Diisocyanatkomponente vorzugsweise Diphenylmethandiisocyanat und als Kettenverlängerer insbesondere Diamindiphenylmethan oder 1,4-Butandiol eingesetzt werden, in der Weise erfolgt, daß das Polyethylenglykol mit einem Überschuß der Diisocyanatkomponente bei 80 bis 100 °C innerhalb von 1 bis 3 Stunden zu einem Präpolymeren addiert und danach das Präaddukt mit dem Kettenverlängerer bei Temperaturen von 30 bis 120 °C in geeigneten Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, umgesetzt wird, wobei der Feststoffgehalt der Lösung zwischen 5 und 30 Gew.% beträgt, um so eine Viskosität zwischen 1000 und 20 000 mPa·s zu erreichen, danach die PUR-Lösung auf eine geeignete Unterlage wie ein saugfähiges Flächengebilde, insbesondere Papier, welches bevorzugt Lösungsmittel aufsaugt und damit zur Anreicherung des Polymeren an der Grenzfläche Papier/Polymerlösung führt, aufträgt, so daß bei der anschließenden Koagulation eine asymmetrische Struktur der Membran gebildet wird.