



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

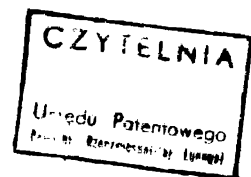
Int. Cl.⁴ C08J 5/22

Zgłoszono: 86 10 07 (P. 261770)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 11 02

Opis patentowy opublikowano: 1989 12 31



Twórcy wynalazku: Gryzelda Poźniak, Marek Bryjak, Witold Trochimczuk,
Jacek Matys

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania porowatych membran jonowymiennych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania porowatych membran jonowymiennych mających za zadanie, oprócz rozdzielania cząsteczek o różnych wymiarach, także odsalanie roztworów koloidalnych lub zawiesin.

Dotychczas znane sposoby otrzymywania porowatych membran jonowymiennych można podzielić na trzy grupy:

— w pierwszej z nich polimer błonotwórczy poddaje się modyfikacji chemicznej w roztworze w celu wprowadzenia grup zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej, następnie rozpuszcza się go w odpowiednich rozpuszczalnikach, formuje w postaci błony przez wylewanie i poddaje koagulacji i w nierozpuszczalnikach. W grupie w ten sposób otrzymywanych membran znane są porowate membrany jonowymiennie uzyskane z sulfonowanego polisulfonu, opisane w literaturze: Jitsuhara J., Kimura S., J. Chem. Eng. Japan 16/1983/ 389. Niedogodnością tego sposobu jest konieczność wyodrębniania zmodyfikowanego chemicznie polimeru z mieszaniny reakcyjnej, dobór odpowiedniego układu rozpuszczalnik-wytrącalnik umożliwiającego preparatykę membran metodą koagulacyjną, mały asortyment tanich polimerów błonotwórczych. Ważne są również ograniczenia wynikające z samej metody formowania, takie jak: konieczność stosowania niekurczliwego podłoża, operowanie dużymi objętościami często drogich i toksycznych odczynników, budowy specjalistycznej aparatury przetwórczej.

— w drugiej grupie otrzymuje się znanymi sposobami żelowe membrany jonowymiennie, a następnie usuwa się z nich w sposób kontrolowany polielektrolit. W grupie w ten sposób otrzymywanych membran znane są porowate membrany jonowymiennie uzyskane z żelowych membran kationowymiennych typu Neosepta, opisane w literaturze: Mizutani Y., Nishimura M., J. Appl. Polym. Sci., 25/1980/ 2273. Niedogodnością tego sposobu jest mała możliwość regulowania właściwości membran i ich asortymentu, co wynika z rodzaju użytej membrany żelowej. Częściowe usunięcie polielektrolitu z membrany powoduje powstawanie porów, lecz równocześnie drastycznie zmniejsza stężenie grup zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej.

— w trzeciej grupie na membrany porowate działa się odczynnikami wywołującymi powstawanie grup zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. W grupie w ten sposób otrzymywanych

membran znane są porowate membrany jonowymiennne uzyskane z octanu celulozy lub polisulfonu, opisane w literaturze: Schwarz H., Richau K., Paul D., materiały 9 Kongresu Inżynierii Chemicznej, Praga 31 wrzesień 1987. Niedogodnością tego sposobu jest znaczne ograniczenie asortymentu tworzyw sztucznych koniecznych do otrzymania porowatych membran jonowymiennnych.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania porowatych membran jonowymiennnych polegający na mieszaniu w stopie polimerów termoplastycznych z wypełniaczami nieogranicznymi i wprowadzeniu do membran grup zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. Istota wynalazku polega na tym, że homogenizuje się przez walcowanie, a następnie wytłaczanie co najmniej dwa polimery, takie jak: polietylen, lub polipropylen, lub interpolimer styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie lub w polipropylenie, zawierający 20-40% wagowych kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego 0,5-10% wagowymi diwinylobenzenem, z wypełniaczem nieorganicznym takim jak: tlenek tytanu, lub tlenek magnezu, lub tlenek cynku, lub węglan wapnia. Z otrzymanych mieszanin formuje się przez prasowanie lub wytłaczanie kształtki, na które działa się odczynnikami wywołującymi porowatość i równocześnie wprowadzającymi grupy zdolne do dysocjacji elektrolitycznej, takimi odczynnikami jak: kwasem chlorosulfonowym lub eterem metylowo-chlorometylowym. Mieszanie polimerów z wypełniaczami prowadzi się przez walcowanie w 413-443 K przez 15-30 minut, a następnie przez wytłaczanie w 453 K, zaś kształtki formuje się przez prasowanie lub tłoczenie w 453-473 K. Na kształtki działa się 20-30% objętościowym kwasu chlorosulfonowego w 1,2-dichloroetanie w czasie 4 godzin w temperaturze pokojowej lub 60% objętościowym roztworem eteru metylowo-chlorometylowego w czterochlorku węgla przez co najmniej 12 godzin w temperaturze pokojowej.

Proponowany sposób otrzymywania porowatych membran jonowymiennnych umożliwia równoczesne wykorzystanie technologii stosowanych w przetwórstwie polimerów napełnionych i stosowanych do otrzymywania żelowych membran jonowymiennnych. Sposób ten powiększa asortyment tworzyw sztucznych stosowanych do otrzymywania porowatych membran jonowymiennnych. Ponadto sposób ten ogranicza objętości stosowanych odczynników oraz umożliwia wykorzystanie parku maszynowego stosowanego w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Przedmiot wynalazku przedstawiony jest na przykładach wykonania.

Przykład I. 100 g polietylenu miesza się na walcarce w 413 K z 111 g węglanu wapnia przez 15 minut. Otrzymany materiał rozdrabnia się i homogenizuje z 66 g polipropylenu w wytłaczarce, w 453 K, a następnie formuje z niego, przez prasowanie, arkusze o wymiarach 20x20 cm i grubości 0,15 mm. Na arkusze te działa się 30% objętościowym roztworem kwasu chlorosulfonowego w 1,2-dichloroetanie przez 4 godziny w temperaturze pokojowej, po czym oddziela się arkusze od mieszaniny reakcyjnej, odmywa metanolem i poddaje działaniu 20% wagowych roztworu wodorotlenku sodu przez 18 godzin w temperaturze pokojowej. Otrzymane membrany kationowymiennne posiadają pojemność jonowymiennną 0,2 mmol/g suchej membrany, porowatość 35%, średnią wielkość porów 15 nm i wytrzymałość na rozciąganie 3 MPa.

Przykład II. 100 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie, zawierającego 20% wagowych kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego 4% wagowymi diwinylobenzenem, miesza się z 111 g węglanu wapnia na walcarce w 423 K przez 15 min., a dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymane membrany kationowymiennne posiadają pojemność 1,5 mmol/g suchej membrany, porowatość 60%, średnią wielkość porów 40 nm i wytrzymałość na rozciąganie 0,8 MPa.

Przykład III. 100 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie, zawierającego 30% kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego 2% wagowymi diwinylobenzenem, miesza się z polipropylenem i węglanem wapnia tak jak w przykładzie II. Z mieszaniny tej formuje się przez wytłaczanie w 453 K rurki o grubości ścianki 0,1 mm i średnicy wewnętrznej 5 mm. Na rurki działa się kwasem chlorosulfonowym jak w przykładzie I, a następnie oddziela się je od roztworu, przemywa dioksanem i umieszcza na 24 godziny w 20% objętościowym roztworze etylenodiaminy w dioksanie. Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej. Otrzymane porowate membrany anionowymiennne posiadają pojemność 2,6 mmol/g suchej membrany, porowatość 50%, średnią wielkość porów 4 nm i wytrzymałość na rozciąganie 0,8 MPa.

Przykład IV. 100 g polietylenu miesza się na walcach w 413 K przez 15 min. z 111 g tlenku magnezu, materiał rozdrabnia się i homogenizuje z 68 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polipropylenie, zawierającego 30% wagowych kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego 0,5% wagowym diwinylobenzenu, w wyciśnarce w 453 K, a następnie postępuje jak w przykładzie I. Otrzymuje się porowate membrany kationowymienne posiadające pojemność 0,3 mmol/g suchej membrany, porowatość 40%, średnią wielkość porów 1 nm i wytrzymałość na rozciąganie 5 MPa.

Przykład V. 100 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie o składzie jak w przykładzie II miesza się na walcach w 413 K przez 15 min. z 66 g węglanu wapnia, rozdrabnia i homogenizuje, w wyciśnarce w 453 K, z 66 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polipropylenie, o składzie jak w przykładzie IV. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się porowate membrany kationowymienne o pojemności 1,6 mmol/g suchej membrany porowatości 70%, średniej wielkości porów 4,5 nm i wytrzymałości na rozciąganie 0,6 MPa.

Przykład VI. Przygotowuje się jak w przykładzie II mieszaninę interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie z polipropylenem i węglanem wapnia, a następnie formuje arkusze, na które działa się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny 60% objętościowym roztworem eteru metylowo-chlorometylowego w czterochlorku węgla. Roztwór chlorometylujący zawiera 3,5 mola czterochlorku cyny licząc na 1 mol styrenu zawartego w kopolimerze styrenowo-diwinylobenzenowym. Oddzielone od mieszaniny reakcyjnej i odmyte metanolem arkusze umieszcza się w 30% objętościowym wodnym roztworem 2,2-dimetyloaminoetanolu na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się porowate membrany anionowymienne o pojemności 0,9 mmol/g suchej membrany, porowatości 40%, średniej wielkości porów 9 nm i wytrzymałości na rozciąganie 3 MPa.

Przykład VII. 100 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie, zawierającego 40% wagowych kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego 10% wagowymi diwinylobenzenu, miesza się w 423 K przez 30 min. na walcach z 111 g tlenku cynku, rozdrabnia i homogenizuje w wyciśnarce w 453 K z 66 g interpolimeru styrenu i diwinylobenzenu w polipropylenie, zawierającym 30% wagowy kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego 0,5% wagowymi diwinylobenzenu. Z otrzymanego materiału formuje się arkusze i prowadzi reakcję chlorometylowania jak w przykładzie VI. Odmyte metanolem arkusze umieszcza się następnie w acetonowo-wodnym 1:1, 30% objętościowym roztworze trójmetyloaminy na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Otrzymuje się porowate membrany anionowymienne o pojemności 2,5 mmol/g suchej membrany, porowatości 30%, średniej wielkości porów 4 nm i wytrzymałości na rozciąganie, 1,5 MPa.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania porowatych membran jonowymiennych polegający na zmieszaniu w stopie polimerów z wypełniaczami i wprowadzeniu grup zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej, **znamienny tym**, że miesza się co najmniej dwa polimery termoplastyczne takie jak polietylen, lub polipropylen, lub interpolimer styrenu i diwinylobenzenu w polietylenie lub polipropylenie, zawierające od 20 do 40% wagowych kopolimeru styrenowo-diwinylobenzenowego sieciowanego od 0,5 do 10% wagowych diwinylobenzenem, z wypełniaczami nieorganicznymi w ilości od 10 do 50% wagowych w postaci tlenku tytanu, lub tlenku magnezu, lub tlenku cynku, lub węglanu wapnia i następnie formuje się w postaci arkuszową ewentualnie rurkową, po czym działa kwasem chlorosulfonowym, lub eterem metylowo-chlorometylowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie polimerów z wypełniaczami prowadzi się przez walcowanie w 413-443 K przez 15-30 min., a następnie przez wyciskanie w 453 K.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kształtki formuje się przez prasowanie lub tłoczenie w 453-473 K.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na kształtki działa się 20-30% objętościowym roztworem kwasu chlorosulfonowego w 1,2-dichloroetanie w czasie 4 godzin w temperaturze pokojowej.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na kształtki działa się 60% objętościowym roztworem eteru metylowo-chlorometylowego w czterochlorku