

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65601

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.VI.1969 (P 134 417)

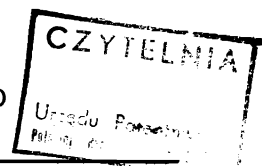
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.VIII.1972 r.

Kl. 12h,3

MKP B01k 3/10

UKD



Współtwórcy wynalazku: Elżbieta Jaworska, Lech Stolarczyk, Wacław Zieliński

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kationowymiennych membran

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kationowymiennych membran jonitowych.

Znane są kationowymiennie membrany jonitowe otrzymane z polialkoholu winylowego szczepionego takimi monomerami, jak: kwas akrylowy i meta-
krylowy zawierający grupy karboksylowe oraz kwas
 α -fenylowinylfosfonowy zawierający grupy fosfo-
nowe. Membrany kationowymiennie zawierające
grupę sulfonową można wytwarzać poprzez szczepie-
nie polialkoholu winylowego solami kwasu winylo-
sulfonowego. Otrzymany produkt posiada dobre
własności elektrochemiczne, natomiast słabe włas-
ności mechaniczne.

Wszystkie wyżej wymienione metody wymagają
wysokiego stopnia usieciowania polialkoholu winy-
lowego przeprowadzonego najczęściej przed szczepie-
niem. Wysoki stopień usieciowania konieczny
do ograniczenia pęcznienia otrzymanych błon jest
przyczyną kruchości produktu zarówno w stanie
suchym jak i spęcznionym.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie metody
wytwarzania kationowymiennych membran z gru-
pami sulfonowymi z polialkoholu winylowego
o dobrych własnościach mechanicznych.

Cel ten osiągnięto przez wprowadzenie grupy
sulfonowej do pierścienia benzenowego styrenu
wchodzącego w skład kopolimeru z polialkoho-
lem winylowym, oraz usieciowanie kopolimeru w łań-
cuchu bocznym. Stopień zaszczepienia styrenem błony
z polialkoholu winylowego jest wyższy niż jest

2

konieczne do otrzymania membrany o żądanej
zdolności jonowymiennych. Część pierścieni w łań-
cuchu polistyrenu nie jest więc podstawiona gru-
pami sulfonowymi i hydrofobizuje kopolimer. Usie-
ciowanie produktu w łańcuchu bocznym odbywa
się podczas szczepienia przez dodanie do miesza-
niny szczepiącej obok styrenu dwuwinylobenzenu.
Usieciowanie otrzymanego kopolimeru nie wyma-
ga już tak wysokiego usieciowania samego poli-
alkoholu winylowego, a więc pogorszenie własności
mechanicznych jest znacznie mniejsze niż w do-
tychczas znanych metodach otrzymywania membran
z PAW.

Według wynalazku błonę z polialkoholu winy-
lowego szczepi się w polu promieniowania jonizu-
jącego styrenem i dwuwinylobenzenem w miesza-
ninie o składzie: 20—30% styrenu, w tym 5—20%
dzwinylobenzenu, 65—75% metanolu, 5—8% wo-
dy i uzyskuje przyrost masy 30—200%, najkorzyst-
niej 50—100%. Następnie kopolimer poddaje się
procesowi acetalowania aldehydami, po którym
jego pęcznienie w wodzie nie powinno przekra-
czać 30%. Błonę spęcznioną w chloroformie stabi-
lizowanym etanolem, sulfonuje się kwasem chloro-
sulfonowym w chloroformie.

Stężenie kwasu użytego do sulfonowania ma za-
sadniczy wpływ na przebieg procesu sulfonowania;
zbyt wysokie stężenie skraca czas reakcji, ale po-
woduje przebieg niepożądanych reakcji ubocznych.
Najkorzystniejsze warunki sulfonowania to 2—10%

roztwór kwasu chlorosulfonowego w stabilizowanym chloroformie, temperatura pokojowa, czas reakcji 5—25 godzin.

Po zakończeniu reakcji błonę płucze się w roztworach H_2SO_4 o malejącym stężeniu, najkorzystniej począwszy od 40% w temperaturze 0—15°C. Zmydlanie grup chlorosulfonowych prowadzi się w 0,1—0,2 n roztworze ługu w temperaturze pokojowej przez kilka lub kilkanaście godzin.

Otrzymana membrana kationitowa jest elastyczna, zarówno w stanie suchym, jak i spęcznionym. Wewnętrzną strukturę membrany, a więc własności elektrochemiczne można zmieniać w szerokim zakresie poprzez zmianę składu kopolimeru oraz stopnia usieciowania.

Przykład. Błonę z polialkoholu winylowego umieszczono w roztworze o składzie 20 ml styrenu, 2 ml dwuwinylobenzenu, 6 ml wody i 72 ml metanolu, spęczniano 3 godziny w temperaturze 40°C, szczepiono w polu promieniowania jonizującego w temperaturze 55°C do uzyskania przyrostu masy 55%, po czym błonę acetalowano glioksałem 24 godz. w 20% kwasie siarkowym. Po wypłukaniu błony, spęczniono ją w chloroformie stabilizowanym etanolem i umieszczono w 5% roztworze kwasu chlorosulfonowego w chloroformie o temperaturze 5°C. Sulfonowanie prowadzono w temperaturze pokojo-

wej przez 20 godzin. Próbkę płukano kolejno w 40%, 20%, 10%, 5% H_2SO_4 o temperaturze 0—15°C i w wodzie, a na końcu w 0,1 n ługu 15 godzin w temperaturze pokojowej. Otrzymana membrana jonitowa posiada następujące własności:

5	Zdolność jonowymienna	1,95 mval/g
	spęcznienie	70%
	liczba przenoszenia oznaczona	
	z E_M w 1/0,5 n KCl	0,94
10	oporność w 0,1 n KCl	2,5 Ω cm ²

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kationowymiennych membran z polialkoholu winylowego, **znamienny tym**, że błonę z otrzymanego na drodze radiacyjnej kopolimeru polialkoholu winylowego ze styrenem o zawartości 5—20% dwuwinylobenzenu, a przyroście masy po szczepieniu polialkoholu winylowego 30—200%, najkorzystniej 50—100%, po jej zacetalowaniu sulfonuje się w 2—10% roztworze kwasu chlorosulfonowego w chloroformie stabilizowanym etanolem w temperaturze pokojowej w czasie 5—25 godzin, a produkt płucze się kilkakrotnie w roztworach kwasu siarkowego o malejącym stężeniu, po czym grupy chlorosulfonowe zmydla się w 0,1—0,2 n roztworze ługu w temperaturze pokojowej przez kilka lub kilkanaście godzin.

Cena zł 10,—

RZG — 1065 200 szt. A4