



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46750

Kl. 39 ^{67, 1/34}
Kl. internat. C 08 f

VEB Farbenfabrik Wolfen *)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania membran trwałych w roztworach wodnych z żywic jonowymiennych

Patent trwa od dnia 13 grudnia 1957 r.

Pierwszeństwo: 25 czerwca 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Znane jest wytwarzanie folii przepuszczających aniony. Ziarna żywicy, która wykazuje silne albo słabo zasadowe działanie wwalcowuje się w postaci rozdrobnionej równomiernie i ściśle w błony albo nośniki z polimerów, które składają się z polietylenu, poliizobutyleny, kauczuku wulkanizowanego, neutralnego albo syntetycznego itd. Membrany takie mają strukturę niejednorodną i ze względu na ich pojemność i przepuszczalność są mało przydatne dla celów przemysłowych.

Dalej wiadomo, że błony wymieniające selektywnie aniony można wytwarzać na podstawie

* Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Manfred Morgner i Wolfgang Hieke.

węgłanu guanidyny — melaminy — formaliny. Membrany te wykazują złą pojemność i elastyczność i pękają w wodzie.

W pracy G. Manecke'go opisano membrany z wymienniczy anionowych wykonane z polietylenoiminy i związków epoksydowych w roztworze alkoholowym w środowisku kwaśnym. Stosowanie tak wytworzonych membran o powierzchni większej niż 5 cm² nie jest w praktyce możliwe, gdyż membrany te są mało elastyczne w roztworach wodnych, pęcznią w wodzie tak silnie, że pękają i wykazują małą odporność na ługi i kwasy. Nadają się one więc wyłącznie do pomiarów fizykochemicznych, zaś nie nadają się zupełnie do celów przemysłowych.

Jako materiał wyjściowy do wytwarzania tych membran stosowano polietylenoiminę od-

wodnioną. Proces odwodnienia przeprowadzano w temperaturze 90°C pod próżnią, co jest bardzo uciążliwe i wymaga wysokich nakładów technicznych.

Stwierdzono obecnie, że można wytwarzać nadające się do celów technicznych membrany, jeżeli podobnie jak w przypadku wytwarzania dotychczas znanych polietylenoiminowych żywic jonowymiennych stosuje się jako materiał wyjściowy związki epoksydowe, np. epichlorohydrynę i polietylenoiminę w roztworze wodnym i kondensuje je pod wpływem kwasu w gorącej wodzie. Korzystne jest również użycie takich stężeń wodnego roztworu polietylenoiminy, jakie występują w procesie technicznym.

Membrany według wynalazku mogą być sporządzone w dowolnej wielkości, grubości, przy czym są one elastyczne w wodzie i w wodnych roztworach oraz wykazują dostateczną odporność na kwasy i ługi.

Żywice do wytwarzania takich membran można otrzymać w znany sposób, jeżeli polietylenoiminę z dodatkiem kwasu rozpuści się w wodzie i pod próżnią miesza i chłodzi. W celu otrzymania roztworu żywicy, nadającej się do wytwarzania wymienniczy anionowych, dodaje się podczas chłodzenia i mieszania związki epoksydowe, takie jak np. epichlorohydryna.

Otrzymany uprzednio szkielec nośnika (z materiałów nieaktywnych jak tkaniny z polichloroku winylu) nasycy się w znany sposób roztworem żywicy i umieszcza między gładkimi powierzchniami, na przykład między płytkami z polerowanego metalu, ze specjalnego tworzywa sztucznego albo szklanymi. Po wstępnej kondensacji na powietrzu kondensację prowadzi się do końca w gorącej wodzie. Po skończonej kondensacji wodę chłodzi się, a gotowe membrany ściąga się z płyt. Nie jest konieczne traktowanie otrzymanych folii najpierw roztworem soli kuchennej albo innymi roztworami elektrolitów i wypieranie ich stopniowo przez wodę. Membrany z wymienniczy anionowych przechowuje się zaraz po ukończonej kondensacji w wodzie destylowanej bez obawy, by folia na skutek zbyt silnego spęcznienia popękała. Membrany te jednak należy strzec przed wysuszeniem.

Można także postąpić w ten sposób, że szkielec nośnika nasycony roztworem żywicy umieści się na rtęci od góry, przykrywa płytą i naczynie wypełnia się gorącą wodą. Dobra przewodność ciepła rtęci chroni przy przebiegającej szybko z wydzieleniem ciepła kondensacji przed zbyt wysokim wzrostem temperatury, a w związku

z tym przed ewentualnym tworzeniem się pęcherzyków w folii.

Dalej stwierdzono, że można otrzymać membrany o średniej alkaliczności przepuszczalne dla anionów, jeżeli samą polietylenoiminę lub polietylenoiminę w mieszaninie ze związkami epoksydowymi. Ażeby podwyższyć elastyczność otrzymanych w ten sposób membran i aby nie obniżyć przy tym odporności folii w stosunku do roztworów kwaśnych, obojętnych albo alkalicznych, dodaje się jako zmiękczacza akrylonitrylu.

Najkorzystniej jest stosować guanidynę w postaci azotanu, węglanu lub siarczanu. Kondensację roztworu żywicy składającego się ze związków guanidyny, melaminy, polietylenoiminy i formaliny przeprowadza się na chemicznie biernym szkielecie nośnika pod wpływem kwasu w gorącej wodzie.

Membrany wytworzone na bazie polietylenoiminy i związków epoksydowych można stosować do oddzielania jonów metali ciężkich z kwaśnych jak też alkalicznych roztworów wodnych. Na podstawie zdolności tworzenia kompleksów przez membrany wytworzone na bazie polietylenoimin i związków epoksydowych usuwać można np. z wody albo z innych wodnych roztworów nawet ślady niepożądanych metali. Te same membrany można stosować do elektrolitycznego odsalania i odkrzemiania.

Przykład I. 381 części wagowych polietylenoiminy o zawartości wody 48% rozpuszcza się w 513 częściach wagowych wody i 59 częściach wagowych 37%-owego kwasu solnego podczas mieszania i chłodzenia. Roztwór ochładza się do temperatury 2–4°C i przy dobrym mieszaniu dodaje się do niego 150 części wagowych epichlorohydryny schłodzonej do temperatury 4°C. W momencie dodawania epichlorohydryny temperatura wzrasta tylko nieznacznie. Po 20-minutowym mieszaniu roztwór umieszcza się przy słabym mieszaniu i chłodzeniu pod próżnią (40–60 mm Hg). Następnie nasycy się roztworem żywicy tkaniną lnianą i kondensuje się wstępnie między dwoma płytami na powietrzu, w ciągu 1 godziny w temperaturze pokojowej. Z kolei płyty szklane z tkaniną lnianą i roztworem żywicy umieszcza się w wodzie ogrzanej do 90°C i kondensuje w tej temperaturze przez 5½ godziny. Po ochłodzeniu się wody w ciągu nocy do temperatury pokojowej odrywa się gotowe folie od płyt szklanych. Otrzymaną w ten sposób półprzepuszczalną membranę wy-

mieniaacza anionowego przechowuje się w wodzie destylowanej.

Pojemność membrany wynosi 0,132 milirównoważnika na 1 cm² powierzchni membrany. Opór elektryczny folii wynosi w roztworze $\frac{n}{10}$ KCl 0,07/100 cm² a w $\frac{n}{10}$ HCl 0,01/100 cm². Ciśnienie osmotyczne tej membrany wynosi po 4 godzinach 500 m.

Przykład II. 255 części wagowych polietylenoiminy (50—52%-owej) rozpuszcza się podczas mieszania i chłodzenia w 340 częściach wagowych wody z 40 częściami wagowymi kwasu solnego. Ażeby usunąć tworzące się przy tym pęcherzyki gazu, roztwór umieszcza się na 1/2 godziny pod próżnią i dodaje po tym przy normalnym ciśnieniu do ochłodzonego do temperatury 4°C roztworu polietylenoiminy 100 części wagowych epichlorohydryny.

Następnie nasycza się roztworem żywicy tkaninę z polichlorku winylu uprzednio traktowaną 5%-owym roztworem środka powierzchniowo czynnego, umieszcza się płytami szklanymi i wstępnie kondensuje na powietrzu przez 1 1/2 godziny. Tkaninę z polichlorku winylu nasyczoną wytworzonym roztworem żywicy kondensuje się z kolei w ciepłej wodzie w temperaturze 70—75°C przez 5—7 godzin. Wodzie pozwala się ostygnąć przez noc, po czym folię zdejmuję się z płyt szklanych. Membranę wymieniającą aniony przechowuje się w wodzie albo w roztworze elektrolitu.

Przykład III. 130 części wagowych polietylenoiminy (50%-owej) rozpuszcza się przy mieszaniu i chłodzeniu w 150 częściach wagowych wody i 20 częściach wagowych 37%-owego kwasu solnego. Gdy roztwór ochłodzi się do 5°C dodaje się przy dobrym mieszaniu 55 części wagowych epichlorohydryny, której temperatura nie powinna przekraczać 5°C. Przy mieszaniu i chłodzeniu odpowietrza się roztwór żywicy w próżni (60 mm Hg) przez około 20 minut i roztworem tym nasycza się tkaninę z polichlorku winylu. Nasyczoną tkaninę umieszcza się na rtęci, która wypełnia częściowo zbiornik i pokrywa się ją płytą szklaną. Następnie zbiornik wypełnia się wodą o temperaturze 80°C i w tej temperaturze kondensuje przez 5 godzin tkaninę nasyczoną roztworem żywicy. Po ochłodzeniu zdejmuję się folię od podłoża i przechowuje się ją w wodzie destylowanej albo w roztworach elektrolitów.

Przykład IV. 510 części wagowych polietylenoiminy (35%-owej) rozpuszcza się przy mieszaniu i chłodzeniu w 270 częściach wagowych wody i 85 częściach wagowych 37%-owego kwasu solnego. Dobrze ochłodzony roztwór zadaje się 200 częściami epichlorohydryny i miesza się w ciągu 20 minut w próżni podczas chłodzenia. Tym roztworem żywicy nasycza się tkaninę z poliakrylonitrylu i umieszcza pod obciążeniem między dwoma polerowanymi płytami metalowymi i kondensuje wstępnie w temperaturze pokojowej przez 40 minut. Nasyczoną tkaninę kondensuje się aż do uzyskania folii w kąpeli wodnej (80°C) w ciągu 6 godzin. Dalsze postępowanie jest takie same jak w przykładzie I.

Przykład V. a) 121 części wagowych azotanu guanidyny rozpuszcza się w 200 częściach wagowych stężonego kwasu solnego. Roztwór gotuje się tak długo, aż nie wydzielają się tlenki azotu. Następnie dodaje się mieszając 200 części wagowych polietylenoiminy (52%-owej).

b) 126 części wagowych malaminy rozpuszcza się przy ogrzewaniu i dobrym mieszaniu w 330 częściach wagowych formaliny (40%-owej i dodaje się 0,5% akrylonitrylu w odniesieniu do całości, jako zmiękczacza.

Roztwory a i b podczas mieszania szybko się chłodzi do temperatury 8—10°C i w końcu miesza się je. Tym roztworem żywicy nasycza się tkaninę z polichlorku winylu i kondensuje ją wstępnie na powietrzu w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę między dwoma obciążonymi płytami szklanymi. Całość kondensuje się w kąpeli wodnej ogrzewanej do 70—80°C w ciągu 4 1/2 godziny aż do uzyskania półprzepuszczalnej membrany z wymieniaacza anionowego.

Folię można przechowywać w wodzie destylowanej albo w roztworach elektrolitów.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania membran trwałych w roztworach wodnych z żywic jonowymiennych i polietylenoiminy i związków epoksydowych, znamienny tym, że stosuje się żywice, wytworzone przez kondensację w wodnym roztworze polietylenoiminy lub mieszaniny polietylenoiminy, związków guanidynowych i melaminy z związkami epoksydowymi lub formaldehydem.

VEB Farbenfabrik Wolfen
Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy