

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

86501

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.10.74 (P. 174 639)

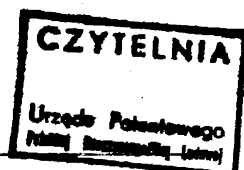
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1976

MKP C08j 1/34

Int. Cl². C08J 5/22



Twórcy wynalazku: Witold Trochimczuk, Henryka Czarczyńska, Irena Mielczarek

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

Sposób wytwarzania membran karboksylowych na bazie folii poliolefinowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania membran karboksylowych na bazie folii poliolefinowych. Membrany te mają zastosowanie w procesach elektrolizy, odwróconej osmozy oraz jako przepony w ogniwach elektrycznych.

Znany jest sposób otrzymywania membran karboksylowych z folii poliolefinowych i kwasu metakrylowego lub akrylowego polegający na tym, że szczepienie tych kwasów na foliach poliolefinowych prowadzi się sposobem radiacyjnym lub chemicznym w wodnych roztworach kwasów lub ich soli, przy użyciu katalizatorów redukcyjno-oksydacyjnych. Znane są również sposoby szczepienia wymiennych kwasów na foliach poliolefinowych przy użyciu nadtlenu benzoilu i innych inicjatorów nadtlenkowych, polegające na tym, że folię poliolefinową umieszcza się w kwasie metakrylowym zawierającym inicjator, pozostawia przez 30 minut, w temperaturze 353°K, uzyskując tym sposobem od 4 do 18% kwasu wprowadzonego do folii. Szczepienie radiacyjne pozwala na wprowadzenie do 35 i więcej procent kwasu metakrylowego, a tym samym na otrzymanie membran o bardzo dobrych właściwościach elektrycznych, ale o małej selektywności w stosunku do kationów dwuwartościowych. Niedogodnością techniczną tego sposobu jest konieczność stosowania bardzo skomplikowanych i drogich urządzeń takich jak akcelerator Van de Graffa, bomba kobaltowa, lub źródeł promieniowania ultrafioletowego. Jednocześnie sposobem tym można uzyskiwać membrany o małych wymiarach.

Znane sposoby polegające na szczepieniu chemicznym przy użyciu inicjatorów nadtlenkowych z powodu zbyt małej ilości wprowadzanego polikwasu do folii, a tym samym o złych właściwościach elektrycznych opór właściwy w 0,5 N roztworze wodorotlenku potasowego około 80Ωm, a w 0,5 N roztworze chlorku potasowego około 500Ωm i dlatego nie nadają się do zastosowania w procesach elektrodializy i dializy i ogniw elektrycznych. Niedogodnością techniczną tego sposobu jest duże zużycie kwasu metakrylowego, ponieważ w temperaturze 253°K po 20 minutach kwas ulega całkowitej polimeryzacji co uniemożliwia otrzymywanie nieuszkodzonej folii. Jednocześnie tym sposobem nie można otrzymać membran o dużych wymiarach.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wstępnie spiecznione folie poliolefinowe w kwasie metakrylowym lub akrylowym poddaje się dwukrotnej modyfikacji, która polega na spiecznieniu folii w mieszaninie kwasu metakrylowego lub akrylowego z dwuwinylobenzenem i inicjatorem rodnikowym. Temperatura spiecznienia

wynosi od 350 do 363°K, czas od 1,5 do 15 minut. Spęcnioną folię poddaje się polimeryzacji. Dwukrotnie powtórzenie modyfikacji tej samej folii pozwala na wprowadzenie do niej do 45% kwasu polimetakrylowego i około 40% kwasu akrylowego.

Do modyfikacji stosuje się folię polietylenową z polietylenu wysokociśnieniowego o grubości od 0,04 do 0,3 mm lub folię polipropylenową o grubości od 0,04 do 0,15 mm. Folie spęcnia się wstępnie w kwasie metakrylowym lub akrylowym w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin. Następnie umieszcza się je w jednym z wymienionych kwasów zawierających od 1 do 10% dwuwinylobenzenu i od 0,5 do 1,5% inicjatora nadtlenu III rzędowego butylu o temperaturze od 353 do 358°K i pozostawia przez 5 minut. Spęcnioną folię zawierającą od 17 do 22% kwasu izoluje się dwustronnie celofanem i poddaje polimeryzacji w temperaturze od 373 do 393°K. Czas polimeryzacji wynosi 2 godziny. Po polimeryzacji usuwa się celofan i określa wagowo ilość wprowadzonego polikwasu do folii. Foie po pierwszej modyfikacji zawierające od 17 do 20% polikwasu poddaje się drugiej modyfikacji w identycznych parametrach jak pierwsza. W końcowym efekcie otrzymujemy membrany karboksylowe zawierające od 37 do 45% polikwasu. Charakteryzują się one bardzo małym oporem właściwym rzędu od 0,1 do 0,5Ωm w 0,5 N roztworze wodorotlenku potasowego i od 20 do 100Ωm w 0,5 N roztworze chlorku oraz od 100 do 400Ωm w 0,5 N roztworze chlorku wapniowego. Otrzymane tym sposobem membrany charakteryzują się dużą selektywnością względem jonów dwuwartościowych (co wynika z porównania oporności w chlorku potasowym i wapniowym) dużą odpornością na działanie silnych kwasów i zasad w podwyższonych temperaturach, oraz stałością własności w czasie. Wytrzymałość na rozciąganie tak otrzymanych membran wynosi $1,4 \cdot 10^7 \frac{N}{m^2}$.

Sposób otrzymywania membran karboksylowych według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 20g folii z polietylenu wysokociśnieniowego ($d = 0,917 \text{ g/cm}^3$) o grubości 0,25 mm umieszcza się w świeżo destylowanym kwasie metakrylowym w temperaturze pokojowej i pozostawia na 24 godz. Wstępnie spęcnioną folię przenosi się do kwasu metakrylowego zawierającego 1% wagowo nadtlenu III rzędowego butylu i od 1 do 10% wagowych dwuwinylobenzenu (ilość dwuwinylobenzenu nie wpływa na zmianę pozostałych parametrów modyfikacji) w temperaturze 253°K. Spęcnienie folii w tej temperaturze trwa 3 minuty. Po spęcnieniu folię izoluje się z dwóch stron celofanem i polimeryzuje w temperaturze 383°K w ciągu 2 godzin. Po polimeryzacji folię ponownie umieszcza się w mieszaninie modyfikującej w identycznym składzie jak przy pierwszej modyfikacji, czas i temperatura spęcnienia oraz polimeryzacji są takie same jak przy pierwszej modyfikacji. Membrany otrzymane tym sposobem zawierają około 40% kwasu polimetakrylowego. Opór właściwy tych membran w 0,5 N roztworze wodorotlenku potasowego wynosi od 0,4 do 0,8Ωm, w 0,5 N roztworze chlorku potasowego od 40 do 80Ωm, a w 0,5 N roztworze chlorku wapniowego od 150 do 320Ωm. Wytrzymałość na rozciąganie wynosi $1,83 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Przykład II. 15g folii polietylenowej jak w przykładzie I umieszcza się w świeżo destylowanym kwasie akrylowym na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Wstępnie spęcnioną folię przenosi się do kwasu akrylowego zawierającego 1,5% wagowych nadtlenu III rzędowego butylu i 10% wagowych dwuwinylobenzenu o temperaturze 353°K. Spęcnienie folii w tej temperaturze trwa 5 minut. Po spęcnieniu i zaizolowaniu folię poddaje się polimeryzacji w temperaturze 383°K w czasie 2,5 godziny. Po polimeryzacji folię ponownie umieszcza się w mieszaninie o identycznym składzie jak przy pierwszej modyfikacji, czas i temperatura spęcnienia oraz polimeryzacji są takie same jak przy pierwszej modyfikacji. Opór właściwy tak otrzymanych membran w 0,5N roztworze chlorku potasowego wynosi od 0,6 do 1,2Ωm, w 0,5N roztworze chlorku potasowego od 60 do 120Ωm, a w 0,5N roztworze chlorku wapniowego od 200 do 400Ωm. Wytrzymałość na rozciąganie wynosi $1,87 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania membran karboksylowych na bazie folii poliolefinowych, z n a m i e n n y t y m, że wstępnie spęcnioną w kwasie metakrylowym albo akrylowym, folię poliolefinową przenosi się do mieszaniny modyfikującej składającej się z kwasu metakrylowego albo akrylowego i dwuwinylobenzenu w ilości od 1 do 10% wagowych oraz od 0,3 do 2% wagowych nadtlenu III-rzędowego butylu o temperaturze rozkładu od 363 do 393°K, pozostawia w niej przez 1,5 do 15 minut w temperaturze od 350 do 363°K, a następnie tak spęcnioną folię izoluje się dwustronnie celofanem i umieszcza między płytkami grzejnymi i w temperaturze od 363 do 403°K poddaje polimeryzacji monomery zawarte w folii przez od 1 do 3 godzin, po czym poraz drugi przeprowadza się proces modyfikacji.