

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

66615

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.XI.1969 (P 136 648)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1973

Kl. 12h,3

MKP B01k 3/10

UKD

Twórca wynalazku: Witold Trochimczuk

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania membran kationowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania membran kationowych, o podwyższonej wytrzymałości na rozciąganie, przez sulfonowanie folii polietylenowej modyfikowanej styrenem i dwuwinylobenzenem.

Znane sposoby otrzymywania membran kationowych przez wprowadzenie reszt sulfonowych do folii polietylenowych modyfikowanych styrenem i dwuwinylobenzenem, polegają na traktowaniu tych folii kwasem chlorosulfonowym lub jego roztworami w rozpuszczalnikach organicznych albo 95—96,5 procentowym kwasem siarkowym bez katalizatora lub wobec 0,1 procentowego tlenku srebra. Sposób polegający na traktowaniu folii kwasem chlorosulfonowym lub jego roztworami jest sposobem dwustopniowym.

Najpierw zachodzi sulfochlorowanie, a następnie dopiero pod działaniem wodorotlenku sodowego otrzymuje się pochodną sulfonową, przy czym w czasie sulfonowania kwasem chlorosulfonowym ma miejsce zmiana środowiska z hydrofobowego na hydrofilne, co połączone jest z występowaniem znacznych naprężeń w membranie wywołanych zmianą jej współczynnika pęcznienia. Kwas ten reaguje przy tym nie tylko z kopolimerem styrenu i dwuwinylobenzenu znajdującym się w modyfikowanej folii lecz atakuje także polietylen, będący nośnikiem i warunkujący właściwości wytrzymałościowe uzyskanej membrany. To powoduje, że w procesie sulfonowania folii polietylenowych mo-

2

dyfikowanych styrenem i dwuwinylobenzenem, uzyskuje się membrany o niedostatecznej wytrzymałości.

Sposób polegający na traktowaniu folii kwasem siarkowym bez katalizatora lub w obecności tlenku srebra jest wprawdzie sposobem jednostopniowym, jednak brak katalizatora lub stosowanie jonów srebra powoduje, że reakcja jest prowadzona w temperaturze 90°C, a dobre wyniki uzyskuje się dopiero przez ogrzewanie folii w czasie 15 do 18 godzin. Temperatura ta jest bliska granicy zniszczenia modyfikowanej folii, a utrzymywanie jej przez tak długi czas znacznie obniża wytrzymałość folii.

Celem wynalazku jest skrócenie czasu i obniżenie temperatury sulfonowania folii polietylenowych modyfikowanych styrenem i dwuwinylobenzenem dla uzyskania membran kationowych o podwyższonej wytrzymałości na rozciąganie, zaś zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania membran kationowych.

Cel ten został osiągnięty przez użycie jonów srebra (Ag^+) jako katalizatora sulfonowania, w postaci innej niż znana dotychczas postać tlenku srebra. Katalizator w przedstawionym rozwiązaniu dodaje się bądź bezpośrednio w postaci azotanu, w ilości do 0,5% jonów srebra względem 96 procentowego kwasu siarkowego użytego do sulfonowania, bądź uzyskuje się powyższe stężenie jonów srebra w postaci azotanu pośrednio przez dodanie do 96

procentowego kwasu siarkowego obliczonych ilości tlenu albo węgla i 96 procentowego kwasu azotowego. Sulfonowanie prowadzi się w temperaturze 40—75°C i w czasie 4—7 godzin.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest skrócenie czasu i obniżenie temperatury sulfonowania, co pozwala na uzyskanie membran kationowych o lepszych właściwościach wytrzymałościowych. Słabo utleniające działanie niewielkiej ilości jonów azotanowych, występujących w tym układzie jako kwas azotowy na polietylen ułatwia sulfonowanie. Następuje utlenianie polietylenu w miejscach rozgałęzień i zaburzeń w strukturze, zmiana jego właściwości chemicznych i udostępnienie dla łatwej dyfuzji kwasu siarkowego do folii. Ma to szczególne znaczenie podczas atakowania przez kwas siarkowy zewnętrznych bardzo cienkich warstw, które praktycznie nie zawierają kopolimeru styrenu i dwuwinylobenzenu.

Sposób otrzymywania membran kationowych według wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Folię polietylenową modyfikowaną styrenem i dwuwinylobenzenem o grubości 0,30 mm i zawartości 28% styrenu i 5% dwuwinylobenzenu ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze 75°C w 96 procentowym kwasie siarkowym, w którym uprzednio rozpuszcza się 0,5% jonów srebra w postaci azotanu, albo dodano obliczone ilości tlenu węgla srebra i 96 procentowy kwas azotowy dla uzyskania takiego samego stężenia jonów srebra w postaci azotanu. Otrzyma-

75,5% i 25% roztworami kwasu siarkowego, a następnie wodą destylowaną. Membrana ma zdolność wymienną 1,8 mval/g, oporność 4,0 ohm.cm²/ w 0,5 N KCl/ i wytrzymałość na rozciąganie 28 kG/cm²/na mokro.

Przykład II. Folię polietylenową modyfikowaną styrenem i dwuwinylobenzenem, o grubości 0,2 mm i zawartości 28% styrenu i 5% dwuwinylobenzenu ogrzewa się przez 7 godzin w temperaturze 40°C w 96 procentowym kwasie siarkowym, do którego dodaje się taką ilość tlenu srebra i 96 procentowego kwasu azotowego, aby stężenie jonów srebra w postaci azotanu wynosiło 0,5%. Otrzyma-

na membranę kationową przemycia się kolejno 75,5% i 25% roztworami kwasu siarkowego, a następnie wodą destylowaną. Membrana ma właściwości takie jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania membran kationowych przez sulfonowanie folii polietylenowej modyfikowanej styrenem i dwuwinylobenzenem, **znamienny tym**, że jony srebra stosowane jako katalizator sulfonowania dodaje się bezpośrednio w postaci azotanu w ilości do 0,5% jonów srebra względem 96 procentowego kwasu siarkowego użytego do sulfonowania lub pośrednio w postaci tlenu albo węgla srebra i 96 procentowego kwasu azotowego w takiej ilości, aby stężenie jonów srebra w postaci azotanu wynosiło do 0,5%, przy czym sulfonowanie prowadzi się w temperaturze 40—75°C i czasie 4—7 godzin.