



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.IX.1963 (P 102 609)

Pierwszeństwo: 24.IX.1962 Niemiecka
Republika Demokratyczna

Opublikowano: 25.VI.1965

Kl. 39 b, 22/06-

39 b², 1/34

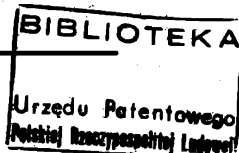
MKP C 08

1/34.

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Reinhard Bachmann, Ulrich Krauss, dr Hans Reuter, Gerhard Schwachula, dr Dieter Warnecke, dr Wilhelm Wehlend, dr Friedrich Wolf

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)



Sposób wytwarzania heterogennych membran jonowymiennych

1

Znany jest sposób wytwarzania membran heterogennych, przepuszczających selektywnie kationy lub aniony, według którego miesza się dokładnie ze sobą kationo- lub anionowymienne tworzywo w postaci pyłu z termoplastycznymi polimerami, takimi jak na przykład polistyren, polichlorek winylu, polimetakrylen metylu, polietylen i inne, a następnie walcuje na przykład na walcu na folię. Tego rodzaju membrany, wskutek ich stosunkowo prostej techniki otrzymywania, znajdują w coraz większej mierze zastosowanie w procesach odsalania za pomocą elektrodializy wody morskiej i zasolonej wody słodkiej (występującej w ujściach rzek do morza).

W celu uzyskania jak najniższych kosztów produkcji i utrzymania urządzeń do elektrodializy, stawia się wysokie wymagania w stosunku do membran jonowymiennych odnośnie takich własności jak permsselektywność, oporność elektryczna, trwałość mechaniczna, giętkość (elastyczność) i tym podobne.

O właściwościach tych decyduje w sposób miarodajny skład membran, a szczególnie wzajemny stosunek składników mieszaniny tworzywa jonowymiennego i polimerów termoplastycznych, spełniających rolę środka wiążącego. W miarę wzrastania udziału składnika jonowymiennego w mieszaninie, wzrasta także permsselektywność, maleje natomiast silnie oporność elektryczna, trwałość mechaniczna i giętkość membran. W ten sposób

2

usiłowania, zmierzające do otrzymania heterogennych membran jonowymiennych o możliwie najwyższej permsselektywności jak i niskiej oporności elektrycznej, poprzez zwiększenie udziału składnika jonowymiennego, zostały ograniczone związanym z tym obniżeniem trwałości mechanicznej i giętkości.

Były już wprowadzone propozycje odnośnie otrzymywania heterogennych membran jonowymiennych o zawartości do 85% składnika jonowymiennego, jednakże przydatnymi w praktycznym zastosowaniu na dłuższą metę w komorach do elektrodializy okazały się membrany zawierające powyżej 75% składnika jonowymiennego przy użyciu polietylenu (wysokociśnieniowego — lub niskociśnieniowego polietylenu) jako środka wiążącego. Użycie wszystkich innych polimerów termoplastycznych jako środka wiążącego, na przykład polistyrenu, polichloroku winylu, kauczuku i tym podobnych, prowadzi nawet przy mniejszej zawartości składnika jonowymiennego do otrzymywania membran o niedostatecznych wymogach technicznych: giętkości i trwałości mechanicznej. Poza tym w praktyce, skutkiem zwiększonych wymogów odnośnie trwałości mechanicznej i giętkości membran przy użyciu nowoczesnego sprzętu do elektrodializy zdecydowano się na polepszenie powyżej wymienionych własności przez dalsze obniżanie udziału składnika jonowymiennego kosztem permsselektywności i oporności elektrycznej.

I dlatego jako postępowanie techniczne należy uznać znalezienie sposobu pozwalającego na otrzymywanie heterogennych membran jonowymiennych o polepszonej wytrzymałości mechanicznej bez pogorszenia się permselektywności i oporności elektrycznej.

Według wynalazku otrzymuje się heterogenne, przepuszczalne selektywnie dla kationów lub dla anionów membrany o dobrej trwałości mechanicznej i giętkości, jak i dobrej permselektywności i niskiej oporności elektrycznej, jeśli się dokładnie zmiesza ze sobą: kationo- lub anionowymienną tworzywo w postaci pyłu w ilości 80 części wagowych z mieszaniną polietylenów, wysoko- i niskociśnieniowego i następnie walcuje na folię.

Jako składnika kationowymiennego w postaci pyłu dobrze jest użyć zwyczajnej silnie kwaśnej żywicy kationowej, otrzymanej na podstawie usieciowanego polistyrenu, zawierającego grupy sulfonowe o pojemności jonowymiennej większej niż 4,5 mval/g suchej masy i o średnicy ziarna mniejszej niż 0,1 mm.

Jako składnika anionowymiennego, jest celowym użyć zwyczajnej silnie zasadowej żywicy anionowej, otrzymanej na podstawie usieciowanego polistyrenu, zawierającego grupy aminowe i/lub amonowe o pojemności jonowymiennej większej niż 3 mval/g suchej masy i średnicy ziarna mniejszej niż 0,1 mm. Stopień usieciowania żywicy anionowej, użytej w postaci pyłu, może wynosić od 0,5—20%, najlepiej od 4—12%. Jako wysokociśnieniowy polietylen znajduje zastosowanie produkt o wartości „K” równej 60—70. Jako niskociśnieniowego polietylen używa się zgodnie z wynalazkiem, produktu o wartości „K” wyższej niż 120. Polietyleny wysoko- i niskociśnieniowe są używane, zgodnie z wynalazkiem, w mieszaninie o stosunku wzajemnym 50:50 do 90:10 części wagowych. Stosunek składnika jonowymiennego do mieszaniny polietylenów wysoko- i niskociśnieniowego, spełniających rolę środka wiążącego wynosi na ogół w sposobie według wynalazku 65:35 do 80:20 części wagowych.

Zakres temperatury od 140—160°C okazał się korzystny jako temperatura zmękczenia, a czas od 5—10 min. jako czasokres zmękczenia. Przy wyższych temperaturach i dłuższym czasie procesu występuje znaczny rozkład termiczny składników jonowymiennych, związany z silnym spadkiem permselektywności lub silnym wzrostem oporności elektrycznej.

Otrzymane według wynalazku heterogenne membrany jonowymienną, cechuje obok dobrej permselektywności i nieznacznej oporności elektrycznej, 3-krotnie większa trwałość mechaniczna i giętkość w porównaniu z heterogennymi membranami jonowymiennymi, o podobnej (porównywalnej) oporności elektrycznej względnie permselektywności, a otrzymanymi znanymi metodami.

Trwałość mechaniczną, wytrzymałość i giętkość membran jonowymiennych da się oznaczyć za pomocą konwencjonalnych metod, według których na przykład membranę poddaje się silnemu mechanicznemu obciążeniu w przyrządzie do badania ciś-

nienia przepukającego. 10 cm² membrany poddaje się działaniu wzrastającego ciśnienia i wartość, przy której membrana zostaje przzerwana, stanowi tak zwane ciśnienie przepukające.

Następujące przykłady objaśniają sposób według wynalazku. Dla celów porównawczych podano także przykłady odnoszące się do znanych metod, i tak przykłady I i II, w których użyto wysokociśnieniowego polietylen, przykłady III i IV, przy których użyto niskociśnieniowego polietylen. W tych właśnie przykładach porównawczych zilustrowano poprawę wytrzymałości bez pogorszenia się oporności elektrycznej względnie permselektywności — poprawę spowodowaną przez użycie według wynalazku mieszaniny polietylenów wysoko- i niskociśnieniowego, jako środka wiążącego.

Przykład I. W walcierce walcuje się 25 części wagowych polietylenu wysokociśnieniowego (wartość $K = 62$) w temperaturze 140°C i do otrzymanej tym sposobem folii dodaje się w ciągu 10 minut 75 części wagowych pyłowego, sulfonowanego, usieciowanego w 8%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu o pojemności jonowymiennej równej 4,8 mval/g suchej masy, w postaci Na⁺. Utworzona kationowymienna membrana posiada po spęczeniu w wodzie następujące właściwości:

oporność elektryczna: 18 Ω/cm^2

permselektywność: 90%

ciśnienie przepukające: 0,3 kG/cm²

Przykład II. W walcierce walcuje się 40 części wagowych polietylenu wysokociśnieniowego ($K = 62$) w temperaturze 140°C i do otrzymanej tym sposobem folii dodaje się w przeciągu 10 minut 60 części wagowych pyłowego, sulfonowanego, usieciowanego w 8%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu o pojemności jonowymiennej 4,8 mval/g suchej masy, w postaci Na⁺. Otrzymuje się wtedy kationowymienną membranę, która po spęczeniu w wodzie wykazuje następujące właściwości:

oporność elektryczna: 130 Ω/cm^2

permselektywność: 88%

ciśnienie przepukające: 1,2 kG/cm²

Przykład III. W walcierce walcuje się w temperaturze 140°C w ciągu 10 minut 25 części wagowych polietylenu niskociśnieniowego ($K = 181$) i 75 części wagowych pyłowego, sulfonowanego, usieciowanego w 8%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu o pojemności jonowymiennej równej 4,8 mval/g suchej masy, w postaci Na⁺. Nawet przy przedłużeniu czasu walcowania do 1 godziny, nie tworzy się folia skutkiem wyższej temperatury mięknienia polietylenu niskociśnieniowego. Podobna próba, przeprowadzona przy temperaturze walcowania 180°C dostarczyła membranę kationowymienną o następujących właściwościach:

oporność elektryczna: 500 Ω/cm^2

permselektywność: 87%

ciśnienie przepukające: 1,9 kG/cm²

Przykład IV. W walcierce walcuje się w temperaturze 140°C w ciągu 10 minut 25 części wago-

wych polietylenu niskociśnieniowego ($K = 103$) i 75 części wagowych pyłowego, sulfonowanego, usiecowanego w 8%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu o pojemności jonowymiennej równej 4,8 mval/g suchej masy, w postaci Na^+ , otrzymując kationowymienną membranę o następujących właściwościach:

oporność elektryczna: 24 Ω/cm^2
 permselektywność: 89%
 ciśnienie przepukające: 0,6 kG/cm²

Przykład V. W walcierce walcuje się w temperaturze 140°C 17,5 części wagowych polietylenu wysokociśnieniowego ($K = 62$) i do powstałej folii dodaje się w ciągu 10 minut 7,5 części wagowych polietylenu niskociśnieniowego ($K = 181$) oraz 75 części wagowych pyłowego, sulfonowanego, usiecowanego w 8%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu o pojemności jonowymiennej równej 4,8 mval/g suchej masy, w postaci Na^+ . Otrzymuje się po spęcznieniu w wodzie kationowymienną membranę o następujących właściwościach:

oporność elektryczna: 16 Ω/cm^2
 permselektywność: 94%
 ciśnienie przepukające: 1,95 kG/cm²

Przykład VI. W walcierce walcuje się w temperaturze 150°C w ciągu 8 minut 24 części wagowe polietylenu wysokociśnieniowego ($K = 64$) z 6 częściami wagowymi polietylenu niskociśnieniowego ($K = 190$) 70 części wagowych pyłowego, usiecowanego w 4%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu, zawierającego grupy amonowe, o pojemności wymiennej 3,5 mval/g suchej masy w postaci Cl^- . Po spęcznieniu w wodzie otrzymuje się anionowymienną membranę o następujących właściwościach:

oporność elektryczna: 15 Ω/cm^2
 permselektywność: 91%
 ciśnienie przepukające: 1,85 kG/cm²

Przykład VII. W walcierce walcuje się w temperaturze 155°C w ciągu 5 minut 13 części wagowych polietylenu wysokociśnieniowego ($K = 64$) z 7 częściami polietylenu niskociśnieniowego ($K = 190$) i 80 części wagowych pyłowego, usiecowanego w 6%-tach dwuwinylobenzenem polistyrenu, zawierającego grupy amonowe, o pojemności jonowymiennej równej 3,45 mval/g suchej masy, w postaci Cl^- . Po spęcznieniu w wodzie otrzymuje się anionowymienną membranę o następujących właściwościach:

oporność elektryczna: 11 Ω/cm^2
 permselektywność: 95%
 ciśnienie przepukające: 1,8 kG/cm²

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania heterogennych membran przepuszczalnych selektywnie dla kationów lub dla anionów przez w mieszanie pyłowej żywicy kationowej lub aminowej z termoplastycznym polimerem przy podwyższonej temperaturze i walcowanie tej mieszaniny do folii, **znamienny tym**, że jako termoplastyczny polimer stosuje się mieszaninę polietylenu wysokociśnieniowego i polietylenu niskociśnieniowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stosunek wagowy polietylenu wysokociśnieniowego do polietylenu niskociśnieniowego od 50:50 do 90:10.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się stosunek wagowy mieszaniny polietylenu wysokociśnieniowego i polietylenu niskociśnieniowego do pyłowej żywicy kationowej względnie anionowej od 35:65 do 20:80.