



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 221 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 01 D 71/36
B 01 D 67/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD B 01 D / 342 300 6	(22)	29.06.90	(44)	28.11.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Brink, Hans-Jürgen, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Kölling, Hartmuth, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lunkwitz, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Klatt, Bruno, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Horx, Manfred, Dipl.-Chem.; Herrmann, Reimund, DE
(73)	Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Akademie der Wissenschaften, Institut für Technologie der Polymere, O - 8012 Dresden, DE
(74)	Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, Abteilung Patente/Lizenzen, O - 4400 Bitterfeld, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von mikroporösen Membranen aus Polytetrafluorethylen

(55) Membran; Trennprozeß; Polytetrafluorethylen; Hydrophilierungsmittel; hochfunktionalisiertes Polytetrafluorethylen; Preßtechnologie; Dispergiermittel; organische Flüssigkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hydrophilierten, mikroporösen Membran aus PTFE für Trennprozesse. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung hydrophiler, mikroporöser Membranen aus PTFE nach einer Preßtechnologie zu schaffen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein trockenes Gemisch aus PTFE-Rohpolymerisat mit 1,5 bis 2,5% hochfunktionalisiertem PTFE-Rohpolymerisat mit feinteiligem Porenbildner im Volumenverhältnis von 1:10 bis 5:1 trocken durchmischt, die Mischung mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit der Dichte 1,3 g/cm³ bis 2,4 g/cm³ dispergiert, auf eine waagerechte einnivellierte Form ausgegossen, die organische Flüssigkeit durch Verdunstungstrocknung entfernt und die so entstandene vorgeformte Schicht bei 320°C bis 380°C und einem Druck von mindestens 1 MPa bis 10 MPa verpreßt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hydrophilierten, mikroporösen Membranen für fest/flüssig-, flüssig/flüssig-, flüssig/gasförmig- und gasförmig/gasförmig-Trennprozesse, bei der durch Verpressen von PTFE zusammen mit einem feinteiligen herauslösbaren Porenbildner durch Wärme und Druck eine Sinterung erreicht und anschließend der Porenbildner durch Herauslösen entfernt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein trockenes Gemisch aus PTFE-Rohpolymerisat mit 1,5 bis 25 Masseanteilen in % (bezogen auf das PTFE-Rohpolymerisat) hochfunktionalisiertem PTFE-Rohpolymerisats vom Emulsions- oder Suspensionstyp mit feinteiligem Porenbildner im Volumenverhältnis von 1:10 bis 5:1 intensiv trocken durchmischt wird, die Mischung mit einer leichtflüchtigen organischen Flüssigkeit der Dichte 1,3 bis 2,4g/cm³ bei hohem Energieeintrag dispergiert und auf eine waagrecht einnivellierte Form ausgegossen, die organische Flüssigkeit durch Verdunstungstrocknung entfernt und die so entstandene vorgeformte Schicht bei 320 bis 380°C und einem Druck von mindestens 1 bis 10MPa verpreßt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das PTFE-Rohpolymerisat vom Suspensions- oder vom Emulsionstyp oder eine Mischung von beiden in beliebigem Verhältnis zueinander sein kann.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vorgeformte Schicht bei einem Druck von 1 bis 10MPa kalt verpreßt und zwischen den Preßplatten bei einem Spalt von 0,5mm bis 5mm zwischen der Plattenoberseite und der oberen Preßplatte aufgeheizt und nach Erreichen der Sintertemperatur von 320 bis 370°C über eine Zeit von 5 bis 50 min verpreßt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Porenbildner feinstgemahlenes NaCl verwendet wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die leichtflüchtige organische Flüssigkeit der Dichte 1,3 bis 2,4g/cm³ ein halogenierter Kohlenwasserstoff ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die leichtflüchtige organische Flüssigkeit Dibromtetrafluorethan ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das hochfunktionalisierte PTFE durch Bestrahlung von unmodifiziertem PTFE-Emulsionspolymerisat, im Gemisch mit 5 bis 40% (Massekonzentration, bezogen auf das eingesetzte PTFE) Ammonium- oder Alkalisulfiten, -disulfiten, hydrogensulfiten, -carbonaten, -hydrogencarbonaten oder Bisulfitaddukten von Carbonylverbindungen oder eines Gemisches dieser Substanzen mit Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 0,5 bis 2 MeV an der Luft bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 6000kGy hergestellt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das hochfunktionalisierte PTFE durch Bestrahlung von unmodifiziertem PTFE, vorzugsweise PTFE-Emulsionspolymerisat, mit 5 bis 40% (Massekonzentration, bezogen auf das eingesetzte PTFE) Ammonium- oder Alkalisulfiten, -disulfiten, -carbonaten, -hydrogencarbonaten oder Bisulfitaddukten von Carbonylverbindungen oder eines Gemisches dieser Substanzen und mit 1 bis 12% (Massekonzentration, bezogen auf das eingesetzte PTFE) Alkalifluoriden mit Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 0,5 bis 2 MeV an der Luft bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 6000 kGy hergestellt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das hochfunktionalisierte PTFE durch Bestrahlung von unmodifiziertem PTFE, vorzugsweise PTFE-Emulsionspolymerisat, mit Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 0,5 bis 2 MeV an der Luft bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 6000kGy hergestellt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilierten mikroporösen Membranen aus Polytetrafluorethylen für fest/flüssig-, flüssig/flüssig-, flüssig/gasförmig- und gasförmig/gasförmig-Trennprozesse.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, feinteiliges Fluorpolymerisat, insbesondere PTFE, zusammen mit einem herauslösbaren Porenbildner und gegebenenfalls unter Zusatz eines Hydrophilierungsmittels unter Wärmeeinwirkung zu einem plattenförmigen Material zu verpressen (Drucksinterung) (DE-OS 26 13 103).

Die Schwierigkeit dieses Verfahrens besteht darin, bei einem Fluorpolymerisat mit hoher Schnelzviskosität, wie es PTFE darstellt, mit vertretbaren Preßdrücken eine homogene Membran herzustellen.

Weiterhin ist bekannt, zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens des an sich sehr hydrophoben PTFE anorganische Hydrophilierungsmittel einzusetzen (US-PS 4098672, DE-OS 27 17 512, US-PS 4 126 536 u. a.). Werden Fremdstoffe zur Hydrophilierung der polymeren Matrix angewendet, so erhöht dies den Verarbeitungsaufwand. Diese Fremdstoffe unterscheiden sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften vom PTFE wesentlich und vermindern wegen ihrer z. T. erforderlichen hohen Konzentration die Festigkeit und Flexibilität der Membran erheblich.

Es ist auch bekannt, das als Hauptkomponente der Membranmatrix eingesetzte PTFE vor der Verarbeitung zu bestrahlen (DD-PS 200 531) oder die fertige Membran einer Bestrahlung zu unterwerfen (EP-PS 41 333, DD-PS 209 639).

Durch Strahlenbehandlung der Membran oder der Hauptkomponente der Matrix vor der Membranherstellung treten selbst bei kleiner Strahlendosis eine außerordentlich starke Versprödung und damit eine wesentliche Herabsetzung der Festigkeit und Flexibilität des Diaphragmas ein.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine hydrophilisierte mikroporöse Membran herzustellen, die sowohl über der Dicke als auch über der Fläche eine gleichmäßige Struktur aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung hydrophilierter mikroporöser Membranen aus PTFE nach einer Preßtechnologie zu schaffen, das eine gleichmäßige Qualität der Membranen unter Verwendung billiger Ausgangsstoffe gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein trockenes Gemisch aus PTFE-Rohpolymerisat mit 1,5 bis 25 Masseanteilen in % (bezogen auf das PTFE-Rohpolymerisat) hochfunktionalisiertem PTFE-Rohpolymerisats vom Emulsions- oder Suspensionstyp mit feinteiligem Porenbildner im Volumenverhältnis 1:10 bis 5:1 intensiv trocken vermischt wird, die Mischung mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit der Dichte 1,3 bis 2,4 g/cm³ bei hohem Energieeintrag dispergiert und auf eine waagrecht einnivellierte Form ausgegossen, die organische Flüssigkeit durch Verdunstungstrocknung entfernt und die so entstandene vorgeformte Schicht bei 320 bis 380°C und einem Druck von mindestens 1 bis 10 MPa verpreßt wird.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Hauptkomponente der Membranmatrix verwendete PTFE-Rohpolymerisat kann vom Suspensions- oder Emulsionstyp oder eine Mischung von beiden in beliebigem Verhältnis zueinander sein.

Es ist zweckmäßig, die vorgeformte Schicht bei einem Druck von 1 bis 10 MPa in der Form kalt zu verpressen, der Form zu entnehmen und zwischen den Preßplatten bei einem Spalt von 0,5 bis 5 mm zwischen der Plattenoberseite und der oberen Preßplatte aufzuheizen und nach Erreichen der Sinteremperatur von 320 bis 370°C über eine Zeit von 5 bis 50 min zu verpressen. Dabei können Aluminiumfolien als Trennschichten zwischen der vorgeformten Schicht und den Preßplatten verwendet werden. Als Porenbildner wird in an sich bekannter Weise feinstgemahlenes NaCl verwendet.

Als leichtflüchtige Flüssigkeit der Dichte 1,3 bis 2,4 g/cm³ kann ein halogenierter Kohlenwasserstoff angewendet werden. Als vorteilhaft hat sich Dibromtetrafluorethan erwiesen.

Das hochfunktionalisierte PTFE kann durch Bestrahlung von unmodifiziertem PTFE, vorzugsweise PTFE-Emulsionspolymerisat, im Gemisch mit 5 bis 40 Masseanteilen in % (bezogen auf das eingesetzte PTFE) Ammonium- oder Alkalisulfiten, -disulfiten, -hydrogensulfiten, -carbonaten, -hydrogencarbonaten oder Bisulfidaddukten von Carbonylverbindungen oder eines Gemisches dieser Substanzen mit Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 0,5 bis 2 MeV an der Luft bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 6000 kGy hergestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist, daß das hochfunktionalisierte PTFE durch Bestrahlung von unmodifiziertem PTFE, vorzugsweise PTFE-Emulsionspolymerisats mit 5 bis 40 Masseanteilen in % (bezogen auf das eingesetzte PTFE) Ammonium- oder Alkalisulfiten, -disulfiten, -hydrogensulfiten, carbonaten-, hydrogencarbonaten oder Bisulfidaddukten von Carbonylverbindungen oder eines Gemisches dieser Substanzen und mit 1 bis 12 Masseanteilen in % (bezogen auf das eingesetzte PTFE) Alkalifluoriden mit Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 0,5 bis 2 MeV an der Luft bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 6000 kGy hergestellt wird.

Es ist auch vorteilhaft, das hochfunktionalisierte PTFE durch Bestrahlung von unmodifiziertem PTFE, vorzugsweise PTFE-Emulsionspolymerisat, mit Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 0,5 bis 2 MeV an der Luft bis zu einer absorbierten Dosis von 2000 bis 6000 kGy herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, aus trockenen Ausgangsstoffen, die sehr schwierig in eine homogene Durchmischung miteinander zu bringen sind, Membranen mit gleichmäßiger Struktur sowohl über der Dicke als auch über der Fläche herzustellen.

Es wurde gefunden, daß dies je nach dem gewünschten Hydrophilierungsgrad durch Zusatz einer entsprechenden Menge von hochfunktionalisiertem PTFE möglich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es auch, anstelle des nach dem Stand der Technik eingesetzten hochwertigen PTFE-Emulsionspolymerisates in aufbereiteter Form billigeres PTFE-Rohpolymerisat vom Suspensions- oder vom Emulsionstyp bzw. eine Mischung beider im angegebenen Verhältnis zueinander als Hauptkomponente der Matrix für die Membranherstellung zu verwenden. Insbesondere das PTFE-Rohpolymerisat vom Suspensionstyp ist wegen seiner faserig-filzigen Beschaffenheit und der schlechten Fließfähigkeit unter Druck- und Wärmeeinwirkung sehr schwierig zu verarbeiten. Werden die Komponenten für die Membranherstellung trocken aufgeschüttet und einer Drucksinterung unterworfen, so hat die Membran bei Anwendung vertretbarer Preßdrücke von 1 bis 10 MPa eine sehr inhomogene Struktur bzw. Fehlstellen mit verringerter Festigkeit und erhöhter Permeabilität. Dabei ist es sehr wichtig, diese homogene Struktur unter Anwendung niedriger Drücke zu erreichen, da dies die Voraussetzung für die Herstellung größerer Flächen mit den von technischen Pressen erreichbaren Preßkräften ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Hand von Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

165g PTFE-Rohpolymerisat vom Suspensionstyp (Hersteller UdSSR, Typ Ftoroplast 4B) und 25g PTFE-Rohpolymerisat vom Emulsionstyp werden in einer Schlagrad-Messermühle 30s lang zerkleinert. Diese Mischung wird zusammen mit 290g feinstgemahlenem NaCl und 25g hochfunktionalisiertem PTFE in einem Schnellmischer zweimal mit einer kurzen Pause über eine Zeit von 30s gemeinsam vermischt.

Das Ausgangsmaterial für das hochfunktionalisierte PTFE ist Emulsionspolymerisat (Ftoroplast 4D), das zunächst durch Elektronenstrahlung mit einer Elektronenenergie von 1 MeV und mit einer Dosis von 300kGy pulverisiert wird. Danach wird es mit 25 Masseanteilen in % (bezogen auf das PTFE) feindispersen, getrocknetem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in guter Durchmischung bei einer Elektronenenergie von 1 MeV bei einer Temperatur von 180°C mit einer Dosis von 2800kGy bestrahlt und mit einem Aceton/Wasser-Gemisch (1:1) durch Auswaschen von überschüssigem Ammoniumsulfid befreit und getrocknet.

Das Gemisch aus PTFE-Suspensionspolymerisat, PTFE-Emulsionspolymerisat, hochfunktionalisiertem PTFE und NaCl wird mit 1,5l $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ versetzt und viermal kurz hintereinander 10s lang mit einem schnellaufenden Rührer dispergiert.

Diese nicht agglomerierende Dispersion wird in eine waagrecht einnivellierte Form der Kantenlänge 500mm × 500mm gegossen und bei Umgebungstemperatur getrocknet. Die so entstandene gleichmäßig dicke, vorgeformte Schicht wird in der Form bei 10MPa kalt verpreßt, der Form entnommen und mit Zwischenlagen aus Aluminiumfolie zwischen den Preßplatten einer hydraulischen Presse aufgeheizt, wobei der Spalt zwischen der Schicht und der oberen Preßplatte 3mm beträgt. Nach Erreichen der Sintertemperatur von 350°C wird bei einem Preßdruck von 5MPa (bezogen auf die Fläche der Schicht) über eine Zeit von 50min gepreßt und gesintert.

Nach dem Abkühlen werden das NaCl im Wasserbad herausgelöst und die Membran getrocknet. Sie hat eine Dicke von 1mm, eine Gesamtporosität von etwa 60% mit einer Porengrößenverteilung von 90% ≤ 3,5µm, 50% ≤ 1,5µm und 10% ≤ 0,65µm (Messung mit Quecksilberporosimeter).

Beispiel 2

170g PTFE-Rohpolymerisat vom Suspensionstyp (Ftoroplast 4B) wird mit einer Schlagrad-Messermühle 45s lang zerkleinert, danach mit 5g hochfunktionalisiertem PTFE und 260g feinstgemahlenem NaCl zusammen in einen Schnellmischer gegeben und zweimal hintereinander mit einer kurzen zwischengeschalteten Pause über eine Zeit von 45s gemeinsam vermischt.

Das Ausgangsmaterial für das hochfunktionalisierte PTFE ist Emulsionspolymerisat (Ftoroplast 4D), das zunächst durch Elektronenstrahlung mit einer Elektronenenergie von 1,5MeV und mit einer Dosis von 200kGy pulverisiert wird. Danach wird es mit 15 Masseanteilen in % (bezogen auf das PTFE) feindispersen Na_2SO_3 und 5% feindispersen NaF in guter Durchmischung bei einer Elektronenenergie von 1,5MeV und einer Temperatur von 200°C mit einer Dosis von 2000kGy bestrahlt und mit Aceton/Wasser (Verhältnis 1:1) durch Auswaschen von überschüssigen Zusätzen befreit und getrocknet.

Das Gemisch aus PTFE-Suspensionspolymerisat, hochfunktionalisiertem PTFE und NaCl wird mit 1,5l $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ versetzt und viermal 10s lang mit einem schnellaufenden Rührer dispergiert. Diese nicht agglomerierende Dispersion wird in eine waagrecht einnivellierte Form der Kantenlänge 500mm × 500mm gegossen und bei Umgebungstemperatur getrocknet. Die so entstandene gleichmäßig dicke, vorgeformte Schicht wird in der Form bei 10MPa kalt verpreßt, der Form entnommen und mit Zwischenlagen aus Aluminiumfolie zwischen den Preßplatten einer hydraulischen Presse aufgeheizt, wobei der Spalt zwischen der Schicht und der oberen Preßplatte 5mm beträgt. Nach Erreichen der Sintertemperatur von 360°C wird bei einem Preßdruck von 8MPa (bezogen auf die Fläche der Schicht) über eine Zeit von 30min gepreßt und gesintert.

Nach dem Abkühlen werden das NaCl im Wasserbad herausgelöst und die Membran getrocknet. Sie hat eine Dicke von 0,9mm, eine Gesamtporosität von etwa 60% mit einer Porengrößenverteilung von 90% ≤ 4,5µm, 50% ≤ 1,7µm und 10% ≤ 0,7µm (Messung mit Quecksilberporosimeter).

Beispiel 3

35g PTFE-Rohpolymerisat vom Suspensionstyp (Ftoroplast 4B) und 17,5g PTFE-Rohpolymerisat vom Emulsionstyp werden in einer Schlagrad-Messermühle 30s zerkleinert. Diese Mischung wird mit 308g feinstgemahlenem NaCl und 17,5g hochfunktionalisiertem PTFE in einem Schnellmischer zweimal mit einer kurzen zwischengeschalteten Pause über eine Zeit von 20s gemeinsam vermischt.

Das Ausgangsmaterial für das hochfunktionalisierte PTFE ist Emulsionspolymerisat (Ftoroplast 4D), das durch Elektronenstrahlung einer Elektronenenergie von 2MeV mit einer Dosis von 2000kGy bestrahlt wird.

Das Gemisch aus PTFE-Suspensionspolymerisat, -Emulsionspolymerisat, hochfunktionalisiertem PTFE und NaCl wird mit 1,2l $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ versetzt und viermal 5s lang mit einem schnellaufenden Rührer dispergiert. Diese nicht agglomerierende Dispersion wird in eine waagrecht einnivellierte Form der Kantenlänge 500mm × 500mm gegossen und bei Umgebungstemperatur getrocknet. Diese so entstandene gleichmäßig dicke, vorgeformte Schicht wird in der Form bei 5MPa kalt verpreßt, der Form entnommen und mit Zwischenlagen aus Aluminiumfolie zwischen den Preßplatten einer hydraulischen Presse aufgeheizt, wobei der Spalt zwischen der Schicht und der oberen Preßplatte 2mm beträgt. Nach Erreichen der Sintertemperatur von 330°C wird bei einem Preßdruck von 3MPa über eine Zeit von 40min gepreßt und gesintert.

Nach dem Abkühlen werden das NaCl im Wasserbad herausgelöst und die Membran getrocknet. Sie hat eine Dicke von 0,7mm, eine Gesamtporosität von ca. 80% mit einer Porengrößenverteilung von 90% ≤ 10µm, 50% ≤ 2µm und 10% ≤ 0,9µm (Messung mit Quecksilberporosimeter).