

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242326 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **430102**

(22) Data zgłoszenia: **2019.05.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.12.14 BUP 26/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.13 WUP 07/2023**

(51) MKP:

C08F 6/12 (2006.01)

B01D 61/42 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
DOROTA BABILAS, Żory, PL
ANDRZEJ MILEWSKI, Gliwice, PL
ANNA MIELAŃCZYK, Gliwice, PL
KAROLINA GOC, Bliżyce, PL
PIOTR DYDO, Ornontowice, PL
ANNA CHROBOK, Zbrostawice, PL

(74) Pełnomocnik:
Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób oczyszczania roztworu polimeru od cieczy jonowej

PL 242326 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania roztworu polimeru od cieczy jonowej.

Ciecze jonowe stosowane są głównie jako rozpuszczalniki, bądź katalizatory reakcji. Ze względu na dobrą mieszalność z większością rozpuszczalników ich oddzielenie od polimeru klasycznymi metodami separacji często jest nieefektywne lub niemożliwe. Zgodnie z wynalazkiem, stopień oczyszczenia polimeru od cieczy jonowej umożliwia jego zastosowanie jako materiał specjalnego przeznaczenia o wysokiej czystości, wykorzystywany w produktach kosmetycznych czy farmaceutycznych. Ponadto, usunięta ciecz jonowa może być ponownie wykorzystana.

Z doniesień literaturowych znane jest zastosowanie destylacji, ekstrakcji, adsorpcji, krystalizacji oraz procesów membranowych do odzysku cieczy jonowych z roztworów [RSC ADV 2018; 8: 32832–32864]. W zakresie technik elektromembranowych znane jest zastosowanie elektrodializy (ED) do odzysku, zateżnienia i oczyszczania cieczy jonowych z roztworów wodnych zawierających sole nieorganiczne [Desalin. 2012; 285; 205–212, Desalin. 2009; 245: 349–356, CN101773785B]. Znane jest również zastosowanie ED do odzysku cieczy jonowych z roztworów po przetwarzaniu biomasy ligno-celulozowej [Sep. Purif. Technol. 2013; 120; 86–91]. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie zintegrowanego układu ultrafiltracja-elektrodializa [Bioresour. Technol. 2016; 220: 289–296]. Istnieją również doniesienia o możliwości zastosowania ED do syntezy cieczy jonowych [Sep. Purif. Technol. 2012; 97: 90–95].

Celem wynalazku jest sposób oczyszczania roztworu polimeru od cieczy jonowej.

Cel ten został zrealizowany przez zastosowanie metody elektrodializy. Eksperymenty przeprowadzono w płytowo-ramowym elektrodializerze o aktywnej powierzchni pojedynczej membrany równej $4,5 \text{ cm}^2$ i objętości komory $0,45 \text{ cm}^3$, wyposażonym w elektrody tytanowe pokryte warstwą platyny. We wszystkich eksperymentach stosowano jonowymienne membrany: anionowymienne AM-A i kationowymienne AM-C (Hangzhou Iontech Environmental Tech. Co. Ltd.). W trakcie eksperymentów roztwory procesowe cyrkulowano ze stałą prędkością przepływu $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. W metodzie tej, roztwór polimeru i cieczy jonowej (diluat) cyrkuluje w komorze diluatu oddzielonej od komory koncentratu membranami AM-A i AM-C. Początkowe przewodnictwo roztworu koncentratu nie powinno być mniejsze niż $0,1 \text{ mS/cm}$ i większe niż przewodnictwo roztworu diluatu, korzystnie wartość przewodnictwa roztworu powinna zawierać się w połowie początkowej wartości przewodnictwa roztworu diluatu. Komorę elektrodową stanowi $0,25 \text{ M}$ roztwór siarczanu potasu.

Dobra mieszalność cieczy jonowych z rozpuszczalnikami o zmiennej polarności utrudnia oczyszczenie produktu. Co więcej, podczas elektrodializy możliwe jest wytrącenie się polimeru, przez zmianę pierwotnego układu rozpuszczalnikowego, który zapewniała pozostająca w nim ciecz jonowa. Dlatego w przypadku ograniczonej rozpuszczalności polimeru w wodzie konieczne jest zastosowanie obojętnego i niejonowego rozpuszczalnika, dobrze mieszalnego z wodą. Jednocześnie rozpuszczalnik ten powinien być możliwy do odparowania bez wpływu na polimer, a podczas elektrodializy oczyszczania, powinien charakteryzować się ograniczonym transportem dyfuzyjnym poprzez membrany. W tym przypadku rozwiązaniem jest zastosowanie mieszanin wodnych z eterolowymi rozpuszczalnikami, lub polarnymi alkoholami.

Sposób oczyszczania roztworu polimeru od cieczy jonowej według wynalazku polega na tym, że roztwór od 70% do 98% masowych zawierający homopolimer metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylu (DMAEMA), lub homopolimer metakrylanu hydroksyetylu (HEMA) lub kopolimery DMAEMA/HEMA o udziałach molowych $F_{\text{DMAEMA}} = 0,85, 0,75, 0,50, 0,25, 0,15$ i średnim ciężarze cząsteczkowym od $12\,200 \text{ g/mol}$ do $32\,400 \text{ g/mol}$ i cieczy jonowej, korzystnie pochodnych cieczy jonowych 1,3-dialkoloimidazoliowych, rozpuszcza się w wodzie lub mieszaninach wodnych jako rozpuszczalniku i oczyszcza metodą elektrodializy przy początkowej gęstości prądu wynoszącej od 50 do 300 A/m^2 , korzystnie 100 A/m^2 , w której ciecz jonowa przenoszona jest z roztworu diluatu do roztworu koncentratu zawierającego początkowo tą samą ciecz jonową.

Korzystnie w sposobie oczyszczania według wynalazku jako mieszaniny wodne w roztworze diluatu stosuje się od 1% do 60% masowych eterolowych rozpuszczalników pochodnych eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu butylenowego, korzystnie eter metylowy glikolu etylenowego w wodzie.

Korzystnie w sposobie oczyszczania według wynalazku jako mieszaniny wodne w roztworze diluatu polimerów trudno rozpuszczalnych w wodzie oraz niestabilnych termicznie i termoczułych stosuje

się od 1% do 80% masowych niskowrzące i polarne alkohole od C1 do C4, korzystnie metanol, etanol, propanol czy butanol.

Korzystnie w sposobie oczyszczania według wynalazku jako roztwór odbierający ciecz jonową będącą roztworem koncentratu w elektrodializie stosuje się wodny roztwór tej samej cieczy jonowej o stężeniu którego zakres przewodnictwa jest zbliżony do przewodnictwa roztworu oczyszczanego, lecz nie mniejszym niż 0,1 mS/cm, korzystnie wartość przewodnictwa roztworu powinna zawierać się w połowie wartości przewodnictwa roztworu diluatu.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwość oczyszczenia polimeru od cieczy jonowej chlorku 1,3-dibutyloimidazoliowego i związków jonowych, wraz z odzyskiem czystej cieczy jonowej. Ponadto możliwość stosowania eterolowych rozpuszczalników zapewnia dobrą rozpuszczalność polimeru, ograniczając możliwość wytrącania się polimeru i jego osadzania na powierzchni membran. Transport dyfuzyjny eterolowych rozpuszczalników przez membrany jest ograniczony, a ich odparowanie celem wydzielenia polimeru jest możliwe bez wpływu na jego strukturę.

Sposób oczyszczania roztworów polimeru:

- a) *dobrze rozpuszczalnego w wodzie:* Zanieczyszczoną próbkę P(DMAEMA-co-HEMA) ($F_{\text{DMAEMA}} = 0,75$, ca. 1,4 g, $M_n = 32\ 200$ g/mol) rozpuszcza się w 20 cm³ wody zdejonizowanej w zlewce. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru, roztwór wodny odsala się metodą elektrodializy przy początkowej gęstości prądu wynoszącej 100 A/m², aż do osiągnięcia przewodnictwa roztworu poniżej 50 μS/cm, korzystnie 40 μS/cm.
- b) *trudno rozpuszczalnego w wodzie:* Zanieczyszczoną próbkę PDMAEMA (ca. 1,1 g, $M_n = 27\ 900$ g/mol) rozpuszcza się w 10 cm³ metanolu. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru do roztworu wprowadza się 15 cm³ wody. Otrzymaną mieszaninę odsala się metodą elektrodializy przy początkowej gęstości prądu wynoszącej 100 A/m², aż do osiągnięcia przewodnictwa roztworu poniżej 50 μS/cm, korzystnie 40 μS/cm. Następnie metanol odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem (177 mbar, 45°C).
- c) *trudno rozpuszczalnego w wodzie i metanolu:* Zanieczyszczoną próbkę P(DMAEMA-co-HEMA) ($F_{\text{DMAEMA}} = 0,85$, ca. 1,4 g, $M_n = 22\ 200$ g/mol) rozpuszcza się w 10 cm³ eteru dimetylenowego glikolu etylenowego. Po całkowitym rozpuszczeniu polimeru do roztworu wprowadza się 15 cm³ wody. Otrzymaną mieszaninę odsala się metodą elektrodializy przy początkowej gęstości prądu wynoszącej 100 A/m², aż do osiągnięcia przewodnictwa roztworu poniżej 50 μS/cm, korzystnie 40 μS/cm. Następnie eter dimetylenowy glikolu etylenowego odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem (80 mbar, 45°C). Ostatecznie produkt (a–c), zawierający głównie wodę i polimer, wydziela się przez liofilizację pod obniżonym ciśnieniem (0,064 mbar, temperatura kondensatora: -65°C).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania roztworu polimeru od cieczy jonowej, **znamienny tym**, że roztwór od 70% do 98% masowych zawierający homopolimer metakrylanu *N,N*-dimetyloaminoetylu (DMAEMA), lub homopolimer metakrylanu hydroksyetylu (HEMA) lub kopolimery DMAEMA/HEMA o udziałach molowych $F_{\text{DMAEMA}} = 0,85, 0,75, 0,50, 0,25, 0,15$ i średnim ciężarze cząsteczkowym od 12 200 g/mol do 32 400 g/mol cieczy jonowej, korzystnie pochodnych cieczy jonowych 1,3-dialkoloimidazoliowych, rozpuszcza się w wodzie lub mieszaninach wodnych jako rozpuszczalniku i oczyszcza metodą elektrodializy przy początkowej gęstości prądu wynoszącej od 50 do 300 A/m², korzystnie 100 A/m², w której ciecz jonowa przenoszona jest z roztworu diluatu do roztworu koncentratu zawierającego początkowo tą samą ciecz jonową.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaniny wodne w roztworze diluatu stosuje się od 1% do 60% masowych eterolowych rozpuszczalników pochodnych eterów glikoli etylenowych di- lub mono- podstawionych takich jak: dieter glikolu dietylenowego, dieter glikolu dimetylenowego, dieter glikolu butylowego, korzystnie eter metylowy glikolu etylenowego w wodzie.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako mieszaniny wodne w roztworze diluatu polimerów trudno rozpuszczalnych w wodzie oraz niestabilnych termicznie i termoczułych stosuje się od 1% do 80% masowych niskowrzące i polarne alkohole od C1 do C4, korzystnie metanol, etanol, propanol czy butanol.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako roztwór odbierający ciecz jonową będącą roztworem koncentratu w elektrodializie stosuje się wodny roztwór tej samej cieczy jonowej o stężeniu którego zakres przewodnictwa jest zbliżony do przewodnictwa roztworu oczyszczanego, lecz nie mniejszym niż 0,1 mS/cm, korzystnie wartość przewodnictwa roztworu powinna zawierać się w połowie wartości przewodnictwa roztworu diluatu.