



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 455

Int.Cl.³

3(51) B 01 D 13/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 01 D/ 2432 305

(22) 14.09.82

(45) 02.05.84

(71) ADW DER DDR, BERLIN, DD

(72) SONNEK, GEORG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; GROSSMANN, ANDREAS, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
MUELLER, GISELA, MRKWITSCHKA, GABRIELE, DD;
KOELSCH, PETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR MODIFIZIERUNG VON MEMBRANEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Membranen durch chemische Nachbehandlung des polymeren Materials. Erfindungsgemäß wird in vorgequollenem Membranmaterial eine Organometall-Verbindung oder ein reaktives Metallhalogenid eingelagert und nachfolgend hydrolysiert. Dadurch wird die Permeabilität der Membran einstellbar, so daß Selektivität und Stoffstromdichte wählbar veränderlich werden. Auf diesem Weg sind somit für ausgewählte Trennprobleme angepaßte Membranmaterialien herstellbar, die in den unterschiedlichsten Bereichen der chemischen Industrie, Wasserwirtschaft, Pharmazie, Medizin und Analytik Verwendung finden können.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Modifizierung von Membranen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Membranen durch chemische Nachbehandlung des polymeren Materials.

Membranen sind für Trennungen von Stoffgemischen in unterschiedlichsten industriellen Bereichen wie in der chemischen Industrie, Wasserwirtschaft, Pharmazie, Medizin und Analytik anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung homogener und heterogener Membranen erfolgt in den meisten Fällen aus Schmelzen oder Gießlösungen. Mit großen Schwierigkeiten und bisheute kaum erreicht ist die reproduzierbare Herstellung dieser Membranen mit vergleichbaren Charakteristiken.

Der Stofftransport durch Membranen erfolgt durch Löslichkeits-Diffusionsmechanismen im Falle homogener Membranen bzw. Diffusionsmechanismen im Falle heterogener Membranen. Hohe Stoffdurchsätze werden durch Vergrößerung der Membranfläche, durch den Einsatz möglichst dünner Membranen, aber auch durch Modifizierung der Membranen erzielt, die aber meistens mit einer starken Verschlechterung der Selektivität

der Membran verbunden sind.

Zur Modifizierung von Membranen sind chemische und mechanische Methoden sowie Verfahren durch Temperung und Bestrahlung bekannt /H. K. Lonsdale, J. Membr. Sci. 10 (1982) 81 bis 1817.

Bei der bisherigen chemischen Modifizierung erfolgt chemische Reaktion mit reaktiven Gruppen an der Oberfläche bzw. Aktivierung der polymeren Membranoberfläche. So ist beispielsweise aus der DE-OS 29 04 547 bekannt, daß man die Modifizierung bei Kationenaustauschermembranen mit einem Dienderivat, welches aktive Gruppen bzw. in aktive Gruppen umwandelbare Gruppen enthält, durch Imprägnierung und nachfolgende partielle Polymerisation herbeiführen kann. Nachteil dieser Erfindung ist es, daß durch Uneinheitlichkeiten auf den Oberflächen schlecht reproduzierbare Membraneigenschaften vorliegen.

Mechanische Modifizierung von Membranen ist meistens mit Streckung der Polymeren verbunden. Temperungen von Membranen erfolgen in einer Gas- oder Lösungsmittelatmosphäre und bewirken z. B. das Herauslösen amorpher Bestandteile (z. B. Monomere) aus Membranen. Sowohl bei Membranstreckung als auch bei Temperung werden Umlagerungen der Membranmatrix (z. B. Herausbildung von Kristalliten) erreicht.

Durch Kernbestrahlung von Membranen und anschließende Ätzung können definierte Poren erzeugt werden.

In jedem Fall werden bei Modifizierungen der Membranen deren Selektivität und Durchsatz gezielt verändert, bis heute können diese Vorgänge jedoch wenig reproduzierbar gestaltet werden.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur chemischen Modifizierung von Membranen zu entwickeln, mit dem durch unterschiedliche Behandlungsbedingungen Membranen mit einstellbaren Selektivitäten und Stoffstromdichten weitgehend reproduzierbar herstellbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Stoff bereitzustellen, welcher in die Membran eingebracht wird und durch nachfolgende Reaktion zu physikalisch und chemisch relativ stabilen kristallinen/amorphen Verbindungen führt, daß in Abhängigkeit der Behandlungsbedingungen eine möglichst reproduzierbare Herstellung von in Selektivität und Stoffstromdichte einstellbaren Membranen gewährleistet wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Membran mit Organometall-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der

R ein Alkyl- oder Silylalkylrest,

X Halogen oder ein substituierter Amidrest und

n eine Zahl von 1 bis 3

bedeuten,

oder reaktive Metallhalogenide der allgemeinen Formel II,



in der

M ein Metall der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Al und Si, oder der 4. Nebengruppe, insbesondere Ti,

X Halogen, insbesondere Chlor,

w die Wertigkeit des Metalls und

z die Anzahl der Halogenatome, die zur Absättigung des Valenzzustandes des Metalles erforderlich ist,

bedeuten,

in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-% in Lösungsmitteln behandelt wird, wobei das Lösungsmittel in der Membran ebenfalls löslich ist, ohne die Membran jedoch aufzulösen, und wobei die Stoffe nach Quellung der Membran durch das Lösungsmittel in diese bis maximal zur Erreichung der Nernstschen

Gleichverteilung diffundieren, nach einer bestimmten Zeit der Diffusion wird die Membran einem Luft/Stickstoff-Strom ausgesetzt, so daß die in der Membran enthaltenen Organometall-Verbindungen bzw. reaktiven Metallhalogenide zu kristallinen/amorphen Hydroxiden bzw. Oxiden hydrolysieren und gegebenenfalls die Hydrolyseprodukte dann teilweise entfernt werden.

Die Hydrolyse ist dabei so durchzuführen, daß keine zu starke Wärmeentwicklung entsteht, welche die Zerstörung der Membran zur Folge hat. Als Lösungsmittel für PUR-Membranen ist insbesondere Benzen geeignet.

Die modifizierten Membranen weisen proportional der Konzentration des einzubringenden Stoffes im Lösungsmittel und der Behandlungszeit stärkere Struktur- und Porositätsunterschiede auf. Anhand von Porositätsmessungen wird ein stark verändertes Porenvolumen von PUR-Membranen nachgewiesen (s. Figur 1).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, wie sich mit der Behandlungszeit und in Abhängigkeit von der Stoffkonzentration die Membranstruktur ändert. In Figur 2 ist eine unbehandelte PUR-Membran dargestellt. Weiterhin werden Figuren von Membranen nach einer Behandlungszeit von 30 Minuten (Figur 3) und 3 Stunden (Figur 4) mit einer 0,5 %igen Lösung einer Organoaluminium-Verbindung sowie einer Behandlungszeit von 95 Minuten mit einer 5 %igen Lösung einer Organoaluminium-Verbindung (Figur 5) gezeigt. Daraus ist ersichtlich, daß schon bei 30minütiger Behandlungszeit mit einer 0,5 %igen Lösung einer Organoaluminium-Verbindung bereits wesentlich die Membranstruktur verändert ist (Figur 2 und 3). Eine Verlängerung der Behandlungszeit führt zur Zerklüftung der Membran (Figur 4). Die Membran bleibt in ihrem Gefüge noch stabil. Wird das Membranmaterial 95 Minuten in 5 %iger Lösung der Organometall-Verbindung behandelt, verliert es seine Stabilität und zerfällt zu pulverartigem Material (Figur 5).

Die nach der Hydrolyse in der Membran befindlichen kristallinen/amorphen Metalloxide oder -hydroxide sind gegenüber Wasser, Basen oder Säuren stabil. In einigen Fällen können diese teilweise herausgewaschen oder herausgelöst werden.

Die Permeabilität von Membranen wird durch die Einführung von Organometall-Verbindungen bzw. reaktiven Metallhalogeniden und nachfolgende Bildung von chemisch und physikalisch stabilen kristallinen/amorphen Metalloxiden bzw. -hydroxiden einstellbar, so daß Selektivität und Stoffstromdichte dadurch wählbar veränderlich werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens der chemischen Modifizierung von Membranen lassen sich alle Übergänge von einer dichten, wie sie aus der Schmelze anfallen, bis hin zu einer porösen Membran bzw. einem porösen Material erreichen. Es sind damit für ausgewählte Trennprobleme angepasste Membranmaterialien herstellbar.

Ausführungsbeispiele

Die eingesetzten Ausgangs-Polyurethan-Membranen werden in Benzen über einen Zeitraum von 96 Stunden bei 30 °C getempert. Anschließend wird die Membran über eine Zwischentrocknung bzw. direkt in eine 0,5 %ige Triethylaluminium-Benzen-Lösung getaucht. Nach einer Behandlung von etwa 30 Minuten wird die Organoaluminium-Verbindung in der Membran mittels eines Luft-Stickstoff-Gasstromes hydrolysiert. Bei dieser Verfahrensweise erreichen die Membranen durch die in ihnen eingelagerte Aluminium-Verbindung eine Gewichtszunahme von 1,5 bis 5,1 Gew.-%. Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Permeationskoeffizienten von PUR-Membranen unbehandelt und 30 Minuten in 0,5 %iger Organometall-Benzen-Lösung behandelt (alle Membranen waren vorher 96 Stunden bei 30 °C in Benzen getempert)

Permeationskoeffizient mol·cm/s·cm ² ·MPa (20 °C)		PUR-Membran	
		unbehandelt	mit Organoaluminium-Verbindung behandelt
P_{H_2}	(0,2 MPa)	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
P_{N_2}	(0,2 MPa)	$< 0,1 \cdot 10^{-11}$	$< 4 \cdot 10^{-13}$
P_{Benzen}		$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$

- Die Permeationsraten von Wasserstoff im Druckbereich 0,1 bis 1 MPa waren bei den mit Organometall-Verbindungen behandelten Membranen fast doppelt so hoch.
- Demgegenüber reduzierte sich die Permeationsrate von Benzen (0,1 MPa) auf ca. 50 %.
- Noch wesentlich mehr, für uns nicht mehr meßbar, sank die Permeationsrate von Stickstoff - sie lag unter $4 \cdot 10^{-13}$ mol·cm/s·cm²·MPa.

Die aus Einzelstoff-Permeationsdaten berechneten Verhältnisse des Stoffdurchtrittes unter der Vernachlässigung, daß keine Beeinflussung der Komponenten untereinander mit der Membran besteht, zeigt, daß bei H_2/N_2 ein Anstieg um das 6fache zugunsten Wasserstoff, bei H_2/Benzen (bei vergleichbaren Drücken) ein Anstieg auf etwa das 4fache für Wasserstoff mit Organometall-Verbindungen behandelten Membranen erfolgt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Modifizierung von Membranen durch chemische Nachbehandlung des polymeren Materials, gekennzeichnet dadurch, daß die Membran mit Organometall-Verbindungen der allgemeinen Formel I,



in der

R ein Alkyl- oder Silylalkylrest,

X Halogen oder ein substituierter Amidrest und

n eine Zahl von 1 bis 3

bedeuten,

oder reaktive Metallhalogenide der allgemeinen Formel II,



in der

M ein Metall der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Al und Si, oder der 4. Nebengruppe, insbesondere Ti,

X Halogen, insbesondere Chlor,

w die Wertigkeit des Metalls und

z die Anzahl der Halogenatome, die zur Absättigung des Valenzzustandes des Metalles erforderlich ist,

bedeuten,

in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-% in Lösungsmitteln behandelt wird, wobei das Lösungsmittel in der Membran ebenfalls löslich ist, ohne die Membran jedoch aufzulösen, und wobei die Stoffe nach Quellung der Membran durch das Lösungsmittel in diese bis maximal zur Erreichung der Nernstschen Gleichverteilung diffundieren, nach einer bestimmten Zeit der Diffusion wird die Membran einem Luft/Stickstoff-Strom ausgesetzt, so daß die in der Membran enthaltenen Organometall-Verbindungen bzw. reaktiven Metallhalogenide zu kristallinen/amorphen Hydroxiden bzw. Oxiden hydrolysieren und gegebenenfalls die Hydrolyseprodukte dann teilweise entfernt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel insbesondere Benzen verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als reaktive Metallhalogenide Halogenide der Metalle Aluminium, Silizium oder Titan verwendet werden.

- Hierzu 3 Blatt Zeichnungen -

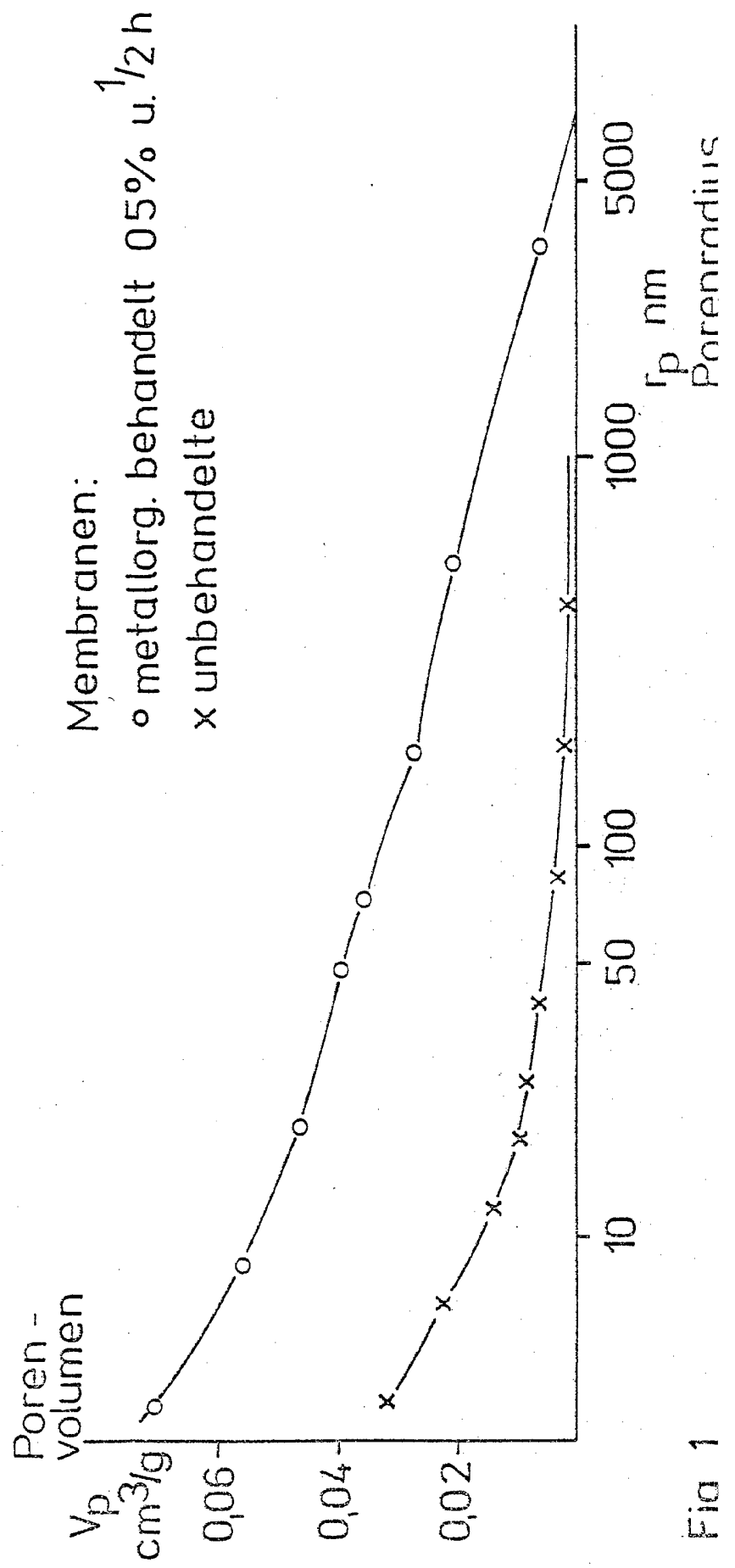
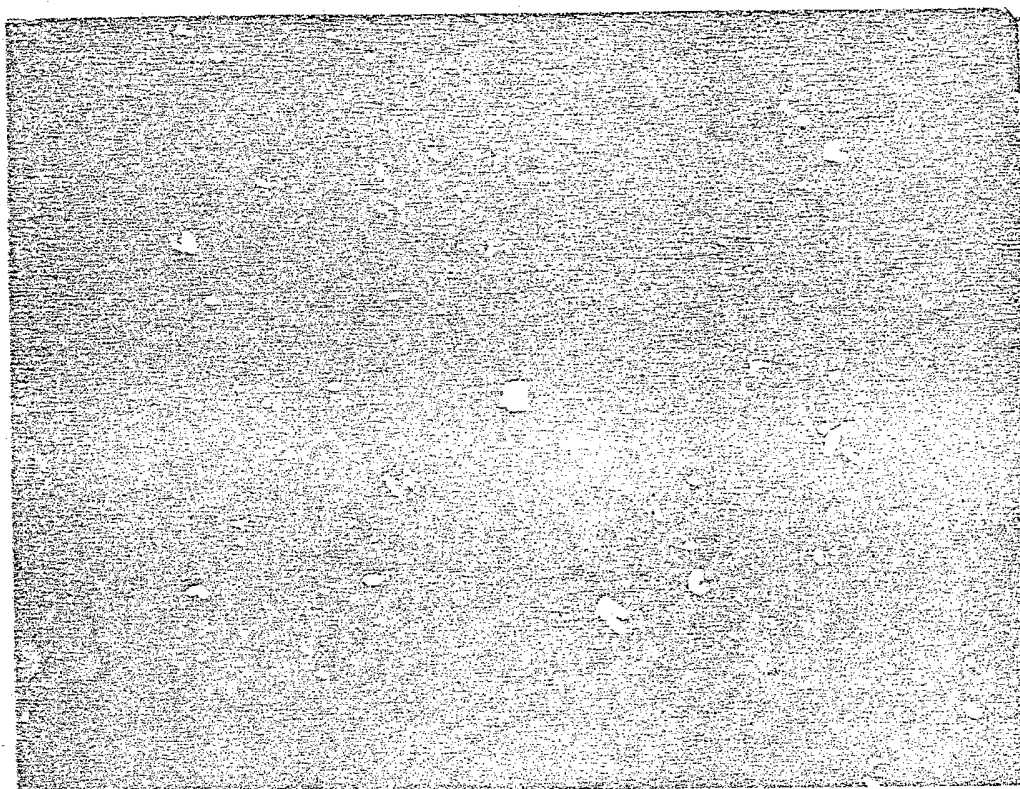


Fig 1



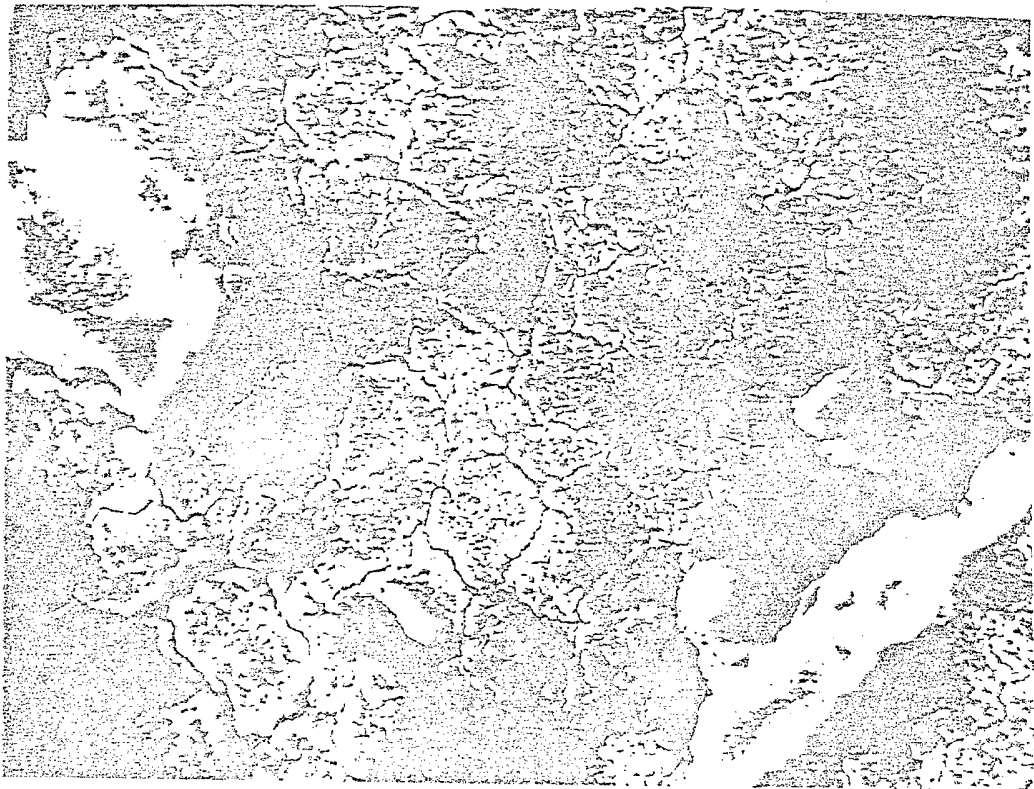
Figur 2

Vergrößerung 1:3750



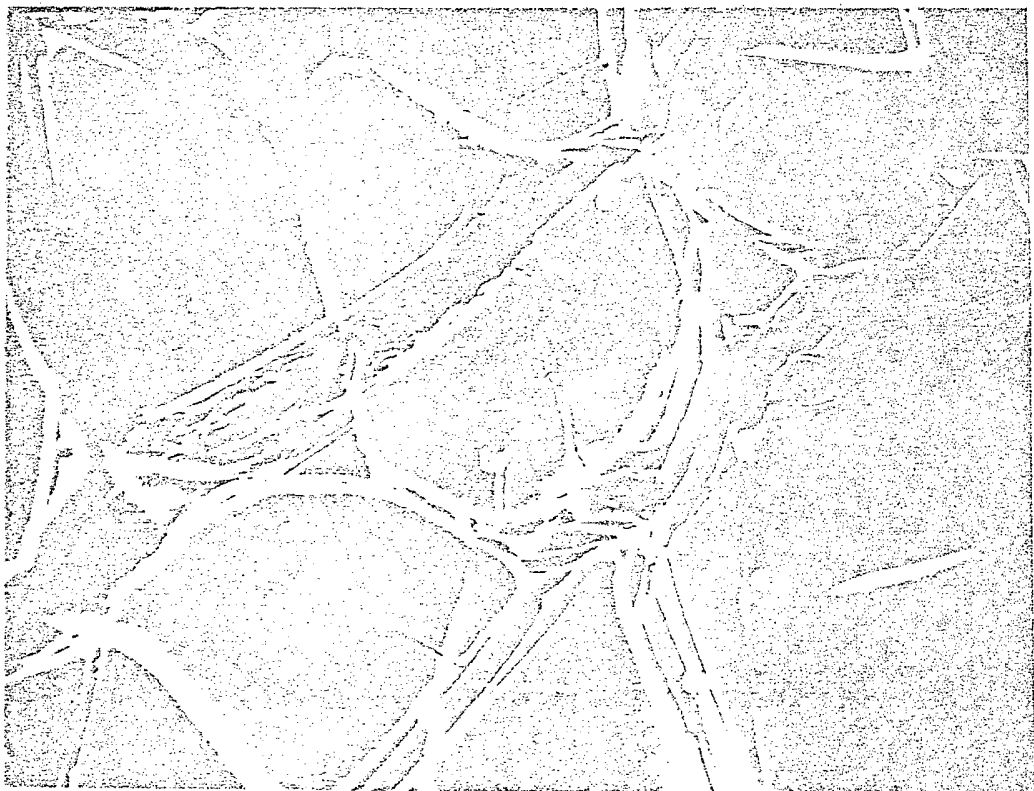
Figur 3

Vergrößerung 1:1500



Figur 4

Vergrößerung 1:750



Figur 5

Vergrößerung 1:375