

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.II.1968 (P 125 083)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.VI.1971

Kl. 12 h, 3

MKP B 01 k, 3/10

UKD

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Maciej Leszko, Aleksander Russer, Witold Dobrowolski

Właściciel patentu: Uniwersytet Jagielloński, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania membran jonowoselektywnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania membran jonowoselektywnych.

Membrany jonowoselektywne, zwane także membranami jonitowymi, są to błony, których struktura cząsteczkowa jest podobna do struktury cząsteczkowej jonitów. I tak błona, w strukturę której zostały w trwałe sposoby wbudowane grupy $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ lub $-\text{PO}_3\text{H}_2$ jest przepuszczalna tylko dla kationów i nosi nazwę membrany kationitowej. Analogicznie, obecność grup $-\text{NH}_3\text{Cl}$, $-\text{NH}_2\text{Cl}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ nadaje błonie własności anionowoselektywne.

Jonowoselektywne własności membran stwarzają szerokie możliwości zastosowania ich w różnych dziedzinach. Zastosowanie membran jonowoselektywnych w elektrodializie pozwala na odsolenie wody morskiej, dejonizację mleka, hydrolizatów białkowych, emulsji fotograficznych i soków cukrowych. Wiele uwagi poświęca się obecnie zastosowaniu elektrodializy z użyciem membran jonowoselektywnych do oczyszczania i uzdatniania ścieków przemysłowych, między innymi garbarskich i galwanizerskich, a także przy projektowaniu zamkniętych obiegów wody przemysłowej na terenie różnych zakładów. Należy tu również wymienić zastosowanie membran jonowoselektywnych do regeneracji kąpielni trawiających, przy przeponowej metodzie elektrolizy NaCl, przy regeneracji jonitów, w ogniwach stężeniowych i niskotemperaturowych ogniwach paliwowych.

Membrany jonowoselektywne wytwarza się według dwóch zasadniczych sposobów. Pierwszy polega na wymieszaniu drobno sproszkowanego kationitu lub anio-

2

nit w zależności od tego, czy produktem mają być membrany kationowo- czy anionowoselektywne, z obojętnym tworzywem wiążącym na przykład z kauczukiem, następnie na wyrobieniu mieszaniny na plastyczną jednolitą masę i uformowaniu z niej arkuszy.

W membranach otrzymanych według tego sposobu, materiał jonogenny i materiał wiążący tworzą odrębne fazy i ta niejednorodność sprawia, że ich parametry charakterystyczne nie spełniają stawianych wymogów.

Pomimo złej jakości, membrany tego typu są nadal produkowane w pewnej ograniczonej liczbie, gdyż przy produkcji wykorzystuje się pył jonitowy będący kłopotliwym i bezwartościowym odpadem przy otrzymywaniu niektórych jonitów.

Drugi sposób otrzymywania membran, dający produkt o wyższej jakości, polega na chemicznym modyfikowaniu folii z tworzywa sztucznego, przy czym folia wyjściowa jest hydrofobowa a więc także nieprzepuszczalna dla wody i jonów.

Dopiero później, folia po obróbce chemicznej staje się membraną jonowoselektywną. Najbardziej podatnym na obróbkę chemiczną materiałem jest polistyren, lecz membrany sporządzone z folii polistyrenowej są tak kruche, że ich stosowanie jest utrudnione. Dlatego membrany wykonuje się z materiałów trudniejszych do obróbki chemicznej lecz bardziej elastycznych a mianowicie z folii polietylenowej a w rzadkich przypadkach z folii polipropylenowej. Ich obróbka chemiczna na tym polega, że folię szczepi się styrenem a następnie wpro-

wadza do rdzeni benzenowych odpowiednie grupy jonogenne.

Szczepienie jest poprzedzone aktywowaniem folii przy pomocy promieniowania jonizującego lub ozonu, po czym folię zanurza się do ciekłego styrenu lub poddaje działaniu nasyconej pary styrenu. Można również folię nieaktywowaną zanurzyć w styrenie zawierającym rozpuszczony nadtlenek benzoilu lub inny aktywator chemiczny. Producenci stosują polietylen o różnej gęstości, różne temperatury, czasy szczepienia oraz różne stężenia nadtlenu benzoilu. Znane jest również dodawanie dwuwinylobenzenu do kąpeli styrenowej. W rezultacie końcowa zawartość styrenu w folii zaszczepionej wynosi około 20% i folia taka przechodzi do następnego etapu chemicznej obróbki.

Wadą wszystkich stosowanych sposobów jest to, że styren szczepi się punktowo. Monomer styrenu dyfunduje do wnętrza folii i tam polimeryzuje wokół rodników tworząc mikroskopijne ziarenka, które rosną z biegiem czasu, gdyż styren dopływający z kąpeli nie spęcznia równomiernie matrycy poliolefinowej lecz rozpłaszcza się w ziarenkach polistyrenowych powiększając je do wymiarów, porównywalnych w skrajnych przypadkach z grubością folii. Ziarnista wyspowa struktura folii zaszczepionej sprawia, że membrany, które w ofertach handlowych określa się jako jednorodne w odróżnieniu od opisanych uprzednio membran z pyłu jonitowego, są w istocie także niejednorodne i w czasie eksploatacji ujawniają te same charakterystyczne wady. Przy wyższych gęstościach prądu mianowicie, po niedługim czasie, tworzą się bąble, membrana rozwarstwia się i fałduje a fałdy zatykają kanały w elektrodializerze.

Tych wad nie ma sposób otrzymywania membran jonowoselektywnych według wynalazku, polegający na tym, że z kopolimeru etylenowo-styrenowego, zawierającego około 90% etylenu i około 10% styrenu formuje się folię w postaci taśmy, którą spęcznia się 1,2-dwuchloroetanem w temperaturze wrzenia przez 5–20 minut, po czym po ochłodzeniu kąpeli dodaje się niewielką ilość nadtlenu benzoilu i pozostawia bez dostępu światła przez 15–20 godzin. Tak przygotowaną taśmę, po przedmuchaniu azotem, poddaje się szczepieniu świeżo przedestylowanym monomerem styrenu w temperaturze 65°C przez 10–15 godzin, po czym przemycia benzenem. Następnie do uzyskanej w wyniku szczepienia taśmy, wzbogaconej w styren do zawartości wynoszącej 35–40%, wprowadza się znanym sposobem grupy jonogenne, otrzymując membrany kationitowe lub anionitowe.

Membrany jonowoselektywne wykonane z folii sporządzonej sposobem według wynalazku mają opór elektryczny i selektywność na poziomie standardów światowych i są trwalsze niż dotychczas produkowane. W tych samych warunkach eksploatacji pracują co najmniej dwukrotnie dłużej.

Folia sporządzona sposobem według wynalazku nadaje się również do wykorzystania w innych celach. Jest na przykład bardziej podatna na działanie barwników niż polietylen i większość jego modyfikacji.

Przykład I. 1 kg kopolimeru etylenowo (90%)-styrenowego (10%) formuje się w taśmę o szerokości 25 cm, grubości 0,1 mm i długości 600 cm. Taśmę umieszcza

się na rolkach w reaktorze, do którego wprowadza się 1,2-dwuchloroetan w takiej ilości, aby taśma była całkowicie zanurzona; ilość ta wynosi 3,5 l. 1,2-dwuchloroetan utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez 15 minut zakładając w pokrywie reaktora chłodnicę zwrotną.

Po ochłodzeniu dodaje się do kąpeli 40 g nadtlenu benzoilu i pozostawia w temperaturze pokojowej bez dostępu światła przez 18 godzin. Następnie 1,2-dwuchloroetan wypuszcza się z reaktora a folię suszy w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 15–20 mm Hg w atmosferze suchego azotu. Następnie do reaktora wprowadza się 3,7 l monomeru styrenu i całość utrzymuje się w temperaturze 65°C przez 15 godzin. Po usunięciu styrenu, folię czterokrotnie ekstrahuje się benzenem. Otrzymuje się zaszczepioną folię zawierającą 35% styrenu.

1,3 kg taśmy folii wzbogaconej spęcznia się w reaktorze w bezwodnym 1,2-dwuchloroetanem w temperaturze pokojowej przez 25 godzin, dodaje się 800 g fosforanu trójetylowego oraz 240 g ciekłego trójtlenku siarki.

Sulfonowanie prowadzi się w temperaturze pokojowej przez 2 godziny w atmosferze suchego azotu. Następnie folię umieszcza się kolejno na czas po 1 godzinie w kąpielach: czterochorku węgla, kwasu siarkowego 1:1, 1:4, 1:8, wody destylowanej, 5% roztworu wodorotlenku sodowego i wody destylowanej. Otrzymana membrana kationitowa wykazuje selektywność, badaną w układzie 0,1 n KCl/0,01 n KCl, równą 97% oraz opór elektryczny jednego centymetra kwadratowego, mierzony w 0,1 n KCl, wynoszący około 20 ohmów.

Przykład II. W celu otrzymania membrany anionitowej, otrzymaną jak w przykładzie I, folię zaszczepioną, poddaje się reakcji chlorometylowania, wprowadzając do reaktora eter chlorometylowy i utrzymując w temperaturze pokojowej przez 12 godzin.

Następnie dodaje się 110 g odwodnionego chlorku cynku i ogrzewa kąpiel do temperatury 58–60°C przez 6 godzin, po czym taśmę przemycia się kolejno dioksanem, mieszaniną dioksanu i metanolu w stosunku 4:1 i 3:2 i czystym metanolem. Po przemyciu taśmę suszy się w atmosferze azotu i traktuje 30% wodnym roztworem trójmetyloaminy w temperaturze 40°C przez 10 godzin, po czym płucze się metanolem i suszy w strumieniu suchego powietrza. Następnie do reaktora wprowadza się rozcieńczony roztwór kwasu solnego, w którym pozostawia się taśmę przez 15 godzin. Otrzymaną membranę anionitową wyjmuje się z reaktora, tnie na arkusze i przechowuje w wodzie. Membrana ma selektywność wynoszącą około 95% i opór elektryczny około 25 ohmów cm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania membran jonowoselektywnych, **znamienny tym**, że z kopolimeru etylenowo-styrenowego, zawierającego około 90% etylenu i około 10% styrenu, formuje się folię w postaci taśmy, którą spęcznia się w 1,2-dwuchloroetanem w temperaturze wrzenia przez 5–20 minut, po czym po ochłodzeniu kąpeli dodaje się niewielką ilość nadtlenu benzoilu i po-

zostawia bez dostępu światła przez 15—20 godzin, a następnie po przedmuchaniu azotem tak przygotowaną taśmę poddaje się szczepieniu świeżo przedestylowanym monomerem styrenu w celu wzbogacenia jej w styren do zawartości wynoszącej 35—40%, po czym po prze-

płukaniu benzenem do wzbogaconej w styren folii wprowadza się w znany sposób grupy jonogenne.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że szczepienie styrenem odbywa się w temperaturze 65°C w czasie od 10 do 15 godzin.