



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208438
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 13/00

(22) Přihlášeno 29 12 79
(21) (PV 9559-79)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 05 79 (WP
B 01 D/212 832)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 01 02 84

(75)
Autor vynálezu

DIETRICH KLAUS dr., TELTOW, GOHLKE ULRICH dr., BABELSBERG,
LEIBNITZ EBERHARD dr., TELTOW-SEEHOF,
REINISCH GERHARD prof. dr., TETLOW, ULRICH HANS-HEINZ dr.,
TOLTOW-SEEHOF (NDR)
KORŠAK VASILIJ VLADIMIROVIČ prof. dr., VINOGRADOVA
SVETLANA VASILJEVA prof. dr., VYGODSKIJ JAKOV SEMJONVIČ
dr., MOSKVA (SSSR),
SCHWARZ HANS-HARTMUT dr., POSTDAM, EISOLD CHRISTIANE,
HICKE HANS-GEORG dr., TELTOW, BARTSCH DIETER dr., GRÖBE
VOLKER prof. dr., TELTOW-SEEHOF,
PAUL DIETER dr., TELTOW (NDR), KOPEČEK JINDŘICH ing. CSc.
a VACÍK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA (ČSSR)

(54) Způsob výroby polymerních membrán se selektivní propustností

Vynález se týká způsobu výroby membrán se selektivní propustností z aromatických nebo heteroaromatických polyamidů nebo kopolyamidů.

Membrány podle vynálezu jsou vhodné k tomu, aby jako dělicí médium při dělicím membránovém procesu, například při úpravě odpadních vod, zajistily vysoký průchod látek při vysoké selektivitě.

Způsob výroby membrán se selektivní propustností z aromatických nebo heteroaromatických polyamidů nebo kopolyamidů, rozpouštěním v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědla a bobtnadla, rozlítím na film, částečným odpařením rozpouštědla, srážením se srážedlem nebo směsí srážedla a bobtnadla, popřípadě rozpouštědla spočívá podle vynálezu v tom, že se k polymernímu roztoku anebo rozpouštědla nebo směsi rozpouštědla

a bobtnadla anebo srážedla nebo směsi srážedla a bobtnadla přidají soli alkalických kovů anebo alkalických zemin alifatických anebo aromatických anebo heterocyklických mono- anebo polykarbo-
nových kyselin.

Vynález se týká způsobu výroby polymerních membrán se selektivní propustností, které jsou vhodné k tomu, aby jako dělicí médium při dělicím membránovém procesu, například při úpravě odpadních vod, zajistily vysoký průchod látek při vysoké selektivitě.

Mají-li se rozpustěné látky šetrně oddělit nebo obohatit bez tepelného zatížení a při nepatrné spotřebě tepelné energie, používá se přednostně dělicího membránového procesu. Membrány jako dělicí médium mají na základě svých chemických, fyzikálních a morfologických vlastností nechat určité látky šetrně procházet a jiné zadržovat.

Těto selektivity se přednostně využívá při dělicích procesech dialýsy, elektrodialýsy, reversní osmózy, ultrafiltrace a filtrace. Technické použití membrán začalo, když se podařilo vyrobit takové membrány, které se vyznačují nesymetrickou stavbou s jednou tenkou dělicí vrstvou na jedné straně povrchu a s druhou vysokoporézní podpurnou stabilizující vrstvou na spodní straně (pat. USA č. 3 344 214). Změnou podstatných částí procesu při přípravě membrán – složení roztoku polymerů, liti filmu, částečné odpaření rozpouštědla, srážení membrán, tepelné zpracování – lze dělicí vlastnosti membrán měnit v relativně širokém rozsahu. Je známa výroba membrán z esterů celulózy (pat. USA č. 3 933 653, DOS č. 251 094). Nevýhodou těchto membrán je jejich nízká stabilita, pohybuje-li se hodnota pH kapaliny při procesu pod pH 4 a nad pH 8, přičemž schopnost zadržovat soli při reversní osmóze a selektivita vůči rozpustěným makromolekulám při ultrafiltraci jsou uspokojivé (něm. patent č. 131 328). Jsou rovněž známy pokusy zvýšit výkon membrán přidáním plastifikátorů k polymernímu roztoku (pat. č. 3 567 809, USA japonský pat. č. 673 404) nebo jiných látek jako například tensidů k polymernímu roztoku nebo do srážecí lázně (něm. patent č. 198 876).

Další závažnou nevýhodou – nízkou odolnost proti mikrobům se řada autorů pokusila vyřešit použitím vinylových kopolymerů, jako například acrylonitrilových franc. pat. č. 2 105 502). U těchto membrán se ovšem nemohlo dosáhnout žádných přesvědčivých vlastností při reversní osmóze ani při ultrafiltraci. Další pokrok při hledání polymerů, které by vzhledem ke svému chemickému složení a dosažitelné morfologii membrán, které se mají vyrobit, měly vyhovovat těmto požadavkům, představují aromatické polyamidy. Membrány z aromatických polyamidů převyšují membrány z esterů celulózy chemickou a tepelnou odolností (DOS č. 1 941 022, DOS č. 1 941 932, pat. USA č. 3 567 632). Nevýhodou je však jejich nízká propustnost pro vodu. Proto se usilovalo o dosažení vysoké selektivity a vysokého průtokového množství změnou chemického složení při použití nejrozšířenějších kopolymerních materiálů. Zlepšení vlastností je možno dosáhnout rovněž (DOS č. 2 554 932, DAS č. 2 425 563, DAS č. 2 308 197, pat. USA č. 3 567 632, pat. Velké Británie č. 1 390 418, DOS č. 2 729 847), při změně komo-

nomerů, popřípadě jejich podílů nebo mol. hmotností. Takto modifikované membrány zadržují soli, například chlorid sodný, s vysokou selektivitou. Tímto způsobem připravené membrány vykazují při použití vysokého tlaku, jak je to žádoucí při reversní osmóze, propustnost pro vodu kolem 200 l/m²d. Podstatná nevýhoda těchto membrán spočívá v tom, že jejich průchodnost při použití nízkých tlaků, jak je to běžné při ultrafiltraci, je mimořádně nízká.

Teprve změna podmínek výroby membrán (jap. pat. 7 742 559), jako změny podmínek při dílčím odpaření rozpouštědla s ohledem na trvání a na teplotu, vedly k použitelným vlastnostem při ultrafiltraci. Nevýhodou je náročná procedura s časově a tepelně řízeným odpařováním, přičemž třeba vycházet z toho, že časové prodloužení a zvýšení teploty vedou ke zhuštění a tím i ke snížení dělicí schopnosti membrán.

Cílem vynálezu je výroba membrán z aromatických polyamidů s dobrou dělicí schopností při ultrafiltraci pro oddělení rozpustěných látek s molekulovou hmotností větší než 200. Způsob výroby má být technicky jednoduchý a hospodárný.

Dosud bylo pouze možné realizovat výrobu membrán z aromatických polyamidů s nízkou dělicí schopností pro použití při ultrafiltraci. Překonání tohoto nedostatku by se ale nemělo stát jen pouhou změnou chemického složení kopolymerů, rozpouštědel, bobtnadel nebo srážedel nebo jejich procentuálních podílů. Úkolem vynálezu je především vyvinout způsob výroby membrán z aromatických polyamidů, při kterém by se mělo dosáhnout změnou složení kopolymerů a srážecích podmínek membrán se selektivní propustností s vysokou dělicí schopností a propustností pro vodu.

Podle vynálezu bylo zjištěno, a to tvoří podstatu vynálezu, že tento úkol lze vyřešit, jestliže se polymery nebo kopolymery (které mají vytvořit membrány) z aromatických nebo heteroaromatických polyamidů rozpustí v čistém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědla a bobtnadla, za přídavku solí alkalických kovů anebo alkalických zemin alifatických anebo aromatických anebo heterocyklických mono- anebo polykarbonových kyselin.

Tento roztok se rozlije, aby se vytvořil film, část rozpouštědla se odpaří a potom se film vysráží čistým srážedlem nebo směsí srážedla a bobtnadla a popřípadě rozpouštědla a tepelně zpracuje.

Podle vynálezu lze zmíněná additiva přidávat i do srážecí lázně. Změna složení roztoku podle vynálezu vede u takto připravených membrán k takové morfologii, která se vyznačuje vysokou propustností pro vodu a která se může volbou typu přídavku měnit ve své selektivitě pro rozpustěné látky s molekulovou hmotností větší než 200. Obzvláště vysoké propustnosti pro vodu se dosáhne, použije-li se jako výchozího materiálu kopolyamidů, které obsahují podíl až do 10 % 9,9-bis(4-aminofenyl)fluorenu. Přídavky halogenidů alkalických kovů a alkalických zemin, které například jak známo zlepšují rozpustnost polymeru v dimethyl-

formamidu, nebo přísady ionogenních nebo neionogenních tensidů neovlivňují dělicí chování vznikajících membrán.

Získané membrány mají porositu větší než $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Zejména se hodí k dělení látek rozpustných nebo dispergovaných v kapalinách s molekulovou hmotností větší než 200 při rozsahu pH 1 až 12. Vynález je objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

Výchozím materiálem pro výrobu membrán je kopolyamid, získaný roztokovou polykondenzací při nízké teplotě. K tomu se rozpustí 0,9 molu m-fenylendiaminu a 0,1 molu 9,9-bis(4-aminofenyl)fluorenu v 1,25 l dimethylacetamidu při -18°C . K tomuto roztoku se přidá 1 mol práškové směsi dichloridu kyseliny iso- a tereftalové (v poměru 7 : 3) a nádoba přidávané směsi se vypláchne 100 ml dimethylacetamidu. Potom se míchá jednu hodinu při 0°C a další při 20°C , dříve než se zneutralizuje hydroxidem vápenatým v ekvimolárním množství za současného přidání 7 g octanu sodného. Roztok obsahuje cca 15 hmot. % polymeru, 0,5 hmot. % octanu sodného a 6,7 hmot. % chloridu vápenatého; rozetře se na film 0,3 mm silný. Po 2 minutách odpařování na vzduchu při teplotě místnosti (20°C) se vysráží ve vodní lázni, která obsahuje 5 hmot. % dimethylformamidu. Doba ve srážecí lázni je 30 minut. Potom se membrány myjí 15 hodin pod tekoucí vodou pro odstranění solí. U vodou vlhkých membrán se stanoví propustnost pro vodu a selektivita pro dextran o molekulové hmotnosti $5 \cdot 10^5$.

Propustnost pro vodu (při 0,3 MPa: 250 l/hm^2)
Selektivita: 60 %

Příklad 2

Aromatický kopolyamid, který byl připraven disperzní polykondenzací podle NDR pat. 117 967 reakcí isoftaloylchloridu (70 Mol. %) a tereftaloylchloridu (30 mol. %) s m-fenylendiaminem (90 Mol. %) a 9,9-bis(4-aminofenyl)fluorenem (10 Mol. %) v roztoku tetrahydrofuranu, vody a uhličitanu sodného, se rozpustí pro přípravu membrán na 20%ní roztok v dimethylformamidu za přísady 1 hmot. % benzoanu sodného

a 5 hmot. % chloridu vápenatého. Roztok se rozetře na film o síle 0,3 mm. Potom se při 30°C na 10 minut částečně odpaří rozpouštědlo. Film se vysráží ve vodě na membrány a ty se zbaví solí promýváním pod tekoucí vodou po 15 hodin. Na vodou vlhkých membránách byla stanovena při tlaku 0,3 MPa propustnost pro vodu 250 l/hm^2 a selektivita z 90% pro mol. hmotnost $5 \cdot 10^5$ (Dextran T 500).

Příklad 3

Kopolyamid získaný reakcí isoftaloylchloridu (70 mol. %) a tereftaloylchloridu (30 mol. %) s m-fenylendiaminem (92 mol. %) 9,9-bis(4-aminofenyl)fluorenem (8 mol. %) v roztoku tetrahydrofuranu, vody a uhličitanu sodného při disperzní polykondenzaci podle NDR pat. 117 967 se použije pro 15%ní roztok v dimethylformamidu za přísady 1 hmot. % benzoanu sodného a 5 hmot. % chloridu vápenatého. Roztok se rozetře na film o tloušťce 0,3 mm a po odpaření během 5 minut při 25°C se koaguluje ve srážecí vodní lázni, která obsahuje 10 hmot. % glycerinu, během 30 minut. Membrány se pod tekoucí vodou po 15 hodin zbavují solí. Na vodou vlhkých membránách se stanovila propustnost pro vodu při tlaku 0,3 MPa 800 l/hm^2 a selektivita 50 % pro mol. hmotnost $5 \cdot 10^5$ (Dextran T 500).

Příklad 4

Kopolyamid, připravený reakcí isoftaloylchloridu (70 mol. %) a tereftaloylchloridu (30 mol. %) s m-fenylendiaminem (95 mol. %) a 9,9-bis(4-aminofenyl)fluorenem (5 mol. %) v roztoku tetrahydrofuranu, vody a uhličitanu sodného, se použije jako 15%ní roztok v dimethylformamidu, ke kterému se přidá 1 hmot. % benzoanu sodného a 3 hmot. % chloridu lithného. Roztok se rozetře na film o síle 0,3 mm. Potom se odpařuje 2 minuty při 20°C a sráží 30 minut ve vodě, která obsahuje 10 hmot. % octanu sodného. Membrány se promývají pod tekoucí vodou 15 hodin do zbavení soli. Na vlhkých membránách byla stanovena při tlaku 0,3 MPa propustnost pro vodu 500 l/m^2 a selektivita 75% pro mol. hmotnost $5 \cdot 10^5$ (Dextran T 500).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polymerních membrán se selektivní propustností z aromatických nebo heteroaromatických polyamidů nebo kopolyamidů, rozpouštěním v rozpouštědle nebo směsi rozpouštědla a bobtnadla, rozlitem na film, částečným odpařením rozpouštědla, srážením se srážedlem nebo směsí srážedla a bobtnadla, popřípadě rozpouštědla, vyznačený tím, že se k polymernímu roztoku anebo rozpouštědla nebo směsi rozpouštědla a bobtnadla anebo srážedla nebo směsí srážedla a bobtnadla přidají soli alkalických kovů

anebo alkalických zemin alifatických anebo aromatických anebo heterocyklických mono- anebo polykarbonových kyselin.

2. Způsob podle bodu 1. vyznačený tím, že se jako přísada použije benzoan sodný anebo octan sodný.

3. Způsob podle bodu 1. vyznačený tím, že polymerní roztok obsahuje až do 10 mol. % 9,9-bis(4-aminofenyl)fluorenu, vztaženo na výchozí polymer.