



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.X.1963 (P 102 696)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 39 ~~25/01~~ ^{64, 25/00}

MKP C 08 f 25/00

UKD

BIBLIOTECZKA

Współtwórcy wynalazku: dr Reinhard Bachmann, Ulrich Krauss, Dr Hans Reuter, Gerhard Schwachula, dr Dieter Wernecke, dr Wilhelm Wehlend, prof. dr Friedrich Wolf

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania żywic kationowymiennych zawierających grupy sulfonowe

1

Znany jest sposób wytwarzania kationitów zawierających grupy sulfonowe, na drodze polimeryzacji w zawiesinie, polegający na dyspergowaniu mieszanin związków monowinyloaromatycznych, wielofunkcyjnych substancji sieciujących oraz odpowiednich katalizatorów, w ciekłym ośrodku nie mającym zdolności mieszania się z tą mieszaniną monomerów i polimeryzacji przez ogrzewanie. Jako ośrodek w którym dysperguje się mieszaninę, stosuje się najczęściej wodę z różnymi dodatkami, jak np. środków stabilizujących itp. Otrzymane tym sposobem kopolimery poddaje się następnie sulfonowaniu np. kwasem siarkowym, oleum, kwasem chlorosulfonowym, ciekłym trójtlenkiem siarki lub mieszaniną tych związków, wprowadzając w ten sposób do kopolimerów silnie kwaśne grupy, zdolne do wymiany jonowej.

Stwierdzono, że otrzymuje się żywice kationowymiennie z grupami sulfonowymi, o specjalnie dużej wytrzymałości i trwałości ziarna, jeżeli się przeprowadzi kopolimeryzację jednego lub wielu związków monowinyloaromatycznych i jednego lub wielu sieciujących związków wielowinylowych w obecności rozpuszczalników organicznych w ilości 0,25—5% wagowych w odniesieniu do monomerów, a otrzymany kopolimer w znany sposób o znanymi środkami sulfonuje się. Jako związków monowinyloaromatycznych można użyć: styrenu, winylotoluenu, winyloetylobenzenu, winyloanizolu, acenaftyleny i innych.

2

Jako sieciujące związki wielowinylowe mogą być stosowane dwuwinylobenzen, dwuwinyloetylobenzen, trójwinylobenzen, dwuwinyloacetylen, butadien, dwuwinyloketon i inne. Jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się według wynalazku węglowodory aromatyczne, takie jak benzen, toluen, etylobenzen, ksylen, dwuetylobenzen i tym podobne, dalej węglowodory alifatyczne, takie jak benzyna (temperatura wrzenia 100—140°C), benzyna lakowa (temperatura wrzenia 160—190°C) i tym podobne, następnie chlorowcowane węglowodory, takie jak chlorobenzen, bromobenzen, czterochloroetylen, a także alkohole, takie jak alkohol butylowy, amylowy, laurylowy, cykloheksylowy i tym podobne i w końcu etery takie jak: eter dwufenylowy, dwuheksylowy i tym podobne. Przy otrzymywaniu kopolimerów stosuje się w sposobie według wynalazku rozpuszczalniki organiczne w ilości od 0,25 do 5,0%, najlepiej jednak od 0,5 do 3,0% (w odniesieniu do ciężaru wyjściowego monomeru).

Sieciujących związków wielowinylowych używa się naogół w ilości od 0,5 do 20%, najlepiej jednak od 4 do 12%. Dla zainicjowania reakcji polimeryzacji stosuje się znane sposoby, powodujące tworzenie się wolnych rodników, jak na przykład działanie promieniami o dużej energii, podwyższenie temperatury, dodatek związków rodnikotwórczych, takich jak nadtlenek dwubenzoilu, dwunitryl kwasu azoizomasłowego, nadtlenek dwulauroilu, nadtlenek dwuacetylu, nadbenzoesan III rzędowego butylu

i tym podobne. Można także zastosować tutaj układy redox, które jak wiadomo stanowią kombinacje związków oddających tlen ze związkami o własnościach redukujących.

Znany jest wprawdzie z opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1113570 sposób otrzymywania silnie kwaśnego kationitu drogą sulfonowania kopolimeru, którego polimeryzację przeprowadza się w obecności co najmniej 10% a najlepiej ponad 35% takich rozpuszczalników organicznych, w których monomery są rozpuszczalne, natomiast polimery są praktycznie nierozpuszczalne, względnie ulegają pęcznieniu. Otrzymane w ten sposób żywice są nieprzezroczyste i posiadają strukturę gąbczastą. Stanowią one przykład żywic specjalnych, których można użyć na przykład jako katalizatorów do estryfikacji, które jednakże z uwagi na ich mniejszą pojemność jonowymienną nie znajdują prawie w ogóle zastosowania we wszelkich procesach zmniejszania wody.

Natomiast otrzymane sposobem według niniejszego wynalazku silnie kwaśne żywice kationitowe stanowią produkty przezroczyste, błyszczące, szkliste o normalnej strukturze żelu. Nie mają więc struktury gąbczastej i dlatego różnią się zasadniczo od żywic jonowymiennych, otrzymanych według opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1113570. W związku z powyższym należy z naciskiem podkreślić, że przy użyciu rozpuszczalników organicznych w ilościach 5,5–10% nie można stwierdzić polepszonej twardości i trwałości ziarna. Przeciwnie, otrzymane z takich kopolimerów silnie kwaśne żywice kationitowe, wykazują znacznie gorszą wytrzymałość i trwałość ziarna, niż jonity sporządzone według znanych sposobów. Tym bardziej zadziwiający jest wielki przyrost wytrzymałości i trwałości ziarna występujący w granicach stężeń rozpuszczalników organicznych, określonych niniejszym wynalazkiem.

Żywice sporządzone według niniejszego wynalazku odznaczają się niezwykle dużą wytrzymałością, twardością i mechaniczną trwałością, która między innymi cechuje się tym, że sulfonowane kopolimery po oddzieleniu nadmiaru środka sulfonującego mogą być bezpośrednio wmywane wodą bez istotnego uszczerbku dla mechanicznej trwałości poszczególnych kulistych cząstek żywicy kationowej. Dalszą cechą żywic kationitowych, otrzymanych według wynalazku jest fakt że ich pojemność jonowymienna nie uległa żadnemu zmniejszeniu w porównaniu z żywicami, których budowa oparta jest na normalnych kopolimerach, otrzymanych ze związków winyloaromatycznych i z węglowodorów wielowinylowych. Poszczególne cząsteczki jonitu tworzą przezroczyste jako szkło perełki bez rys i pęknięć. Żywice wykazują około dziesięciokrotnie lepszą wytrzymałość od kopolimerów zawierających grupy kwasu sulfonowego, zdolnych do wymiany kationów, a otrzymanych według znanych dotąd metod. Twardość, wytrzymałość i trwałość mechaniczną można oznaczyć z pomocą metod konwencjonalnych według których na przykład właściwości mechaniczne żywicy bada się w młynie kulowym.

Sposób według wynalazku objaśniono poniżej za pomocą przykładów. W celach porównawczych po-

dano również przykłady nie dotyczące sposobu według wynalazku, przy czym przykład I dotyczy sposobu wytwarzania żywicy bez dodatku rozpuszczalnika, przykład II dotyczy sposobu wytwarzania żywicy z dodatkiem rozpuszczalnika w ilości 8%, przykład III dotyczy sposobu wytwarzania żywicy z dodatkiem rozpuszczalnika w ilości 40%.

Na podstawie przykładów, przytoczonych dla celów porównawczych uwypuklono poprawę wytrzymałości, uzyskiwaną bez obniżenia roboczej pojemności jonowymienną — spowodowaną dodatkiem rozpuszczalnika w ilości nieprzekraczającej 5%.

Przykład I. Mieszanie 120 g styrenu i 30 g dwuwinylobenzenu (50-procentowego), reszta etylo-styren z dodatkiem 0,5 g nadtlenu benzoilu jako inicjatora procesu polimeryzacji, miesza się z fazą wodną, składającą się z 750 ml wody i 50 ml 3-procentowej zawiesiny krzemianu magnezu, po czym ogrzewa się, stale mieszając przez 4 godziny w temperaturze 70°C, a następnie przez 8 godzin w temperaturze 90°C. Powstały przezroczysty jako szkło polimer w postaci perełek odsąca się, przemywa wodą i suszy przez 2 godziny w temperaturze 100°C. 50 g kopolimeru zadaje się 25 g dwuchloroetanu pod wpływem którego kopolimer pęcznieje, a następnie dodaje się 200 ml 100-procentowego kwasu siarkowego i ogrzewa przez 5 godzin w temperaturze 100°C. Po odsączeniu nadmiaru środka sulfonującego umieszcza się żywicę w nasyconym roztworze siarczanu sodu, a następnie wmywa wodą. Przezroczysta jak szkło żywica kationowa o strukturze żelu wykazuje roboczą pojemność jonowymienną równą 1680 mval/litr i ścieralność = 48%. W równoległe przeprowadzonym doświadczeniu, w którym sulfonowany polimer zadano bezpośrednio wodą, ścieralność wynosiła 83%.

Oznaczenie ścieralności służące do określania właściwości mechanicznych żywicy przeprowadza się następująco:

100 ml frakcji żywicy o średnicy ziarna od 0,5–1 miele się przez pół godziny w młynie kulowym (o średnicy 15 cm i wysokości 15 cm) ze 150 porcelanowymi kulami (o średnicy 11 mm) przy 100 obrotach na minutę, oznacza się ilość żywicy o średnicy ziarna mniejszej niż ¼ mm i poddaje jako ścieralność.

Przykład II. Mieszanie 108 g styrenu, 30 g dwuwinylobenzenu (50-procentowego, reszta etylo-styren) i 12 g benzyny lakowej (temperatura wrzenia 160–190°C) z dodatkiem 0,5 g nadtlenu dwubenzolu jako inicjatora procesu polimeryzacji, miesza się z fazą wodną, składającą się z 750 ml wody i 50 ml 3-procentowej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu, po czym ogrzewa się stale mieszając przez 4 godziny w temperaturze 70°C, a następnie przez 8 godzin w temperaturze 90°C. Powstały przezroczysty jak szkło polimer w postaci perełek odsąca się, przemywa wodą i suszy przez 2 godziny w temperaturze 100°C. Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie I, otrzymuje się przezroczystą jak szkło żywicę kationową o strukturze żelu, wykazującą roboczą pojemność jonowymienną 1610 mval/litr i ścieralność = 81%, względnie w wypadku wmycia wprost wodą 100%.

Przykład III. Mieszanie 60 g styrenu, 30 g

dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylostyrenu) i 60 g benzyny lakowej (temperatura wrzenia 160—190°C) z dodatkiem 0,5 g nadtlenu dwubenzoiłu jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z fazą wodną, składającą się z 750 ml wody i 50 ml 3-procentowej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu, po czym ogrzewa się stale mieszając przez 4 godziny w temperaturze 70°C a następnie przez 8 godzin w temperaturze 90°C. Powstały przeźroczysty jak szkło polimer w postaci perełek odsącza się na pompie, przemywa wodą i suszy przez 2 godziny w temperaturze 100°C. Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie 1 otrzymuje się nieprzeźroczystą żywicę kationową o strukturze gąbczastej, wykazującą roboczą pojemność jonowymienną równą 1280 mval/litr i ścieralność = 53%, względnie w wypadku wymycia wprost wodą 74%.

Przykład IV. Mieszaninę 118,5 g styrenu, 30 g dwuwinylobenzenu (50-procentowego, reszta etylostyrenu) i 1,5 g benzyny lakowej (temperatura wrzenia 160—190°C) z dodatkiem 0,5 g nadtlenu dwubenzoiłu jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z fazą wodną, składającą się z 750 ml wody i 50 ml 3-procentowej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu, po czym ogrzewa się stale mieszając przez 4 godziny w temperaturze 70°C, a następnie przez 8 godzin w temperaturze 90°C. Powstały przeźroczysty jak szkło polimer w postaci perełek odsącza się, przemywa wodą i suszy przez 2 godziny, w temperaturze 100°C. Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie I otrzymuje się przeźroczystą jak szkło żywicę kationową o strukturze żelu, wykazującą roboczą pojemność jonowymienną równą 1720 mval/litr i ścieralność 6,3%, względnie w wypadku wymycia wprost wodą 7,6%.

Przykład V. Mieszaninę 117 g styrenu, 30 g dwuwinylobenzenu (50-procentowego, reszta etylostyrenu) i 3 g chlorobenzenu z dodatkiem 0,5 g dwunitrylu kwasu azoizomasłowego miesza się z fazą wodną, składającą się z zawiesiny 15 g hydroksypatyty w 1000 ml wody, po czym ogrzewa się, stale mieszając przez 2 godziny w temperaturze 65°C, przez dalsze 2 godziny w temperaturze 75°C, przez następne 2 godziny w temperaturze 85°C i w końcu przez 6 godzin w temperaturze 95°C. Powstały, przeźroczysty jako szkło polimer w postaci perełek odsącza się, wymywa wodą i suszy na powietrzu.

50 g kopolimeru zadaje się 25 g dwuchlorometanu pod wpływem którego polimer pęcznieje, a następnie ogrzewa się 3 godziny w temperaturze 95°C z 300 ml mieszaniny, składającej się z 2 części wagowych 20%-owego oleum i 1 części wagowej kwasu chlorosulfonowego. Po odwirowaniu nadmiaru środka sulfonującego umieszcza się żywicę w 80-procentowym kwasie siarkowym, po 24 godzinach odsącza się ją, umieszcza w 50-procentowym kwasie siarkowym, po 24 godzinach znowu odsącza na pompie, a w końcu wymywa wodą. Przeźroczysta jak szkło żywica o strukturze żelu wykazuje roboczą pojemność jonowymienną równą 1670 mval/litr i ścieralność = 10,2%, lub w przypadku wymycia wprost wodą — 11,8%.

Przykład VI. Mieszaninę 107 g styrenu i 43 g technicznego dwuwinylobenzenu (35,2% dwuwinylobenzenu, 44,8% etylostyrenu i 20% dwuetylobenzenu) z dodatkiem 1 g nadtlenu dwulauroilu miesza się z roztworem 1,5 g metylocelulozy w 1500 ml wody po czym ogrzewa się stale mieszając przez 10 godzin w temperaturze 95°C, przy tym znajdujący się w technicznym dwuwinylobenzenu dwuetylobenzen służy zarazem jako stosowany według wynalazku rozpuszczalnik. Uzyskany przeźroczysty jak szkło polimer w postaci perełek wymywa się wodą i suszy 1 godzinę w temperaturze 95°C.

50 g polimeru zadaje się 35 g dwuchloroetanu, pod wpływem którego polimer pęcznieje, a następnie ogrzewa się przez 5 godzin w temperaturze 105°C z 300 ml 100-procentowego kwasu siarkowego. Po dalszej obróbce jak w przykładzie I otrzymuje się przeźroczystą jak szkło żywicę kationitową o strukturze żelu, wykazującą roboczą pojemność jonowymienną równą 1620 mval/litr i ścieralność 8,7%.

Przykład VII. Mieszaninę 119 g styrenu, 30 g dwuwinylobenzenu (50-procentowego, reszta etylostyrenu) i 1 g alkoholu laurylowego z dodatkiem 0,5 g azo-bis-izobutyronitrylu jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z 5-procentową wodną zawiesiną wodorotlenku magnezu, po czym ogrzewa, stale mieszając przez 4 godziny w temperaturze 75°C i przez 4 godziny w temperaturze 90°C. Powstały, przeźroczysty jak szkło polimer w postaci perełek wymywa się i suszy na powietrzu. Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie I, otrzymuje się przeźroczystą jak szkło żywicę kationitową o strukturze żelu, wykazującą roboczą pojemność jonowymienną równą 1720 mval/litr i ścieralność 6,9%.

Przykład VIII. Mieszaninę 118,5 g styrenu, 30 g dwuwinylobenzenu (50-procentowego, reszta etylostyrenu) i 1,5 g eteru dwufenylowego z dodatkiem 1 g nadtlenu dwubenzoiłu jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z 5%-ową wodną zawiesiną wodorotlenku magnezu i ogrzewa, stale mieszając przez 4 godziny w temperaturze 95°C. Powstały przeźroczysty jak szkło polimer w postaci perełek wymywa się i suszy. Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie I otrzymuje się przeźroczystą jak szkło żywicę kationitową o strukturze żelu wykazującą roboczą pojemność jonowymienną, równą 1580 mval/litr i ścieralność 9%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania żywic kationowych, zawierających grupy kwasu sulfonowego drogą kopolimeryzacji jednego lub wielu związków monowinyloaromatycznych z jednym lub wieloma związkami wielowinyłowymi w środowisku wodnym i następującego po tym sulfonowania, znamienny tym, że do mieszaniny monomerów dodaje się rozpuszczalnika organicznego w ilości 0,25—5% w odniesieniu do masy monomerów.