

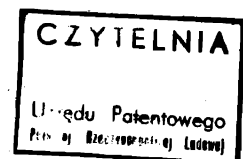
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

110831



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.12.78 (P. 211426)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.11.79

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

Int. Cl.³ C08F 12/00
C08J 5/20

Twórcy wynalazku: Antoni Góźdz, Jan Malczewski, Witold Trochimczuk

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania modyfikowanych polimerów termoplastycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanych polimerów termoplastycznych, stanowiących półprodukt do otrzymywania permselektywnych membran jonowymiennych, które stosowane są jako przegrody w różnych procesach rozdzielczych.

Dotychczas znany sposób otrzymywania modyfikowanych polimerów termoplastycznych stanowiących półprodukt do otrzymywania permselektywnych membran jonowymiennych polega na modyfikowaniu folii z polimeru termoplastycznego sposobem chemicznym przez wprowadzenie do niego grup jonowymiennych lub przez wprowadzenie do folii z termoplastycznego polimeru nośnikowego innego polimeru zawierającego grupy jonowymienne albo umożliwiającego wprowadzenie do niego grup jonowymiennych. W ostatnim przypadku polimer nie zawierający grup jonowymiennych, np. polistyren, wprowadza się do sieci innego polimeru o dużej elastyczności, np. polietylenu lub plastyfikowanego poli/chlorku winylu/, przez polimeryzację szczepioną styrenu z sieciowaniem, inicjowaną inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej lub promieniowaniem jonizującym. Wprowadzenie polimeru nie zawierającego grup jonowymiennych do polimeru nośnikowego realizuje się przez zanurzenie folii z polimeru nośnikowego, aktywowanej inicjatorem polimeryzacji, w styrenie ogrzanym do temperatury zapewniającej wymagane pęczniecie folii polimerowej w styrenie. Dla układu: folia z polietylenu o małej gęstości — styren, maksymalna temperatura spęczniania wynosi około 65°C.

Inny znany sposób modyfikowania folii polega na zanurzeniu nieaktywowanej folii polietylenowej, lub wykonanej z innego polimeru termoplastycznego, w roztworze styrenu, dwuwinylobenzenu i inicjatora polimeryzacji, podgrzanym do temperatury około 60°C. Polimeryzację monomerów w foliach spęcznianych obu wymienionymi sposobami przeprowadza się przez umieszczenie folii między płytami metalowymi lub szklanymi, podgrzany do temperatury 60–100°C na okres 4–10 godzin, lub przez ogrzanie spęcznionej w monomerach folii w nasycionym, gorącym wodnym roztworze soli nieorganicznej, w wyniku czego otrzymuje się półprodukt, z którego w znany sposób wytwarza się membranę jonowymienną.

Zasadnicze niedogodności techniczno-użytkowe wynikające ze stosowania dotychczas znanych sposobów otrzymywania modyfikowanych polimerów termoplastycznych, stanowiących półprodukt do otrzymywania

membran jonowymiennych są następujące. Jedną z najistotniejszych niedogodności jest konieczność stosowania polimeru nośnikowego w postaci folii, która silnie pęcznieje w procesie nasączenia roztworem monomerów i inicjatora, a w przypadku tylko niewielkiego przekroczenia temperatury 65°C ulega rozpuszczeniu w monomerach. Następną niedogodnością jest to, że proces modyfikacji polimerów w postaci folii nie pozwala na kontrolowanie stopnia homogenizacji materiału w czasie modyfikowania. Dalszą niedogodnością jest to, że nie następuje rozpuszczanie fazy krystalicznej co z jednej strony przyczynia się do większej niejednorodności modyfikatu, a z drugiej strony ogranicza zawartość polimeru reaktywnego. Kolejną niedogodnością jest to, że własności układu modyfikowanego nie pozwalają na stosowanie wyższych temperatur procesu modyfikowania, co uniemożliwia skrócenie procesu modyfikowania. Dodatkową niedogodnością jest możliwość otrzymywania jedynie pojedynczych arkuszy folii z modyfikowanych polimerów przy równoczesnym braku możliwości regulacji grubości folii półproduktu poza zmianą grubości folii wyjściowego polimeru nośnikowego.

Istota wynalazku polega na tym, że obojętny, termoplastyczny polimer nośnikowy w postaci rozdrobnionej np. proszku lub granulatu, nasycy się roztworem złożonym z monomeru winyloaromatycznego, winylowego monomeru sieciującego i inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej, po czym otrzymaną mieszaninę wprowadza się w sposób ciągły do wytłaczarki w której w temperaturze $60\text{--}350^{\circ}\text{C}$ poddaje się ją równoczesnej homogenizacji i polimeryzacji oraz ciągłemu wytłaczaniu zmodyfikowanego polimeru termoplastycznego w postaci folii o żądanych wymiarach.

Zasadnicze korzyści techniczno-użytkowe wynikające ze stosowania otrzymywania według wynalazku są następujące. Jedną z najistotniejszych korzyści jest możliwość stosowania obojętnego polimeru nośnikowego w postaci rozdrobnionej, np. proszku lub granulatu. Następną korzyścią jest to, że proces zapewnia pełną i kontrolowaną homogenizację w czasie polimeryzacji przed formowaniem folii, co przyczynia się do polepszenia fizykochemicznych i mechanicznych właściwości membran jonowymiennych wytworzonych z modyfikowanego polimeru termoplastycznego otrzymanego sposobem według wynalazku. Dalszą korzyścią jest możliwość stosowania wyższych temperatur procesu modyfikowania, co przyczynia się do całkowitego rozpuszczenia lub stopienia się fazy krystalicznej polimeru nośnikowego, a w konsekwencji do pełniejszej homogenizacji mieszaniny oraz łatwiejszej regulacji składu chemicznego produktu. Ponadto możliwość stosowania wyższych temperatur wpływa na znaczne skrócenie czasu trwania procesu modyfikacji. Kolejną korzyścią jest wytwarzanie folii z modyfikatu w sposób ciągły z równoczesną możliwością regulacji jej grubości i szerokości. Ponadto sposób według wynalazku pozwala na jednokierunkową lub dwukierunkową orientację folii z modyfikatu w czasie jej formowania, co przyczynia się do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej folii.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. 600 g obojętnego termoplastycznego polimeru nośnikowego w postaci polietylenu o małej gęstości i o granulacji $0,05\text{--}0,5$ mm wprowadza się do zamykanego mieszalnika. W osobnym naczyniu reakcyjnym umieszcza się 360 g monomeru winyloaromatycznego w postaci oczyszczonego od inhibitora i osuszonego styrenu, 40 g winylowego monomeru sieciującego w postaci oczyszczonego od inhibitora dwuwinylobenzenu technicznego zawierającego około 50% monomerów dwuwinylowych, oraz 8 g inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej w postaci nadtlenu benzoilu. Powyższy roztwór monomerów i inicjatora po dokładnym rozpuszczeniu składników wprowadza się do mieszalnika z polimerem nośnikowym, po czym całość miesza się w temperaturze otoczenia przez 5 minut. Następnie otrzymaną mieszaninę wprowadza się w sposób ciągły do wytłaczarki ślimakowej, której pierwsza strefa cylindra ogrzana jest do temperatury 140°C a druga strefa do temperatury 160°C , przy czym wytłaczarka ślimakowa zaopatrzona jest w głowicę szczelinową do formowania folii o grubości $0,3$ mm i szerokości 200 mm. Obroty ślimaka dobiera się tak, aby średni czas przebywania mieszaniny w strefie ogrzewanej cylindra wynosił co najmniej 20 minut. Otrzymuje się folię ze zmodyfikowanego polimeru termoplastycznego zawierającego około 35% usieciowanego polistyrenu i około 5% dwuwinylobenzenu. Tak otrzymana folia stanowi półprodukt do wytwarzania permselektywnych membran jonowymiennych w znany sposób.

P r z y k ł a d II. 600 g obojętnego termoplastycznego polimeru nośnikowego w postaci polietylenu o małej gęstości i o granulacji $2\text{--}4$ mm oraz 400 g mieszaniny monomerów i inicjatora o składzie jak w przykładzie I wprowadza się do mieszalnika ogrzanego do temperatury 80°C , po czym całość miesza się w szczelnym zamkniętym mieszalniku przez 30 minut, aż do całkowitego wchłonięcia monomerów przez granulowany polimer nośnikowy. Następnie spęczniony polimer nośnikowy wprowadza się w sposób ciągły do wytłaczarki ślimakowej zaopatrzonej w głowicę do formowania prętów. Otrzymane pręty zmodyfikowanego polimeru przerabia się na folie na drodze prasowania między przekładkami z folii tereftalowej w temperaturze 120°C i pod ciśnieniem $30\text{--}60$ atm. co odpowiada ciśnieniu $3,04\text{--}6,08$ MPa. Otrzymuje się folie o żądanej grubości, stanowiące półprodukt do wytwarzania w znany sposób membran jonowymiennych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania modyfikowanych polimerów termoplastycznych z termoplastycznego polimeru nośnikowego, monomeru winylowego, monomeru sieciującego i inicjatora polimeryzacji, z n a m i e n n y t y m,, że obojętny termoplastyczny polimer nośnikowy w postaci rozdrobnionej, np. proszku lub granulatu, nasycy się roztworem złożonym z monomeru winyloaromatycznego, winylowego monomeru sieciującego i inicjatora polimeryzacji wolnorodnikowej, po czym otrzymaną mieszaninę wprowadza się w sposób ciągły do wyciączarki, w której w temperaturze 60–350°C poddaje się ją równoczesnej homogenizacji i polimeryzacji oraz ciągłemu wyciążaniu zmodyfikowanego polimeru termoplastycznego w postaci folii o żądanych wymiarach.