

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66614

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VI.1969 (P 134 488)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.III.1973

Kl. 12h,3

MKP B01k 3/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Elżbieta Jaworska, Wacław Zieliński

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania membran kationitowych, zawierających polialkohol winylowy i kwas polistyrenosulfonowy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania interpolimerowych membran kationitowych, zawierających polialkohol winylowy oraz kwas polistyrenosulfonowy jako źródło silnie kwaśnych grup sulfonowych.

Membrana kationitowa uformowana z mieszaniny wodnych roztworów polialkoholu winylowego i kwasu polistyrenosulfonowego, lub jego soli jest rozpuszczalna w wodzie i w celu otrzymania produktu o ograniczonym pęcznieniu poddaje się ją procesowi sieciowania.

Znany jest sposób wytwarzania membran, w którym uformowaną membranę, najkorzystniej na tkaninie z polialkoholu winylowego, poddaje się procesowi sieciowania polegającemu na acetalowaniu w roztworze aldehydu.

Otrzymany w ten sposób produkt posiada dobre własności elektrochemiczne. Podstawową jednak wadą tej metody jest to, że proces wytwarzania membran przebiega w dwu etapach: pierwszy — formowanie membrany, drugi — jej sieciowanie. Ponadto struktura usieciowanej membrany jest niejednorodna, ze względu na dyfuzyjny charakter sieciowania.

Znany jest również inny sposób wytwarzania membran, gdzie proces sieciowania, po uformowaniu membrany, odbywa się na drodze obróbki termicznej w temperaturze 80—120°C. Wadą tej metody jest znaczny spadek stężenia grup sulfonowych w membranie na skutek wygrzewania w tak

2

wysokiej temperaturze, oraz znaczne pogorszenie własności mechanicznych wytwarzanej membrany.

Celem wynalazku jest otrzymanie w jednej operacji membran kationitowych o równomiernym usieciowaniu.

Zadanie techniczne, które należy rozwiązać, polega na dobraniu takiego składu mieszaniny polimerów i substancji wywołujących sieciowanie, aby proces formowania i sieciowania membran odbywał się jednocześnie.

Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że produkt chlorosulfonowania polistyrenu, zawierający grupy chlorosulfonowe i kwasy z reakcji ubocznych miesza się z roztworem wodnym polialkoholu winylowego, oraz z roztworem wodnoalkoholowym aldehydu, lub mieszaniną aldehydów. Z tak otrzymanej mieszaniny formuje się membranę, najkorzystniej na tkaninie z polialkoholu winylowego i suszy w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewa w temperaturze 35—50°C w czasie 2—5 godzin.

Środowisko silnie kwaśne konieczne dla przeprowadzenia procesu acetalowania jest wywołane obecnością wolnych kwasów i technicznego produktu sulfonowania, oraz kwasu solnego powstającego na skutek powolnej w tych warunkach hydrolizy grup chlorosulfonowych. Ostateczną hydrolizę grup chlorosulfonowych usieciowanej membrany prowadzi się przez kilka godzin w 0,1 n — 0,2 n

roztworze ługu w temperaturze pokojowej po zakończeniu wygrzewania membrany.

Własności samego materiału jonowymiennego o grubości 0,3 mm mieszczą się w następujących granicach:

zdolność jonowymienna 1,5—1,7 mval/g

pęcznienie 20—50%

liczba przenoszenia 0,92—0,98

oznaczona w 0,5/1,0 n KCl metodą pomiaru potencjału membranowego E_M

oporność w 0,1 n KCl 5—10 Ω cm²

Własności membrany z wyżej wymienionego materiału jonowymiennego uformowanego na tkaninie zależą od gramatury tkaniny.

Przykład. Produkt sulfonowania 5 g polistyrenu 10 ml kwasu chlorosulfonowego, zawierający grupy chlorosulfonowe, oraz kwasy z ubocznych reakcji chlorosulfonowania, zmieszano z 100 ml 8,5% roztworu wodnego polialkoholu winylowego i 80 ml 50% etanolu. Dodano 4 ml 30% gliksalu w wodzie i z otrzymanego w opisany sposób roztworu uformowano membranę przez wylewanie na tkaninie o gramaturze 0,5 g/40 cm². Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej, wygrzewano membranę przez 2 godziny w temperaturze 40°C i następnie zanu-

rzono ją do roztworu 0,1 n wodorotlenku potasu na okres 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po przemyciu wodą otrzymana membrana o grubości 0,3 mm posiada następujące własności: zdolność jonowymienna 1 mval/g, pęcznienie 42%, liczbę przenoszenia wyznaczoną z potencjału membranowego w 0,5/1,0 n KCl równą 0,94, oporność w 0,1 n KCl 14 Ω cm².

10 Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania membran kationitowych, zawierających polialkohol winylowy i kwas polystyrenosulfonowy, **znamienny tym**, że produkt chlorosulfonowania polistyrenu, zawierający grupy chlorosulfonowe i kwasy z reakcji ubocznych miesza się z roztworem wodnym polialkoholu winylowego, oraz z roztworem wodnoalkoholowym aldehydu, lub mieszaniną aldehydów, po czym formuje się membranę, najkorzystniej na tkaninie z polialkoholu winylowego i suszy w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewa w temperaturze 35—50°C w czasie 2—5 godzin i tak otrzymany produkt zmydla się w roztworze 0,1—0,2 n ługu w temperaturze pokojowej.