

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2016

Jiří Škorňok

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Iontovýměnné heterogenní membrány

Jiří Škorňok

Bakalářská práce

2016

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Ion-exchange heterogeneous membranes

Jiří Škorňok

Bachelor thesis

2016

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Škorňok**
Osobní číslo: **C13102**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Iontovýmienné heterogenní membrány**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši na téma iontovýmienné heterogenní membrány.
2. Technikou emulzní polymerace připravte různé typy polymerních pojiv na bázi strukturovaných funkcionalizovaných kopolymerních částic. Jako výchozí monomery použijte methylmethakrylát, butylakrylát, kyselinu methakrylovou, 2,2,2-trifluorethylmethakrylát a diacetonakrylamid.
3. Vyhodnoťte základní vlastnosti připravených vzorků kopolymerních disperzí (obsah sušiny, velikost částic, obsah koagulátu, pH, viskozitu, teplotu skelného přechodu).
4. Emulzní kopolymery použijte jako matici pro přípravu heterogenních polymerních membrán, jejichž základem je komerčně dostupná kationtovýmienná pryskyřice.
5. Posuďte možnost využití funkcionalizovaných emulzních kopolymerů jako matrice heterogenních polymerních membrán.


Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Eliška Stránská**
MemBrain s.r.o.
Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 13. 5. 2016

Jiří Škorňok

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především vedoucí své bakalářské práce, Ing. Janě Machotové, Ph.D., za odborné vedení, ochotu pomoci, nekonečnou trpělivost a velmi užitečné rady poskytnuté při tvorbě této práce.

Také bych velmi rád poděkoval Ing. Elišce Stránské, za užitečné informace nezbytné pro vypracování této práce.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat i mé rodině, která mě neustále podporovala při studiu na vysoké škole.

Anotace

Bakalářská práce je věnována tématu iontovýměnných heterogenních membrán, přičemž její součástí je též literární rešerše na toto téma. Technikou radikálové emulzní polymerace byly připraveny různé typy polymerních pojiv. U připravených vzorků kopolymerních disperzí byly stanoveny základní vlastnosti jako obsah sušiny, pH, obsah koagulátu, viskozita a teplota skelného přechodu. Emulzní kopolymery byly použity jako matrice pro přípravu iontovýměnných heterogenních polymerních membrán, jejichž základem byla komerčně dostupná kationtovýměnná pryskyřice.

Klíčová slova

emulzní polymerace, iontovýměnná membrána, kationtovýměnná, core-shell

Ion-exchange heterogeneous membranes

Annotation

This bachelor thesis is dedicated to the topic of ion-exchange heterogeneous membranes including a literature survey of this topic. Various types of polymer binders were prepared by the method of emulsion radical polymerization. These samples were tested for their basic characteristics like solid content, pH, content of coagulate, viscosity and the glass transition temperature. Emulsion copolymers were then used as a matrix for the preparation of ion-exchange heterogeneous polymer membranes based on a commercially accessible cation-exchange resin.

Key words:

emulsion polymerization, ion-exchange membrane, kation-exchange, core-shell

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	12
ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	15
1.1 Typy iontovýměnných membrán	15
1.2 Metody výroby homogenních iontovýměnných membrán	16
1.2.1 Polymerace nebo polykondenzace monomerů	16
1.2.2 Zavedení aniontových nebo kationtových funkčních skupin do předpřipraveného membránového filmu.....	17
1.2.3 Metoda zavedení aniontových nebo kationtových funkčních skupin do připraveného polymeru	17
1.3 Metody výroby heterogenních iontovýměnných membrán	18
1.3.1 Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice	18
1.3.2 Smíchání iontovýměnné pryskyřice s latexem	19
1.3.3 Smíchání obou složek pomocí válcování.....	20
1.3.4 Mísení v rozpouštědle	20
1.3.5 Vznik polymerní matrice „in situ“	23
1.3.6 Vznik iontovýměnné pryskyřice „in situ“	23
1.4 Výrobci iontovýměnných heterogenních membrán	24
1.5 Požadavky na iontovýměnné membrány	26
1.6 Ioniovýměnné heterogenní membrány pro široké rozmezí koncentrací	27
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
2.1 Použité chemikálie	30
2.1.1 Monomery.....	30
2.1.2 Síťovadlo.....	31
2.1.3 Emulgátor.....	31
2.1.4 Iniciátor.....	32
2.1.5 Kationvýměnná pryskyřice	32
2.1.6 Xylen.....	32
2.1.7 Voda.....	32
2.2 Postup syntézy emulzních kopolymerů.....	33

2.3	Složení polymeračního systému.....	34
2.4	Postup přípravy iontovýměnných membrán	38
2.5	Použité metody měření.....	38
2.5.1	Stanovení obsahu sušiny	38
2.5.2	Stanovení obsahu koagulátu	38
2.5.3	Stanovení pH.....	39
2.5.4	Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda	39
2.5.5	Stanovení teploty skelného přechodu T_g	40
2.5.6	Stanovení absorpce vody	40
2.5.7	Stanovení hořlavosti pomocí „cone“ kalorimetru.....	40
2.5.8	Stanovení iontovýměnné kapacity (<i>IEC</i>).....	41
2.5.8.1	Kondicionace připravených vzorků.....	41
2.5.8.2	Stanovení iontovýměnné kapacity katexového vzorku	41
2.5.8.3	Použité přístroje.....	42
2.5.9	Stanovení permselektivity.....	42
2.5.9.1	Kondicionování a ekvibrace vzorků membrán pro měření permselektivity	43
2.5.9.2	Stanovení permselektivity připravených vzorků.....	43
2.5.10	Stanovení specifického a plošného odporu.....	45
2.5.10.1	Kondicionování a ekvibrace vzorků membrán pro měření odporů.....	46
2.5.10.2	Měření potenciálového spádu v systému (membránový vzorek + roztok 0,5M NaCl).....	46
2.5.10.3	Výpočet plošného a specifického odporu membrány.....	47
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	49
3.1	Hodnocení latexů	49
3.2	Hodnocení iontovýměnných membrán	50
3.2.1	Stanovení rozměrové stálosti a absorpce vody	50
3.2.2	Stanovení teploty skelného přechodu	50
3.2.3	Stanovení hořlavosti	51
3.2.4	Stanovení iontovýměnné kapacity <i>IEC</i>	51
3.2.5	Stanovení permselektivity.....	52

3.2.6	Stanovení specifického a plošného odporu.....	53
4	ZÁVĚR.....	54
5	REFERENCE	55
6	PŘÍLOHY	59

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Aparatura pro emulzní polymeraci	37
Obrázek 2 Schéma aparatury pro měření membránového potenciálu (permselektivity)	43
Obrázek 3 Schéma aparatury pro měření elektrického odporu membrány	45
Obrázek 4 Parametry komerčně dostupné katexové heterogenní membrány	59
Tabulka 1 Zkratky a strukturní vzorce monomerů	30
Tabulka 2 Vlastnosti akrylátových monomerů I	31
Tabulka 3 Vlastnosti hexyaallylamino-cyklo-trifosfazenu	31
Tabulka 4 Typické vlastnosti Disponilu FES 993 IS	32
Tabulka 5 Obecné složení polymeračního systému	34
Tabulka 6 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 1	34
Tabulka 7 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 2	34
Tabulka 8 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 3	35
Tabulka 9 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 4	35
Tabulka 10 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 5	35
Tabulka 11 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 6	35
Tabulka 12 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 7	36
Tabulka 13 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 8	36
Tabulka 14 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 9	36
Tabulka 15 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 10	36
Tabulka 16 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 11	37
Tabulka 17 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 12	37
Tabulka 18 Charakteristické vlastnosti a teplota skelného přechodu emulzních kopolymerů Ralsko 1–12	49
Tabulka 19 Rozměrový (R) a hmotnostní (A) přírůstek iontovýměnných heterogenních membrán	50
Tabulka 20 Teplota skelného přechodu heterogenních iontovýměnných membrán	51
Tabulka 21 Iontovýmienná kapacita iontovýměnných heterogenních membrán	52
Tabulka 22 Permselektivita iontovýměnných heterogenních membrán	52
Tabulka 23 Plošný a specifický odpor iontovýměnných heterogenních membrán	53
Tabulka 24 Hořlavost emulzních kopolymerů	60
Tabulka 25 Hořlavosti iontovýměnných heterogenních membrán	61

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ABS – akrylonitril-butadien-styren
ADH – dihydrazid kyseliny adipové
BA – butylakrylát
CA – acetát celulosy
DAAM – diacetonakrylamid
DEMI voda – demineralizovaná voda
EHC – efektivní spalné teplo
HACTF – hexaallylamino-*cyklo*-trifosfazen
HIPS – „high impact“ houževnatý polystyren
HRR – střední rychlost uvolňování tepla
KMA – kyselina methakrylová
MAHRE – maximální průměrná rychlost uvolňování tepla
MMA – methylmethakrylát
PA – polyamid
PAN – polyakrylonitril
PE – polyethylen
PES – polyethersulfon
PP – polypropylen
PS – polystyren
PSU – polysulfon
PTFE – polytetrafluorethylen
PVA – polyvinylalkohol
PVC – polyvinylchlorid
PVDF – polyvinylidenfluorid
TEOS – tetraethylorthosilikát
TFEMA – trifluoroethylmethakrylát
THR – celkové uvolněné teplo
 T_m – teplota tání
TOC – množství spotřebovaného kyslíku
TSP – celková produkce kouře
 T_v – teplota varu

Úvod

V dnešní době si odvětví membránových technologií vysloužilo poměrně velkou pozornost v mnoha oblastech průmyslu, ale také v každodenním životě. Právě iontovýměnné membrány byly široce studovány a používány jako aktivní oddělovače ve velkém rozmezí elektricko-chemicky řízených procesů, jako jsou elektrodialýza při odsolování brakických vod, zkoncentrování slané vody a tedy výroba stolní soli, oddělování iontových materiálů od neiontových materiálů nebo znovuzískávání kyselin a zásad z odpadních roztoků. Iontovýměnné membrány jsou také účinnými nástroji v obnovování zdrojů, potravinářském i farmaceutickém zpracovatelském průmyslu.

Většinu komerčně dostupných iontovýměnných membrán lze rozdělit do dvou skupin, podle jejich přípravy a strukturních vlastností, na homogenní a heterogenní. Homogenní iontovýměnná membrána se skládá z jedné fáze, zatímco heterogenní iontovýměnná membrána obsahuje nejméně dvě fáze, většinou homogenní iontovýměnnou pryskyřici a inertní pojivo. Dvoufázová struktura nabízí určité výhody i nevýhody, ale modifikací nebo kombinací různých druhů polymerů, je možné dosáhnout postupného zlepšování pozitivních vlastností a eliminování negativních rysů heterogenních iontovýměnných membrán.

Předmětem této práce jsou iontovýměnné heterogenní membrány, jejichž základem je komerčně dostupná kationvýměnná pryskyřice a polymerní matrice tvořená emulzním kopolymerem ve formě latexu, připraveným technikou emulzní polymerace. Přednost těchto heterogenních membrán tkví zejména v technologickém postupu výroby, který na rozdíl od konvenčních postupů nevyžaduje náročné vybavení (extrudery, lisy, kalandry), ale spočívá ve smísení obou složek a následném odlití a vysušení membránových těles požadovaných rozměrů. Jelikož při výrobě konvenční technikou dochází vlivem tepelného namáhání k určitému stupni degradace iontovýměnné složky doprovázené poklesem iontovýměnné schopnosti, je technologie výroby probíhající při běžných teplotách velice atraktivní. Další výhodou využití latexů jako pojivové složky heterogenních iontovýměnných membrán je bezesporu i verzatilita chemické a fyzikální povahy emulzního polymeru v důsledku volby výchozích monomerů. Předností je i ekologická povaha syntézy polymerní matrice, její snadná zpracovatelnost a aplikovatelnost pramenící z vodného charakteru a možnosti úpravy viskozity. Tímto způsobem mohou být vyráběny membrány netypických rozměrů, tvarů i vlastností.

Cílem této bakalářské práce byla syntéza polymerních pojiv na bázi akrylátových kopolymerů, lišících se zejména polaritou, a studium jejich využití jako polymerních maticí iontovýměnných heterogenních membrán. Zkoumán byl rovněž vliv post-síťování a přítomnost retardéru hoření na výsledné materiálové a separační charakteristiky membrán.

1 Teoretická část

1.1 Typy iontovýměnných membrán

Většinu komerčně dostupných membrán lze rozdělit podle jejich struktury a způsobu přípravy do dvou hlavních skupin, a to na homogenní a heterogenní.

V případě homogenních membrán je funkční iontovýměnná skupina navázána přímo k polymerní struktuře. Iontovýměnné skupiny jsou tedy rovnoměrně distribuovány v celém objemu materiálu. Homogenní membrány mají většinou velmi dobré elektrochemické vlastnosti, především nízký odpor a vysokou selektivitu.

Heterogenní membrány jsou tvořeny minimálně dvěma fázemi – iontovýměnnou pryskyřicí a inertním pojivem. Inertní pojivo musí být pevné a flexibilní. Iontovýměnná pryskyřice nemusí mít dobré mechanické vlastnosti, ale je vyžadováno, aby její elektrochemické vlastnosti byly co nejlepší. Elektrochemické vlastnosti heterogenních iontovýměnných membrán jsou ve výsledku horší než v případě homogenních, jejich mechanická odolnost je ale vyšší a příprava je jednodušší. Navíc heterogenní iontovýměnné membrány nabízí více oblastí ke zlepšení než jen cenu.

Dvoufázová struktura však skýtá určitá úskalí. Hlavním problémem je možná existence průchodu z jedné strany membrány na druhou, kterou mohou ionty procházet, aniž by se střetly s iontovýměnnou částicí.

Aby byla zajištěna elektrická vodivost, musí být obsah iontovýměnné pryskyřice tak velký, že se jednotlivé částice iontovýměnné pryskyřice vzájemně dotýkají, což však vede k dalšímu problému, kterým je křehkost membrány. V oblasti kompozitních polymerních materiálů je všeobecně známo, že vysoký obsah plniva může u daného materiálu způsobit snížení pevnosti, a tím se stává výsledná membrána křehčí. V závislosti na plnidle je možné pozitivně i negativně ovlivňovat křehkost materiálu (pozitivní vliv lze sledovat například u sazí kaučukovitých polymerů).

Dalším z problémů u heterogenních membrán je změna objemu iontovýměnné pryskyřice při ponoření do vody. Iontovýměnná pryskyřice může bobtnat, nebo se smršťovat, což může vést k odkrytí funkčních iontovýměnných center a také zvýšit vodivost materiálu, nebo snížit výkon dané membrány. (1)

Pro většinu aplikací se využívají membrány bez náboje z chemicky inertních materiálů, jako je polypropylen (PP), polyethylen (PE), polyvinylidenfluorid (PVDF),

polytetrafluoroethylen (PTFE), polysulfon (PSU), polyethersulfon (PES), polyakrylonitril (PAN), polyamid (PA) nebo acetát celulosy (CA).

Naproti tomu membrány s nábojem jsou využívány v určitých separačních procesech jako mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace nebo reverzní osmóza. Jsou však nezbytně nutné při aplikacích řízených elektrickou silou jako elektrodialýza, elektrodeionizace nebo přeměna či uložení elektrické energie (palivové články, reverzní elektrodialýza, redoxní baterie).

Typickými kationvýměnnými skupinami jsou sulfonové ($-\text{SO}_3\text{H}$), karboxylové ($-\text{COOH}$), fosforité ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) a fenolické hydroxidové skupiny. Materiály s touto skupinou zabudovanou do strukturního řetězce propouští kationty, ale k aniontům jsou nereaktivní. Naproti tomu materiály obsahující amonný ion ($-\text{NR}_3^+$, kdy $\text{R} = \text{H}$ nebo organický zbytek) nebo fosfoniový kation ($-\text{PR}_3^+$, kdy $\text{R} = \text{alkyl}$ nebo aryl) jsou pro anionty propustné. (2)

1.2 Metody výroby homogenních iontovýměnných membrán

Metody výroby homogenních iontovýměnných membrán mohou být shrnuty do třech kategorií:

1.2.1 Polymerace nebo polykondenzace monomerů

Metoda, kdy alespoň jeden z monomerů obsahuje skupiny, které buď jsou, nebo mohou být převedeny dalšími reakcemi na anionvýměnné či kationvýměnné funkční skupiny.

První membrány připravené polykondenzací monomerů následovanou zesítením pomocí formaldehydu byly na bázi kyseliny fenolsulfonové. Obdobně byly vyrobeny anionvýměnné homogenní membrány pomocí polykondenzace *m*-fenylendiaminu nebo alifatických diaminosloučenin, jako je polyethylendiamin či dikyanodiamin a následným zesítením formaldehydem. Tyto membrány vykazovaly dobré elektrochemické vlastnosti a nízkou mechanickou pevnost. (3)

Touto cestou jsou vyráběny i iontovýměnné homogenní membrány Nafion® (DuPont, USA) na bázi fluoropolymerů, které vynikají chemickou a tepelnou stabilitou. Obdobně jsou vyráběny z perfluorovaných uhlovodíků i komerční membrány Dow epoxy® (The Dow Chemical company, USA), Flemion® a Selemion® (Asahi Glass Co., Japonsko), Aciplex® (Asahi Kasei, Japonsko), Fumion® (FuMa Tech, Německo), Aquivion® (Solvay, Belgie) nebo membrány R-1010 a R-1030 od firmy RAI Research Corp. (USA). (2)

1.2.2 Zavedení aniontových nebo kationtových funkčních skupin do předpřipraveného membránového filmu

Do této kategorie spadají membrány na bázi kopolymerů styren-divinylbenzenu. Jsou to jedny z nejvíce známých a literaturou popsaných membrán pro využití v elektrodialýze.

Kopolymerací styrenu a divinylbenzenu následovanou sulfonací nebo aminací v roztoku nebo v tavenině vznikne kationvýměnná nebo anionvýměnná membrána. Sulfonace polymeru je obvykle prováděna pomocí kyseliny chlorsulfonové nebo koncentrované kyseliny sírové v dichlorethanu za přítomnosti síranu stříbrného. Anionvýměnnou membránu lze připravit chlormethylací polymeru následovanou aminací. (3)

Takto jsou vyráběny komerční iontovýměnné homogenní membrány CMV od firmy Asahi Glass Co. (Japonsko) a membrány Neosepta® (Tokuyama Soda Co., Japonsko), jejichž výrobu popsal Mizutani. (4)

Nejprve je vyrobena těstovitá směs tvořená jemně mletým polyvinylchloridem (PVC) a monomery (styren, chlormethylstyren, 4-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin) obsahujícím funkční skupinu vhodnou pro následné zavedení iontovýměnné skupiny, divinylbenzenem a iniciátorem radikálové polymerace. Tato směs je nanášena na vyztužující tkaninu z polyvinylchloridu (PVC) a poté jsou zahřátím monomery zpolymerovány za vzniku tzv. „interpenetrating“ polymerní sítě. (5)

Pozniak a Trochinczuk (6) obdobně vyrobili iontovýměnné membrány na bázi interpolymery PE a kopolymeru styrenu a divinylbenzenu. Interpolymer vznikl polymerací styrenu a divinylbenzenu v přítomnosti nízkohustotního PE. Poté byly extrudovány folie, které byly podrobeny sulfonaci.

1.2.3 Metoda zavedení aniontových nebo kationtových funkčních skupin do připraveného polymeru

Funkční skupiny jsou zavedeny na polymer, např. polysulfon. Následně je polymer rozpuštěn a odlit membránový film. Nevýhodou membrán na bázi polysulfonu je však vysoká afinita vůči vodě, která způsobuje silné bobtnání ve vodných roztocích elektrolytů a s tím spojené velké rozměrové změny.

Do této skupiny lze zařadit i iontovýměnné membrány na bázi polyfosfazenů. Polyfosfazeny vynikají chemickou a tepelnou stabilitou a snadností chemické modifikace polymeru navázáním různých postranních skupin či řetězců na hlavní páteř tvořenou seskupením $-P=N-$.

Kationtovýměnné membrány na bázi sulfonovaného polyfosfazenu mohou být alternativou k membránám založeným na sulfonovaném polystyrenu (PS) nebo kyselině perfluorsulfonové. Nevýhoda spojená s výrobou těchto membrán spočívá v přípravě sulfonovaného polyfosfazenu a také ve vyvažování hydrofilního charakteru výsledného polymeru, aby nedošlo k jeho rozpuštění ve vodných roztocích. (3)

1.3 Metody výroby heterogenních iontovýměnných membrán

Heterogenní iontovýměnné membrány jsou v nejjednodušším případě vytvořeny rozdispergováním částic iontovýměnné pryskyřice v matrici polymerního pojiva. Iontovýměnnou pryskyřicí je nejčastěji funkcionalizovaný kopolymer styren-divinylbenzenu. Mohou však být použity i jiné polymerní materiály, jako je např. sulfonovaný poly(fenylsulfid), (7) nebo anorganický iontovýměnný materiál. (8)

Metody výroby heterogenních iontovýměnných membrán zahrnují lisování polymerních složek ve formě granulátu, kalandrování, mísení iontovýměnné složky s latexem nebo roztokem polymerní matrice v organickém rozpouštědle a přípravu polymerní matrice nebo iontovýměnného materiálu přímo „in situ“. Existují i mikroheterogenní iontovýměnné membrány na bázi blokových či roubovaných kopolymerů, interpolymérů a tzv. „snake-cage“ materiálů. (1)

Různé přístupy výroby iontovýměnných heterogenních membrán lze rozdělit do 6 kategorií:

1.3.1 Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice

V případě, že obě složky jsou ve formě vysušených jemně mletých částic, následuje lisování, kalandrování nebo vytlačování. Iontovýměnná pryskyřice je obvykle výrobcem dodávána ve formě kuliček, poté je namleta např. pomocí kulového mlýna tak, aby se snížila velikost částic. Jemně mletá iontovýměnná pryskyřice a polymerní pojivo jsou smíchány obvykle v suché podobě. Často jsou obě složky nejprve přesáty, aby byla zajištěna stejná velikost částic pro iontovýměnnou pryskyřici i pojivo. Poté je ze směsi obou složek vylišována folie za použití standartních metod.

Hale a McCauley (1) zaváděli sulfonovanou iontovýměnnou pryskyřici na bázi PS do matrice PE. Iontovýměnná pryskyřice byla nejprve namleta pomocí kulového mlýna

a smísena s práškovým polyethylenem. Xylen byl použit jako disperzní medium. Po oddestilování xyleny byla směs vylisována do tenkých folií a povrch membrán byl zdrsněn pomocí skelného papíru, aby byla exponována iontovýměnná pryskyřice a rozrušena enkapsulace částic iontovýměnné pryskyřice pojivem.

Schauer a kol. (9) smíchali jemně mletou iontovýměnnou pryskyřici na bázi sulfonovaného poly(1,4-fenylensulfidu) s matricí lineárního polyethylenu při různých poměrech. Z výsledné směsi byly vylisováním při teplotě 150 °C a tlaku 10 MPa připraveny membrány obsahující až 66 hm. % iontovýměnné složky. Tyto membrány vykazovaly stejnou elektrickou vodivost jako perfluorované membrány Nafion® (DuPont, USA) a zároveň i dobré mechanické a elektro-fyzikální charakteristiky.

Válek a Zachovalová (10) vnášeli komerční iontovýměnnou pryskyřici do PE vyztuženého uhlíkovými vlákny. Nejprve byla do roztavené PE matrice zavedena pomocí dvoušnekového hnětače uhlíková vlákna (koncentrace vláken 20 hm. %). Z této směsi byl připraven granulát, který byl smísen s PE matricí a iontovýměnnou pryskyřicí v definovaném poměru. Poté byla směs roztavena a zhomogenizována a následně byly vytlačeny membránové folie. Tyto membrány vykazovaly lepší mechanické vlastnosti.

Metodu výroby heterogenních membrán založenou na smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice na bázi polyolefinů popisuje i jeden patent (11). Jako možná pojiva uvádí nízkohustotní PE, kopolymer vinylidenfluorid-hexafluorpropylen-tetrafluorethylen nebo termoplastický elastomerní olefin na bázi PP. Kontinuální fázi a dispergovanou elastomerní fázi může tvořit např. nitril-butadienový kaučuk nebo přírodní kaučuk.

Touto cestou jsou připravovány i iontovýměnné membrány Ralex® (12) (MEGA, Česká republika) na bázi PE matrice vyztužené polyesterovou tkaninou. (13)

1.3.2 Smíchání iontovýměnné pryskyřice s latexem

Tato metoda zahrnuje smísení iontovýměnné pryskyřice ve formě jemně namletého suchého prášku nebo suspenze do latexu nebo jiné formy vodné disperze jako polymerního pojiva. Pojiva používaná při této metodě jsou obvykle elastomery nebo fluoropolymery, např. PTFE. Ze směsi je vyrobena folie odlitím filmu a odpařením vody. Výsledná membrána může být dokončena lisováním nebo válcováním. Heterogenní iontovýměnné membrány s elastomerní matricí byly připraveny smícháním iontovýměnné pryskyřice do latexu přírodního kaučuku. (1)

1.3.3 Smíchání obou složek pomocí válcování.

Suryanarayana a kol. (1) vyráběli heterogenní membrány kalandrováním iontovýměnných částic a přírodního kaučuku. Elastomerní matrici využíval i Arnold a kol., kteří vnášeli komerční iontovýměnné pryskyřice do nitrilkaučuku, butylkaučuku a polychloroprenu. Obsah iontovýměnné pryskyřice se pohyboval mezi 60–75 hm. %. Membrány byly vyztuženy tkanou textilií. Fordham a Zentfman (1) takto připravili směsi PS a PE. Z těchto směsí vyrobili folie, které poté sulfonovali za pomoci kyseliny chlorsulfonové.

Rozsáhlý výzkum heterogenních membrán připravovaných touto metodou byl prováděn firmou Mitsubishi Petrochemical Co. (1) Tyto membrány byly prodávány pod značnou Unilex®. Byly založeny na kationvýměnné pryskyřici na bázi sulfonovaného styren-divinilbenzenu, která byla zakomponována do PP matrice. Podíl iontovýměnné pryskyřice byl přibližně 80 obj. % membrány.

Tamura (1) se zabýval membránami obsahujícími částice TiO_2 , které na svém povrchu měly navázány iontovýměnnou pryskyřici na bázi sulfonovaného PS. Tato práce je zajímavá zejména díky skutečnosti, že ionty mohou procházet pouze podél povrchu iontovýměnných částic pryskyřice a ne skrz jejich vnitřní objem. Protože výsledné membrány vykazovaly dobré fyzikální a elektrochemické vlastnosti, může se zdát, že jedině, co je zapotřebí pro dobře fungující heterogenní membránu je prostup iontů okolo iontovýměnných částic pryskyřice.

1.3.4 Mísení v rozpouštědle

Tato metoda je popisována řadou autorů. Zpravidla jsou částice iontovýměnné pryskyřice dispergovány v roztoku polymerního pojiva. Pro zajištění homogenity disperze i při absenci míchání je obvykle žádoucí vysoká viskozita roztoku pojiva. Na počátku je však výhodná nižší viskozita pro zajištění kvalitního míchání.

Bieber a kol. (1) dispergovali jemně mletou iontovýměnnou pryskyřici do roztoku filmotvorných polymerů, jako je polyvinylbutyral, polyvinylchlorid a kopolymery vinylchloridu a akrylonitrilu. Používali s vodou mísitelná rozpouštědla, jako je DMF a odstraňovali rozpouštědlo z nanesených membránových filmů pomocí koagulace ponořením do vody. Tato metoda umožňuje vnášet do membrán mikroporozitu. Výsledné membrány vykazovaly lepší mechanické a elektrické vlastnosti než membrány vznikající odpařením rozpouštědla.

Honey a Hardy (1) vnašeli částice iontovýměnné pryskyřice do roztoků polyvinylchloridu o velmi vysoké viskozitě. Vznikla těstovitá směs, která byla extrudována do folií o 2 mm tloušťce. Výsledná membrána pak vznikla z těchto folií kalandrováním do tloušťky 0,5 mm.

Nagarale a kol. (14) připravili heterogenní iontovýměnné membrány, jejichž polymerní matrice byla z polysulfonu nebo polykarbonátu a iontovýměnnou složkou byla kationvýměnná pryskyřice na bázi sulfonovaného polystyrenu (PS). Do roztoku polymerního pojiva (30–50 hm. %) byly dispergovány částice katexu a odlitím byly zhotoveny membrány.

Gohil a kol. (15) dispergovali jemně mletou iontovýměnnou pryskyřici tvořenou sulfonovaným nebo chlormethylovaným a aminovaným PS do roztoku PVC. Odlitím na polypropylenovou tkaninu připravili kation nebo anionvýměnnou membránu s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice.

Vyas a kol. (15) připravili odlévací technikou heterogenní kationvýměnné membrány rovněž na bázi PVC polymerní matrice. Zkoumali vliv poměru pojivové a iontovýměnné složky a velikosti částic iontovýměnné pryskyřice na vodivost těchto membrán v roztocích elektrolytů HCl, NaCl, KCl, CuCl₂ při různých koncentracích. Zjistili, že specifická vodivost membrány, iontovýměnná kapacita i difúzní koeficient protiontů rostou se zvyšujícím se obsahem iontovýměnných částic a s poklesem jejich velikosti, přičemž difúzní koeficient protiontů přes membrány klesá v pořadí $H^+ > K^+ \approx Na^+ > Cu^{2+}$, zatímco iontovýměnná kapacita heterogenní membrány klesá v opačném pořadí, tzn. $Cu^{2+} > K^+ \approx Na^+ > H^+$.

Vyas a kol. (16) se zabývali vlivem obsahu jemně mleté iontovýměnné pryskyřice, kterou dispergovali opět do roztoku PVC. Poměr pojivo/iontovýměnná pryskyřice se pohyboval od 60/40 do 30/70. Odlitím získali membrány, které hodnotili z hlediska transportního chování pomocí chronopotenciometrie v roztocích NaCl o různých koncentracích. Zjistili, že při každé koncentraci roztoku roste transportní číslo i permselektivita membrán se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice v membráně. Tito autoři obdobně připravili také anionvýměnné heterogenní membrány, jejichž matricí byl opět PVC a výsledné membrány byly připraveny technikou stříkání. (17) Hodnoceny byly jejich mechanické a fyzikálně-chemické vlastnosti z hlediska změny velikosti částic a obsahu anionvýměnné pryskyřice. Výsledky ukázaly, že s rostoucí koncentrací anexu se zvyšovala elektrická vodivost, iontovýměnná kapacita, ale i křehkost membrán, zatímco při stejném obsahu anexu se s rostoucí velikostí částic iontovýměnné pryskyřice zvyšovala mechanická pevnost membrán, ale klesala jejich flexibilita i elektrochemické vlastnosti.

Nagarale a kol. (18) se zabývali přípravou a hodnocením heterogenních anionvýměnných membrán, jejichž iontovýměnnou pryskyřicí byl styren-divinylbenzenový kopolymer a matricí polymer-anorganické pojivo na bázi vodného roztoku polyvinylalkoholu (PVA) a tetraethylorthosilikátu (TEOS) připravené bazicky katalyzovanou sol-gel reakcí. Membrány byly zhotoveny dispergováním jemně mletých a vysušených částic anexu (60 hm. % vztaženo na PVA) do 20% vodného roztoku PVA obsahujícího polyethylenglykol jako plastifikátor (2 hm. % vztaženo na PVA). Poté byl během 36 hodin za stálého míchání dávkován TEOS v množství odpovídajícímu hmotnostnímu poměru PVA/TEOS 0,6–2,0. Výsledný gelovitý materiál byl odlit na skleněnou podložku a vysušen při pokojové teplotě. Vzniklý film byl poté zesíten při 60 °C, po dobu 2 h, pomocí vodného roztoku formaldehydu za kyselých katalýzy kyseliny sírové. Připravené membrány vykazovaly dobré mechanické vlastnosti, z důvodu vzniku klastrů v polymer-anorganickém hybridním pojivu. Zároveň bylo zjištěno, že transportní čísla protiontů a selektivita membrán je velmi ovlivněná obsahem TEOS v polymerní matrici. S rostoucím obsahem silikátu se zvýšila kompaktnost membrán, s níž souviselo i zvýšení selektivity.

Hosseini a kol. (19) popisují přípravu heterogenní kationvýměnné membrány na bázi komerčně dodávané kationvýměnné pryskyřice Amberlyst® 15 (Rohm and Haas, Německo) a směsné polymerní matrice tvořené vysoce houževnatým polystyrenem (HIPS) a kopolymerem akrylonitril-butadien-styren (ABS). Oba polymery byly rozpuštěny v tetrahydrofuranu a po dispergování iontovýměnných částic byly odlitím připraveny membrány. Byl studován vliv poměru ABS/HIPS na vlastnosti membrán. Výsledky ukázaly, že s rostoucím poměrem HIPS až do 80 % došlo ke zlepšení permselektivity a transportních čísel.

Do této metody lze zahrnout i výrobu heterogenních membrán postupem, ve kterém jsou iontovýměnná pryskyřice i polymerní pojivo ve formě roztoku. Takto byly připraveny heterogenní membrány na bázi sulfonovaného polyetherketonu jako iontovýměnné složky a polyethersulfonu jako matrice. (17) Obě složky byly smíchány ve formě roztoků v *n*-methylpyrrolidinu. Membránový film byl po odlití na skleněnou podložku a odpaření rozpouštědla ponořen do roztoku NaCl a sejmout.

1.3.5 Vznik polymerní matrice „in situ“

Heterogenní iontovýměnná membrána nebo heterogenní polymerní systém, z něhož vznikne membrána, může být připraven polymerací monomerních sloučenin v přítomnosti iontovýměnných částic.

Juda a McRae (1) připravili fenolformaldehydovou matici v přítomnosti iontovýměnných částic na bázi sulfonovaného styren-divinylbenzenu tak, že dispergovali iontovýměnné částice ve směsi fenolu a formaldehydu, které ponechali polymerovat. Náhradou fenolu kyselinou fenolsulfonovou rovněž připravili polymerní matici obsahující iontovýměnné skupiny, čímž vznikla heterogenní iontovýměnná membrána, jejíž dispergovaná fáze i kontinuální fáze byly iontovýměnné materiály.

Wyllie (1) stlačil iontovýměnnou pryskyřici do speciální formy a nasýtil mezery mezi částicemi monomery styrenu. Polymerací styrenu za stálého tlaku iontovýměnných částic vznikla membrána s nízkým elektrickým odporem obsahující 75 % iontovýměnných částic.

Kaden (1) připravil heterogenní iontovýměnnou membránu zakomponováním iontovýměnných částic do silikonové pryže, kdy při lisování membrány zároveň probíhala vulkanizace pryže.

Joshi a Ganu (1) připravili heterogenní iontovýměnné membrány pro elektrodialýzu na základě iontovýměnné pryskyřice a epoxidové matrice.

Shaw a Hopkins (1) vycházeli ze směsi iontovýměnné pryskyřice a urethanového monomeru, kdy při polymeraci tohoto systému vznikla houbovitá heterogenní iontovýměnná membrána.

1.3.6 Vznik iontovýměnné pryskyřice „in situ“

V tomto případě je nejprve vyrobena matrice a iontovýměnná pryskyřice vzniká následně uvnitř matrice. Tato metoda může být realizována tak, že v porézní matici jsou póry vyplněny iontovýměnnou pryskyřicí, která se zavede do struktury matrice buď z roztoku a posléze se rozpouštědlo odpaří, nebo je matrice impregnována monomerem, který je následně polymerován uvnitř pórů. Rovněž je možné vycházet z neporézní matrice, která se nechá zbotnat monomerem, jenž je posléze polymerován. Polymerace nemusí přímo vést k iontovýměnné pryskyřici, ale k polymeru, jako je např. polystyren PS, který může být konvertován na iontovýměnnou pryskyřici další reakcí, jako je např. sulfonace. Pokud polymerace probíhá na polymerní fólii, může docházet k roubování polymerujících monomerů na polymerní matici. Tato metoda byla popsána prací Wolfa a kol. (1)

Polyethylenové folie byly nabotnány směsí styrenu a divinylbenzenu. Monomery byly polymerovány uvnitř folií a na vzniklý heterogenní film byly sulfonací zavedeny iontovýměnné skupiny. V dalších experimentech Wolfa a kol. (1) byly porézní PE folie připraveny sintrováním a vzniklé póry byly vyplněny iontovýměnnou pryskyřicí vytvořenou pomocí polymerace polárních monomerů, jako je chlorvinylsulfonát nebo kyselina akrylová, uvnitř pórů nebo polymerací směsi styrenu a divinylbenzenu uvnitř pórů a následnou sulfonací.

Lee a Liu (1) připravovali membrány pro elektrodialýzu tak, že vytvořili polystyrenovou fázi uvnitř polymerní matrice z PE a následně zavedli iontovýměnné funkční skupiny do polystyrenové fáze. Pro zesílení přidávali až 30 hm. % divinylbenzenu. Chen a kol. (1) používali jako matrici polytetrafluoroethylen nebo polychlorotrifluorethylen.

1.4 Výrobci iontovýměnných heterogenních membrán

V odborné literatuře a internetových zdrojích je možné nalézt tyto výrobce, popř. dodavatele heterogenních iontovýměnných membrán:

1. Hanguk Jungsoo (Korea) (20)
2. Zhe-jiang Qianqiu Environmental Protection & Water Treatment Co. Ltd. (Čína) (21)
3. Membranes International Inc. (USA) (kationvýměnné (CMI-7000) i anionvýměnné heterogenní membrány (CMI-7001), jejichž iontovýměnnou složku tvoří styren-divinylbenzenový gel obsahující sulfoskupiny nebo trimethylamoniové skupiny, typ matrice není uveden)
4. Hangzhou Iontech Environmental Technology Co.
5. Hangzhou QianQiu Industry Co. (Čína) (22)

Odborná publikace (4) z roku 2006 poskytuje přehled komerčních homogenních i heterogenních iontovýměnných membrán, mezi nimiž jsou zahrnuty tyto heterogenní membrány od následujících výrobců:

1. Asahi Glass Co.(Japonsko) - kationvýměnný typ (HJC)
2. Ionics Inc. (USA) - kationvýměnný typ (61CZL386) a anionvýměnný typ (103PZL183)

3. CSMCRI Bhavnagar (Indie) - kationvýměnný (IPC) a anionvýměnný (IPA) typ na bázi směsné matrice nízkohustotního a vysokohustotního PE a kationvýměnný (HGC) i anionvýměnný (HGA) typ na bázi PVC matrice.

V další přehledové publikaci (23) z roku 2008 se uvádí, že heterogenní kompozitní iontovýměnné membrány, jejichž polymerní matrice je na bázi PE, iontovýměnná složka je tvořena kopolymerem styren-divinylbenzenu obsahujícím různé funkční skupiny a výztuží je nylonová textilie, jsou vyráběny firmou Shchekinoazot (Rusko) pod těmito označeními:

- MK-40 (kationvýměnná membrána, jejíž iontovýměnná složka obsahuje sulfoskupiny)
- MK-41 (kationvýměnná membrána, kde iontovýměnná pryskyřice obsahuje fosfátové skupiny)
- MA-40 (anionvýměnná membrána, jejíž iontovýměnná složka obsahuje trimethylamoniové skupiny)
- MA-41 (anionvýměnná membrána, kde iontovýměnná pryskyřice obsahuje skupiny připravené kondenzací diaminu a epichlorhydrinu $\equiv\text{N}=\text{NH}-\text{N}^+$). (23)

V téže práci jsou uvedeny i další heterogenní iontovýměnné membrány 3361-BW (kationvýměnná membrána obsahující sulfoskupiny) a 3362-BW (anionvýměnná membrána obsahující trimethylamoniové skupiny) Shanghai (Čína), jejichž pojivem je PE, iontovýměnnou složku tvoří styren-divinylbenzenový gel obsahující kyselé nebo bazické funkční skupiny a výztuží je nylonová textilie. Obdobný charakter mají i heterogenní iontovýměnné membrány KESD (kationvýměnná) a AESD (anionvýměnná) z Polska. (23)

Autoři publikace z roku 2014 používali pro odkyselení důlních odpadních vod heterogenní iontovýměnné membrány Hidrodex® (Brazílie), jak typ kationvýměnný (HDX 100), tak i anionvýměnný (HDX 200), v obou případech vyztužený pomocí nylonové tkaniny. (24) Tyto membrány byly použity i pro studii transportu sodných a železitých iontů přes homogenní a heterogenní membránu. Jako homogenní membrána byla zvolena Nafion® 117 (DuPont, USA) a jako heterogenní membrána HDX 100 a HDX 200. Bylo zjištěno, že heterogenní membrány díky širší distribuci velikosti pórů vykazovaly vyšší elektrický odpor v případě roztoků třímocného železa, což může být zapříčiněno blokováním menších pórů vícemocnými ionty. (25)

1.5 Požadavky na iontovýměnné membrány

Vzhledem k širokému uplatnění, mezi nejžádanější vlastnosti iontovýměnných membrán patří:

1. **Vysoká permselektivita** – schopnost separovat kationy od aniontů, iontovýměnná membrána tedy musí být vysoce propustná pro protionty, ale nesmí být propustná pro koionty
2. **Vysoká selektivita** – schopnost separovat jedno- a vícemocné ionty, přičemž ve většině případů je žádoucí, aby jednomocné ionty byly transportovány rychleji
3. **Vysoká iontová vodivost** – permeabilita iontovýměnné membrány pro protionty díky hnací síle dané gradientem elektrického potenciálu musí být co nejvyšší
4. **Dobrá mechanická odolnost** – iontovýměnná membrána by měla vykazovat mechanickou pevnost a nízký stupeň zbotnění nebo smrštění se změnou koncentrace elektrolytů
5. **Vysoká chemická stabilita** – iontovýměnná membrána by měla být chemicky odolná v rozmezí pH 0–14 a v přítomnosti oxidačních činidel
6. **Přijatelná cena**

Výše uvedené požadavky na iontovýměnnou membránu si často navzájem odporují. Například vysoký stupeň zesílení zlepšuje mechanickou pevnost, ale snižuje iontovou vodivost. (1) Naproti tomu více vázaných funkčních skupin vede ke zvýšení elektrické vodivosti, ale způsobuje vyšší stupeň zbotnění membrány spolu s horší mechanickou pevností. Vysoká porozita membrány zvyšuje její vodivost, ale má za následek pokles selektivity a permselektivity. Proto při vývoji úspěšné iontovýměnné membrány je vždy volen kompromis mezi těmito vlastnostmi. (4)

Lepších fyzikálně-chemických vlastností membrán lze dosáhnout jednou, nebo více z následujících úprav:

- změnou funkčních skupin
- výběrem různých polymerních maticí
- typem, obsahem a velikostí částic iontovýměnné pryskyřice
- způsobem mísení iontovýměnné pryskyřice a matrice
- přidavkem různých anorganických částic nebo plniv

- změnou hustoty zesíťení
- povrchovými modifikacemi
- modifikací konvenčně zavedené metody výroby membrán
- zavedením pomocné technologie do tradičního způsobu výroby membrán

Bouzek a kol. (26) se zabývali vlivem typu polymerní matrice na vlastnosti heterogenních membrán, jejichž iontovýměnnou složkou byl sulfonovaný styren-divinylbenzenový gel nebo sulfonovaný poly(1,4-fenylensulfid). Studovanými polymerními pojivy byly tři hydrofobní polymery (vysoce flexibilní PE, středně flexibilní fluoroelastomer a rigidní PS) a hydrofilní celulóza. Zjistili, že s rostoucí rigiditou matrice klesá permeabilita, iontovýměnná kapacita a vodivost membrány, protože omezená elasticita polymerní matrice nedovoluje dostatečné botnání částic iontoměniče. K dosažení dobré vodivosti a permselktivity musí heterogenní iontovýměnná membrána obsahovat takový podíl iontovýměnných částic, aby byl překročen koncentrační perkolační práh, kterého zpravidla bývá dosaženo při obsahu iontovýměnné složky 30–40 hm. %.

Oren a kol. (27) se zabývali heterogenními iontovýměnnými membránami s orientovanými iontovýměnnými částicemi. Předpokládali, že tyto membrány budou vynikat oproti klasickým membránám s náhodně dispergovanými částicemi, díky výrazně sníženému podílu iontovýměnného materiálu, který je nutný pro zachování požadované iontové vodivosti. Ukázalo se, že snížený obsah iontovýměnné pryskyřice vedl k významnému omezení koncentrace vody v membráně, ačkoli vodivost zůstala zachována. Orientované membrány vykazovaly oproti klasickým membránám výrazně vyšší tvarovou stálost a mechanickou pevnost.

1.6 Iontovýměnné heterogenní membrány pro široké rozmezí koncentrací

Znalost elektrokinetických vlastností iontovýměnných membrán je jedním z hlavních faktorů při rozhodování o využitelnosti daného typu membrány pro specifický účel. Chování iontovýměnných membrán je řízeno jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi, ale i povahou roztoků separovaných elektrolytů. Proces transportu iontů je značně ovlivňován nejen jevem zvaným koncentrační polarizace a rozdílem v disociaci funkčních skupin iontovýměnné pryskyřice v různých elektrolytických prostředích a při různých podmínkách, ale i porušením Donnanovy výjimky pro koionty, přičemž s rostoucí koncentrací roztoků elektrolytů

je působení těchto jevů obvykle výraznější. Pro předpoklad chování iontovýmenných membrán je nutno znát transportní charakteristiky, strukturní vlastnosti i charakter povrchu.

Koncentrační polarizace se vyskytuje v těsné blízkosti membrány, jíž prochází elektrický proud. Díky rozdílu pohyblivosti protiontů v membráně a v roztoku, dojde k jejich vyčerpání na povrchu membrány, kde vzniká koncentrační gradient. Koncentrační polarizace je často popisována z hlediska permselektivity (28), typu separovaných iontů (29) a heterogenity povrchu (30). Snížení koncentrační polarizace a usazování nabitých nečistot na povrch membrány lze docílit nanesením vrstvy polymeru nebo zesítěného polyelektrolytu, který je lehce nabitý stejným nábojem, jaký nesou funkční skupiny přítomné v membráně. (28)

Shapiro a kol. (31) uvádějí, že nežádoucí koncentrační polarizaci lze potlačit orientací iontovýmenných částic v heterogenních membránách. Připravili membrány na bázi vulkanizované silikonové pryže jako polymerní matrice, do níž dispergovali částice sulfonovaného kopolymeru styren-divinylbenzenu o průměrné velikosti 37 μm . Tyto částice orientovali vložením elektrického pole kolmo na povrch membrány během vlastní přípravy membrány. Vzniklé membrány ve srovnání s neorientovanými membránami vykazovaly při stejném obsahu iontovýmenné složky výrazně vyšší iontovou vodivost, vyšší hodnoty limitního proudu a vyšší koncentraci kationvýmenných funkčních skupin na povrchu membrán, což vede k omezení koncentrační polarizace.

K porušení Donnanovy výjimky pro koionty (membránou neprochází ionty se stejným nábojem jako iontovýmenné skupiny) dochází obzvláště při vysokých koncentracích roztoků elektrolytů díky difúzi souhlasně nabitých iontů do membrány, kdy hnací silou tohoto děje je snaha o vyrovnání koncentrace. S rostoucí koncentrací elektrolytu je Donnanova výjimka pro koionty méně efektivní, a proto klesá permselektivita membrán a transportní čísla protiontů. (32)

Studium vlivu koncentrace a pH elektrolytu na elektrochemické vlastnosti dvou typů komerčních heterogenních membrán (Ralex® CMH-PES a Ralex® AMH-PES, MEGA a.s., Česká republika) popisují Hosseini a kol. (33) Zabývali se také vztahem mezi strukturou povrchu a vlastnostmi membrán. Jako elektrolyt použili 0,1–1M NaCl v rozmezí pH 2–12. Zjistili, že v případě kationvýmenné membrány došlo ke zvýšení transportního čísla, membránového potenciálu i permselektivity s nárůstem koncentrace elektrolytu od 0,1 do 0,5 M. Tento jev vysvětluje zvýšením koncentrace protiiontů v elektrolytu, což zvýšilo možnost interakce s povrchem membrány a vedlo k posílení Donnanovy exkluze zodpovědné za zvýšení potenciálu membrány, transportního čísla a permselektivity. S dalším

nárůstem koncentrace elektrolytu od 0,5 do 1,0 M výše jmenované parametry kationvýměnné membrány klesaly. Tento fakt autoři vysvětlují zvýšením rozdílu osmotického tlaku mezi externím roztokem soli a interním roztokem uvnitř fáze membrány a koncentrační polarizací při vysokých koncentracích roztoků elektrolytů, kdy se zvyšuje možnost pronikání koiontů membránou. Dále autoři uvádí, že k poklesu potenciálu, permselektivity a transportního čísla při vysokých koncentracích elektrolytu přispívá i bobtnání membrány. V případě anionvýměnné membrány sledované elektrochemické vlastnosti klesaly se zvyšující se koncentrací elektrolytu. Autoři rovněž popisují rozdíl mezi chováním kationvýměnné a anionvýměnné membrány při různých koncentracích elektrolytů, který přičítají vlivu struktury povrchu membrány. Fotografie z elektronového mikroskopu odhalily v případě anionvýměnné membrány hrubší povrch, což posílilo efekt koncentrační polarizace spojený se vznikem více vázané vrstvy elektrolytu u povrchu membrány a vyšší možností pronikání koiontů do fáze membrány. Drsnější povrch membrány rovněž zvyšuje pravděpodobnost zachycení iontů ve srovnání s hladkým povrchem, proto vykazovala anionvýměnná membrána ve srovnání s kationvýměnnou membránou nižší selektivitu, permselektivitu, potenciál a transportní číslo. Lepší elektrochemické vlastnosti kationvýměnné membrány jsou také vysvětlovány vyšší hustotou náboje fixovaného v materiálu membrány.

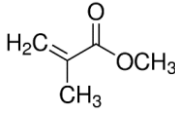
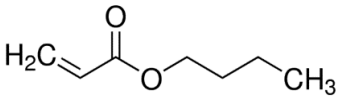
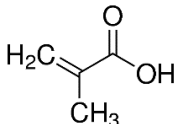
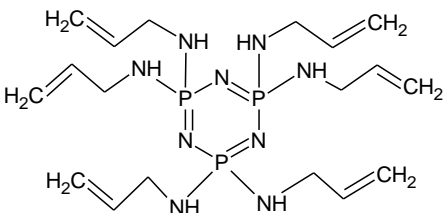
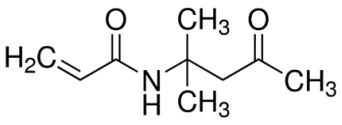
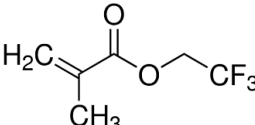
2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

2.1.1 Monomery

Všechny monomery použité k experimentům byly ve stupni kvality určené pro analýzu (p. a.). Jejich vzorce a vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách Tabulka 1–3.

Tabulka 1 Zkratky a strukturní vzorce monomerů

Monomer	Zkratka	Vzorec
Methylmethakrylát	MMA	
Butylakrylát	BA	
Kyselina methakrylová	KMA	
Hexaallylamino-cyklo-trifosfazen	HACTF	
Diacetonakrylamid	DAAM	
Trifluorethylmetakrylát	TFEMA	

Tabulka 2 Vlastnosti akrylátových monomerů I

Monomer	M [g/mol]	T_v [°C]	Výrobce
MMA	100	100	Sigma Aldrich, s. r. o.
BA	128	147	Sigma Aldrich, s. r. o.
KMA	86	160	Sigma Aldrich, s. r. o.
DAAM	169	326	Sigma Aldrich, s. r. o.
TFEMA	168	59	Sigma Aldrich, s. r. o.

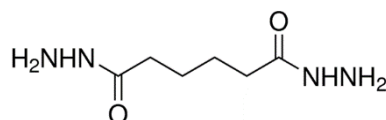
Tabulka 3 Vlastnosti hexyaallylamino-cyklo-trifosfazenu

Monomer	M [g/mol]	T_m [°C]	Výrobce
HACTF	471	91	ÚChTML UPa

2.1.2 Síťovadlo

ADH – dihydrazid kyseliny adipové: $M = 174,2$ g/mol, $T_m = 176–185$ °C. Používá se k post-síťování emulzních kopolymerů obsahujících karboxylové skupiny.

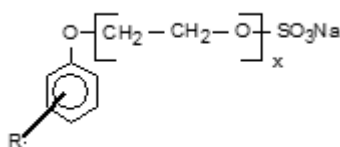
Výrobce: Sigma Aldrich s. r. o.



2.1.3 Emulgátor

Disponil FES 993 IS: Jedná se o sodnou sůl alkylarylpolyethylenglykoether sulfát. Používá se jako emulgátor jemně rozptýlených polymerních disperzí obsahujících karboxylové skupiny. Jedná se o emulgátor anionického typu.

Výrobce: BASF Inc.



Tabulka 4 Typické vlastnosti Disponilu FES 993 IS

Sušina [hm. %]	pH	ρ [g/cm ³ ; 25°C]	Viskozita [mPa·s; 20°C]
29–31	7–8,5	1,1	200

2.1.4 Iniciátor

Peroxodisíran amonný (NH₄)₂S₂O₈: Chemikálie s obsahem aktivní složky 99,9 %.
 $M = 228$ g/mol.

Výrobce: LachNer s. r. o.

2.1.5 Kationvýměnná pryskyřice

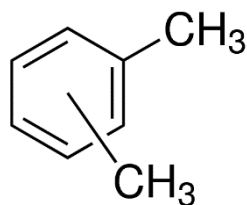
001x7 Na Styrenová série silně kyselé gelové kationvýměnné pryskyřice. Hmotnostní iontovýměnná kapacita 4,5 mekv/g. Medián velikosti částic 13,4 μm . Hustota 1,25 g/cm³.

Výrobce: Jiangsu Suqing Water Treatment Engineering Group Co., Ltd.

2.1.6 Xylen

Čirá kapalina, směs ortho, meta a para xylynu, $M = 106$ g/mol. Pomocné rozpouštědlo.

Výrobce: Sigma Aldrich s.r.o.



2.1.7 Voda

Destilovaná voda H₂O: pH = 4,78, vodivost = 16 μS .

Výrobce: Univerzita Pardubice

2.2 Postup syntézy emulzních kopolymerů

Nejprve byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda a emulgátor podle Tabulka 5. Bylo zapnuto míchadlo a přívod inertního plynu (N_2). Reaktor se nechal vyhřát na $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Do emulgační baňky byla předložena destilovaná voda, roztok iniciátoru $(NH_4)_2S_2O_8$, emulgátor Disponil FES 993 IS a monomery tvořící jádro (core) latexových částic. Mícháním byla vytvořena emulze monomerů. Po ustálení teploty v reakční nádobě na $85\text{ }^\circ\text{C}$ a zhomogenizování emulze v emulgační baňce byl přidán do reakční nádoby iniciátor a za stálého míchání reakční směsi spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 90 minut. Po skončení přikapávání byla teplota reakční směsi udržována na $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut.

V emulgační baňce byla připravena emulze monomerů tvořící obal (shell) latexových částic. Mícháním byla vytvořena emulze monomerů, poté bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 90 minut. Po skončení přikapávání se teplota reakční směsi udržovala na $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 120 minut. Vzniklý emulzní kopolymer se za neustálého míchání ochladil v reakční nádobě pod inertní atmosférou na teplotu $25\text{ }^\circ\text{C}$, byl přefiltrován a zneutralizován pomocí 10% vodného roztoku amoniaku na pH 8,4–8,5. Následně byl přidán 10% roztok AHD.

Pro přípravu emulzních kopolymerů Ralsko 1–8 bylo předloženo 30 g vody do reaktoru, 30 g vody do emulze monomerů core a 30 g vody do emulze monomerů shell. Pro přípravu emulzních kopolymerů Ralsko 9–12 bylo předloženo 40 g vody do reaktoru, 65 g vody do emulze monomerů core a 65 g vody do emulze monomerů shell.

2.3 Složení polymeračního systému

V Tabulka 5–17 jsou uvedeny polymerační násady emulzních kopolymerů.

Tabulka 5 Obecné složení polymeračního systému

Násada do reaktoru	Hmotnost [g]
H ₂ O (Ralsko 1–8/Ralsko 9–12)	30/40
Disponil FES 993 IS	0,25
Roztok 0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml H ₂ O	7,7
Emulze monomerů core	
H ₂ O (Ralsko 1–8/Ralsko 9–12)	30/65
Disponil FES 993 IS	3,7
Monomery	50
Roztok 0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml H ₂ O	7,7
Emulze monomerů shell	
H ₂ O (Ralsko 1–8/Ralsko 9–12)	30/65
Disponil FES 993 IS	3,7
Monomery	50
Roztok 0,2 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 7,5 ml H ₂ O	7,7

Tabulka 6 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 1

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	44	22	39	19,5
BA	50,5	25,25	51	25,5
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	0,5	0,25	-	-
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 7 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 2

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	44	22	38,5	19,25
BA	51	25,5	51	25,5
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 8 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 3

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	44	22	38,5	19,25
BA	50,5	25,25	51	25,5
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	0,5	0,25	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 9 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 4

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	44	22	39	19,5
BA	51	25,5	51	25,5
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	-	-	-	-
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 10 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 5

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	44	22	43,5	21,75
BA	51	25,5	51	25,5
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	-	-
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 11 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 6

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	37	18,5	29,5	14,75
BA	60	30	60	30
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 12 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 7

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	25	12,5	19,5	9,75
BA	70	35	70	35
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 13 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 8

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	52	26	47,5	23,75
BA	43	21,5	42	21
KMA	5	2,5	5	2,5
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	-	-

Tabulka 14 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 9

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	48	24	43	21,5
BA	50	25	-	-
KMA	2	1	4	2
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	47,5	23,75

Tabulka 15 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 10

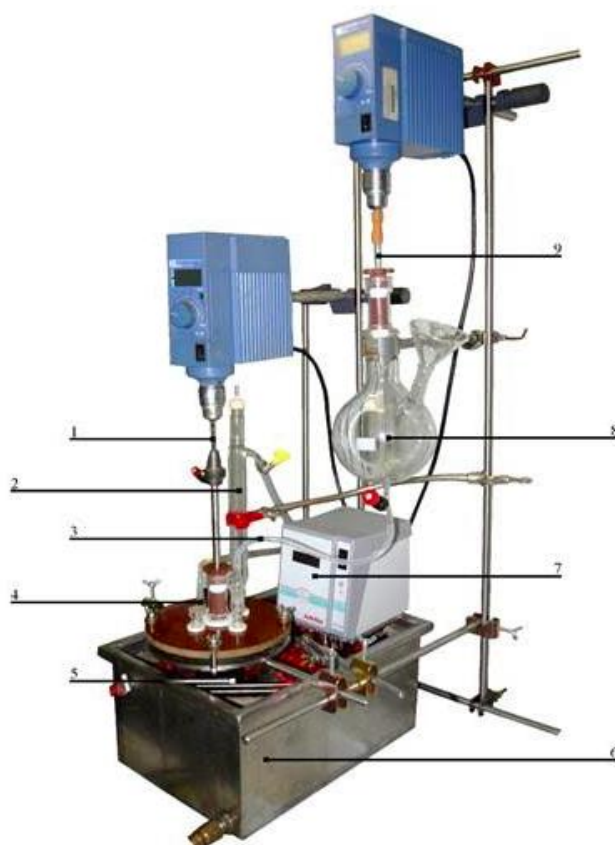
Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	48	24	43	21,5
BA	49,5	24,75	-	-
KMA	2	1	4	2
HACTF	0,5	0,25	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	-	-	47,5	23,75

Tabulka 16 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 11

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	41	20,5	43	21,5
BA	-	-	-	-
KMA	2	1	4	2
HACTF	-	-	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	57	28,5	47,5	23,75

Tabulka 17 Složení monomerní násady pro přípravu emulzního kopolymeru Ralsko 12

Monomer	core [%]	core [g]	shell [%]	shell [g]
MMA	41	20,5	43	21,5
BA	-	-	-	-
KMA	2	1	4	2
HACTF	0,5	0,25	0,5	0,25
DAAM	-	-	5	2,5
TFEMA	56,5	28,25	47,5	23,75



Obrázek 1 Aparatura pro emulzní polymeraci: 1 – míchadlo; 2 – zpětný chladič; 3 – přívod monomerů; 4 – přívod inertního plynu (N₂); 5 – polymerační reaktor; 6 – vodní lázeň; 7 – termostat; 8 – emulgační baňka; 9 – rychloběžné míchadlo

2.4 Postup přípravy iontovýměnných membrán

Byly připraveny iontovýměnné heterogenní membrány obsahující 50 hm. % kationvýměnné pryskyřice a 50 hm. % polymerní matrice na bázi emulzních kopolymerů Ralsko 1–12. Do kádinky o objemu 250 ml bylo naváženo 54 g emulzního kopolymeru pro Ralsko 1–8 a 76 g pro Ralsko 9–12. Poté bylo přidáno 23 g kationvýměnné pryskyřice, 2,3 g xylenu a 25 g destilované vody. Směs byla dispergována na dispergátoru SilentCrusher M (Heidolpho) po dobu 2–3 minut do dosažení homogenní konzistence. Výsledná směs byla nanášena na silikonový podklad plynulým táhnutím válečkového nanášecího pravítka s výškou štěrby 750 μm . Takto byl zhotoven membránový film, který byl poté ponechán vysychat při laboratorní teplotě po dobu 48 hodin. Připravená membrána byla poté sejmuta a použita ke stanovení jednotlivých fyzikálně-chemických vlastností.

2.5 Použité metody měření

2.5.1 Stanovení obsahu sušiny

Obsahem sušiny se rozumí hmotnostní podíl netěkavých látek ve vodné disperzi.

Do Petriho misky bylo na analytických vahách naváženo přibližně $1 \pm 0,4$ g připravené vodné disperze. Misky byly ponechány v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu přibližně 180 minut při 100 °C a po zchladnutí opět zváženy na analytických vahách, přičemž na každém z vzorků byla zkouška provedena dvakrát. Jako výsledná hodnota byl brán aritmetický průměr z obou měření.

Obsah sušiny byl vypočítán dle vzorce:

$$S = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100$$

S – obsah sušiny v hmotnostních %

m_1 – hmotnost vzorku před vysušením v g

m_2 – hmotnost vzorku po vysušení v g

2.5.2 Stanovení obsahu koagulátu

Koagulát je množství disperze, které se v průběhu polymerace srazí. Koagulát se odfiltruje pomocí jemné sítky po dokončení polymerační reakce. Vypočítá se dle následujícího vzorce:

$$K = \frac{m_1}{\frac{S}{100} \cdot m_2 + m_1} \cdot 100$$

K – obsah koagulátu v %

m_1 – hmotnost koagulátu v g

m_2 – hmotnost emulze v g

S – sušina v %

2.5.3 Stanovení pH

Stanovení hodnot pH vodných disperzí probíhalo v souladu s normou ISO 1148. Měření probíhalo na pH metru TOLEDO vybaveném skleněnou a srovnávací elektrodou. Na stupnici přístroje je pH vyjádřeno jako rozdíl potenciálu mezi oběma elektrodami. Před samotným měřením byl přístroj kalibrován pomocí tlumivých roztoků. Vzorky byly vytemperovány na teplotu 23 °C a prováděny byly vždy tři měření.

2.5.4 Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda

Zdánlivá viskozita připravených vzorků emulzních kopolymerů byla stanovena podle normy ČSN ISO 2555, která je použitelná pro newtonské kapaliny na rotačním viskozimetru Brookfield LVDV-E (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.), který je vybaven sadou čtyř vřeten LV1-4. Viskozita závisí na rychlostním gradientu, kterému je vzorek během měření vystaven. Stanovení zdánlivé viskozity probíhalo při teplotě 23 °C a při konstantní rychlosti otáčení 100 ot/min.

Měření funguje na principu dvou sousých válců. Do vzorku emulzního kopolymeru se ponoří vřeteno válcovitého tvaru, které se otáčí konstantní rychlostí a je připojeno ke kalibrované pružině. Vznikající smykové síly způsobené specifickou viskozitou daného roztoku jsou měřeny zkroucením pružiny.

Typ vřetena pro měření byl zvolen takový, aby hodnoty krouticího momentu byly v rozsahu od 10 do 100 %. Po 30 vteřinách od zahájení otáčení vřetena byly hodnoty zdánlivé viskozity odečteny z displeje přístroje, přičemž každý vzorek byl proměřen 3krát a ze změřených hodnot byl proveden aritmetický průměr.

2.5.5 Stanovení teploty skelného přechodu T_g

Určení teploty skelného přechodu bylo provedeno pomocí metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Při této metodě je měřeno teplo, které je potřeba dodat nebo odevzdat, aby hodnoty teploty měřeného a referenčního vzorku byly při stejných podmínkách stejné. Měření bylo provedeno jak pro polymery Ralsko 1–12, tak pro heterogenní iontovýměnné membrány.

2.5.6 Stanovení absorpce vody

Zkouška je založena na stanovení hmotnostního a rozměrového přírůstku (délka) vzorku po 24 hodinách v destilované vodě při laboratorní teplotě. Pro stanovení rozměrové stálosti byly připraveny 2 vzorky. Pro stanovení hmotnostní stálosti byly připraveny 4 vzorky. Jako výsledné hodnoty jsou uvedeny aritmetické průměry z provedených měření. Vzorky byly před a po měření zváženy na analytických vahách. Hmotnostní stálost je vyjádřena v hmotnostních % a vypočítána podle následujícího vzorce:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100$$

m_1 – hmotnost vzorku před měřením v g

m_2 – hmotnost vzorku po měření v g

A – hmotnostní přírůstek v %

Rozměrová stálost je vyjádřena v % a byla vypočítána dle následujícího vzorce:

$$R = \frac{l_2 - l_1}{l_2} \cdot 100$$

l_1 – hmotnost vzorku před měřením v cm

l_2 – hmotnost vzorku po měření v cm

R – rozměrová stálost v %

2.5.7 Stanovení hořlavosti pomocí „cone“ kalorimetru

Pro studium tepelných vlastností vzorků byl použit „cone“ kalorimetr Dual Cone Calorimeter (Fire Testing Technology). Materiál v horizontální poloze byl vystaven tepelnému záření s intenzitou 25 kW/m^2 s korespondující teplotou $680 \text{ }^\circ\text{C}$. Sledovanými parametry byly zejména:

- střední rychlost uvolňování tepla (HRR, kW/m^2),

- celkové uvolněné teplo (THR, MJ/m²),
- množství spotřebovaného kyslíku (TOC, g),
- celková produkce kouře (TSP, m²/m²),
- maximální hodnota průměrně uvolněného tepla (MARHE, kW/m²),
- efektivní spalné teplo (EHC, MJ/kg).

Tyto veličiny byly vztaženy na výchozí hmotnost spalovaného vzorku.

2.5.8 Stanovení iontovýměnné kapacity (IEC)

Tato metoda byla prováděna dle pracovního postupu PP 205: Stanovení IEC, Membrain s. r. o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem.

Iontovýmienná kapacita iontově selektivní membrány je základní parametr ovlivňující všechny její funkční i aplikační vlastnosti a její určení je důležité při hodnocení transportních vlastností membrán. Cílem měření je stanovit látkové množství vázaných nábojů na hmotnostní jednotku suché membrány. (34)

2.5.8.1 Kondicionace připravených vzorků

Vzorky iontovýmienné membrány se nejprve nechaly v DEMI vodě zbotnat po dobu cca 8 hodin. Poté se vzorky kondicionovaly, kdy se vzorek přelil 1M roztokem NaOH a ponechal se celkem 8 hodin na třepačce při teplotě okolí 23 °C (po 4 hodinách bylo nutné vyměnit roztok NaOH za nový). Následně se roztok NaOH nad vzorkem odstranil a vzorek se několikrát propláchnul DEMI vodou. Poté se přelil 1M roztokem HCl a nechal se 12 hodin třepat při teplotě okolí 23 °C (po 6 hodinách bylo nutné roztok kyseliny vyměnit za nový). Po loužení se vzorky důkladně opláchly DEMI vodou a nechaly se v DEMI vodě 2 hodiny na třepačce. Vzorky se následně sušily ve vakuové sušárně do konstantní hmotnosti. Vzorek se poté vyjmul ze sušárny a nechal se vychladnout v exsikátoru. Následně se vzorek zvažil, přičemž byla změřena i vlhkost vzorku.

2.5.8.2 Stanovení iontovýmienné kapacity katexového vzorku

Vzorek iontovýmienné membrány se zvažil na analytických vahách, přičemž na každém vzorku membrány se prováděly 2 měření, ze kterých byl vypočítán aritmetický průměr. K vzorku se přidalo 50 ml 0,1M roztoku NaOH a vzorek se nechal třepat na třepačce po dobu 1 hodiny. Z roztoku vzorku se odpipetovalo 10 ml do 50ml kádinky a zředilo se DEMI vodou

na objem přibližně 30 ml. Do roztoku, který byl neustále míchán magnetickým míchadlem, se vložila skleněná elektroda a přívodní hadička se zásobním roztokem 0,1M HCl. Spotřeba HCl, která byla udána na titroprocesoru, se zaznamenala. Iontovýmienná kapacita vztažená na gram sušiny se vypočítala z úbytku roztoku NaOH pomocí vztahu:

$$IEC_{vzorek} = \frac{\left(c_{NaOH} - \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{NaOH}^I} \right) \cdot V_{NaOH}}{m_{vzorek}}$$

IEC_{vzorek} – iontovýmienná kapacita vzorku v mekv/g

c_{NaOH} – koncentrace přidávaného roztoku NaOH

c_{HCl} – koncentrace titračního roztoku HCl

V_{NaOH}^I – odebrané množství roztoku k titraci (10 ml)

V_{NaOH} – přidávané množství 0,1M NaOH (50 ml)

m_{vzorek} – hmotnost vysušené kationvýmienné membrány

2.5.8.3 Použité přístroje

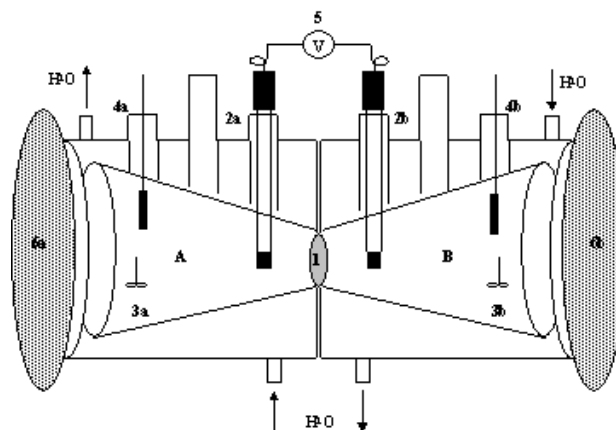
- Analytické váhy s možností odečtu 0,001 g
- Titroprocesor 662
- Dosimat 665
- Skleněná elektroda

2.5.9 Stanovení permselectivity

Tato metoda byla provedena dle pracovního postupu PP 203: Výstupní kontrola – měření fyzikálních a elektrochemických vlastností membrán, Membrain s. r. o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem.

Permselectivita iontově selektivní membrány je definována jako poměr elektrického náboje k náboji, který je přenesený ko-ionty i protiionty dohromady. (34)

Princip stanovení převodového čísla protiiontu, resp. permselectivity iontovýmienné membrány spočívá v měření membránového potenciálu, který se ustanoví mezi dvěma roztoky elektrolytu s rozdílnou koncentrací, oddělenými iontovýmiennou membránou. Měření se provádí v bezproudovém stavu, a tím odpadá použití platinových elektrod. Tato metodika byla zavedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze panem Vlastimilem Kúdelou. Schéma aparatury pro měření membránového potenciálu ionexových membrán je vyznačeno na Obrázek 2:



Obrázek 2 Schéma aparatury pro měření membránového potenciálu (permselectivity): A – kónická nádobka pro umístění 0,1M roztoku KCl; B – kónická nádobka pro umístění 0,5M roztoku KCl; 1 – vzorek membrány; 2a, 2b – argentochloridové (Ag/AgCl) referenční elektrody; 3a, 3b – magnetická míchadélka; 4a, 4b – teplotní čidla; 5 – voltmetr; 6a, 6b – stahovací desky

2.5.9.1 Kondicionování a ekvibrace vzorků membrán pro měření permselectivity

Z příslušného vzorku membrány se naformovaly čtyři vzorky o rozměrech přibližně 2 x 2 cm, vložily se do 100ml PE láhve, přelily se DEMI vodou a ponechaly se botnat 24 hodin na třepačce při teplotě okolí 23 °C. Poté se odstranila původní DEMI voda a vzorky se přelily 1M roztokem HCl a daly se na 1 hodinu na třepačku. Po hodině se roztok HCl odstranil, vzorky se několikrát důkladně propláchly DEMI vodou a pak se přelily 1M roztokem NaOH a daly se na 1 hodinu na třepačku. Celý proces kondicionování se opakoval tak dlouho, dokud výsledné vzorky neprošly 3krát 1M roztokem HCl a 2krát 1M roztokem NaOH.

Po posledním loužení v 1M roztoku HCl se vzorky membrán důkladně opláchly DEMI vodou. Poté se vzorky přelily čistou DEMI vodou a daly se na třepačku po dobu 24 hodin, přičemž v tomto cyklu se DEMI voda vyměňovala alespoň 5krát. Po celém tomto procesu se DEMI voda vylila a vzorky membrán se na 24 hodin přelily 0,5M roztokem KCl a daly se na třepačku.

2.5.9.2 Stanovení permselectivity připravených vzorků

Z osušeného kondicionovaného vzorku membrány se raznicí připravilo kolečko o průměru přibližně 16 mm. Kolečko se umístilo do připravené pozice v měřicí cele a cela se těsně stáhla držákem. Do levé nádobky cely se nalil 0,1M roztok KCl a do pravé nádobky se nalil 0,5M roztok KCl. Zapnuly se magneticky poháněná míchadla roztoků. Do krajních pozic cely

se umístily termočlánky a systém se temperoval na 25 °C po dobu 1 hodiny. Během této doby došlo k vytvoření koncentračního profilu v membráně a k ustálení membránového potenciálu. V důsledku neideální semipermeability membrány docházelo k pomalému toku elektrolytu membránou, a tedy k určité změně složení roztoků KCl v obou nádobkách (postupné vyrovnávání koncentrací). Proto bylo třeba tyto roztoky odstranit a nahradit novými.

Dvojice referentních elektrod se opláchla DEMI vodou, osušila a umístila se do pozic v měřicí cele, přilehlých ke vzorku membrány. Jako referentní elektrody byly použity argentochloridové elektrody plněné 1M roztokem KCl. Referentní elektroda umístěná na levé straně cely se připojila do (-) zdířky voltmetru a referentní elektroda umístěná na pravé straně cely se připojila do (+) zdířky voltmetru. Jakmile se ustálil membránový potenciál a teplota na 25 °C, odečetla se hodnota membránového potenciálu. Poté se zaměnila pozice referentních elektrod v cele. Opět se odečetla hodnota membránového potenciálu.

Mezi měřeným membránovým potenciálem ΔE_M a převodovým číslem kationtu t_K^M , resp. permselectivitou P_K^M existuje vztah:

$$\Delta E_M = -\frac{RT}{2F} (2t_K^M - 1) \cdot \ln \frac{a_{K,1}a_{A,1}}{a_{K,2}a_{A,2}} = -\frac{RT}{2F} P_K^M \cdot \ln \frac{a_{K,1}a_{A,1}}{a_{K,2}a_{A,2}}$$

Přičemž platnost uvedené rovnice je ovlivněna následujícími faktory:

- Použití indiferentního, uni-univalentního elektrolytu
- Použití referentních elektrod plněných stejným elektrolytem, jaký je použit k měření
- Existence malého gradientu koncentrace na rozhraní membrána – elektrolyt, tj. malým tokem elektrolytu membránou

Mezi převodovým číslem kationtu t_K^M a aniontu t_A^M platí jednoduchý vztah:

$$t_K^M + t_A^M = 1$$

Součin aktivit $a_K a_A$ v uvedené rovnici lze nahradit vztahem:

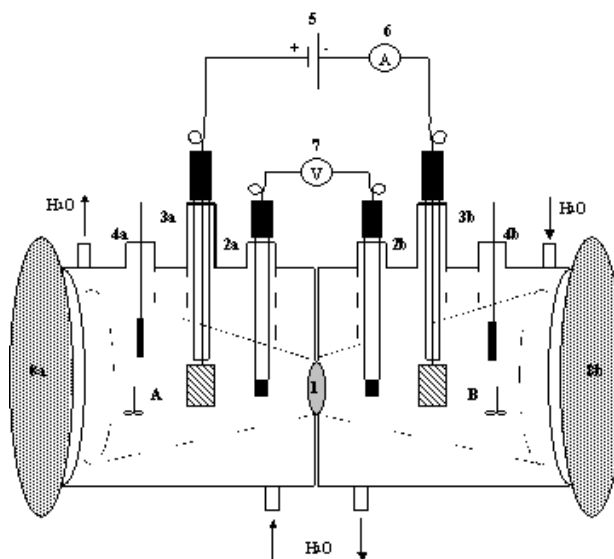
$$a_K a_A = \frac{\gamma_{\pm}^2 m_S^2}{m_{st}^2}$$

Kde γ_{\pm} značí střední aktivitní koeficient definovaný na základě molality, m_S molalitu roztoku KCl (tj. počet molů KCl v 1 kg roztoku) a m_{st} je standardně rovno 1 mol/kg³. Střední aktivitní koeficient závisí značně na koncentraci elektrolytu.

2.5.10 Stanovení specifického a plošného odporu

Stanovení bylo prováděno dle pracovního postupu PP 203: Výstupní kontrola – měření fyzikálních a elektrochemických vlastností membrán, Membrain s. r. o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem.

Elektrický odpor určuje energetické požadavky separačního nebo jiného elektrochemického procesu a je definován jako specifický nebo plošný. Z hlediska technologického pojetí je podstatnější odpor plošný, jehož hodnoty se uvádějí v popisu vyráběných membrán. (35) Stanovení plošného R_A [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] a specifického R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$] odporu, je prováděno kompenzační metodou v 0,5M roztoku NaCl při průchodu konstantního stejnosměrného proudu o intenzitě $I = 10 \text{ mA}$ a teplotě okolí 23 °C. Princip metody spočívá ve vzájemné kompenzaci potenciálového spádu měřeného v systému (membrána + roztok), který je snímám pomocí referenčních elektrod, a analogicky naměřeného potenciálového spádu v systému (roztok bez membrány) při konstantní intenzitě stejnosměrného elektrického proudu a dodržení konstantních podmínek všech ostatních parametrů. Tato metodika byla zavedena na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR v Praze panem Vlastimilem Kůdelou. Schéma aparatury pro měření elektrického odporu ionexových membrán je vyznačeno na Obrázek 3:



Obrázek 3 Schéma aparatury pro měření elektrického odporu membrány: A, B – kónické nádoby pro umístění 0,5M roztoku NaCl; 1 – vzorek membrány; 2a, 2b – argentochloridové (Ag/AgCl) referenční elektrody; 3a, 3b – Pt elektrody; 4a, 4b – teplotní čidla; 5 – zdroj stejnosměrného proudu; 6 – ampérmetr; 7 – voltmetr; 8a, 8b – stahovací desky

2.5.10.1 Kondicionování a ekvibrace vzorků membrán pro měření odporů

Z příslušného vzorku membrány byly naformátovány čtyři vzorky o rozměrech přibližně 2 x 2 cm, které se vložily do 100ml PE láhve, přelily se DEMI vodou a ponechaly se botnat 24 hodin na třepačce při teplotě okolí 23 °C. Poté se odstranila původní DEMI voda a vzorky se přelily 1M roztokem HCl a daly se na 1 hodinu na třepačku. Po hodině se roztok HCl odstranil, vzorky se několikrát důkladně propláchly DEMI vodou a pak se přelily 1M roztokem NaOH a daly se na 1 hodinu na třepačku. Celý proces kondicionování se opakoval, dokud výsledné vzorky neprošly 3krát 1M roztokem HCl a 2krát 1M roztokem NaOH.

Po posledním loužení v 1M roztoku HCl se vzorky membrán důkladně opláchly DEMI vodou. Poté se vzorky přelily čistou DEMI vodou a daly se na třepačku po dobu 24 hodin, přičemž v tomto cyklu se DEMI voda 5krát vyměnila. Po celém tomto procesu se DEMI voda vytila a vzorky membrán se na 24 hodin se přelily 0,5M roztokem NaCl a daly se na třepačku.

2.5.10.2 Měření potenciálového spádu v systému (membránový vzorek + roztok 0,5M NaCl)

Před vlastním měřením se na 15 minut zapnul laboratorní přístroj (obsahující voltmetr, zdroj konstantního stejnosměrného proudu, na němž byla nastavena požadovaná hodnota $10,00 \pm 0,001$ mA, teploměry a regulaci magnetických míchadel) a oběhový termostat, který byl nastaven tak, aby uvnitř komor byla nastavena ustálená teplota na teplotu $25,0 \pm 0,1$ °C.

Vzorek membrány se vyjmul z 0,5M roztoku NaCl, položil se na filtrační papír a raznicí s kruhovým výřezem se vyrazil formát o průměru 1 cm, přičemž vzorek nesměl být poškozen. Měřený vzorek membrány se osušil mezi filtračními papíry a umístil se mezi dva díly měřicí cely. Oba díly měrné cely se umístily do stojanu tak, aby byla zaručena celková těsnost vnitřních komor cely a souměrnosti jednotlivých otvorů cely. Dvojitý plášť měrné cely musel být zcela zaplněn DEMI vodou bez vzduchových bublin, přičemž vstupy a výstupy byly napojeny na oběhový termostat. Do obou vnitřních komor měřicí cely se nalil měrný roztok 0,5M NaCl, do každé komory se umístilo jedno magnetické míchadlo a zapnulo se míchání. Do příslušných otvorů cely se vložily předem dobře opláchnuté (DEMI vodou) a osušené platinové elektrody, referentní elektrody a teploměry a celý systém se vytemperoval na požadovanou teplotu 25 °C. Konektory platinových elektrod byly připojeny k příslušným zdírkám zdroje proudu. Po vytemperování se vysunul teploměr a konektory referentních elektrod se připojily k voltmetru do pozice 1, 2.

Při tomto zapojení se změřil „asymetrický“ potenciál referentních elektrod, tzn. hodnota napětí, která se ustálila na displeji voltmetru při bezproudovém stavu systému. Tato hodnota $U_{as}(1,2)$ [mV] se zapsala. Zdroj konstantního stejnosměrného proudu (nastaven na intenzitu proudu $I = 10,00$ mA) se přepnul do pracovního stavu (systémem procházel požadovaný elektrický proud) a v okamžiku zapojení se odečetla počáteční hodnota napětí voltmetru. Tato hodnota $U_{mer}(1,2)$ [mV] se zapsala. Po odečtení příslušných hodnot se ihned přepnul zdroj elektrického proudu z pracovního stavu do stavu, kdy systémem neprocházel elektrický proud, vyměnila se pozice referentních elektrod v měrné cele, přičemž zapojení ke zdírkám voltmetru zůstalo stejné. Zvýšila se krátkodobě intenzita míchání, pak se míchání nastavilo na původní hodnotu a opět se změřilo $U_{as}(2,1)$ a $U_{mer}(2,1)$. Získané hodnoty se zapsaly.

Konektory referentních elektrod se odpojily od voltmetru a vyjmuly se z měřicí cely. Dále se vyjmuly platinové elektrody. Rovněž se vypnulo míchání a pomocí vodní vývěvy se odsál roztok NaCl z obou vnitřních komor měrné cely. Do obou vnitřních komor měřicí cely se nalil nový měrný roztok 0,5M NaCl a provedlo se druhé měření na původním vzorku podle uvedeného postupu. Získané hodnoty se zapsaly.

Měrná cela se otevřela, opatrně se vyjmul vzorek membrány, u kterého se mikrometrem změřila 2x tloušťka – tl [cm] ve dvou různých bodech efektivní plochy. Získané hodnoty se zapsaly. Poté se provedlo měření na druhém ekvilibrovaném vzorku membrány podle uvedeného postupu.

2.5.10.3 Výpočet plošného a specifického odporu membrány

Výpočet odporu elektrolytu (0,5M NaCl) pro n nezávislých měření a s korekcí na „asymetrický“ potenciál referentních elektrod. Pro standardní postup stanovení je $n = 2$.

$$R_j^r = \frac{|U_{mer}^r(1,2) - U_{as}^r(1,2)|_j + |U_{mer}^r(2,1) - U_{as}^r(2,1)|_j}{2I}$$

$$\bar{R}^r = \frac{\sum_{j=1}^n R_j^r}{n} \quad \text{kde } j = (1, n)$$

Výpočet odporu systému roztok 0,5M NaCl + membránový vzorek pro n nezávislých měření a s korekcí na „asymetrický“ potenciál referentních elektrod. Pro standardní postup stanovení je $n = 2$.

$$R_j^{r+m}(1) = \frac{|U_{mer}^{r+m}(1,2) - U_{as}^{r+m}(1,2)|_{1,j} + |U_{mer}^{r+m}(2,1) - U_{as}^{r+m}(2,1)|_{1,j}}{2I}$$

$$R_j^{r+m}(2) = \frac{|U_{mer}^{r+m}(1,2) - U_{as}^{r+m}(1,2)|_{2,j} + |U_{mer}^{r+m}(2,1) - U_{as}^{r+m}(2,1)|_{2,j}}{2l}$$

kde $j = (1, n)$

Výpočet plošného a specifického odporu R_A a R_S membránového vzorku 1 resp. 2. Efektivní plocha membránového vzorku v měrné cele činí $A_m = 0,7655 \text{ cm}^2$.

Pro membránový vzorek 1:

$$R_{A,j}(1) = (R_j^{r+r}(1) - \bar{R}^r) \cdot A_m \qquad \bar{R}_A(1) = \frac{\sum_{j=1}^n R_{A,j}(1)}{n}$$

$$R_{S,j}(1) = (R_j^{r+r}(1) - \bar{R}^r) \cdot \frac{A_m}{\bar{l}(1)} \qquad \bar{R}_S(1) = \frac{\sum_{j=1}^n R_{S,j}(1)}{n}$$

kde $\bar{l}(1) = \frac{\sum_{i=1}^k Tl_i(1)}{k}$

($k =$ nezávislý počet měření tloušťek membránového vzorku 1)

Pro membránový vzorek 2:

Výpočet je prováděn podle vzorců platných pro vzorek 1, pouze s hodnotami příslušujícími vzorku 2.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Hodnocení latexů

Z Tabulka 18 je patrné, že obsah sušiny připravených latexů Ralska 1–8 je rozdílný od latexů Ralska 9–12 kvůli odlišnému množství vody, která byla předložena do reaktoru, emulze monomerů core a emulze monomerů shell (viz Tabulka 5). U všech připravených vzorků se hodnota pH pohybovala v rozmezí 2,2–3,5. Vzorky byly poté alkalizovány pomocí 10% roztoku NH_3 na hodnotu pH 8,4–8,5. Viskozita připravených latexů je značně rozdílná, nejvyšší je však u vzorků Ralsko 5 a Ralsko 6. K významnému nárůstu viskozity došlo po neutralizaci/alkalizaci latexů 10% roztokem NH_3 . Obsah koagulátu byl nejvyšší u vzorku Ralsko 1 a Ralsko 3, pravděpodobně z důvodu přítomnosti HACTF v jádře latexových částic. Teplota skelného přechodu je značně rozdílná, a to podle jednotlivých složení emulzích kopolymerů.

Výsledky měření hořlavosti emulzních kopolymerů Ralsko 1–12 jsou uvedeny v příloze této bakalářské práce (viz Tabulka 24). Ukázalo se, že přítomnost HACTF v polymeru pozitivně ovlivňuje odolnost vůči hoření, což se projevilo zvýšením času do vznícení a poklesem hodnot MAHRE a THR ve srovnání se vzorkem Ralsko 4. Rovněž bylo zjištěno, že ke snížení hořlavosti významně přispívá přítomnost stavebních jednotek TFEMA. S rostoucím obsahem TFEMA došlo k výraznému prodloužení času do vznícení i k poklesu hodnot THR a MAHRE.

Tabulka 18 Charakteristické vlastnosti a teplota skelného přechodu emulzních kopolymerů Ralsko 1–12

Vzorek	S [%]	Viskozita [mPa·s]	K [%]	T_g [°C]
Ralsko 1	43,44	108,1	3,76	30,58
Ralsko 2	43,40	95,3	1,60	24,57
Ralsko 3	44,82	34,8	4,18	28,94
Ralsko 4	43,77	373,8	0,51	25,97
Ralsko 5	44,44	530,7	3,04	22,64
Ralsko 6	45,18	540,3	0,85	22,27
Ralsko 7	44,60	178,3	1,73	-2,87
Ralsko 8	43,84	44,7	1,42	41,94
Ralsko 9	30,87	5,54	0,68	22,02
Ralsko 10	32,92	4,87	0,78	20,27
Ralsko 11	33,34	5,52	0,53	16,78
Ralsko 12	32,56	4,11	1,67	16,96

3.2 Hodnocení iontovýměnných membrán

3.2.1 Stanovení rozměrové stálosti a absorpce vody

Z provedených měření je zřejmé (viz Tabulka 19), že se rozměry připravených iontovýměnných membrán v délce po 24 hodinách v destilované vodě po provedení zkoušky zvětšily o 18–23 %. Absorpce vody se po 24 hodinách v destilované vodě pohybovala v rozmezí od 52 do 58 hm. %. V případě vzorku Ralsko 8 nebyl rozměrový ani hmotnostní přírůstek změřen, protože vzorek ve vodě popraskal.

Tabulka 19 Rozměrový (*R*) a hmotnostní (*A*) přírůstek iontovýměnných heterogenních membrán

Vzorek + katex	<i>R</i> [%]	<i>A</i> [%]
Ralsko 1	22,15	52,6
Ralsko 2	19,99	54,2
Ralsko 3	21,48	52,2
Ralsko 4	13,02	53,1
Ralsko 5	14,57	52,6
Ralsko 6	22,78	55,7
Ralsko 7	18,73	58,0
Ralsko 8	—*	
Ralsko 9	18,79	53,2
Ralsko 10	19,53	51,8
Ralsko 11	19,71	53,4
Ralsko 12	20,94	55,2

*Vzorek popraskal

3.2.2 Stanovení teploty skelného přechodu

Tabulka 20

Tabulka 20 shrnuje výsledky měření T_g pomocí DSC. Je zřejmé, že nejvyšší T_g vykazovala iontovýměnná heterogenní membrána na bázi emulzního kopolymeru Ralsko 8. Nejnižší T_g bylo stanoveno pro iontovýměnnou heterogenní membránu tvořenou kopolymerem Ralsko 7, pravděpodobně z důvodu vysokého obsahu BA stavebních jednotek v kopolymeru.

Tabulka 20 Teplota skelného přechodu heterogenních iontovýmenných membrán

Vzorek + katex	T_g [°C]
Ralsko 1	31,84
Ralsko 2	29,26
Ralsko 3	33,23
Ralsko 4	35,54
Ralsko 5	27,39
Ralsko 6	11,79
Ralsko 7	8,05
Ralsko 8	39,78
Ralsko 9	16,20
Ralsko 10	17,54
Ralsko 11	13,32
Ralsko 12	19,89

3.2.3 Stanovení hořlavosti

Výsledky měření hořlavosti iontovýmenných heterogenních membrán z emulzních kopolymerů Ralsko 1–12 a kationvýmenné pryskyřice jsou uvedeny v příloze této bakalářské práce (viz Tabulka 25). Výsledky měření jsou neurčité, nelze říci, zda přítomnost HACTF snižuje hořlavost iontovýmenných heterogenních membrán. Výsledky měření byly pravděpodobně ovlivněny pórovitostí a kondicionací připravených membrán.

3.2.4 Stanovení iontovýmenné kapacity *IEC*

Tabulka 21 ukazuje, že všechny připravené membrány vykazují dostatečně vysoké hodnoty iontovýmenné kapacity. Nejvyšší hodnoty *IEC* dosáhla iontovýmenná heterogenní membrána na bázi kopolymeru Ralsko 8. Její mechanické vlastnosti jsou však natolik špatné, že se ve vodě vzorky rozpadají a nedají se tedy ve výsledku použít. Za zmínku stojí iontovýmenné heterogenní membrány na bázi emulzních kopolymerů Ralsko 2, 6, 7 a Ralsko 10 obsahující TFEMA, které dosáhly vysokých hodnot iontovýmenné kapacity.

Tabulka 21 Iontovýmienná kapacita iontovýmienných heterogenních membrán

Vzorek + katex	IEC [mekv/g]
Ralsko 1	2,86
Ralsko 2	2,98
Ralsko 3	2,83
Ralsko 4	2,83
Ralsko 5	2,67
Ralsko 6	2,88
Ralsko 7	2,84
Ralsko 8	3,10
Ralsko 9	2,60
Ralsko 10	2,80
Ralsko 11	2,55
Ralsko 12	2,62

3.2.5 Stanovení permselektivity

Nejvyšší hodnoty permselektivity dosahovaly iontovýmienné heterogenní membrány na bázi kopolymeru Ralsko 3, 4, 6, 9 a 10. Hodnoty permselektivity připravených membrán jsou však nižší, než u komerčně dostupných iontovýmienných heterogenních membrán, jejichž permselektivita je zpravidla vyšší než 90 % (viz Obrázek 4 v příloze této bakalářské práce). Tento jev pravděpodobně souvisí s vysokou pórovitostí zhotovených membrán. V případě iontovýmienné heterogenní membrány na bázi kopolymeru Ralsko 8 nebyla permselektivita změřena, protože membrána ve vodě popraskala.

Tabulka 22 Permselektivita iontovýmienných heterogenních membrán

Vzorek + katex	P [%]
Ralsko 1	62,5
Ralsko 2	64,2
Ralsko 3	67,3
Ralsko 4	67,3
Ralsko 5	55,1
Ralsko 6	70,5
Ralsko 7	50,5
Ralsko 8	–*
Ralsko 9	62,6
Ralsko 10	64,7
Ralsko 11	57,0
Ralsko 12	59,2

*Vzorek popraskal

3.2.6 Stanovení specifického a plošného odporu

Tabulka 23 shrnuje výsledky měření plošného a specifického odporu iontovýměnných heterogenních membrán. Lze konstatovat, že všechny připravené membrány vykazují dostatečně nízké hodnoty R_A a R_S , vyhovující požadavkům kladeným na transportní charakteristiky komerčních heterogenních iontovýměnných membrán (viz Obrázek 4 v příloze této bakalářské práce). Nejnižší hodnoty byly stanoveny v případě iontovýměnné heterogenní membrány na bázi kopolymeru Ralsko 1–5. Nejnižší hodnoty specifického odporu vykazovaly iontovýměnné heterogenní membrány na bázi kopolymeru Ralsko 1–5 a Ralsko 10 obsahující TFEMA. V případě membrány na bázi kopolymeru Ralsko 8 nebyl plošný ani specifický odpor změřen, protože membrána ve vodě popraskala.

Tabulka 23 Plošný a specifický odpor iontovýměnných heterogenních membrán

Vzorek + katex	R_A [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$]
Ralsko 1	1,14	33,4
Ralsko 2	1,34	35,8
Ralsko 3	1,58	36,1
Ralsko 4	1,50	38,2
Ralsko 5	2,08	36,8
Ralsko 6	1,27	51,3
Ralsko 7	2,20	63,5
Ralsko 8	–*	
Ralsko 9	2,82	56,4
Ralsko 10	2,72	36,2
Ralsko 11	2,85	73,4
Ralsko 12	2,51	53,5

*Vzorek popraskal

4 Závěr

Cílem rešeršní části této bakalářské práce bylo popsat současné metody přípravy homogenních a heterogenních iontovýměnných membrán, experimenty, které v nedávné době proběhly a které řeší některé z často vyskytujících se problémů, nebo také výklad současně komerčně dostupných iontovýměnných homogenních a heterogenních membrán.

V experimentální části bakalářské práce je popsán postup syntézy emulzních kopolymerů technikou emulzní polymerace a příprava iontovýměnných heterogenních membrán na bázi polymerní matrice tvořené emulzním kopolymerem ve formě latexu a komerčně dostupné iontovýměnné pryskyřice. Technologický postup výroby těchto membrán nevyžaduje náročné vybavení, ale spočívá ve smísení obou složek a následném odlití a vysušení membránových těles požadovaných rozměrů. Latexové pojivo je jako polymerní matrice výhodné díky verzatilitě chemické a fyzikální povahy emulzního kopolymeru vlivem libovolného složení násady výchozích monomerů. Navíc nedochází při přípravě iontovýměnné heterogenní membrány vlivem tepelného namáhání k degradaci iontovýměnné složky. Syntetizovaná polymerní pojiva byla připravována z akrylátových kopolymerů, lišících se zejména polaritou a teplotou skelného přechodu.

V práci je zahrnuto hodnocení základních vlastností emulzních kopolymerů, jako je obsah sušiny, viskozita, obsah koagulátu a teplota skelného přechodu a hořlavost. Právě u zkoušky hořlavosti emulzních kopolymerů byl zjištěn pozitivní vliv přítomnosti HACTF na odolnost vůči hoření. Hodnoceny byly také připravené iontovýměnné heterogenní membrány z hlediska iontovýměnných, separačních a aplikačních vlastností. Základními hodnotícími parametry byly rozměrová stálost v délce, absorpce vody, iontovýměnná kapacita, permselektivita a plošný a specifický odpor. Bylo zjištěno, že připravené iontovýměnné heterogenní membrány na bázi emulzních kopolymerů Ralsko 9–12 obsahující především TFEMA a Ralsko 6 a 7 vykazují poměrně dobré hodnoty základních testovaných parametrů, jako je iontovýměnná kapacita, specifický a plošný odpor nebo permselektivita. Svými separačními vlastnostmi se ale přesto nevyrovnají komerčně dostupným membránám. Proto bude zlepšení jejich vlastností předmětem dalšího zkoumání. Z výsledků hodnocení je také jasné, že iontovýměnná heterogenní membrána na bázi emulzního kopolymeru Ralsko 8 je pro své špatné mechanické vlastnosti ve vodě pro praxi naprosto nepoužitelná.

5 Reference

1. **MOLAU, G. E.** Heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 3, 1981, Sv. 8, ISSN 03767388, doi:10.1016/S0376-7388(00)82318-2
2. **VOGEL, C. a MEIER-HAACK, J.** Preparation of ion-exchange materials and membranes. *Desalination*. 342, 2014, Sv. 156-172, ISSN 00119164, doi:10.1016/j.desal.2013.12.039.
3. **KARIDURAGANAVAR, M. Y., a další.** Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination*. 197, 2006, Sv. 1-3, ISSN 00119164, doi: 10.1016/j.desal.2006.01.019.
4. **NAGARALE, R. K., GOHIL, S.G. a SHAHI, V. K.** Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 119, 2006, Sv. 2-3, ISSN 00018686, doi: 10.1016/j.cis.2005.09.005.
5. **MIZUTANI, Y.** Structure of ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 49, 1990, Sv. 2, ISSN 03767388, doi: 10.1016/S0376-7388(00)80784-X.
6. **POŹNIAK, G. a TROCHIMCZUK, W.** *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 127, 1984, Sv. 1, ISSN 00033146, doi: 10.1002/apmc.1995.05233010.
7. **HU, K. Y., a další.** Effects of heat treatment on the properties of heterogeneous cation permeable membranes from blends of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(phenylene sulfide) and phenolphthalein poly(ether ether ketone)/sulfonated poly(phenylene sulfide). *Journal of Applied Polymer Science*. 98, 2005, Sv. 1, ISSN 0021-8995, doi: 10.1002/app.22092.
8. **GENOVA-DIMITROVA, P., a další.** Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid. *Journal of Membrane Science*. 185, 2001, Sv. 1, ISSN 03767388, doi:10.3390/polym3031126.
9. **SCHAUER, J. a BROZOVA, L.** Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties. *Journal of Membrane Science*. 250, 2005, Sv. 1-2, ISSN 03767388, doi:10.1016/j.memsci.2004.09.047.
10. **VÁLEK, R. a ZACHOVALOVÁ, J.** Cation-exchange membrane modified by inorganic short fibres. *Desalination and Water Treatment*. 2014, Sv. 1-5, ISSN 1944-3994, doi: 10.1080/19443994.2014.980979.
11. **TOWE, I. G., MATHEW J. Y a GUANGHUI, L.** *Novel heterogeneous ion exchange membrane and method of manufacturing thereof*. CA2366202 A1 Kanada, 21. Červen 2003.

12. **BROŽOVÁ, L., a další.** The influence of activation of heterogeneous ion-exchange membranes on their electrochemical properties. *Desalination and Water Treatment*. 56, 2014, Sv. 12, ISSN 1944-3994, doi:10.1080/19443994.2014.980975.
13. **KŘIVČÍK, J., a další.** Increasing selectivity of a heterogeneous ion-exchange membrane. *Desalination and Water Treatment*. 56, 2014, Sv. 12, ISSN 1944-3994, doi: 10.1080/19443994.2014.980970.
14. **NAGARALE, R. K, a další.** Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation-exchange membranes. *Reactive and Functional Polymers*. 61, 2014, Sv. 1, ISSN 13815148, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.04.007.
15. **VYAS, P. V., a další.** Electrical Conductance of Heterogeneous Cation-Exchange Membranes in Electrolyte Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*. 106, 2002, Sv. 46, ISSN 1520-6106, doi: 10.1021/jp021051g.
16. **VYAS, P.V., a další.** Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 257, 2003, Sv. 1, ISSN 00219797, doi: 10.1016/S0021-9797(02)00025-5.
17. **SATA, T.** *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. ISBN 978-0-85404-590-7.
18. **NAGARALE, R.K., SHAHI, V. K. a RANGARAJAN, R.** Preparation of polyvinyl alcohol–silica hybrid heterogeneous anion-exchange membranes by sol–gel method and their characterization. *Journal of Membrane Science*. 248, 2005, Sv. 1-2, ISSN 03767388, doi: 10.1016/j.memsci.2004.09.025.
19. **HOSSEINI, S. M., MADAENI, S. S. a KHODABAKHSHI, A. R.** Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *Journal of Membrane Science*. 351, 2010, Sv. 1-2, ISSN 03767388, doi:10.1016/j.memsci.2010.01.045.
20. **HOSSEINI, S. M., MADAENI, S. S. a KHODABAKHSHI, A. R.** Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes. *Journal of Membrane Science*. 362, 2010, Sv. 1-2, ISSN 03767388, doi: 10.1016/j.memsci.2010.07.015.
21. **KEDEM, O. a SCHECHTMANN, L.** *Ion exchange membranes*. US5714521 A USA, 3. Únor 1998.

22. **VEERMAN, J., a další.** Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density. *Journal of Membrane Science*. 343, 2009, Sv. 1-2, ISSN 03767388, doi: 10.1016/j.memsci.2009.05.047.
23. **BEREZINA, N. P., a další.** Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Science*. 139, 2008, Sv. 1-2, ISSN 00018686, doi: 10.1016/j.cis.2008.01.002.
24. **MARTÍ-CALATAYUD, M. C., a další.** Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis. *Desalination*. 343, 2014, ISSN 00119164, doi: 10.1016/j.desal.2013.11.031.
25. **MARTÍ-CALATAYUD, M. C., a další.** Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*. 466, 2014, ISSN 03767388, doi: 10.1016/j.memsci.2014.04.033.
26. **BOUZEK, K., MORAVCOVÁ, S. a SCHAUER, J.** Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties. *Journal of Applied Electrochemistry*. 40, 2010, Sv. 5, ISSN 0021-891x, doi: 10.1007/s10800-009-9974-3.
27. **OREN, Y., FREGER, V. a LINDER, C.** Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 239, 2004, Sv. 1, ISSN 03767388, doi: 10.1016/j.memsci.2003.12.031.
28. **ABU-RJAL, R., a další.** Effect of concentration polarization on permselectivity. *Physical Review*. 89, 2014, Sv. 1, ISSN 1539-3755.
29. **CHOI, J. H., LEE, H. J. a MOON, S. H.** Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane. *Journal of Colloid and Interface Science*. 238, 2001, Sv. 1, ISSN 00219797, doi: 10.1006/jcis.2001.7510.
30. **ZABOLOTSKII, V. I., a další.** Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 48, 2012, Sv. 7, ISSN 1023-1935, doi: 10.1134/S102319351206016X.
31. **SHAPIRO, V., a další.** Transport Properties of Highly Ordered Heterogeneous Ion-Exchange Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 112, 2008, Sv. 31, ISSN 1520-6106, doi: 10.1021/jp711169q.

32. **MITTAL, S. K. a SINGH, P.** Electrochemical Studies On Zirconium Phosphotungstate Based Heterogeneous Membranes. *Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems*. 4, 2001, Sv. 4, ISSN 1847-9286.
33. **HOSSEINI, S. M., MADAENI, S. S. a KHODABAKHSHI, A. R.** The Electrochemical Characterization of Ion Exchange Membranes in Different Electrolytic Environments: Investigation of Concentration and pH Effects. *Separation Science and Technology*. 47, 2012, Sv. 3, ISSN 0149-6395, doi: 10.1080/01496395.2011.615046.
34. **NOVÁK, L.** *Elektromembránové procesy*. Praha : VŠCHT Praha, 2014. 978-80-7080-865-8.
35. **ZAIDI, S. M. J., a další.** Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*. 173, 2000, Sv. 1, ISSN 03767388, doi: 10.1016/S0376-7388(00)00345-8.
36. **XU, T.** Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*. 263, 2005, Sv. 1-2, ISSN 03767388, doi: 10.1016/j.memsci.2005.05.002.

6 Přílohy



MEMBRÁNA RALEX® CM(H)-PES

POPIS:

Heterogenní katexová membrána pro elektrodialýzu, elektrodeionizaci a membránovou elektrolyzu.



Základní specifikace materiálu		
Iontovýmenná skupina	R - SO ₃ ⁻	sulfonová
Iontová forma - protiion	Na ⁺	sodný ion
Základní pojiva na bázi	PE	polyethylen
Armující textilie	PES	polyester

Mechanické charakteristiky			
Tloušťka suché membrány	tl _s [mm]	< 0,45	
Tloušťka zbotnalé membrány	tl _z [mm]	< 0,7	
Změny membrány při botnání Δ (v demineralizované vodě)	tloušťka	Δ tl [%]	< 65
	délka	Δ l [%]	< 3
	šířka	Δ w [%]	< 4
	váha	Δ m [%]	< 65
Hydrodynamická permeabilita pro vodu	Δ P = 1 bar	[l/h.m ²]	0

Elektrochemické charakteristiky			
Odpor v 0,5 M NaCl (měřeno stejným proudem)	plošný	R _A [Ω.cm ²]	< 8
	specifický	R _S [Ω.cm]	< 120
Převodové číslo	0,5/0,1 M KCl	t ^M	> 0,95
Permselectivita	0,5/0,1 M KCl	P _{SKT} [%]	> 90

Jiné charakteristiky	
Dobrá tepelná odolnost mimo membránový modul (regenerace, sanitace) – do 1 hod. 90°C, více než 1 hod. 65°C, v membránovém modulu s vloženým na pětím 40°C, krátkodobě 45°C.	
Odolnost proti agresivním chemikáliím a složkám způsobujícím zanášení membrán.	
Dlouhodobá stabilita při pH 0–10, s výjimkou silných oxidačních činidel.	
Pro regeneraci je krátkodobě možné použít alkalických činidel s pH do 12.	
Vysoká odolnost proti některým průmyslovým membránovým jedům.	
Vysoká životnost.	

CERTIFIKACE:

Výroba membrán je certifikována ve shodě s ČSN EN ISO 9001:2009 a ČSN EN ISO 14001:2005. Membrána typu CMH-PES je certifikována pro použití v potravinářství.

MEGA a.s., Divize membránových procesů, Pod Vínicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika
Tel.: +420 487 888 300, Fax: +420 487 888 302, E-mail: sales@mega.cz, Web: www.ralex.eu, www.mega.cz

PDS-DMP/MEMBRÁNA RALEX® CM(H)-PES; CZ/06/12

PRODUKTOVÝ LIST

Obrázek 4 Parametry komerčně dostupné katexové heterogenní membrány

Tabulka 24 Hořlavost emulzních kopolymerů

Vzorek	Ralsko 1	Ralsko 2	Ralsko 3	Ralsko 4	Ralsko 5	Ralsko 6	Ralsko 7	Ralsko 8	Ralsko 9	Ralsko 10	Ralsko 11	Ralsko 12
původní hmotnost [g]	12,44	9,32	9,50	10,99	10,82	10,08	10,03	6,98	10,23	5,91	8,07	10,33
mean HRR [kW/m ² ·g]	47,721	36,496	31,698	37,127	52,488	34,786	42,539	44,759	37,282	42,222	35,016	30,531
mean EHC [MJ/kg·g]	2,2120	2,9280	2,9956	2,6694	2,6622	2,8651	2,9506	4,1391	2,5993	4,6386	2,8988	2,3390
mean MLR [g/s·g]	0,00562	0,00421	0,00397	0,00397	0,00575	0,00425	0,00508	0,00481	0,00439	0,00502	0,00486	0,00409
mean SEA [m ² /kg·g]	18,019	20,493	17,715	23,138	24,028	29,038	36,081	37,440	30,320	55,733	41,625	32,417
THR [MJ/m ² ·g]	8,3523	8,4340	7,9255	9,0994	8,9260	8,0074	8,0881	8,9601	8,2038	8,0292	6,8322	6,7235
TOC [g/g]	1,6632	1,6273	1,7094	1,7567	1,7289	1,7295	1,7489	1,7272	1,5827	1,5902	1,3540	1,3330
Mass lost [%]	98,3	96,9	98,2	97,7	98,4	97,7	96,3	97,6	97,2	94,8	95,7	92,5
Average specific MLR [g/s·m ² ·g]	2,8562	3,2818	2,4752	2,7574	3,5703	2,7718	2,9131	3,8140	2,9036	4,2567	4,2973	3,2626
TSR [m ² /m ² ·g]	70,153	73,909	62,453	80,659	81,003	84,090	98,833	84,396	96,977	97,425	98,730	97,342
TSP [m ² ·g]	0,2273	0,2328	0,2201	0,2541	0,2552	0,2964	0,3484	0,2658	0,3055	0,3157	0,3199	0,3154
MARHE [kW/m ² ·g]	31,654	33,442	34,145	41,028	35,116	34,557	33,683	43,655	34,604	35,228	27,489	24,129
MARHE [kW/m ²]	393,78	311,68	324,38	450,90	379,95	348,34	337,84	304,71	353,99	208,20	221,84	249,25
Čas do vznícení [s]	123	123	85	67	127	98	110	97	107	129	142	156

Tabulka 25 Hořlavosti iontovýměnných heterogenních membrán

Vzorek + katex	Ralsko 1	Ralsko 2	Ralsko 3	Ralsko 4	Ralsko 5	Ralsko 6	Ralsko 7	Ralsko 8	Ralsko 9	Ralsko 10	Ralsko 11	Ralsko 12
původní hmotnost [g]	9,94	6,43	8,02	5,51	6,77	5,54	5,19	6,81	5,11	7,57	6,42	4,99
mean HRR [kW/m ² ·g]	14,384	19,073	16,156	19,590	14,920	18,042	18,439	15,080	21,852	16,074	20,409	21,280
mean EHC [MJ/kg·g]	2,7591	4,4769	3,3254	5,0542	4,1376	4,8622	5,0309	4,0684	4,7964	3,2383	3,4469	4,2030
mean MLR [g/s·g]	0,00147	0,00175	0,00169	0,00193	0,00162	0,00188	0,00193	0,00139	0,00253	0,00185	0,00251	0,00272
mean SEA [m ² /kg·g]	11,679	32,116	144,660	123,801	96,342	19,795	-20,914	-60,266	33,738	16,222	24,045	25,534
Total heat release [MJ/m ² ·g]	5,6854	6,4049	5,2576	5,4859	5,2219	5,4145	5,5527	5,4375	5,2571	5,3073	4,8980	4,8943
Total oxygen consumed [g/g]	0,9673	1,0115	0,8945	0,8934	0,9324	0,9473	0,9648	0,8454	0,8852	0,9061	0,7977	0,7972
Mass lost [%]	59,6	59,1	55,1	52,8	54,8	57,8	56,0	50,2	61,1	60,8	59,3	62,5
Average specific MLR [g/s·m ² ·g]	0,7573	0,9329	0,8750	1,1672	0,7648	1,1074	1,0810	0,8473	1,7653	1,0817	1,4756	2,1963
Total smoke release [m ² /m ² ·g]	24,076	61,507	229,917	140,333	125,726	49,837	11,746	2,825	37,222	28,314	39,844	32,841
Total smoke production [m ² ·g]	0,0674	0,1599	0,6438	0,3761	0,3696	0,1435	0,0336	0,0072	0,1031	0,0796	0,1068	0,0880
MARHE [kW/m ² ·g]	14,970	20,807	14,119	19,507	15,289	20,298	23,458	15,005	24,850	18,436	18,155	22,120
MARHE [kW/m ²]	148,80	133,79	113,24	107,48	103,51	112,45	121,75	102,19	126,98	139,56	116,56	110,38
Čas do vznícení [s]	81	77	148	110	100	69	61	139	83	68	123	90

Údaje pro databázi knihovny

Název práce	Iontovýměnné heterogenní membrány
Autor práce	Jiří Škorňok
Obor	Polymerní materiály a kompozity
Rok obhajoby	2016
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Anotace	Bakalářská práce je věnována tématu iontovýměnných heterogenních membrán, přičemž její součástí je též literární rešerše na toto téma. Technikou radikálové emulzní polymerace byly připraveny různé typy polymerních pojiv. U připravených vzorků kopolymerních disperzí byly stanoveny základní vlastnosti jako obsah sušiny, pH, obsah koagulátu, viskozita a teplota skelného přechodu. Emulzní kopolymery byly použity jako matrice pro přípravu iontovýměnných heterogenních polymerních membrán, jejichž základem byla komerčně dostupná kationtovýměnná pryskyřice.
Klíčová slova	emulzní polymerace, iontovýměnná membrána, kationtovýměnná, core-shell