

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Jiří Škorňok

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Latexy jako matrice heterogenních iontovýměnných membrán

Jiří Škorňok

Diplomová práce

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Latexes as a matrices of heterogeneous ion-exchange membranes

Jiří Škorňok

Diploma thesis

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Škorňok**
Osobní číslo: **C16522**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Název tématu: **Latexy jako matrice heterogenních iontovýměnných membrán**
Zadávající 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 v souvislosti se zadaným tématem.
2. Pomocí emulzní polymerace připravte různé typy akrylátových latexů. Jako výchozí monomery použijte butylakrylát, styren, methylmethakrylát, 2,2,2-trifluorethylmethakrylát, kyselinu methakrylovou a diacetonakrylamid. Pro zajištění sesítění přidejte do latexu po jeho zalkalizování odpovídající množství dihydrazidu kyseliny adipové.
3. Charakterizujte připravené vzorky polymerních disperzí, zaměřte se zejména na velikost částic, zeta-potenciál a viskozitu.
4. Z vybraných latexů připravte homogenní iontovýměnné membrány. Posuďte vliv chemického složení emulzních kopolymerů z hlediska obsahu kyseliny akrylové nebo methakrylové na elektrochemické, separační a fyzikálně-mechanické vlastnosti membrán.
5. Latexy použijte také jako matrice pro přípravu heterogenních iontovýměnných membrán, jejichž základem je komerčně dostupná kationvýměnná pryskyřice. Vyhodnoťte charakteristické vlastnosti membrán. Zvolte vhodný typ latexové matrice a nalezněte optimální poměr latexové a iontovýměnné složky.
6. Posuďte možnost využití připravených latexů jako alternativních materiálů pro přípravu homogenních nebo heterogenních iontovýměnných membrán.


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

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **Ing. Eliška Stránská**
MemBrain s.r.o.
Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

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 10. 5. 2018

Jiří Škorňok

Na tomto místě bych chtěl poděkovat především vedoucí své diplomové 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 vyhotovení této práce.

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

Anotace

Diplomová práce se věnuje tématu přípravy a hodnocení iontovýměnných heterogenních membrán. Součástí diplomové práce je také literární rešerše pokrývající toto téma. Technikou emulzní polymerace byly připraveny různé typy polymerních pojiv ve formě latexů, které byly následně použity pro přípravu kationvýměnných heterogenních membrán, jejichž iontovýměnnou složkou byla komerčně dostupná kationvýměnná pryskyřice. Připravené membrány byly testovány z hlediska elektrochemických, separačních a fyzikálních vlastností.

Klíčová slova

emulzní polymerace, latex, iontovýměnná membrána, kationvýměnná membrána, samosíťování

Latexes as a matrices of heterogeneous ion-exchange membranes

Annotation

The diploma thesis is dedicated to the topic of the preparation and evaluation of ion-exchange heterogeneous membranes. A part of the diploma thesis is a literature survey covering this topic. By the method of emulsion polymerization, various types of polymer binders were prepared in the form of latexes which were subsequently used for the preparation of cation-exchange heterogeneous membranes, whose ion-exchange component was a commercially available cation-exchange resin. The prepared membranes were tested from the point of view of their electrochemical, separation and physical properties.

Keywords:

emulsion polymerization, latex, ion-exchange membrane, cation-exchange membrane, self-crosslinking

OBSAH

0	ÚVOD	14
1	TEORETICKÁ ČÁST	16
1.1	Membrány a elektromembránové procesy	16
1.1.1	Elektrodialýza	16
1.1.2	Elektrodeionizace	17
1.2	Základní dělení iontovýměnných membrán	18
1.2.1	Výroba homogenních iontovýměnných membrán	20
1.2.1.1	Polymerace nebo polykondenzace monomerů	20
1.2.1.2	Zavedení iontovýměnných funkčních skupin do předpřipraveného membránového filmu	21
1.2.1.3	Metoda zavedení funkčních skupin do připraveného polymeru	21
1.2.2	Výroba heterogenních iontovýměnných membrán	21
1.2.2.1	Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice	22
1.2.2.2	Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice válcováním	24
1.2.2.3	Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerního pojiva v rozpouštědle ..	25
1.2.2.4	Vznik polymerní matrice „in situ“	28
1.2.2.5	Vznik iontovýměnné pryskyřice „in situ“	29
1.3	Latexy	30
1.3.1	Příprava syntetických latexů technikou emulzní polymerace	31
1.3.2	Smíchání iontovýměnné pryskyřice s latexem	32
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
2.1	Použité chemikálie	34
2.1.1	Monomery	34
2.1.2	Síťovadlo	35
2.1.3	Emulgátor	35
2.1.4	Iniciátor	35
2.1.5	Kationvýměnná pryskyřice	36
2.1.6	Voda	36
2.1.7	Alkalizační činidlo	36
2.1.8	Armující složka membrán	36
2.2	Postup syntézy nestrukturovaných latexů	37
2.3	Postup syntézy core-shell latexů	37

2.4	Složení polymeračního systému nestrukturovaných latexů a core-shell latexů.....	38
2.5	Postup přípravy iontovýměnných membrán z latexů L 1–14	40
2.6	Postup přípravy iontovýměnných membrán z latexů L 15–25	41
2.7	Použité metody měření.....	42
2.7.1	Stanovení obsahu sušiny	42
2.7.2	Stanovení obsahu koagulátu.....	42
2.7.3	Stanovení <i>pH</i>	42
2.7.4	Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda.....	43
2.7.5	Stanovení velikosti částic	43
2.7.6	Stanovení ζ -potenciálu	44
2.7.7	Stanovení minimální filmotvorné teploty	44
2.7.8	Stanovení absorpce vody.....	44
2.7.9	Stanovení extrahovatelného podílu	45
2.7.10	Stanovení iontovýměnné kapacity.....	45
2.7.11	Stanovení permselektivity	46
2.7.12	Stanovení specifického a plošného odporu.....	49
2.7.13	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	52
3	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	53
3.1	Hodnocení latexů	53
3.1.1	Základní vlastnosti latexů	53
3.1.2	Extrahovatelný podíl	57
3.2	Hodnocení iontovýměnných membrán	59
3.2.1	Vliv obsahu karboxylových funkčních skupin v emulzních kopolymerech L 1–14....	59
3.2.1.1	Stanovení iontovýměnné kapacity	59
3.2.1.2	Stanovení plošného a specifického odporu.....	61
3.2.1.3	Stanovení permselektivity.....	63
3.2.1.4	Stanovení absorpce vody	64
3.2.1.5	Shrnutí – zvolení optimálního latexu jako matrice heterogenních iontovýměnných membrán.....	66
3.2.2	Vliv zesílení a typu použitých monomerů v emulzních kopolymerech L 15–25	68
3.2.2.1	Stanovení iontovýměnné kapacity	68
3.2.2.2	Stanovení specifického a plošného odporu.....	69
3.2.2.3	Stanovení permselektivity.....	70
3.2.2.4	Stanovení absorpce vody	71
3.2.2.5	Hodnocení morfologie povrchu pomocí SEM.....	72

4	ZÁVĚR.....	75
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	78
6	PŘÍLOHY	85

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Schéma elektrodialyzační jednotky (21); kation (●), anion (○) (1)	17
Obrázek 2 Schéma elektrodeionizační jednotky (21); kationvýmenná pryskyřice (●), anionvýmenná pryskyřice (○) (1).....	18
Obrázek 3 Aparatura pro emulzní polymeraci: 1 – míchadlo; 2 – zpětný chladič; 3 – přívod monomerů; 4 – přívod inertního plynu (N ₂); 5 – polymerační reaktor; 6 – vodní lázeň; 7 – termostat; 8 – emulgační baňka; 9 – rychloběžné míchadlo	40
Obrázek 4 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) referentní elektrody; 3a, 3b – magnetická míchadélka; 4a, 4b – teplotní čidla; 5 – voltmetr; 6a, 6b – stahovací desky.....	47
Obrázek 5 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) referentní elektrody; 3a, 3b-Pt elektrody; 4a, 4b – teplotní čidla; 5 – zdroj stejnosměrného proudu; 6 – ampérmetr; 7 – voltmetr; 8a, 8b – stahovací desky	49
Obrázek 6 Narmovaná iontovýmenná membrána M 20 (nahore) a M 21 (dole) s obsahem 60 hm. % iontovýmenné pryskyřice při 150 násobném zvětšení (vlevo) a 1000 násobném zvětšení (vpravo).....	73
Obrázek 7 Armovaná iontovýmenná membrána M 20 (nahore) a M 21 (dole) s obsahem 60 hm. % iontovýmenné pryskyřice při 150 násobném zvětšení (vlevo) a 1000 násobném zvětšení (vpravo)	74
Graf 1 Závislost IEC na obsahu katexu pro různé koncentrace KA v latexových částicích	60
Graf 2 Závislost IEC na obsahu katexu pro různé koncentrace KMA v latexových částicích.....	61
Graf 3 Závislost absorpce vody na obsahu katexu pro různé koncentrace KA v latexových částicích.....	65
Graf 4 Závislost absorpce vody na obsahu katexu pro různé koncentrace KMA v latexových částicích	66
Tabulka 1 Zkratky a strukturní vzorce monomerů	34
Tabulka 2 Vlastnosti monomerů.....	35
Tabulka 3 Typické vlastnosti Disponilu FES 993	35
Tabulka 4 Obecné složení polymeračního systému nestrukturovaných latexů	38
Tabulka 5 Monomerní násada pro nestrukturované latexy	38
Tabulka 6 Obecné složení polymeračního systému core-shell latexů	39
Tabulka 7 Monomerní násada pro core-shell latexy.....	39
Tabulka 8 Navážky jednotlivých komponent pro přípravu membrán L 1–14.....	41
Tabulka 9 Navážky jednotlivých komponent pro syntézu membrán L 15–25	41
Tabulka 10 Charakteristické vlastnosti latexů L 1–14.....	55
Tabulka 11 Charakteristické vlastnosti latexů L 15–25.....	56
Tabulka 12 Viskozita, velikost částic a zeta potenciál latexů L 1–14	56
Tabulka 13 Viskozita, velikost částic a zeta potenciál latexů L 15–25	57
Tabulka 14 Extrahovatelný podíl a obsah gelu vzorků L 15–25	58

Tabulka 15 Vliv obsahu KA popř. KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýměnné pryskyřice na iontovýměnnou kapacitu membrán M 1–14	60
Tabulka 16 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýměnné pryskyřice na plošné odpory membrán M 1–14	62
Tabulka 17 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýměnné pryskyřice na specifické odpory membrán M 1–14	62
Tabulka 18 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýměnné pryskyřice na permsektivitu membrán M 1–14	63
Tabulka 19 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýměnné pryskyřice na absorpci vody membrán M 1–14	65
Tabulka 20 Hodnoty IEC iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru	69
Tabulka 21 Hodnoty plošných a specifických odporů iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru	70
Tabulka 22 Hodnoty permsektivity iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru	71
Tabulka 23 Hodnoty absorpce vody iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru	72

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ABS	akrylonitrilbutadienstyren
ADH	dihydrazid kyseliny adipové
AMA	allylmethakrylát
BA	butylakrylát
DAAM	diacetonakrylamid
DEMI voda	demineralizovaná voda
DMF	N,N-dimethylformamid
DVB	divinylbenzen
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HIPS	„high impact“ rázuvedorný polystyren
IEC	iontovýměnná kapacita
KA	kyselina akrylová
KMA	kyselina methakrylová
LDPE	lineární polyethylen
<i>MFT</i>	minimální filmotvorná teplota
MMA	methylnmethakrylát
MMR10 K10	nanočástice montmorillonit K10
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
PA	polyamid
PAN	polyakrylonitril
PE	polyethylen
PES	polyester
PMMA	polymethylmethakrylát
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
Sty	styren
PANI	polyanilin
PS	polystyren
PSU	polysulfon
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PVDF	polyvinylidenfluorid
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TFEMA	trifluoroethylmethakrylát
T_g	teplota skelného přechodu
THF	tetrahydrofuran
T_v	teplota varu

0 Úvod

Náš každodenní život i různé oblasti průmyslu kladou poměrně vysoké požadavky na membránové technologie, které rok od roku poutají stále větší pozornost. Elektrodialýza pro odsolování brakických vod, zakoncentrování slané vody, oddělování iontových materiálů od neiontových materiálů, znovuzískávání kyselin a zásad z odpadních roztoků nebo elektrodeionizace pro hlubší odsolování. To všechno jsou oblasti průmyslu, kde se hojně využívají iontovýměnné membrány. Studium a vývoj iontovýměnných membrán, které se používají jako aktivní oddělovače jsou zásadní pro neustálý pokrok a zlepšování efektivity elektro-separačních procesů. Nutno podotknout, že se iontovýměnné membrány využívají také v oblasti obnovitelných zdrojů, potravinářském nebo farmaceutickém průmyslu.

Iontovýměnné membrány lze podle způsobu přípravy rozdělit do dvou základních skupin, a sice na homogenní a heterogenní. Heterogenní membrány se skládají nejméně ze dvou fází, kdy ve většině případů je jednou z nich inertní pojivo a druhou iontovýměnná pryskyřice. Naproti tomu jsou homogenní membrány tvořeny pouze jedinou fází, která plní funkci inertního pojiva a iontovýměnné pryskyřice zároveň. Dvou a vícenásobná struktura heterogenních membrán poskytuje určité výhody, ale i nevýhody. Kombinováním různých vlastností jednotlivých fází však lze připravit membrány, jejichž pozitivní vlastnosti budou výrazně převyšovat jejich negativní rysy.

Hlavní oblastí zájmu této diplomové práce jsou heterogenní iontovýměnné membrány. Jako iontovýměnná fáze byla použita komerčně dostupná silně kyselá kationvýměnná pryskyřice. Pro funkci pojiva byl zvolen emulzní kopolymer ve formě latexu připravený technikou emulzní polymerace. Mezi hlavní výhody těchto heterogenních membrán patří jednoduchost přípravy. Mezi tradiční způsoby přípravy membrán patří extruze, lisování či kalandrování. Pro všechny tyto způsoby přípravy je nutné vlastnit ekonomicky i technicky náročné vybavení. Navíc v průběhu výroby membrán dochází k tepelnému namáhání iontovýměnné pryskyřice, které může vést k degradaci materiálu a poté zřetelnému poklesu iontovýměnné kapacity membrán. Oproti tomu technika přípravy heterogenních membrán s využitím pojiva ve formě latexu spočívá ve smísení iontovýměnné pryskyřice a latexu za běžné teploty, odlití směsi do forem o požadovaných rozměrech a vysušení membránových tělísek. Navíc díky možnosti kombinovat různé druhy monomerů je možné připravit latex, který bude eliminovat negativní rysy heterogenních membrán a zlepšovat jejich pozitivní vlastnosti. Neposlední výhodou latexů je jejich snadná zpracovatelnost a ekologická povaha.

Cílem první části této diplomové práce byla syntéza dvou řad latexů lišících se obsahy kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové a studium jejich využití jako polymerních maticí iontovýměnných heterogenních membrán z hlediska vlivu obsahu karboxylových skupin v latexovém kopolymeru na iontovýměnné vlastnosti membrán. V druhé části diplomové práce bylo cílem snížit nasákavost membránového materiálu v destilované vodě při zachování přijatelných elektro-separačních vlastností. Dále byl zkoumán vliv keto-hydrazidového inter-částicového zesílení a také jeho kombinace s intra-částicovým zesílením, zajištěným při syntéze latexu pomocí kopolymerace s vícefunkčním monomerem, na nasákavost výsledných membránových materiálů. Byl také posouzen vliv polarity emulzního kopolymeru na nasákavost výsledných membrán.

1 Teoretická část

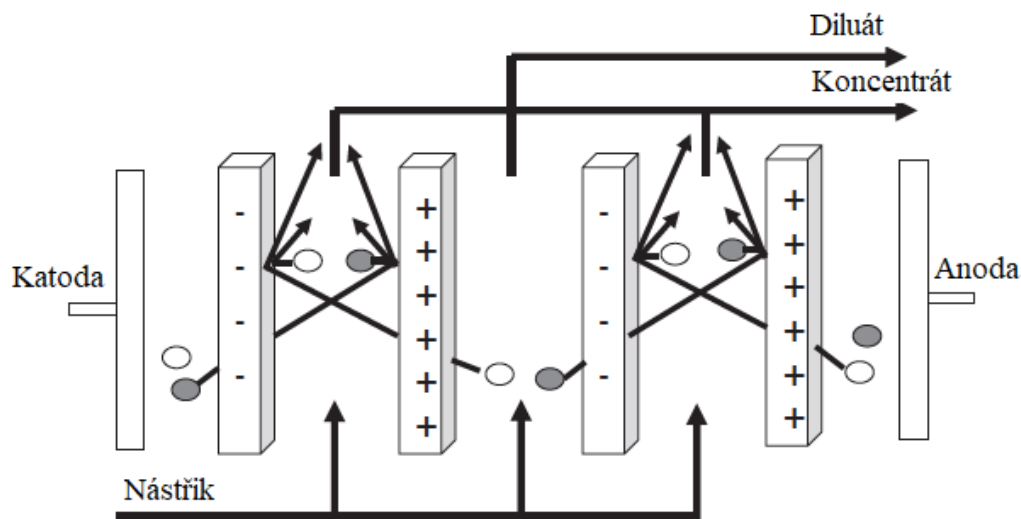
1.1 Membrány a elektromembránové procesy

V elektromembránových procesech jsou membrány hlavní a nezbytnou komponentou. Jejich unikátní vlastnost separovat a transportovat selektivně ionty dělá z iontovýměnných membrán zajímavý nástroj pro separační procesy. Mezi nejdůležitější elektromembránové separační procesy využívající iontovýměnné membrány patří elektrodialýza, která má obrovský technický a komerční potenciál, především v oblasti deionizace vody a předkoncentrace solí. Neméně důležitým procesem je elektrodeionizace, nebo také elektrolýza s bipolárními membránami, obsahující jak anionvýměnná, tak kationvýměnná aktivní centra. V současné době jsou rozvíjející se oblasti kapacitní deionizace využívané pro odsolování vod a změkčování vod nebo elektrodialytické uchovávání energie v iontových bateriích (1).

1.1.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza je dnes zdaleka nejdůležitějším iontovýměnným procesem. Využívá se především v desalinizaci vody a deionizačních procesech v potravinářském a chemickém průmyslu. Využívaná je také v ocelářském průmyslu, pro regeneraci kyselin.

V elektrodialýze iontovýměnná membrána odděluje iontové částice od vodného roztoku a dalších nenabitých komponent, které jsou součástí roztoku. Zařízení pro elektrodialýzu se skládá z pracovních jednotek obsahujících membránový pár (anionvýměnná a kationvýměnná membrána) a z pracovních komor – koncentrátové (dochází k zakoncentrování roztoku) nebo diluátové (dochází k demineralizaci roztoku). Anionvýměnné a kationvýměnné membrány jsou střídavě umístěny mezi kladnou a zápornou elektrodou, čímž se vytváří elektrický potenciál způsobující migraci iontů k příslušným elektrodám. Kationty pak procházejí přes kationvýměnnou membránu, přes anionvýměnnou membránu není prostup kationtu možný. Analogický proces probíhá u aniontů. Výsledkem elektrodialýzy je vznik zakoncentrovaného roztoku (koncentrátu) a odsoleného roztoku (diluátu) (1,2).

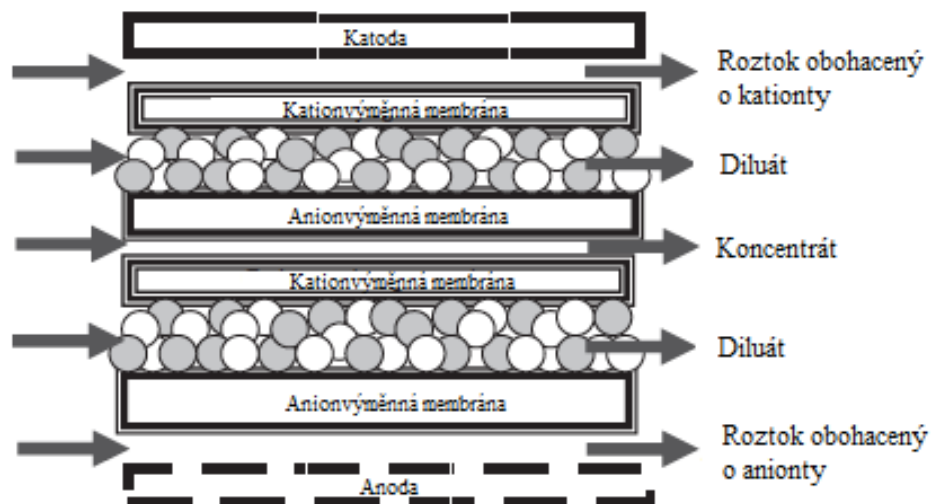


Obrázek 1 Schéma elektrodialyzační jednotky (21); kation (●), anion (○) (1)

1.1.2 Elektrodeionizace

Elektrodeionizace je separační proces, který se využívá k hluboké demineralizaci málo vodivých roztoků. V podstatě se jedná o hybridní proces, který kombinuje elektrodialýzu a iontově výměnné pochody. Výhodou této metody, využívané především k přípravě ultračisté vody, je nepřerušovanost procesu, nízké nároky na elektrickou energii a vysoký výtěžek vody. Zpracovávanou kapalinou je ve většině případů demineralizovaná voda.

Oproti elektrodialýze se liší elektrodeionizace přítomností iontovýměnné pryskyřice v diluátových komorách. Ioniovýměnná pryskyřice díky své přítomnosti zvyšuje intenzitu demineralizačního procesu zředěných roztoků. Kombinací elektrodialýzy a iontové výměny v iontovýměnné pryskyřici dochází ke zvýšení vodivosti elektrolytu, čímž se snižuje elektrická náročnost elektrodialýzy a zároveň probíhá regenerace iontovýměnné pryskyřice vodíkovými a hydroxylovými ionty vznikajícími disociací vody v elektrodialyzační jednotce (2,3).



Obrázek 2 Schéma elektrodeionizační jednotky (21); kationvýměnná pryskyřice (●), anionvýměnná pryskyřice (○) (1)

1.2 Základní dělení iontovýměnných membrán

V současné době je možné většinu komerčně dostupných iontovýměnných membrán rozdělit do dvou skupin a to podle struktury, nebo podle způsobu přípravy na homogenní a heterogenní.

Homogenní membrány obsahují funkční skupinu vázanou na hlavní polymerní řetězec. Iontovýměnné skupiny jsou tedy přítomné v celém objemu membrány. Výhodou homogenních membrán jsou jejich dobré elektrochemické vlastnosti, jako je nízký plošný a specifický odpor díky nízké tloušťce, nebo vysoká permselectivita. Heterogenní membrány se oproti homogenním membránám skládají z minimálně dvou fází – polymerního pojiva a iontovýměnné pryskyřice. Polymerní pojivo je ve většině případů inertní, neobsahuje iontovýměnné skupiny a je důležité, aby bylo pevné a flexibilní. Lze tedy říci, že iontovýměnná pryskyřice nemusí mít dobré mechanické vlastnosti, ale je vyžadováno, aby měla perfektní elektrochemické vlastnosti. Ve výsledku lze konstatovat, že heterogenní membrány mají horší elektrochemické vlastnosti, ale jejich příprava může být jednodušší a díky pojivu vykazují lepší mechanické vlastnosti než homogenní membrány vynikající svými elektrochemickými schopnostmi. Navíc díky možné variabilitě pojiva i iontovýměnné pryskyřice je možné neomezeně dále vylepšovat vlastnosti heterogenních membrán ve více oblastech, než je jen jejich finanční nákladnost (4,5).

Příprava heterogenních membrán však skýtá jistá úskalí, jako je například výskyt průchodů pro ionty uvnitř membrány z jedné strany membrány na druhou, bez toho aniž by došlo k interakci iontu s iontovýměnnou skupinou heterogenní membrány. Dalším možným problémem vyskytujícím se u heterogenních membrán je změna objemu iontovýměnné pryskyřice po ponoření do vody. Částice iontovýměnné pryskyřice může svůj objem ve vodě zvětšovat nebo snižovat, což může vést k odkrytí funkčních skupin iontovýměnných center a také zvýšení měrné elektrické vodivosti, nebo naopak snížení výkonnosti dané membrány.

Zásadní veličinou pro membrány je jejich elektrická konduktivita. Aby byla zajištěna, je nutné, aby se jednotlivé částice iontovýměnné pryskyřice vzájemně dotýkaly. Splněním této podmínky se však může zvyšovat křehkost membrány. Oblast polymerních kompozitních materiálů jasně popisuje jev, kdy se se zvyšujícím obsahem plniva zároveň snižuje pevnost materiálu. Křehkost materiálu je možné ovlivňovat volbou plniva pozitivně i negativně. Pozitivní vliv byl sledován například u sazí kaučukovitých polymerů (4,6).

Iontovýměnné membrány se pro většinu aplikací vyrábí z chemicky inertních materiálů bez náboje. Hlavními zástupci jsou polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polytetrafluorethylen (PTFE), polysulfon (PSU), polyamid (PA) a další.

Náboj membrán je ale nezbytný pro aplikace řízené elektrickou silou, například v elektrodialýze, elektrodeionizaci nebo v oblasti ukládání elektrické energie v palivových článcích či redoxních bateriích. Proto jsou do inertního pojiva přidávány iontovýměnné pryskyřice s funkčními skupinami. Mezi nejběžnější kationvýměnné skupiny patří sulfonové ($-\text{SO}_3\text{H}$), karboxylové ($-\text{COOH}$), fosforité ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) a fenolické hydroxidové ($-\text{OH}$) skupiny. Tato iontovýměnná skupina má za následek propustnost kationtů skrz membránu, ale k aniontům je nereaktivní. Materiály s amonnými ionty ($-\text{NR}_3^+$, kdy $\text{R} = \text{H}$ nebo organický zbytek) nebo fosfoniovými ionty (PR_3^+ , kdy $\text{R} = \text{alkyl}$ nebo aryl) jsou propustné pro anionty, ale ke kationtům jsou nereaktivní (7).

1.2.1 Výroba homogenních iontovýměnných membrán

Mezi základní postupy výroby homogenních membrán řadíme několik následujících postupů:

- Polymerace nebo polykondenzace monomerů
- Zavedení iontovýměnných funkčních skupin do předpřipraveného membránového filmu
- Zavedení anionvýměnných nebo kationvýměnných funkčních skupin do připraveného polymeru.

1.2.1.1 Polymerace nebo polykondenzace monomerů

Tento postup přípravy homogenních membrán lze praktikovat pouze v případě, že alespoň jeden z monomerů obsahuje iontovýměnné skupiny nebo skupiny, které lze následnou reakcí převést na iontovýměnné. Typickým příkladem jsou membrány připravené polykondenzační reakcí formaldehydu s fenolem. V prvním kroku se provádí sulfonace fenolu koncentrovanou kyselinou sírovou při teplotě 80 °C, čímž vzniká kyselina *p*-fenolsulfonová. V druhém kroku probíhá síťování pomocí formaldehydu. Vzniká tak homogenní membrána s $-\text{SO}_3\text{H}$ kationvýměnnými aktivními centry, která vyniká svými elektrochemickými vlastnostmi, ale vykazuje nízkou mechanickou pevnost (5).

Použití formaldehydu jako síťovacího činidla lze využít také při přípravě anionvýměnných membrán. Nejprve probíhá polykondenzace *m*-fenylendiaminu, následně dochází k síťovací reakci pomocí formaldehydu.

Důležitým zástupcem homogenních membrán připravených polymerací nebo polykondenzací monomerů jsou perfluorované kationvýměnné membrány. Hlavními funkčními skupinami jsou sulfonové, nebo karboxylové skupiny navázané na polytetrafluorethylenu, který dodává membráně vynikající chemickou a tepelnou stabilitu. Takovéto membrány se na trhu vyskytují pod názvem Nafion® a jsou produkovány firmou DuPont™. Obdobně jsou vyráběny z perfluorovaných uhlovodíků i komerční membrány Dow epoxy® od společnosti The Dow Chemical company (7).

1.2.1.2 Zavedení iontovýměnných funkčních skupin do předpřipraveného membránového filmu

Tato kategorie zahrnuje membrány na bázi styren-divinylbenzenu, které jsou nejvíce rozšířené a literaturou nejrozsáhleji popsané literaturou k využití v elektro dialýze. Tyto membrány jsou připravovány kopolymerací styrenu s divinylbenzenem. Aby vznikla kationvýměnná membrána, probíhá následně sulfonace pomocí kyseliny sírové nebo kyseliny chlorsulfonové v dichlormethanu za přítomnosti síranu stříbrného. Aby vznikla anionvýměnná membrána, probíhá po kopolymeraci chlormethylace a následně aminace (5).

Zástupcem tohoto způsobu přípravy jsou membrány CVM od firmy Asahi Glass Co., jejichž postup přípravy popsal Mizutani (1). V první fázi přípravy byl jemně namletý polyvinylchlorid (PVC) smísen divinylbenzenem jako iniciátorem radikálové polymerace a s monomery (styren, chlormethylstyren, 4-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin) obsahujícími funkční skupiny vhodné pro následné zavedení iontovýměnné skupiny. Po průběhu polymerace vzniká tzv. „interpenetrating“ polymerní síť (8).

1.2.1.3 Metoda zavedení funkčních skupin do připraveného polymeru

Na polymerní materiál, např. polysulfon, jsou chemickou reakcí nanášeny iontovýměnné skupiny. Polymerní materiál s iontovýměnnými vlastnostmi je pak rozpuštěn a odlit jako membránový film. Značnou nevýhodou těchto membrán, využívajících polysulfonu jako nosiče iontovýměnných skupin, je však vysoká polarita a tedy afinita vůči vodě, způsobující silné botnění ve vodných roztocích elektrolytů. Vlivem silného botnění dochází k rozměrovým změnám polymerních membrán a zvlnění uvnitř elektro dialyzační jednotky.

Možnou alternativou k membránám založeným na sulfonovaném polystyrenu (PS) jsou membrány na bázi polyfosfazenu. Polyfosfazeny jako polymerní nosiče vynikají především vysokou tepelnou stabilitou a možností navázání různých funkčních skupin či řetězců na hlavní řetězec, který je tvořen seskupením $-P=N-$. Značná úskalí těchto membrán však spočívají v hydrofilním charakteru výsledných membrán, ale také v sulfonaci hlavního řetězce polyfosfazenu (5).

1.2.2 Výroba heterogenních iontovýměnných membrán

Nejjednodušší metodou přípravy heterogenních iontovýměnných membrán je prosté rozdispergování částic iontovýměnné pryskyřice v inertní matici polymerního pojiva

s následnou extruzí, kalandrováním či lisováním. Iontovými pryskyřicí je ve většině případů styren-divinylbenzenový kopolymer s příslušnou kationvýměnnou nebo anionvýměnnou funkční skupinou. Při přípravě heterogenních membrán je cílem získat směs s maximální homogenitou a rovnoměrným rozptýlením obou složek, čehož se většinou dosahuje pozvolným zahříváním směsi tak, aby došlo k roztavení termoplastického inertního polymerního pojiva. Zároveň však nesmí být překročena teplota, při níž by mohlo dojít k tepelné degradaci iontovýměnných funkčních skupin. Při procesu výroby se hojně využívá různých aditiv, vylepšujících výsledné vlastnosti membrán (7,9,10).

Mezi základní postupy přípravy heterogenních membrán jsou řazeny:

- Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice
- Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice válcováním
- Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerního pojiva v rozpouštědle
- Vznik polymerní matrice „in situ“
- Vznik iontovýměnné pryskyřice „in situ“.

1.2.2.1 Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice

Iontovými pryskyřice i pojivo jsou obvykle výrobci dodávány v nevhodné podobě pro proces přípravy membrán. Obě složky se musí před samotným procesem mísení vhodně upravit. Nejdříve probíhá vysušení, následně namletí a poté přesátí, aby byla zajištěna stejná velikost částic obou složek. Následuje smísení a extruze, kalandrování či lisování homogenní směsi, čímž vzniká heterogenní membrána.

Hale a McCauley (11) připravovali heterogenní membrány smísením polymerního pojiva PE a iontovými pryskyřice na bázi PS. Iontovými pryskyřice byla namleta pomocí kulového mlýna a smíšena s práškovým PE. Jako disperzní médium byl použit xylen, který byl následně oddělen destilací, a směs byla lisována do tenkých fólií, přičemž povrch byl zdrsněn skelným papírem, aby bylo zajištěno vystavení iontovýměnných skupin enkapsulovaných polymerním pojivem během procesu přípravy.

V současnosti je příprava perfluorovaných membrán (např. řada Nafion) velmi finančně náročná. Navíc kvůli vysoké ceně není možné používat tyto membrány ve velkém měřítku. Trh však vyžaduje chemicky a tepelně stabilní polymerní membrány, které jsou lépe zpracovatelné a levnější v porovnání s perfluorovanými membránami. Tyto požadavky by mohly splnit polymery, u nichž se v hlavním řetězci vyskytují aromatická jádra. Takové polymery ve většině případů vykazují dobrou tepelnou stabilitu a odolnost vůči chemikáliím

i vodě. Pokud jsou tyto materiály sulfonovány, mohou hlavní řetězce nést iontovýměnné skupiny. V současné době se nejvíce zkoumají polymery na bázi polysulfonu, sulfonovaných polyfosfazenů, sulfonovaných polyimidů s vysokým obsahem aromatických jader a sulfonovaných poly(ether ether ketonů). Schnauer a kol. (12) představili způsob přípravy iontovýměnných membrán, které by mohly nahradit membrány perfluorované. Ve své studii se zabývali syntézou heterogenní membrány na bázi poly(1,4-fenylensulfidu), který byl sulfonován kyselinou sírovou. Připravený iontovýměnný materiál byl převeden do formy prášku pomocí kulového mlýna a proset tak, aby velikost částic nepřesahovala 50 μm . Částice získaného iontovýměnného materiálu byly smíchány s lineárním PE (LDPE) v různých poměrech. Připravený granulát byl vstřikován do forem za teploty 150 $^{\circ}\text{C}$. Hotové membrány obsahovaly až 66 hm. % iontovýměnného materiálu. Připravené membrány vykazovaly dobré mechanické vlastnosti. Navíc membrány s nejvyšší koncentrací sulfonovaného poly(1,4-fenylensulfidu) vykazovaly lepší nebo stejné elektrochemické vlastnosti jako komerční membrány Nafion 117 (DuPont, USA). Vynikaly především svou permselektivitou a iontovýměnnou kapacitou.

Válek a Zachovalová (13) připravovali heterogenní membrány z komerčně dostupné iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice z PE vyztuženého uhlíkovými vlákny. Uhlíková vlákna byla s PE smíšena pomocí dvoušnekového hnětače. Koncentrace uhlíkových vláken byla 20 hm. %. Z této směsi byl vytvořen granulát, který byl v definovaném poměru smísen s iontovýměnnou pryskyřicí, roztaven a zhomogenizován. Extrudované membrány vykazovaly velmi dobré mechanické vlastnosti.

Iontovýměnné membrány RALEX® (MEGA, Česká republika) jsou vyráběny smísením iontovýměnné pryskyřice v suchém stavu s pojivem PE, roztavením a následnou extruzí. Pro zlepšení mechanických vlastností se používá vyztužení polyesterovou tkaninou (14).

Bin Tong a kol. (15) se ve své studii zabývali vývojem heterogenních kationvýměnných membrán pro destilační aplikace. Pro syntézu byl použit polymerní prášek PVC a kationvýměnná pryskyřice na bázi PS zesítěného divinylbenzenem (DVB). Membrány byly připraveny procesem horkého lisování za teploty 160 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku 2 MPa. Následně byly heterogenní membrány testovány na své elektrochemické a separační vlastnosti pro posouzení kvality metody přípravy. Výsledky ukázaly, že se zvyšující se koncentrací částic iontovýměnné pryskyřice se zlepšuje iontovýměnná kapacita a elektrochemické vlastnosti, ale zvyšuje se absorpce vody membrán. Připravené membrány vykazovaly vynikající výsledky při destilaci roztoku NaCl. Membrány dosahovaly podobných parametrů jako komerčně

dostupné Qianqiu R (Membrane Technology Development Co. Ltd., China) heterogenní membrány.

Dzyazko, Rozhdestveskaya a kol. (16) se ve své studii zabývali vlivem polymerního pojiva na výsledné vlastnosti heterogenních membrán. Polymerní membrány byly připraveny mísením iontovýměnného materiálu se čtyřmi druhy polymerní matrice, a sice s vysoce flexibilním LDPE, středně flexibilním fluoroelastomerem, tuhým vysoce hydrofobním polystyrenem a hydrofilní celulórou. Plnění iontovýměnnou složkou bylo 66 hm. % z celkové hmotnosti iontovýměnné membrány. Byly studovány elektrochemické a transportní vlastnosti membrán, jako iontovýměnná kapacita a permeabilita, ale i morfologie povrchu pomocí metody skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Výsledky ukázaly, že s klesající flexibilitou polymerní matrice se snižovala permeabilita membrán a zároveň se také snižovala iontovýměnná kapacita a vodivost membrán. Snižující se iontovýměnná kapacita byla způsobena sníženou flexibilitou polymerní matrice, která nedovolovala dostatečně vysokou míru zbotnění, a tím zpřístupnění všech iontovýměnných skupin. Membrány na bázi celulórového pojiva vykazovaly velmi špatné mechanické vlastnosti, a proto nebylo možné jejich elektrochemické a transportní vlastnosti stanovit. Jako nejlepší materiál byl vyhodnocen LDPE. Tyto membrány vykazovaly přijatelné hodnoty iontovýměnné kapacity a také dobré mechanické vlastnosti po dlouhodobé expozici v destilované vodě.

1.2.2.2 Smíchání iontovýměnné pryskyřice a polymerní matrice válcováním

Suryanarayana a kol. (4) připravili heterogenní membrány kalandrováním směsi přírodního kaučuku a iontovýměnných částic. Arnold a kol. (4) využívali jako elastomerní matici nitrilkaučuk a butylkaučuk nebo polychloropren. Membrány obsahovaly 60–75 hm. % iontovýměnné pryskyřice a byly vyztuženy tkanou textilií.

Firma Mitsubishi Petrochemical Co. (4) provedla široký výzkum výroby heterogenních membrán na bázi PP s vysokým obsahem sulfonovaného styren-divinylbenzenu (až 80 hm. %) připravených touto technikou. Zkoumanými vzorky byly komerčně dostupné membrány.

Tamura (4) zkoumal fyzikální a elektrochemické vlastnosti membrán na bázi částic TiO_2 s na povrchu vázanou iontovýměnnou pryskyřicí. U takto připravených membrán není možný průchod iontu skrz objem částic, ale pouze po jejich povrchu. Výsledné membrány vykazovaly dobré hodnoty sledovaných parametrů, z čehož vyplývá, že pro dobře fungující

heterogenní membránu je zásadní pouze prostup iontů okolo iontovýmenných částic pryskyřice.

1.2.2.3 Smíchání iontovýmenné pryskyřice a polymerního pojiva v rozpouštědle

Ve většině případů přípravy heterogenních membrán tímto způsobem se využívá dispergace iontovýmenné složky v roztoku polymerního pojiva. Pro smíchání obou složek je výhodnější, aby byla viskozita roztoku pojiva nízká, avšak při absenci míchání je lepší, když má směs viskozitu vyšší, aby nedocházelo k sedimentaci iontovýmenné pryskyřice, a tedy ke ztrátě homogenity.

Bieber a kol. (17) využívali při přípravě heterogenních membrán s vodou mísitelné rozpouštědlo N,N-dimethylformamid (DMF). Iontovýmenná pryskyřice byla dispergována v roztoku filmotvorných polymerů polyvinylbutyralu, polyvinylchloridu a kopolymerů vinylchloridu a akrylonitrilu. Směs byla nanášena jako membránový film, ze kterého bylo rozpouštědlo odstraněno pomocí koagulace ponořením do vody. Takto připravené membrány vykazovaly lepší mechanické a elektrické vlastnosti než membrány vyráběné odpařením rozpouštědla, především díky vzniklé charakteristické mikroporozitě.

Ve studii Namdariho a kol. (18) byly připraveny heterogenní membrány metodou odlévání. Jako polymerní matrice byly použity polymery PVC, rázuvzdorný polystyren (HIPS) a akrylonitrilbutadienstyren (ABS) v různých poměrech, které byly rozpuštěny v tetrahydrofuranu. Jako iontovýmenná složka byla použita komerčně dostupná iontovýmenná pryskyřice. Zároveň byly do směsi přidány nanočástice montmorillonitu K10 (MMR10 K 10) s kationvýmennými vlastnostmi, aby zlepšily elektrochemické vlastnosti membrán. Výsledky prokázaly, že nanočástice MMR K10 zlepšily elektrochemické vlastnosti membrán. Nejlepších výsledků bylo dosaženo membránami s pojivem PVC/HIPS/ABS v poměrech 40:40:20 a s obsahem nanočástic MMR K10 0,03 hm. %, kdy byl odpor membrán snížen o 37 %, zatímco iontovýmenná kapacita byla zvýšena o 75 %. Bylo zjištěno, že po přidání PVC do HIPS/ABS mleté směsi se zlepšilo rozptýlení iontovýmenné pryskyřice v membráně a byly také zlepšeny hodnoty absorpce vody, permselektivity a mechanické stability.

Hosseini a kol. (19) připravovali heterogenní membrány s různými poměry kopolymerů ABS a HIPS v polymerním pojivu. Membrány byly připraveny pomocí odlévací techniky, kdy byl jako rozpouštědlo použit tetrahydrofuran a jako iontovýmenná složka komerčně dostupná iontovýmenná pryskyřice. Pro dokonalou dispergaci iontovýmenné pryskyřice byl použit ultrazvuk. Optická mikroskopie ukázala, že použití ultrazvuku má zásadní vliv na

distribuci iontovýměnné pryskyřice. Uniformní povrch membrán byl potvrzen metodou SEM. Navyšování obsahu kopolymeru HIPS v polymerní matrici vedlo ke snížení absorpce vody membrán, avšak stejný postup vedl ke snižování iontovýměnné kapacity, permeability a elektrické vodivosti až do obsahu 10 hm. % HIPS, poté se zmíněné hodnoty zvyšovaly až do obsahu 80 hm. % HIPS v kopolymeru.

Poněkud netradiční je příprava heterogenních iontovýměnných membrán modifikovaných aditivem FeTiO_3 , které ve své studii syntetizovali Hosseini a kol. (20). Membrány byly připraveny smísením rozpuštěného PVC v tetrahydrofuranu (THF) s iontovýměnnou pryskyřicí a různými obsahy aditiva FeTiO_3 . Následně inverzí fází v destilované vodě vznikly membrány, u nichž byl zkoumán vliv koncentrace aditiva na elektrochemické vlastnosti. Podle výsledků studie se s rostoucím obsahem FeTiO_3 snižovala absorpce vody. Patrný byl také trend rostoucí iontovýměnné kapacity s rostoucím obsahem aditiva až do 16 hm. %, poté iontovýměnná kapacita klesala. Stejný trend se objevil i v případě membránového potenciálu. V případě permeability a průtoku membrány se tyto hodnoty snižovaly do obsahu 8 hm. % FeTiO_3 a poté prudce rostly až do koncentrace 16 hm. %. Odpor iontovýměnných membrán se snižoval se zvyšujícím se obsahem FeTiO_3 .

Zendehnan a kol. (21) připravili inverzní metodou speciální kationvýměnné heterogenní membrány pro použití v elektrodialýze. PVC byl rozpuštěn v THF. Do rozpuštěného polymeru byla přidána kationvýměnná pryskyřice a speciální uhlíkové nanotrubic o koncentraci 0; 0,5; 1; 2; 4 a 8 hm. %. Zhomogenizovaná směs byla ponechána po dobu 2 h v ultrazvuku, aby byly odstraněny případné agregáty uhlíkových nanotubic. Homogenní směs byla nanášena na suchou skleněnou podložku a ponořena do destilované vody, kde došlo ke vzniku membrány. Z výsledků studie vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem uhlíkových nanotubic se zlepšují parametry jako membránový potenciál, selektivita iontů, elektrická vodivost a mechanické vlastnosti membrán. Se zvyšujícím se obsahem nanočástic však zároveň docházelo ke zhoršení průtoku membrány. Nejlepších výsledků dosahovala řada membrán s obsahem 4 hm. % nanočástic.

Zhang a kol. (22) připravili vysoce hydrofilní heterogenní anionvýměnné membrány na bázi polyanilinu (PANI) a polyvinylidenfluoridu (PVDF). Autoři sami syntetizovali iontovýměnný materiál PANI, který vysušili a namleli pomocí kulového mlýna. Anionvýměnný prášek byl přidán do roztoku PVDF rozpuštěného v N-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) a směs byla zhomogenizována pomocí ultrazvuku. Membrány byly připraveny dvěma způsoby. Membrány byly vytvořeny odlitím na skleněnou podložku a pomocí inverze fází

v roztoku ethanolu a demineralizované vody, nebo odlitím na skleněnou podložku a vložením do vakuové trouby, kde byly ponechány vysychat při teplotě 55 °C. Autoři studie zjistili, že díky vyššímu hydrofilnímu charakteru byla zvýšena také vodivost membrány, zároveň však došlo ke snížení iontové selektivity, což může být překážkou v některých aplikacích, jako je např. zakonzentrovávání roztoků. Z výsledků bylo zřejmé, že se zvyšující se koncentrací PANI se také zvyšovala iontovýměnná kapacita membrán, což bylo zapříčiněno vyšším obsahem funkčních skupin v polymerní matici. Bylo zjištěno, že membrány připravené inverzí fází vykazovaly vyšší hodnoty iontovýměnné kapacity než membrány připravené technikou lití. Rozdílné hodnoty byly způsobeny rozdílnou velikostí pórů. Při inverzi fází vznikaly membrány s většími póry a širšími distribučními kanály.

Honey a Hardy (23) ve své studii mísili iontovýměnnou pryskyřici s roztokem polyvinylchloridu o velmi vysoké viskozitě. Homogenní směs byla vytlačována za vzniku fólie o tloušťce 2 mm. Kalandrováním této fólie vznikla výsledná membrána s tloušťkou 0,5 mm.

Zarrinkhameh a kol. (24) modifikovali kationvýměnné heterogenní membrány nanočásticemi stříbra. Pro syntézu byl využit PVC, komerčně dostupná iontovýměnná pryskyřice a nanočástice stříbra. Membrány byly připraveny metodou lití. Byl zkoumán vliv nanočástic stříbra na chemicko-fyzikální a antibakteriální vlastnosti membrán. Snímky SEM potvrdily, že povrch membrán byl kompaktní a metoda rentgenové difrakce potvrdila, že s přibývajícím koncentrací nanočástic stříbra se také měnila krystalinita membrán. S přidáním nanočástic se zlepšila iontová selektivita a transportní číslo membrán. Navíc měla přítomnost nanočástic stříbra likvidační schopnosti vůči bakteriím *Escherichia Coli*.

Nagarale a kol. (25) využili jako polymerní matici polysulfon nebo polykarbonát. Ioncovýměnná pryskyřice na bázi sulfonovaného polystyrenu (PS) byla dispergována v roztoku polymerního pojiva (30–50 hm. %). Ze směsi byla poté litím vyrobena membrána.

Shah a kol. (26) se ve své studii zabývali výrobou anionvýměnných membrán, při kterých by nebyly používány nebezpečné chemikálie, které jsou v absolutní většině pro zavedení anionvýměnných skupin na polymer nezbytné. Nebezpečnými látkami jsou chlormethylether a trimethylamin. Autoři proto použili pro syntézu anionvýměnné heterogenní membrány jako pojivo PVC, který byl rozpuštěn v THF. Rozpuštěné pojivo bylo smíseno s anionvýměnnou pryskyřicí. Použitá anionvýměnná pryskyřice byla ve formě vysušeného prášku namletého na kulovém mlýně na požadovanou hrubost zrn. Homogenní směs byla odlita na polypropylenovou látku a ponechána vysychat po dobu 30 minut, poté byly membrány

připraveny k použití. Výsledky studie naznačily, že takto připravené heterogenní membrány s obsahem 60 hm. % anexu si zachovaly dobré mechanické vlastnosti. Hodnoty iontovýměnné kapacity byly v porovnání se standardními komerčně dostupnými anionvýměnnými membránami srovnatelně vysoké. Výsledky studie tedy prokázaly, že přípravou heterogenních membrán pomocí anionvýměnné pryskyřice se lze vyhnout nebezpečným látkám při zachování stejných iontovýměnných a mechanických vlastností.

Ve studii Nemati a kol. (27) byly připraveny vysoce selektivní iontovýměnné membrány odlévací technikou. Maticí heterogenních membrán byl PVC, obsah iontovýměnné pryskyřice byl 50 hm. %. Povrch membrán byl modifikován hydrogelem na bázi 2-akrylamido-2-methylpropansulfonové kyseliny a superaktivovaných nanočástic s obsahem max. 0,05 hm. %. Hydrogelová formace na povrchu membrány byla potvrzena pomocí analýzy infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR). Modifikované membrány vykazovaly znatelné zlepšení v hodnotách membránových potenciálů, permselektivity a transportního čísla ve srovnání s komerčními membránami. Absorpce vody membrán však byla modifikací povrchu zvýšena. S vysokými obsahy nanočástic v hydrogelu se však objevil klesající trend u hodnot permeability a membránového toku. Modifikované membrány vykazovaly nízké elektrické odpory oproti nemodifikovaným membránám.

1.2.2.4 Vznik polymerní matrice „in situ“

Při výrobě heterogenních membrán touto technikou vzniká polymerní matrice polymerací monomerních sloučenin za přítomnosti iontovýměnných částic.

McRae a Juda (28) použili jako iontovýměnnou složku částice sulfonovaného styren-divinylbenzenu, které byly dispergovány v polymerující směsi fenolu s formaldehydem. Záměnou fenolu fenolsulfonovou kyselinou byla vytvořena membrána, jejíž dispergovaná fáze i polymerní pojivo obsahovaly iontovýměnnou funkční skupinu.

Wyllie (29) připravil heterogenní membrány stlačením a zalitím částic iontovýměnné pryskyřice monomerem styrenu ve speciální formě. Následnou polymerací styrenu vznikla iontovýměnná membrána, jejíž obsah iontovýměnné pryskyřice byl 75 hm. % a která vykazovala nízký elektrický odpor.

Kombinací iontovýměnné pryskyřice a silikonového elastomeru připravil Kaden (30) iontovýměnné heterogenní membrány. Silikonový elastomer byl v průběhu lisování vulkanizován, čímž došlo ke zlepšení mechanických vlastností.

Shaw a Hopkins (31) ve své studii popsali výrobu vysoce porézních heterogenních membrán. Jako monomer byl použit urethanový monomer, který byl polymerován za přítomnosti iontovýměnné pryskyřice.

1.2.2.5 Vznik iontovýměnné pryskyřice „in situ“

V prvním kroku přípravy membrán je vyrobena matrice a následně probíhá příprava iontovýměnné pryskyřice uvnitř matrice. Jedním ze způsobů přípravy membrán touto cestou je existence pórů uvnitř polymerní matrice, které mohou být vyplněny iontovýměnnou pryskyřicí. Vyplnění pórů pryskyřicí s iontovýměnnou schopností probíhá zavedením roztoku, ze kterého se následně rozpouštědlo odpaří, nebo je matrice impregnována monomerem, který se nechá následně polymerovat uvnitř pórů polymerní matrice. Další možností je nechat polymerní matici zbotnat monomerem, který se nechá následně polymerovat. Výsledkem nemusí být vždy iontovýměnná pryskyřice, někdy vzniká přechodný produkt, např. PS, který může být dalšími chemickými reakcemi převeden na iontovýměnnou pryskyřici, v případě PS sulfonací.

Pokud reakce probíhá na povrchu polymerní fólie, může nastat případ, kdy jsou roubovány polymerující monomery na polymerní matici. Touto možností se zabýval ve své studii Wolf a kol. (32). Ve svém experimentu popsali přípravu polymerních membrán tak, že nechali zbotnat fólie směsí styrenu a divinylbenzenu, které nechali polymerovat uvnitř fólií. Na vzniklém heterogenním filmu byly chemickou reakcí, sulfonací, zavedeny skupiny s iontovýměnnou schopností.

Podobným způsobem přípravy se zabývali Chakravorty a kol. (33), kteří ponechali zbotnat fólii z vysokohustotního polyethylenu (HDPE) ve styrenu. Po úplném zbotnání byla fólie vystavena radiačnímu zdroji záření, které mělo za následek polymeraci styrenu. Zbytky nezreagovaného styrenu byly z polymerního filmu odstraněny pomocí benzenu. Poté byly připraveny kationvýměnné a anionvýměnné heterogenní membrány zavedením kationvýměnných skupin na roubovaný film HDPE pomocí roztoků ClSO_3H a CCl_4 v poměru 7:3 a anionvýměnné skupiny pomocí chlormethylační směsi FeCl_3 v chlormethyletheru a aminační směsi roztoku trimethylaminu v methanolu. Membrány byly syntetizovány pro použití v elektrodialyzačním čištění průmyslových vod. Výsledky studie ukázaly, že připravené kationvýměnné i anionvýměnné membrány testované pomocí tříkomorové elektrodialyzační jednotky mají dostatečně vysoké hodnoty iontovýměnné kapacity a jejich

elektroseparační vlastnosti jsou vyhovující. Membrány byly vyhodnoceny jako konkurenceschopné vůči komerčně dostupným iontovýměnným membránám.

Wolf a kol. (32) také popisovali přípravu fólie z PE sintrováním, čímž byla do jejího objemu zavedena pórovitost. Do pórů byla zavedena iontovýměnná pryskyřice vytvořená polymerací polárních monomerů – chlorvinylsulfonátem a kyselinou akrylovou, nebo styrenem a divinylbenzenem s následnou sulfonací.

Lee a Liu (34) ve své studii představili výrobou membrán pro použití v elektrodialýze. Jako výchozí matici použili PE, do níž byla zavedena PS fáze a následně na ni zavedeny iontovýměnné funkční skupiny. Aby byla iontovýměnná fáze dostatečně zesítěna, bylo použito až 30 hm. % divinylbenzenu.

1.3 Latexy

Jako latex bývá označována stabilní koloidní disperze částic polymeru ve vodném prostředí. Příprava latexu probíhá technikou emulzní polymerace radikálovým mechanismem ve vodném prostředí. Nejčastěji používanými kopolymery jsou styren, kyselina akrylová a methakrylová a jejich estery. Latexy je možno podle jejich původu rozdělit na přírodní a syntetické (35).

Přírodní latex obsahuje 20–40 % přírodního kaučuku. Velikost částic se pohybuje v rozmezí od 0,1 do 3 μm . Ve většině případů se přírodní kaučuk vyskytuje v podobě mléčné šťávy u vyšších rostlin. Průmyslový význam má pouze latex ze stromu *Hevea Brasiliensis*, který se používá na výrobu latexových lepidel, ochranných prostředků a nemocničních materiálů (36).

Syntetické latexy bývají připravovány technikou emulzní polymerace a jejich základní stavební jednotkou jsou monomery. Velikost částic takovýchto latexů se pohybuje v rozmezí od 150 do 200 nm. Syntetické latexy díky verzatilitě monomerních jednotek mohou eliminovat negativní vlastnosti a zlepšovat pozitivní vlastnosti přírodních latexů. Latexy lze podle chemické povahy použitých monomerů rozdělit do 4 základních skupin:

- Syntetické latexy butadienových polymerů, kopolymerů a terpolymerů
- Syntetické latexy chloroprenových polymerů a kopolymerů
- Syntetické latexy akrylátových a styrenových polymerů a kopolymerů
- Speciální typy syntetických latexů (37).

1.3.1 Příprava syntetických latexů technikou emulzní polymerace

Emulzní polymerace je proces, při kterém mechanismem radikálové polymerace v přítomnosti povrchově aktivních látek, vzniká polymer emulgovaný ve vodné fázi. Monomer je ve většině případů ve vodě nerozpustný a polymerací přechází na polymer, ale systém při tom neztrácí povahu emulze. Produktem je latex, přičemž průměr kulových částic je v rámci desítek až stovek nanometrů. Základní komponenty používané při emulzní polymeraci jsou voda, monomery, iniciátor, který je rozpustný ve vodě, a emulgátor. Těmito komponenty je vytvořen koloidní systém. Po ukončení polymerace vzniká stabilní koloidní polymerní disperze.

Iniciátor může být povahy buď redoxní, anebo disociační. Redoxní iniciátory obsahují ve většině případů peroxidickou oxidační složku (peroxid vodíku, peroxodisírany, organické peroxidy) a redukční složku (alkalické siřičitany, hydrogensířičitany, dithioničitany aj.). V případě disociačních iniciátorů dochází k termickému štěpení na volné radikály. Disociačními iniciátory jsou převážně peroxodisírany.

Emulgátorem je povrchově aktivní látka snižující povrchové napětí na rozhraní dvou nemísitelných kapalin, ve kterých je rozpuštěn. Molekula emulgátoru je složena z polární (hydrofilní, lyofilní) a nepolární (hydrofobní, lipofilní) části. Podle chemické povahy jsou tenzidy dále děleny na ionogenní (anionaktivní, kationaktivní) a neionogenní.

Emulzní polymerace probíhá ve třech základních krocích. V prvním kroku dochází k nukleaci částic, v druhém kroku částice rostou a ve třetím kroku dochází k dopolymeraci uvnitř částic. Nukleace částic je popsána pomocí dvou modelů – micelárním modelem nukleace částic a modelem homogenní nukleace (38,39).

Podle micelárního modelu vniká do micel nasycených monomerem primární radikál, čímž dochází v micelách k iniciaci. Polymerací se mění micely v polymer-monomerní částice a roste také jejich povrch. Zdrojem monomerů a tenzidů pro rostoucí polymerní řetězec jsou micely, ve kterých ještě nedošlo k polymeraci. Po zániku všech micel dochází pouze k růstu polymer-monomerních částic.

Model homogenní nukleace vychází z hypotézy, která tvrdí, že při polymeraci částečně vodorozpustných polymerů vznikají v prvním stádiu polymerace oligomerní volné radikály rozpustné ve vodě, které rostou až do dosažení kritické velikosti, kdy se vysrážejí za vzniku primárních částic. Vznikající oligomerní radikály dále rostou za vzniku samostatných částic, nebo jsou pohlcovány již existujícími částicemi. S rostoucím počtem částic roste také

pravděpodobnost srážky oligomeru a částice. Ve finálním stádiu jsou všechny oligomerní radikály pohlceny již existujícími částicemi (38,39).

Latexy se využívají především k povrchovým úpravám, konkrétně jako nátěrové hmoty nebo lepidla, případně na výrobu fólií. Síťované akryláty nachází uplatnění jako hydrogely, superabsorbenty i jako dentální pryskyřice ve stomatologii (37,38).

1.3.2 Smíchání iontovýměnné pryskyřice s latexem

Při tomto způsobu výroby heterogenních membrán se využívá mísení latexu nebo jiné vodné disperze jako polymerního pojiva se suchým práškem namleté iontovýměnné pryskyřice. Polymerním pojivem jsou ve většině případů fluoropolymery nebo elastomery připravované technikou emulzní polymerace. Heterogenní membrány jsou vytvořeny válcováním, lisováním nebo litím s následným odpařením vody.

Ve studii Zhong a kol. (40) byly připraveny nanočástice obsahující akrylátové polymery, sulfonovaný polystyren a siloxany pomocí metody emulzní polymerace. Z těchto polymerních nanočástic ve formě latexů byly připraveny iontovýměnné membrány technikou lití na skleněnou podložku a následným vysušením nejprve při teplotě 60 °C po dobu 10 hodin a poté při teplotě 120 °C. Připravené membrány vykazovaly přijatelné filmotvorné vlastnosti a tepelnou stabilitu. Navíc selektivita membrán byla mnohem vyšší v porovnání s membránami Nafion 117 (DuPont, USA). Výsledky studie ukázaly, že kationvýměnné membrány na bázi latexů mohou být slibným materiálem v oblasti membránových technologií.

Lin a kol. (41) syntetizovali kationvýměnné membrány dvěma různými technikami přípravy. Jako základní pojivový materiál byl zvolen polymethylmethakrylát (PMMA), který byl vyhodnocen jako ekonomicky dostupný s přijatelnými mechanickými vlastnostmi. Iontovýměnným materiálem byl nanokal - Na⁺-montmorillonite (MMT) (Kunimine, Japonsko). První řada membrán byla připravena smísením komerčního PMMA s Na⁺-MMT v rozpouštědle a prostým odlitím. Druhá řada membrán byla vytvořena technikou emulzní polymerace, polymerací MMA a Na⁺-MMT, následovaná rozpuštěním polymerního kompozitu v THF a následným odlitím. Byla studována morfologie povrchu, iontovýměnné schopnosti a byl hledán ideální poměr iontovýměnné složky a polymerního pojiva. Výsledky studie naznačují, že ideálním poměrem je 50 hm. % iontovýměnné složky a 50 hm. % pojivového materiálu. Membrány připravené technikou emulzní polymerace vykazovaly lepší zkoumané vlastnosti a jejich regenerace byla potvrzena třemi regeneračními cykly.

Kotov a kol. (42) metodou emulzní polymerace připravili řadu fluoropolymerů ve formě latexů obsahující fosforité iontovýměnné skupiny. Po koagulaci latexů byly polymerní částice promyty destilovanou vodou a vysušeny v sušárně. Z těchto polymerních částic byly připraveny horkým lisováním do formy membrány s vynikající tepelnou stabilitou a dobrými iontovýměnnými vlastnostmi. Iontovýměnná kapacita připravených membrán dosahovala hodnot až 3,5 mekv/g.

Brijmohan a kol. (43) syntetizovali iontovýměnné nanočástice metodou emulzní polymerace, kdy jako hlavní komonomery byly využity styren, DVB jako síťovací činidlo a sulfonovaný styren jako iontovýměnná složka. Velikost připravených nanočástic v latexu se pohybovala v rozmezí od 40 do 60 nm. Velikost nanočástic se zvyšovala se zvyšujícím se obsahem DVB. Se zvyšujícím se obsahem sulfonovaného styrenu se také zvyšovala iontovýměnná kapacita, a to od 0,05 do 2,2 mekv/g. Přítomnost sulfonových skupin byla potvrzena pomocí FTIR analýzy. Výsledky studie prokázaly, že je možné takto připravené latexy použít v kombinaci s vhodným pojivovým materiálem při přípravě heterogenních iontovýměnných membrán.

Gizli a kol. (44) se ve své studii zabývali charakterizací dvou řad iontovýměnných membrán, které byly připraveny z komerční iontovýměnné pryskyřice a PVC, který byl syntetizován emulzní nebo suspenzní polymerací. PVC byl rozpuštěn v rozpouštědle a smísen spolu s plastifikátory a komerční kationvýměnnou pryskyřicí. Směs byla nanášena na čistou a suchou skleněnou podložku. Membrány byly poté ponechány vysychat při laboratorní teplotě, nebo v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu při teplotě 75 °C. Obě řady membrán byly testovány na své základní elektrochemické a fyzikální vlastnosti. Absorpce vody připravených membrán se pohybovala v rozmezí od 30 do 40 %. Iontovýměnná kapacita připravených membrán byla v rozmezí od 1,2 do 2,8 mekv/g.

Gao a kol. (45) syntetizovali pomocí techniky emulzní polymerace latexy obsahující polymery polyvinylalkohol (PVA) a polyakrylonitril (PAN). Latexy byly odlity do forem a ponechány vysychat při laboratorní teplotě. Při vysychání latexů probíhala síťovací reakce. Po vysušení byly membrány připraveny na testování svých elektrochemických vlastností. Iontovýměnná schopnost membrán byla zajištěna hydroxidovými jednotkami PVA.

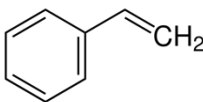
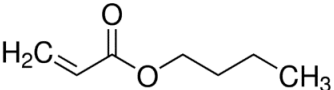
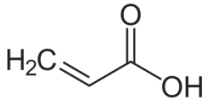
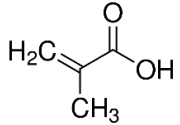
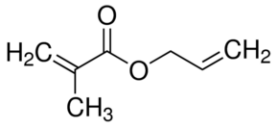
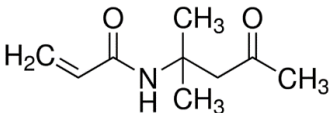
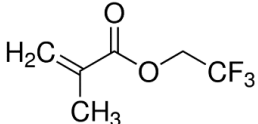
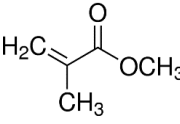
2 Experimentální část

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 1–2.

Tabulka 1 Zkratky a strukturální vzorce monomerů

Monomer	Zkratka	Vzorec
Styren	Sty	
Butylakrylát	BA	
Kyselina akrylová	KA	
Kyselina methakrylová	KMA	
Allylmethakrylát	AMA	
Diacetonakrylamid	DAAM	
2,2,2-Trifluorethylmetakrylát	TFEMA	
Methylmethakrylát	MMA	

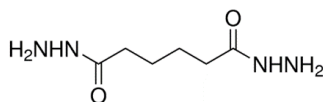
Tabulka 2 Vlastnosti monomerů

Monomer	M [g/mol]	T_v [°C]	Výrobce
Sty	104	145	Sigma Aldrich, s.r.o., USA
BA	128	147	Sigma Aldrich, s.r.o., USA
KA	72	141	Sigma Aldrich, s.r.o., USA
KMA	86	160	Sigma Aldrich, s.r.o., USA
AMA	126	150	Sigma Aldrich, s.r.o., USA
DAAM	169	326	TCI EUROPE N.V., Belgie
TFEMA	168	59	TCI EUROPE N.V., Belgie
MMA	100	100	Sigma Aldrich, s.r.o., USA

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 karbonylové skupiny.

Výrobce: TCI EUROPE N.V., Belgie



2.1.3 Emulgátor

Disponil FES 993 – Jedná se o sodnou sůl alkylpolyethylenglykoether sulfátu. Používá se jako emulgátor jemně rozptýlených polymerních disperzí obsahujících karboxylové skupiny. Jedná se o emulgátor anionického typu.

Výrobce: BASF Inc., Německo

Tabulka 3 Typické vlastnosti Disponilu FES 993

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 $(NH_4)_2S_2O_8$ – Chemikálie s obsahem aktivní složky 99,9%. $M = 228$ g/mol.

Výrobce: LachNer s.r.o., Česká republika

2.1.5 Kationvýměnná pryskyřice

001x7 Na – Styrenová série silně kyselé gelové kationvýměnné pryskyřice zesítené pomocí divinylbenzenu. Hmotnostní iontovýměnná kapacita 4,5 mekv/g sušiny. Medián velikosti částic po mletí je 13,4 μm . Hustota 1,25 g/cm^3 . Obsahuje ionizované sulfoskupiny ve formě sodné soli.

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

Protokol s naměřenou distribuční křivkou velikosti částic použité kationvýměnné pryskyřice je uveden v příloze této diplomové práce.

2.1.6 Voda

Destilovaná voda H_2O – $\text{pH} = 4,78$, vodivost = 16 μS .

2.1.7 Alkalizační činidlo

Amoniak NH_3 – Roztok s obsahem aktivní složky 32 %. Hustota: 0,88 g/cm^3 . Bod varu: 37,7 $^\circ\text{C}$.

Výrobce: LachNer s.r.o., Česká republika

2.1.8 Armující složka membrán

Ulester 32S – Polyesterová tkanina. Dostava: 32/35 vláken (osnova/útek).

Monofil: $d = 55 \mu\text{m}$. Tloušťka: 100 μm

Výrobce: Silk & Progress, Česká republika

2.2 Postup syntézy nestrukturovaných latexů

Nejprve byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda a emulgátor podle Tabulky 4. 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 a monomery. 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 bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 120 minut.

Po skončení přikapávání byla teplota reakční směsi udržována na $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 90 minut. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen 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. Množství ADH použité pro přípravu roztoku bylo 50 hm. % celkové navážky DAAM v násadě.

2.3 Postup syntézy core-shell latexů

Nejprve byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda a emulgátor podle Tabulky 6. 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 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 bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 60 minut. Po skončení přikapávání byla teplota reakční směsi udržována na $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 15 minut.

Poté byla v emulgační baňce připravena emulze monomerů tvořící obal (shell) latexových částic. Mícháním byla vytvořena emulze monomerů, následně bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů. Doba přikapávání byla 60 minut. Po skončení přikapávání byla teplota reakční směsi udržována na $85\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 90 minut. Vzniklý latex byl za neustálého míchání ochlazen 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. Množství ADH použité pro přípravu roztoku bylo 50 hm. % celkové navážky DAAM v násadě.

2.4 Složení polymeračního systému nestructurovaných latexů a core-shell latexů

V Tabulkách 4 a 6 je uvedeno obecné složení polymeračního systému. V Tabulkách 5 a 7 jsou uvedeny polymerační násady nestructurovaných latexů a core-shell latexů.

Tabulka 4 Obecné složení polymeračního systému nestructurovaných latexů

Násada do reaktoru	Hmotnost [g]
H ₂ O	25
Disponil FES 993	0,25
Roztok 0,4 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 20 ml H ₂ O	20,4
Emulze monomerů	
H ₂ O	250
Disponil FES 993	15,6
Monomery	200
Roztok 0,8 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ v 20 ml H ₂ O	20,8

Tabulka 5 Monomerní násada pro nestructurované latexy

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	Násada monomerů KA/KMA/Sty/BA/DAAM	
		[hm. %]	[g]
L 1	4,1/0	2,5/0/42,5/52/3	5/0/85/104/6
L 2	8,1/0	5/0/40/52/3	10/0/80/104/6
L 3	12,0/0	7,5/0/37,5/52/3	15/0/75/104/6
L 4	15,8/0	10/0/35/52/3	20/0/70/104/6
L 5	23,1/0	15/0/30/52/3	30/0/60/104/6
L 6	30,0/0	20/0/25/52/3	40/0/50/104/6
L 7	36,7/0	25/0/20/52/3	50/0/40/104/6
L 8	0/4,1	0/3/41/53/3	0/6/82/106/6
L 9	0/8,2	0/6/37/54/3	0/12/74/108/6
L 10	0/12,3	0/9/33/55/3	0/18/66/110/6
L 11	0/16,3	0/12/29/56/3	0/24/58/112/6
L 12	0/24,2	0/18/21/58/3	0/36/42/116/6
L 13	0/32,0	0/24/12/61/3	0/48/24/122/6
L 14	0/39,7	0/30/4/63/3	0/60/8/126/6

Tabulka 6 Obecné složení polymeračního systému core-shell latexů

Násada do reaktoru	Hmotnost [g]
H ₂ O	25
Disponil FES 993	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	75
Disponil FES 993	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	75
Disponil FES 993	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 7 Monomerní násada pro core-shell latexy

Vzorek	Násada monomerů core		Násada monomerů shell	
	Sty/BA/KMA/DAAM/MMA/TFEMA/AMA		Sty/BA/KMA/DAAM/MMA/TFEMA/AMA	
	[hm. %]	[g]	[hm. %]	[g]
L 15	36/55/9/0/0/0/0	18/27,5/4,5/0/0/0/0	33/55/9/3/0/0/0	16,5/27,5/4,5/1,5/0/0/0
L 16	36/55/9/0/0/0/0	18/27,5/4,5/0/0/0/0	30/55/9/6/0/0/0	15/27,5/4,5/3/0/0/0
L 17	36/55/9/0/0/0/0	18/27,5/4,5/0/0/0/0	27/55/9/9/0/0/0	13,5/27,5/4,5/4,5/0/0/0
L 18	35,5/55/9/0/0/0/0,5	17,75/27,5/4,5/0/0/0/0,25	30/55/9/6/0/0/0	15/27,5/4,5/3/0/0/0
L 19	35,5/55/9/0/0/0/0,5	17,75/27,5/4,5/0/0/0/0,25	29,5/55/9/6/0/0/0,5	14,75/27,5/4,5/3/0/0/0,25
L 20	37/60/3/0/0/0/0	18,5/30/1,5/0/0/0/0	32/59/3/6/0/0/0	16/29,5/1,5/3/0/0/0
L 21	39/60/1/0/0/0/0	19,5/30/0,5/0/0/0/0	33/60/1/6/0/0/0	16,5/30/0,5/3/0/0/0
L 22	0/60/3/0/37/0/0	0/30/1,5/0/18,5/0/0	0/59/3/6/32/0/0	0/29,5/1,5/3/16/0/0
L 23	0/60/1/0/39/0/0	0/30/0,5/0/19,5/0/0	0/60/1/6/33/0/0	0/30/0,5/3/16,5/0/0
L 24	0/53/3/0/0/44/0	0/26,5/1,5/0/0/22/0	0/54/3/6/0/37/0	0/27/1,5/3/0/18,5/0
L 25	0/53/1/0/0/46/0	0/26,5/0,5/0/0/23/0	0/60/1/6/0/33/0	0/30/0,5/3/0/16,5/0



Obrázek 3 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

2.5 Postup přípravy iontovýměnných membrán z latexů L 1–14

Homogenní iontovýměnné membrány byly připraveny odlitím jednotlivých latexů L 1–14 do silikonových forem o rozměrech 100 x 50 x 1 mm³.

Heterogenní iontovýměnné membrány byly připraveny ze směsi sestávající z daného latexu L 1–14 a jemně mleté komerční iontovýměnné pryskyřice o obsahu 15, 30, 45 a 60 hm. % (vztaženo na sušinu latexu), destilované vody a Disponilu FES 993. Při přípravě směsi byla nejdříve odvážena iontovýměnná pryskyřice, ke které byla přidána destilovaná voda v odpovídajícím množství. Tyto dvě složky byly důkladně promíchány pomocí skleněné tyčinky. Poté bylo přidáno určené množství Disponilu FES 993 a dané množství latexu. Jednotlivé navážky jsou uvedeny v Tabulce 8. Směs byla homogenizována pomocí dispergátoru SilentCrusher M (Heidolph, Německo) při 11 000 ot/min po dobu 2 minut do homogenní konzistence. Poté byla odlita do silikonových forem o rozměrech 100 x 50 x 1 mm³. Takto byla směs ponechána vysychat při teplotě 23 °C po dobu 7 dní.

Membrány byly po vysušení testovány na jejich elektrochemické, fyzikálně-mechanické a separační vlastnosti.

Tabulka 8 Navážky jednotlivých komponent pro přípravu membrán L 1–14

Vzorek	Latex [g]	Katex [g]	H ₂ O [g]	Disponil FES 993 [g]
15 hm. % katexu	30	1,75	5	0,2
30 hm. % katexu	30	4,25	14	0,4
45 hm. % katexu	30	8,10	23	0,6
60 hm. % katexu	30	14,85	32	0,8

2.6 Postup přípravy iontovýměnných membrán z latexů L 15–25

Ze směsi sestávající z daného latexu L 15–25, jemně mleté kationvýměnné pryskyřice o obsahu 45 a 60 hm. % (vztaženo na sušinu latexu), destilované vody a Disponilu FES 993 byly připraveny heterogenní iontovýměnné membrány (navážky viz Tabulka 9). Směs byla homogenizována pomocí dispergátoru SilentCrusher M při 11 000 ot/min po dobu 2 minut do homogenní konzistence. Poté byla odlita do silikonových forem o rozměrech 100 x 50 x 1 mm³.

Dále byly připraveny armované heterogenní iontovýměnné membrány z jednotlivých latexů L 20–25, jemně mleté kationvýměnné pryskyřice o obsahu 60 hm. % (vztaženo na sušinu latexu), destilované vody a Disponilu FES 993. Směs byla homogenizována pomocí dispergátoru SilentCrusher M při 11 000 ot/min po dobu 2 minut do homogenní konzistence. Poté byla odlita do silikonových forem o rozměrech 100 x 50 x 1 mm³, na tuto vrstvu byla ihned položena polyesterová (PES) tkanina, která byla následně zalita homogenní směsí iontovýměnné pryskyřice s latexem.

Takto byly vzorky ponechány vysychat při teplotě 23 °C po dobu 7 dní. Membrány byly po vysušení testovány na jejich elektrochemické, fyzikálně-mechanické a separační vlastnosti.

Tabulka 9 Navážky jednotlivých komponent pro syntézu membrán L 15–25

Vzorek	Latex [g]	Katex [g]	H ₂ O [g]	Disponil FES 993 [g]
45 hm. % katexu	30	8,10	23	0,6
60 hm. % katexu	30	14,85	32	0,8
60 hm. % katexu arm.	30	14,85	32	0,8

2.7 Použité metody měření

2.7.1 Stanovení obsahu sušiny

Obsah sušiny je hmotnostní podíl netěkavých látek ve vodné disperzi.

Na analytických vahách bylo naváženo do Petriho misky zhruba $1 \pm 0,4$ g vzorku vodné disperze. Misky byly poté ponechány v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu po dobu 180 minut při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po zchladnutí byly znovu zváženy na analytických vahách.

Obsah sušiny byl vypočítán dle vzorce (1):

$$S = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

S – obsah sušiny v hmotnostních %

m_1 – hmotnost vzorku před vysušením v g

m_2 – hmotnost vzorku po vysušení v g

2.7.2 Stanovení obsahu koagulátu

Obsahem koagulátu se rozumí množství disperze, které se v průběhu emulzní polymerace vysráží. Koagulát je po dokončení polymerační reakce zfiltrován přes jemnou polyesterovou síťku, přenesen na Petriho misku a nechá se vysychat po dobu přibližně 180 minut v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorek je poté zvážen na analytických vahách a obsah koagulátu se vypočítá dle následujícího vzorce (2):

$$K = \frac{m_1}{\frac{S}{100} \cdot m_2 + m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

K – obsah koagulátu v %

m_1 – hmotnost koagulátu v g

m_2 – hmotnost emulze v g

S – sušina v %

2.7.3 Stanovení pH

Stanovení hodnot pH vodných disperzí probíhalo v souladu s normou ISO 1148.

Stanovení bylo provedeno na pH metru TOLEDO opatřeném skleněnou a srovnávací elektrodou. Rozdíl potenciálů mezi elektrodami je zobrazen na displeji přístroje jako pH . Před stanovováním pH proběhla kalibrace pomocí tlumivých roztoků. Každý vzorek byl vytemperován na teplotu $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a byla provedena vždy 3 měření.

2.7.4 Stanovení zdánlivé viskozity dle Brookfielda

Stanovení hodnot zdánlivé viskozity připravených vzorků bylo provedeno podle normy ČSN ISO 2555, použitelné pro neneutonské kapaliny. Měření proběhlo na rotačním viskozimetru Brookfield LVDV-E (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA), který byl vybaven sadou čtyř vřeten LV1–4. Stanovení viskozity probíhalo při teplotě 23 °C při konstantní rychlosti otáčení vřetena 100 ot/min.

Viskozita je hodnota závislá na rychlostním gradientu, kterému je vzorek při měření vystaven. Měření funguje na principu dvou souosých válců. Válcovité vřeteno je ponořeno do vzorku emulzního kopolymeru, otáčí se konstantní rychlostí a je připojeno ke kalibrované pružině. Vznikající smykové síly způsobené specifickou viskozitou daného roztoku jsou měřeny zkroucením pružiny. Vřeteno bylo zvoleno podle hodnoty kroutícího momentu tak, aby jeho hodnota byla v rozsahu mezi 10–100 %. Hodnota zdánlivé viskozity byla odečtena z displeje po 30 vteřinách. Každý vzorek latexu byl měřen třikrát, výslednou hodnotou zdánlivé viskozity byl aritmetický průměr z provedených měření.

2.7.5 Stanovení velikosti částic

Velikost polymerních částic vodných disperzí byla stanovena pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS). Princip metody spočívá v měření fluktuací intenzity světla z laserového zdroje, které je rozptýleno. Fluktuace jsou zapříčiněny interferenčním zeslabením či zesílením světla rozptýleného na částicích disperzní fáze, pohybujících se v důsledku Brownova pohybu. Pozice částic se mění v čase. Rychlejší pohyb způsobuje rychlejší změnu intenzity rozptýleného světla. Velikost částic se stanoví dle rychlosti difuze částic ve vodné disperzi (rychlost difuze se odvíjí od viskozity a teploty kapaliny a velikosti pohybujících se částic).

Velikost kulovité částice odpovídá jejímu průměru. U nekulových částic se velikost stanovuje pomocí ekvivalentních průměrů ekvivalentních koulí. Podle definice je pak průměr měřený metodou DLS průměrem hypotetické kulové částice, pro kterou je rychlost difuze totožná s rychlostí difuze zkoumané částice.

Měření bylo provedeno na přístroji ZetaPALS Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, USA) při teplotě 23 °C. Koncentrace vodných polymerních disperzí byla 0,05 hm. %. Průměrná velikost částic byla zjišťována z unimodální analýzy.

2.7.6 Stanovení ζ -potenciálu

Zeta potenciál je mírou elektrického náboje částic v roztoku. Hodnota zeta potenciálu je tedy mírou elektrostatické stability disperze v daném rozpouštědle. K měření byl použit přístroj ZetaPALS Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, USA), využívající metodu PALS. Metoda využívá klasickou elektroforézu a měří tak pohyblivost částic vytvořenou kmitočtovým posunem světla, jež jsou způsobeny pohybujícími se částicemi v kyvetě. Změřená pohyblivost je transformována na zeta potenciál. Měření proběhlo za laboratorní teploty 23 °C.

2.7.7 Stanovení minimální filmotvorné teploty

Minimální filmotvorná teplota (*MFT*) je definována jako nejnižší teplota, při níž se emulze na vodné bázi nebo syntetický latex při nanesení na hladký podklad spojí v kontinuální průhledný film. Změřená hodnota *MFT* u emulzí na vodné bázi bez přidaných aditiv se ve většině případů nachází v blízkosti teploty skelného přechodu, není to však pravidlem.

Metoda je založena na vytvoření teplotního gradientu na hladkém povrchu poniklované měděné desky, kde je po ustálení podmínek vytvořen film z vodné disperze polymeru. Přístroj je navržen tak, aby se předpokládaná *MFT* nacházela zhruba uprostřed chladicí desky. Po dokonalém zaschnutí vodné disperze polymeru byla následně pomocí kalibrovaného teploměru chladicí desky odečtena *MFT* v místě, kde kontinuální čirý film přecházel ve film s viditelnými prasklinami. K měření byl použit přístroj MFFT 90 – Rhopoint (Rhopoint Instruments Ltd., Velká Británie).

2.7.8 Stanovení absorpce vody

Stanovení absorpce vody je založeno na zaznamenání hmotnostního přírůstku vzorku po 24 hodinách expozice v destilované vodě, při laboratorní teplotě 23 °C. Stanovení absorpce vody probíhalo vždy na třech vzorcích membrán. Jako výsledné hodnoty jsou uvedeny aritmetické průměry provedených měření. Vzorky byly váženy před měřením a po 24 hodinách expozice v destilované vodě na analytických vahách. Botnací změna (*A*) je vyjádřena v hm. % a je vypočítána podle následujícího vzorce (3):

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (3)$$

m_1 – hmotnost vzorku před měřením v g

m_2 – hmotnost vzorku po měření v g

2.7.9 Stanovení extrahovatelného podílu

Tato metoda je založena na stanovení extrahovatelného podílu (solu) připravených emulzních kopolymerů. Sol byl extrahován pomocí rozpouštědla tetrahydrofuranu (THF). Extrakce probíhala po dobu 48 hodin, při teplotě varu rozpouštědla. Do Soxhletova extraktoru byla vložena předem vysušená a na analytických vahách zvážená patrona z celulózy s obsahem vzorku přibližně 2 gramy, který byl předem vysušen. Po dokončení extrakce byla patrona s vzorkem ponechána vysychat v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu při teplotě 50 °C do konstantní hmotnosti zvážené na analytických vahách. Extrahovatelný podíl (sol) byl vypočten podle následujícího vztahu (4):

$$sol = \frac{m_0 + m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (4)$$

m_0 – hmotnost vysušené celulózové patrony

m_1 – hmotnost vysušeného vzorku před extrakcí v g

m_2 – hmotnost vysušené celulózové patrony se vzorkem po extrakci v g

2.7.10 Stanovení iontovýměnné kapacity

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 (IEC) 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 (46).

Nejprve byla provedena kondicionace vzorků. Vzorky iontovýmienné membrány byly nejprve ponechány v DEMI vodě zbotnat po dobu cca 8 hodin. Poté byly vzorky kondicionovány, kdy byl vzorek přelit 1M roztokem NaOH a ponechán celkem 8 hodin na třepačce při teplotě okolí 23 °C (po 4 hodinách bylo nutné vyměnit roztok NaOH za nový). Následně byl roztok NaOH nad vzorkem odstraněn a vzorek byl několikrát propláchnut DEMI vodou. Poté byl přelit 1M roztokem HCl a ponechán na třepačce 12 hodin třepat při teplotě okolí 23 °C (po 6 hodinách bylo nutné roztok kyseliny vyměnit za nový). Po loužení byly vzorky důkladně opláchnuty DEMI vodou a ponechány v DEMI vodě 2 hodiny na třepačce. Vzorky byly následně sušeny ve vakuové sušárně do konstantní hmotnosti.

Vzorek byl poté vyjmut ze sušárny a ponechán vychladnout v exsikátoru. Následně byl vzorek zvážen, přičemž byla změřena i vlhkost vzorku.

Stanovení iontovýměnné kapacity katexového vzorku proběhlo tak, že byl vzorek zvážen na analytických vahách, přičemž na každém vzorku membrány byly provedeny 2 měření, ze kterých byl vypočítán aritmetický průměr. K vzorku bylo přidáno 50 ml 0,1M roztoku NaOH a vzorek byl ponechán třepat na třepačce po dobu 1 hodiny. Z roztoku vzorku bylo odpipetováno 10 ml do 50ml kádinky a zředěno s DEMI vodou na objem přibližně 30 ml. Do roztoku, který byl neustále míchán magnetickým míchadlem, byla vložena skleněná elektroda a přívodní hadička se zásobním roztokem 0,1M HCl. Spotřeba HCl v bodě ekvivalence, která byla udána na titroprocesoru, byla zaznamenána. Iontovýmienná kapacita vztažená na gram sušiny byla vypočítána z úbytku roztoku NaOH pomocí vztahu (5):

$$IEC_{vzorek} = \frac{\left(c_{NaOH} - \frac{c_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{NaOH}^I} \right) \cdot V_{NaOH}}{m_{vzorek}} \quad (5)$$

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

c_{NaOH} – koncentrace přidaného roztoku NaOH

c_{HCl} – koncentrace titračního roztoku HCl

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

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

m_{vzorek} – hmotnost vysušené kationvýmienné membrány

Pro stanovení iontovýmienné kapacity byly použity následující přístroje:

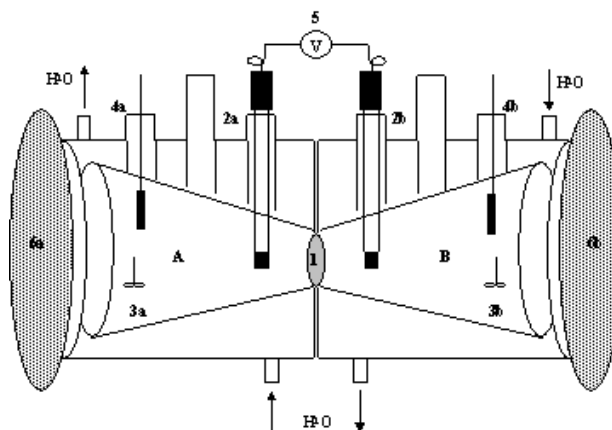
- Analytické váhy s možností odečtu 0,001 g
- Titroprocesor 662
- Dosimat 665
- Skleněná elektroda

2.7.11 Stanovení permselektivity

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.

Permselektivita iontově selektivní membrány je definována jako poměr elektrického náboje protiiontů k náboji, který je přenesený ko-ionty i protiionty dohromady (46).

Princip stanovení převodového čísla protiiontu, resp. permselectivity iontovýmenné membrány spočívá v měření membránového potenciálu, který se ustanoví mezi dvěma roztoky elektrolytu s rozdílnou koncentrací, oddělenými iontovýmennou 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 Obrázku 4:



Obrázek 4 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

V první fázi bylo provedeno kondicionování a ekvilibrace vzorků. Z příslušného vzorku membrány byly naformátovány čtyři vzorky o rozměrech přibližně 2 x 2 cm, byly vloženy do 100ml PE láhve, přelity DEMI vodou a ponechány botnat 24 hodin na třepačce při teplotě okolí 23 °C. Poté byla odstraněna původní DEMI voda a vzorky byly přelity 1M roztokem HCl a dány na 1 hodinu na třepačku. Po hodině byl roztok HCl odstraněn, vzorky byly několikrát důkladně propláchnuty DEMI vodou a přelity 1M roztokem NaOH a dány na 1 hodinu na třepačku. Celý proces kondicionování byl opakován, dokud výsledné vzorky neprošly 3krát 1M roztokem HCl a 2krát 1M roztokem NaOH.

Po posledním loužení v 1M roztoku HCl byly vzorky membrán důkladně opláchnuty DEMI vodou. Poté byly vzorky přelity čistou DEMI vodou a dány na třepačku po dobu 24 hodin, přičemž v tomto cyklu byla DEMI voda vyměňována alespoň 5krát. Po celém tomto procesu byla DEMI voda vylita a vzorky membrán byly na 24 hodin přelity 0,5M roztokem KCl a dány na třepačku.

Následně byla stanovena permselectivita připravených vzorků. Z osušeného kondicionovaného vzorku membrány bylo raznicí připraveno kolečko o průměru přibližně 16 mm. Kolečko bylo umístěno do připravené pozice v měřicí cele a cela byla těsně stáhnuta držákem. Levá nádobka byla naplněna 0,1M roztokem KCl a pravá část nádoby byla naplněna 0,5M roztokem KCl. Byly zapnuty magneticky poháněná míchadla roztoků. Do krajních pozic cely byly umístěny termočlánky a systém byl temperován 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 těsně před měřením tyto roztoky odstranit a nahradit novými.

Dvojice referentních elektrod byla opláchnuta DEMI vodou, osušena a umístěna v měřicí cele do pozic přilehlých ke vzorku membrány. Jako referentní elektrody byly použity argentochloridové elektrody plněné 1M roztokem KCl. Referentní elektroda umístěná na levé straně cely byla připojena do (-) zdířky voltmetru a referentní elektroda umístěná na pravé straně cely byla připojena do (+) zdířky voltmetru. Jakmile došlo k ustálení membránového potenciálu a teploty na 25 °C, byla odečtena hodnota membránového potenciálu. Poté byla zaměněna pozice referentních elektrod v cele. Opět byla odečtena hodnota membránového potenciálu.

Mezi měřeným membránovým potenciálem ΔE_M a převodovým číslem kationtu t_K^M , resp. permselectivitou P_K^M existuje vztah (6):

$$\Delta E_M = -\frac{RT}{2F} (2t_K^M - 1) \cdot \ln \frac{a_{K,1}a_{A,1}}{a_{K,2}a_{A,2}} = -\frac{RT}{2F} P_K^M \cdot \ln \frac{a_{K,1}a_{A,1}}{a_{K,2}a_{A,2}} \quad (6)$$

Přičemž platnost uvedené rovnice je ovlivněna následujícími faktory:

- Použití indiferentního, uni-univalentního elektrolytu
- 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 (7):

$$t_K^M + t_A^M = 1 \quad (7)$$

Součin aktivit $a_K a_A$ v uvedené rovnici lze nahradit vztahem (8):

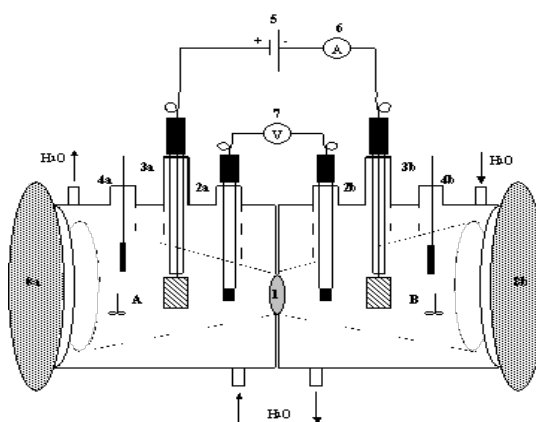
$$a_K a_A = \frac{\gamma_{\pm}^2 m_S^2}{m_{st}^2} \quad (8)$$

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 na koncentraci elektrolytu.

2.7.12 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 (46). 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 $I = 10$ mA a teplotě okolí 23 °C. Princip metody spočívá ve vzájemné kompenzaci potenciálového spádu měřeného v systému (membrána + roztok), který je snímán pomocí referentních 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 Obrázku 5:



Obrázek 5 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) referentní elektrody; 3a, 3b-Pt elektrody; 4a, 4b – teplotní čidla; 5 – zdroj stejnosměrného proudu; 6 – ampérmetr; 7 – voltmetr; 8a, 8b – stahovací desky

V první fázi bylo provedeno kondicionování a ekvibrace vzorků membrán. Z příslušného vzorku membrány byly naformátovány čtyři vzorky o rozměrech přibližně 2 x 2 cm, které byly vloženy do 100ml PE láhve, přelity DEMI vodou a ponechány botnat 24 hodin na třepačce při teplotě okolí 23 °C. Poté byla odstraněna původní DEMI voda a vzorky byly přelity 1M roztokem HCl a dány na 1 hodinu na třepačku. Po hodině byl roztok HCl odstraněn, vzorky byly několikrát důkladně propláchnuty DEMI vodou a poté se přelity 1M roztokem NaOH a dány na 1 hodinu na třepačku. Celý proces kondicionování byl opakován, dokud výsledné vzorky neprošly 3krát 1M roztokem HCl a 2krát 1M roztokem NaOH.

Po posledním loužení v 1M roztoku HCl byly vzorky membrán důkladně opláchnuty DEMI vodou. Poté byly vzorky přelity čistou DEMI vodou a dány na třepačku po dobu 24 hodin, přičemž v tomto cyklu byla DEMI voda 5krát vyměněna. Po celém tomto procesu byla DEMI voda vylita a vzorky membrán byly na 24 hodin přelity 0,5M roztokem NaCl a dány na třepačku.

Před samotným měřením iontovýměnných membrán bylo provedeno měření odporu samotného roztoku. Následně byl vzorek membrány vyjmut z 0,5M roztoku NaCl, byl položen na filtrační papír a raznicí s kruhovým výřezem byl vyražen formát o průměru 1 cm, přičemž vzorek nesměl být poškozen. Měřený vzorek membrány byl osušen mezi filtračními papíry a umístěn mezi dva díly měřicí cely. Oba díly měrné cely byly umístěny 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 byl nalit měrný roztok 0,5M NaCl, do každé komory bylo umístěno jedno magnetické míchadlo a bylo zapnuto míchání. Do příslušných otvorů cely byly vloženy předem dobře opláchnuté (DEMI vodou) a osušené platinové elektrody, referentní elektrody a teploměry a celý systém byl vytemperován na požadovanou teplotu 25 °C. Konektory platinových elektrod byly připojeny k příslušným zdívkám zdroje proudu. Po vytemperování byl vysunut teploměr a konektory referentních elektrod byly připojeny k voltmetru do pozice 1, 2.

Při tomto zapojení byl změřen „asymetrický“ potenciál referentních elektrod, tzn. hodnota napětí, která se ustálila na displeji voltmetru při bezproudovém stavu systému. Tato hodnota $U_{as(1,2)}$ [mV] byla zapsána. Zdroj konstantního stejnosměrného proudu (nastaven na intenzitu proudu $I = 10,00$ mA) byl přepnut do pracovního stavu (systémem procházel

požadovaný elektrický proud) a v okamžiku zapojení byla odečtena počáteční hodnota napětí voltmetru. Tato hodnota $U_{mer}(1,2)$ [mV] byla zapsána. Po odečtení příslušných hodnot byl ihned přepnut zdroj elektrického proudu z pracovního stavu do stavu, kdy systémem neprocházela elektrický proud, byla vyměněna pozice referentních elektrod v měrné cele, přičemž zapojení ke zdírkám voltmetru zůstalo stejné. Byla krátkodobě zvýšena intenzita míchání, pak bylo míchání nastaveno na původní hodnotu a opět bylo změřeno $U_{as}(2,1)$ a $U_{mer}(2,1)$. Získané hodnoty byly zapsány.

Konektory referentních elektrod byly odpojeny od voltmetru a elektrody vyjmuty z měřicí cely. Dále byly vyjmuty platinové elektrody. Rovněž bylo vypnuto míchání a pomocí vodní vývěvy byl odsán roztok NaCl z obou vnitřních komor měrné cely. Do obou vnitřních komor měřicí cely byl nalit nový měrný roztok 0,5M NaCl a bylo provedeno druhé měření na původním vzorku podle uvedeného postupu. Získané hodnoty byly zapsány.

Měrná cela byla otevřena, opatrně byl vyjmut vzorek membrány, u kterého byla mikrometrem změřena 2krát tloušťka – l [cm] ve dvou různých bodech efektivní plochy. Získané hodnoty byly zapsány. Poté bylo provedeno měření na druhém ekvilibrovaném vzorku membrány podle uvedeného postupu.

Výpočet odporu elektrolytu (0,5M NaCl) pro n nezávislých měření a s korekcí na „asymetrický“ potenciál referentních elektrod (9). Pro standardní postup stanovení je $n = 2$.

$$R_j^r = \frac{|U_{mer}^r(1,2) - U_{as}^r(1,2)|_j + |U_{mer}^r(2,1) - U_{as}^r(2,1)|_j}{2I} \quad (9)$$

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

Výpočet odporu systému roztok 0,5M NaCl + membránový vzorek pro n nezávislých měření a s korekcí na „asymetrický“ potenciál referentních elektrod (10,11). Pro standardní postup stanovení je $n = 2$.

$$R_j^{r+m}(1) = \frac{|U_{mer}^{r+m}(1,2) - U_{as}^{r+m}(1,2)|_{1,j} + |U_{mer}^{r+m}(2,1) - U_{as}^{r+m}(2,1)|_{1,j}}{2I} \quad (10)$$

$$R_j^{r+m}(2) = \frac{|U_{mer}^{r+m}(1,2) - U_{as}^{r+m}(1,2)|_{2,j} + |U_{mer}^{r+m}(2,1) - U_{as}^{r+m}(2,1)|_{2,j}}{2I} \quad (11)$$

$$\text{kde } j = (1, n)$$

Výpočet plošného a specifického odporu R_A a R_S membránového vzorku 1 resp. 2 (12,13). Efektivní plocha membránového vzorku v měrné cele činí $A_m = 0,7655 \text{ cm}^2$.

Pro membránový vzorek 1:

$$R_{A,j}(1) = (R_j^{r+r}(1) - \bar{R}^r) \cdot A_m \qquad \bar{R}_A(1) = \frac{\sum_{j=1}^n R_{A,j}(1)}{n} \quad (12)$$

$$R_{S,j}(1) = (R_j^{r+r}(1) - \bar{R}^r) \cdot \frac{A_m}{\bar{T}l(1)} \qquad \bar{R}_S(1) = \frac{\sum_{j=1}^n R_{S,j}(1)}{n} \quad (13)$$

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

(k = nezávislý počet měření tloušťek membránového vzorku 1)

Pro membránový vzorek 2:

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

2.7.13 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronová mikroskopie byla použita ke sledování morfologie povrchu membrán a distribuce částic iontovýměnné pryskyřice. Především byla zkoumána homogenita povrchu a přítomnost konglomerátů a případná fázová separace iontovýměnné složky. Byl použit elektronový skenovací mikroskop FEI Quanta 250 FEG (ThermoFisher Scientific s.r.o., USA). Analýza vzorků byla provedena v laboratoři společnosti MemBrain s.r.o. ve Stráži pod Ralskem.

Měření pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo založeno na použití úzkého svazku elektronů emitovaných žhavenou katodou a urychlených v elektronové trysce. Svazek elektronů byl následně fokusován elektromagnetickými čočkami na povrch vzorku. Nárazem primárních elektronů do povrchu vzorku došlo k emitování sekundárních elektronů, které byly detekovány detektorem. Na monitoru vyhodnocovacího zařízení vznikl obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku.

Protože bylo použito nízké vakuum 80 Pa, nebylo nutné vzorky pokovovat. Vzorky byly pozorovány v režimu sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 10 kV pomocí LFD (large field detector) detektoru.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Hodnocení latexů

3.1.1 Základní vlastnosti latexů

Byly připraveny dvě různé série latexů. První série latexů L 1–14 se lišila obsahem monomerních jednotek KA nebo KMA uvnitř polymerních částic. Základním zkoumaným parametrem byl vliv obsahu jednotek KA a KMA na iontovýměnnou schopnost připravené polymerní membrány. Dalšími zkoumanými parametry byly zdánlivá viskozita, velikost částic a zeta-potenciál. Druhá série latexů L 15–25 byla syntetizována za účelem studia vlivu zesítnění emulzních kopolymerů a komonomerního složení s cílem potlačit botnavost latexových filmů.

Z Tabulek 10 a 11 vyplývá, že u všech připravených latexů L 1–25 se hodnota sušiny pohybovala v rozmezí 32–36 %. Obsah koagulátu připravené emulze nepřesáhl 1,05 %. Hodnota *pH* kyselých emulzí se pohybovala v rozmezí 0,8–3,5. Kyselá povaha latexů je způsobena přítomností sulfátových a karboxylových skupin, které se vyskytovaly na povrchu latexových částic, díky adsorbovaným molekulám emulgátoru, reakci iniciátoru s monomery a kopolymerované kyselině (meth)akrylové. Vzorky byly alkalizovány pomocí 10% roztoku NH_3 na *pH* 8,4–8,6.

Všechny připravené vodné disperze byly schopny za pokojové teploty vytvářet souvislý film. Naměřené hodnoty minimální filmotvorné teploty (*MFT*) naznačují, že po alkalizaci 10% roztokem NH_3 se teplota, při níž se tvoří souvislý polymerní film, snižuje a to kvůli hydroplastifikaci polymerních částic dané disociací (neboli ionizací) karboxylových skupin přítomných na polymerních řetězcích (47). Se zvyšujícím se obsahem KA se také zvyšuje rozdíl mezi *MFT* kyselých a alkalických latexů. V případě latexu L 4 (viz Tabulka 10) je rozdíl teplot 5,3 °C, u vyšších koncentrací KA nebylo možné zjistit přesný rozdíl mezi teplotami kyselého a alkalického latexu, protože se již teplota kyselého latexu pohybovala pod 0 °C nebo se latex s vyšším obsahem karboxylové kyseliny nepodařilo zalkalizovat z důvodu enormního nárůstu viskozity. Tento trend se objevuje i v případě řady latexů, u kterých byla použita KMA, a zároveň je z výsledků lépe pozorovatelný, jelikož byly připraveny i latexy s vyšším obsahem jednotek KMA. V případě latexů L 12 a L 13 je rozdíl *MFT* mezi kyselými a alkalickými vzorky téměř 5 °C.

Z výsledků provedených měření (Tabulky 10 a 11) je možno pozorovat, že se hodnoty *MFT* kyselých latexů blíží vypočteným hodnotám T_g pro suchý kyselý polymer (tzn. vysušený

polymer obsahující protonizované karboxylové skupiny). Se zvyšujícím se obsahem KA nebo KMA uvnitř polymerních částic se po alkalizaci uplatňuje efekt hydroplastifikace (47) a hodnoty *MFT* zalkalizovaných latexů se posunují k nižším hodnotám T_g vypočteným pro mokrý polymer (tzn. polymer hydroplastifikovaný vodou).

Série latexů L 15–25 (viz Tabulka 11) se lišila především typem a obsahem stavebních jednotek polymerních částic (Sty, DAAM, AMA, MMA, TFEMA). Tuto sérii lze rozdělit na dvě řady latexů: latexy L 15–19, jejichž polymerní složení zaručovalo díky odlišnému obsahu DAAM (vnáší funkční skupiny pro inter-částicové zesílení) a AMA (je zodpovědný za intra-částicové zesílení) různou síťovou hustotu; latexy L 20–25 odlišující se polaritou výsledného polymeru díky různému zastoupení stavebních jednotek KMA, Sty, MMA a TFEMA. Výchozí monomerní zastoupení bylo u všech latexů zvoleno tak, aby T_g výsledného kopolymeru zaručovalo dobré filmotvorné vlastnosti při laboratorní teplotě. Výsledky měření *MFT* ukázaly, že získané hodnoty jsou blízké vypočteným hodnotám T_g pro suchý kyselý polymer a s alkalizací latexů byl vždy zaznamenán pokles *MFT*. Zároveň bylo potvrzeno, že s rostoucím obsahem jednotek DAAM a AMA v polymeru (tedy se zvyšující se hustotou zesílení polymerního filmu) došlo k nárůstu hodnot *MFT*. Dále se ukázalo, že použití MMA nebo TFEMA místo Sty vede k přípravě latexů s nižší *MFT* při stejném zastoupení ostatních monomerů.

V Tabulce 12 je možné pozorovat, že viskozita byla u připravených latexů L 1–14 značně rozdílná. Nejvyšších hodnot viskozity dosahovaly vzorky s vysokým obsahem KA nebo KMA, navíc po alkalizaci docházelo k dalšímu prudkému nárůstu viskozity vlivem hydroplastifikace vedoucí ke zbotnění polymerních částic latexu (47). S rostoucím obsahem jednotek KA a KMA rostla velikost částic nejen v důsledku hydroplastifikace emulzního polymeru, ale také vlivem nízké stability a následné aglomerace (flokulace) částic (47). Tomuto posledně zmiňovanému jevu nasvědčuje výrazný posun zeta potenciálu k nule s rostoucím zastoupením KA, popř. KMA v kopolymeru. Po alkalizaci se již hodnota zeta potenciálu dále neměnila. Výjimkou jsou latexy L 5 a L 6 s vysokým obsahem KA, popřípadě latexy L 12 a L 13 s vysokým obsahem KMA, u nichž po alkalizaci došlo ke zvýšení absolutní hodnoty zeta potenciálu, tedy ke zvýšení koloidní stability. Absolutní hodnoty zeta potenciálu pro stabilní koloidní disperze jsou zpravidla vyšší než 30 mV (48).

Při alkalizaci došlo k enormnímu nárůstu viskozity latexů L 5 a L 6 (s vysokým obsahem KA) i latexů L 12 a L 13 (s vysokým obsahem KMA) a nebylo tedy možné hodnoty zdánlivě

viskozity na rotačním viskozimetru změřit. Latex L 14 se nepodařilo syntetizovat, v průběhu polymerace došlo ke koagulaci latexu.

Tabulka 10 Charakteristické vlastnosti latexů L 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	S [%]	K [%]	MFT [°C]		$T_{g \text{ Fox.}}^a$ [°C]	
				Kyselý	Alkalický	Mokrý polymer kyselý/ alkalický	Suchý polymer kyselý
L 1	4,0/0	34,9	0,16	10,7	9,1	4,13/1,23	11,77
L 2	7,9/0	33,8	0,12	11,8	10,4	1,2/-4,40	11,76
L 3	11,7/0	32,2	0,14	7,3	1,4	-1,60/-9,80	11,74
L 4	15,4/0	33,7	0,13	6,2	0,9	-4,38/-15,0	11,73
L 5	22,6/0	34,1	0,33	1,1	pod 0	-9,77/-24,76	11,70
L 6	29,5/0	35,7	0,13	<0	– ^b	-14,95/-33,83	11,68
L 7	36,0/0	34,5	0,50	<0	– ^b	-19,92/-42,26	11,65
L 8	0/4,1	33,2	0,69	8,5	7,5	3,6/-0,01	12,05
L 9	0/8,1	33,6	0,58	14,4	12,6	0,20/-6,77	12,32
L 10	0/12,0	33,9	0,13	9,3	8,2	-3,12/-13,19	12,60
L 11	0/16,0	32,9	1,00	12,5	10,2	-6,35/-19,31	12,87
L 12	0/23,7	33,5	0,57	12,6	7,7	-12,61/-30,74	13,42
L 13	0/31,4	33,4	0,23	13,4	8,4	-19,68/-42,10	12,63
L 14	0/38,9	– ^c	– ^c	– ^c	– ^c	-25,33/-51,60	13,18

^a Hodnota vypočítána na základě Foxovy rovnice s využitím tabelovaných hodnot T_g homopolymerů (49)

^b Hodnota nebyla změřena z důvodu enormního nárůstu viskozity při alkalizaci

^c Hodnota nebyla změřena z důvodu koagulace latexu během polymerace

Tabulka 11 Charakteristické vlastnosti latexů L 15–25

Vzorek	KMA [mol. %]	Monomery	S [%]	K [%]	MFT [°C]		T_g Fox. ^a [°C]	
					Kyselý	Alkalický	Mokrý polymer kyselý/ alkalický	Suchý polymer kyselý
L 15	12,0	Sty, DAAM	33,7	1,05	9,3	8,1	-2,63/-12,75	11,47
L 16	12,0	Sty, DAAM	33,2	0,49	10,1	8,4	-3,12/-13,12	11,23
L 17	12,1	Sty, DAAM	32,8	0,33	11,0	8,9	-3,59/-13,63	10,98
L 18	12,0	Sty, DAAM, AMA	33,2	0,45	12,7	10,6	-3,12/-13,12	12,60
L 19	12,0	Sty, DAAM, AMA	33,2	0,53	13,4	11,9	-3,12/-13,12	12,60
L 20	4,1	Sty, DAAM	33,3	0,64	5,6	4,3	-4,72/-8,12	3,65
L 21	1,4	Sty, DAAM	32,6	0,28	5,7	4,4	-4,01/-5,16	2,03
L 22	4,0	MMA, DAAM	32,1	0,12	<0	<0	-6,33/-9,70	6,39
L 23	1,4	MMA, DAAM	32,9	0,17	<0	<0	-5,70/-6,83	4,85
L 24	4,9	TFEMA, DAAM	33,4	0,06	<0	<0	-6,0/-9,35	2,80
L 25	1,6	TFEMA, DAAM	32,1	0,38	<0	<0	-5,09/-6,22	1,39

^a Hodnota vypočítána na základě Foxovy rovnice s využitím tabelovaných hodnot T_g homopolymerů (49)

Tabulka 12 Viskozita, velikost částic a zeta potenciál latexů L 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	Viskozita [mPa.s]		Velikost částic [nm]		ζ-potenciál [mV]	
		Kyselý	Alkalický	Kyselý	Alkalický	Kyselý	Alkalický
L 1	4,0/0	7,2	7,7	58 ± 0,7	69 ± 0,6	-38 ± 0,1	-38 ± 0,1
L 2	7,9/0	8,9	24,2	75 ± 1,6	86 ± 0,7	-68 ± 1,9	-57 ± 1,6
L 3	11,7/0	4,9	59,9	82 ± 0,8	130 ± 0,8	-53 ± 1,1	-57 ± 1,1
L 4	15,4/0	9,7	5 860	75 ± 1,2	116 ± 1,1	-54 ± 1,5	-57 ± 0,9
L 5	22,6/0	36,4	7 340	269 ± 7	1055 ± 31	-39 ± 0,4	-67 ± 0,9
L 6	29,5/0	4530	– ^a	885 ± 44	1274 ± 75	-8 ± 2,8	-26 ± 1,3
L 7	36,0/0	6890	– ^a	925 ± 32	– ^a	-5 ± 1,1	– ^a
L 8	0/4,1	8	8,6	53 ± 0,3	54 ± 0,5	-39 ± 0,1	-38 ± 0,1
L 9	0/8,1	7,4	7,9	71 ± 1,3	93 ± 0,5	-50 ± 1,9	-49 ± 1,9
L 10	0/12,0	9,2	10,3	53 ± 1,0	76 ± 0,7	-67 ± 0,9	-49 ± 1,1
L 11	0/16,0	7,4	30,1	78 ± 0,8	108 ± 0,6	-53 ± 1,2	-54 ± 0,8
L 12	0/23,7	16,5	– ^a	106 ± 4,3	120 ± 0,8	-32 ± 2,1	-52 ± 1,1
L 13	0/31,4	44,7	– ^a	117 ± 4,8	245 ± 2,0	-43 ± 1,5	-67 ± 0,9
L 14	0/38,9	– ^b	– ^b	– ^b	– ^b	– ^b	– ^b

^a Hodnota nebyla změřena z důvodu enormního nárůstu viskozity po alkalizaci

^b Hodnota nebyla změřena z důvodu koagulace latexu během polymerace

Tabulka 13 Viskozita, velikost částic a zeta potenciál latexů L 15–25

Vzorek	KMA [mol. %]	Monomery	Viskozita [mPa.s]		Velikost částic [nm]		ζ-potenciál [mV]	
			Kyselý	Alkalický	Kyselý	Kyselý	Alkalický	Kyselý
L 15	12,0	Sty, DAAM	3,53	5,24	161 ± 1,1	210 ± 3,5	-39 ± 0,1	-38 ± 0,1
L 16	12,0	Sty, DAAM	6,64	10,43	61 ± 0,8	69 ± 0,6	-38 ± 0,1	-38 ± 0,1
L 17	12,1	Sty, DAAM	6,52	41,81	104 ± 1,5	138 ± 0,8	-39 ± 0,1	-38 ± 0,1
L 18	12,0	Sty, DAAM, AMA	5,71	6,65	80 ± 1,0	80 ± 0,5	-39 ± 0,1	-38 ± 0,1
L 19	12,0	Sty, DAAM, AMA	7,46	30,85	46 ± 1,2	74 ± 1,2	-50 ± 1,8	-57 ± 1,9
L 20	4,1	Sty, DAAM	5,51	6,85	99 ± 4,9	105 ± 2,2	-63 ± 1,1	-59 ± 0,7
L 21	1,4	Sty, DAAM	4,51	5,72	101 ± 0,3	106 ± 1,9	48 ± 1,4	51 ± 0,9
L 22	4,0	MMA, DAAM	5,57	5,57	86 ± 1,7	89 ± 1,1	46 ± 1,7	33 ± 2,4
L 23	1,4	MMA, DAAM	5,64	5,64	108 ± 0,9	109 ± 0,8	40 ± 0,6	48 ± 1,3
L 24	4,9	TFEMA, DAAM	8,72	8,72	92 ± 0,5	95 ± 0,4	47 ± 0,9	52 ± 1,1
L 25	1,6	TFEMA, DAAM	8,84	8,84	107 ± 0,6	115 ± 0,6	47 ± 1,3	20 ± 1,5

3.1.2 Extrahovatelný podíl

Extrahovatelný podíl byl stanoven pouze u vysušených filmů série latexů L 15–25 zabývající se vlivem síťování a polymerního složení emulzních kopolymerů. U latexů L 1–14 nebyl vliv síťování zkoumán, jejich hlavním sledovaným parametrem byl vliv obsahu karboxylových skupin na užité vlastnosti latexu.

Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 14. Využití keto-hydrazidového post-síťování pomocí dihydrazidu kyseliny adipové (ADH) mělo zásadní vliv na obsah solu, tedy extrahovatelného podílu. U vzorků L 15–17 se se vzrůstajícím obsahem DAAM v obalu latexových částic, a tedy i stupněm keto-hydrazidového síťování, snižuje obsah solu. Srovnáváme-li vzorky L 20–25 se stejným obsahem DAAM jednotek (tzn. s obdobným stupněm keto-hydrazidového post-síťování), vyšší obsah solu u latexů L 20 a 21 může být pravděpodobně způsoben přítomností styrenových stavebních jednotek, které eliminují přenosové reakce na polymer v průběhu emulzní polymerace.

Z výsledků měření je patrný i vliv intra-částicového zesíťení pomocí allylmethakrylátu (AMA), který byl polymerován jen v jádru (L 18) nebo v jádru i obalu latexových částic (L19). Oba tyto vzorky dosáhly nejvyššího obsahu gelu, 97,15 hm. % pro L 18 a 99,33 hm. % pro L 19.

Tabulka 14 Extrahovatelný podíl a obsah gelu vzorků L 15–25

Vzorek	DAAM [hm. %]	AMA [hm. %]	Extrahovatelný podíl [hm. %]	Obsah gelu [hm. %]
L 15	1,5	0	41,85	58,15
L 16	3,0	0	31,31	68,69
L 17	4,5	0	10,57	89,43
L 18	3,0	0,25	2,85	97,15
L 19	3,0	0,50	0,67	99,33
L 20	3,0	0	33,22	66,78
L 21	3,0	0	35,62	64,38
L 22	3,0	0	9,49	90,51
L 23	3,0	0	10,37	89,63
L 24	3,0	0	12,54	87,46
L 25	3,0	0	15,24	84,76

3.2 Hodnocení iontovýměnných membrán

3.2.1 Vliv obsahu karboxylových funkčních skupin v emulzních kopolymerech L 1–14

3.2.1.1 Stanovení iontovýměnné kapacity

Tabulka 15 s Grafy 1 a 2 shrnují výsledky měření iontovýměnné kapacity připravených membrán. Obsah iontovýměnné pryskyřice v membránách na bázi latexů L 1–14 byl 0, 15, 30, 45 nebo 60 hm. % (vztaženo na sušinu latexu). Optimální hodnota *IEC* kationvýměnné membrány, které by mělo být dosaženo, je 2,2 mekv/g a vyšší (50,51,52).

Z výsledků měření je patrné, že se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice se také zvyšuje iontovýměnná kapacita připravených membrán. Membrány s 15, 30 a 45 hm. % katexu nedosahovaly dostatečných hodnot *IEC*. Membrány s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice však již dosahovaly dostatečně vysokých hodnot *IEC*, kromě membrán M 2 a M 9, což mohlo být způsobeno několika faktory, pravděpodobně nedokonalým způsobem přípravy nebo nedokonalou kondicionací vzorků. Nejvyšších hodnot *IEC* dosáhla heterogenní membrána na bázi emulzního kopolymeru M 13 s nejvyšším obsahem jednotek KMA.

Výsledky měření potvrdily iontovýměnnou schopnost karboxylových skupin v emulzním kopolymeru jako pojiva heterogenních membrán. S rostoucím obsahem jednotek KA a KMA se zvyšovala *IEC* připravených membrán. Membrány M 4 na bázi latexu s 15,4 mol. % KA v kopolymeru vykazovaly dostatečné hodnoty *IEC* již při obsahu katexu 30 hm. %. V případě membrán připravených z latexů obsahujících kopolymerovanou KMA se dokonce ukázalo, že u vzorku M 12 na bázi latexu s 23,7 mol. % KMA v kopolymeru bylo dosaženo vyhovující hodnoty *IEC* již při 15% obsahu katexu a v případě membrány M 13 byla stanovena dostatečně vysoká hodnota *IEC* i při 0% obsahu katexu, tedy i pro případ homogenní membrány (homogenní membrány obsahovaly iontovýměnné karboxylové skupiny).

Membrány M 5–7 se nepodařilo změřit, protože po krátkodobé expozici (v řádu hodin) v destilované vodě došlo ke ztrátě koheze vzorků i při šetrné manipulaci. Hodnota *IEC* membrány M 14 nebyla stanovena z důvodů popsaných v kapitole 3.1.1.

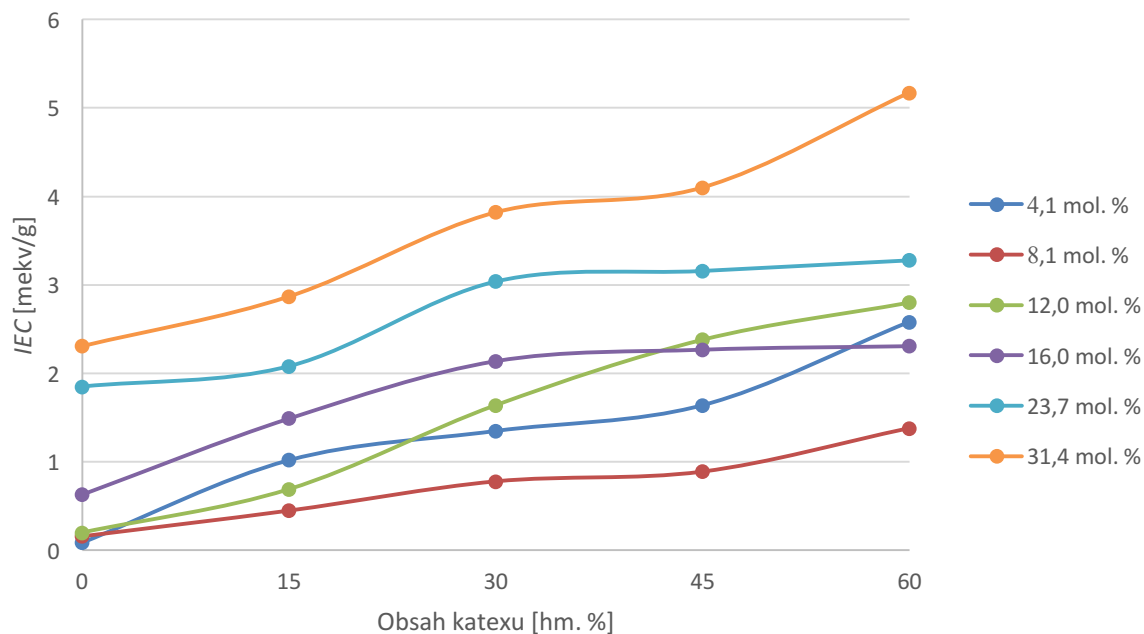
Tabulka 15 Vliv obsahu KA popř. KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýmenné pryskyřice na iontovýmennou kapacitu membrán M 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	IEC [mekv/g]				
		0 hm. % katexu	15 hm. % katexu	30 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu
M 1	4,0/0	0,11	0,71	1,44	1,77	2,75
M 2	7,9/0	0,24	0,41	1,02	1,85	2,13
M 3	11,7/0	0,45	0,68	1,05	1,31	2,32
M 4	15,4/0	1,25	1,43	2,82	3,28	5,01
M 5	22,6/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 6	29,5/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 7	36,0/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 8	0/4,1	0,09	1,02	1,35	1,64	2,58
M 9	0/8,1	0,16	0,45	0,78	0,89	1,38
M 10	0/12,0	0,20	0,69	1,64	2,38	2,80
M 11	0/16,0	0,63	1,49	2,14	2,27	2,31
M 12	0/23,7	1,85	2,08	3,04	3,16	3,28
M 13	0/31,4	2,31	2,87	3,82	4,10	5,17
M 14	0/38,9	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a

^a Hodnota nebyla stanovena



Graf 1 Závislost IEC na obsahu katexu pro různé koncentrace KA v latexových částicích



Graf 2 Závislost IEC na obsahu kateksu pro různé koncentrace KMA v latexových částicích

3.2.1.2 Stanovení plošného a specifického odporu

Tabulky 16 a 17 shrnují naměřené hodnoty plošných a specifických odporů připravených iontovýměnných membrán M 1–14. Optimální hodnota plošného odporu je nižší než $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a pro specifický odpor je optimální hodnota nižší než $120 \Omega \cdot \text{cm}$ (viz Příloha 1 Parametry komerčně dostupné katexové heterogenní membrány). Výsledné hodnoty odporů velmi kolísaly napříč různými koncentracemi KA a KMA i s různými obsahy iontovýměnné pryskyřice. Zásadními hodnotami byly odpory membrán s obsahem 45 a 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice, protože membrány s obsahem 15 a 30 hm. % iontovýměnné pryskyřice dosahovaly příliš vysokých R_A a R_S a nebyly tedy dostatečně konkurence schopné vůči komerčně dostupné membráně RALEX®. Všechny připravené vzorky u těchto koncentrací iontovýměnné pryskyřice (45 a 60 hm. %) dosáhly výsledků srovnatelných nebo lepších než u komerčně dostupné iontovýměnné membrány RALEX®.

Vzorky M 5–7 a M 13 nebylo možné změřit, protože po krátkodobé expozici (v řádu hodin) v destilované vodě došlo ke ztrátě koheze vzorku i při šetrné manipulaci. Špatné mechanické vlastnosti ve vodě byly způsobeny vysokým obsahem KA a KMA v částicích latexu. Membrána M 14 nebyla připravena z důvodů popsaných v kapitole 3.1.1.

Tabulka 16 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymere a podílu iontovýmenné pryskyřice na plošné odpory membrán M 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	R_A [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]				
		0 hm. % katexu	15 hm. % katexu	30 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu
M 1	4,0/0	12,4	862,9	71,7	4,0	2,5
M 2	7,9/0	4,0	132,2	11,6	4,1	2,4
M 3	11,7/0	861,4	36,4	6,2	3,9	3,2
M 4	15,4/0	1491,0	36,9	3,2	2,7	2,1
M 5	22,6/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 6	29,5/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 7	36,0/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 8	0/4,1	1 659,0	500,5	33,4	7,4	3,6
M 9	0/8,1	7,3	933,3	114,8	7,8	3,5
M 10	0/12,0	3,9	426,4	39,9	5,3	4,2
M 11	0/16,0	321,1	275,9	9,2	4,7	2,5
M 12	0/23,7	120,5	518,4	14,9	5,6	2,9
M 13	0/31,4	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 14	0/38,9	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a

^a Hodnota nebyla stanovena

Tabulka 17 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymere a podílu iontovýmenné pryskyřice na specifické odpory membrán M 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$]				
		0 hm. % katexu	15 hm. % katexu	30 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu
M 1	4,0/0	180,1	8 349	801,6	42,9	25,4
M 2	7,9/0	71,5	1 428	102,3	37,2	26,1
M 3	11,7/0	1737,1	368,3	64,9	36,4	27,3
M 4	15,4/0	2454,1	457,5	76,8	44,1	25,8
M 5	22,6/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 6	29,5/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 7	36,0/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 8	0/4,1	1439,1	500,5	6869,4	66,5	32,1
M 9	0/8,1	93,8	3457,6	1125,4	48,7	42,4
M 10	0/12,0	61,7	381,2	182,6	47,5	31,3
M 11	0/16,0	43,7	389,4	124,9	46,6	25,8
M 12	0/23,7	5831,0	518,4	142,2	46,5	24,5
M 13	0/31,4	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 14	0/38,9	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a

^a Hodnota nebyla stanovena

3.2.1.3 Stanovení permselectivity

Tabulka 18 shrnuje hodnoty permselectivit připravených membrán M 1–14. Optimální hodnota permselectivity je nad 90 % (viz Příloha 1). Z výsledků měření je možné pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice v rámci řady membrán s určitým obsahem KA nebo KMA latexového kopolymeru, se také zvyšuje hodnota permselectivity. Nejvyšších hodnot permselectivity dosahovaly membrány s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice. Nejprudší nárůst permselectivity se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice byl pozorován mezi homogenními membránami a heterogenními membránami s koncentrací 15 hm. % katexu, kdy byl rozdíl mezi jednotlivými hodnotami i 20 %. S dalším zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice byl růst permselectivity již pozvolnější. Hodnoty permselectivit jednotlivých homogenních membrán naznačují, že obsah KA nebo KMA v latexu nemá zásadní vliv na hodnoty permselectivity. Vzorky membrán M 5–7 a M 13 nebylo možné pro své špatné mechanické vlastnosti ve vodě změřit. Hodnota permselectivity membrány M 14 nebyla stanovena z důvodu popsaného v kapitole 3.1.1.

Tabulka 18 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýměnné pryskyřice na permselectivitu membrán M 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	<i>P</i> [%]				
		0 hm. % katexu	15 hm. % katexu	30 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu
M 1	4,0/0	51,0	67,2	69,7	70,1	70,4
M 2	7,9/0	45,5	57,2	62,3	69,7	68,1
M 3	11,7/0	47,5	57,5	58,2	60,1	61,2
M 4	15,4/0	49,1	59,3	60,4	68,3	69,9
M 5	22,6/0	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a
M 6	29,5/0	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a
M 7	36,0/0	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a
M 8	0/4,1	49,3	58,7	62,0	71,1	76,6
M 9	0/8,1	43,5	63,0	63,1	69,2	69,9
M 10	0/12,0	37,9	57,8	61,2	65,1	70,8
M 11	0/16,0	44,4	58,9	69,1	67,7	73,3
M 12	0/23,7	48,3	54,7	69,5	71,5	71,9
M 13	0/31,4	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a
M 14	0/38,9	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a

^a Hodnota nebyla stanovena

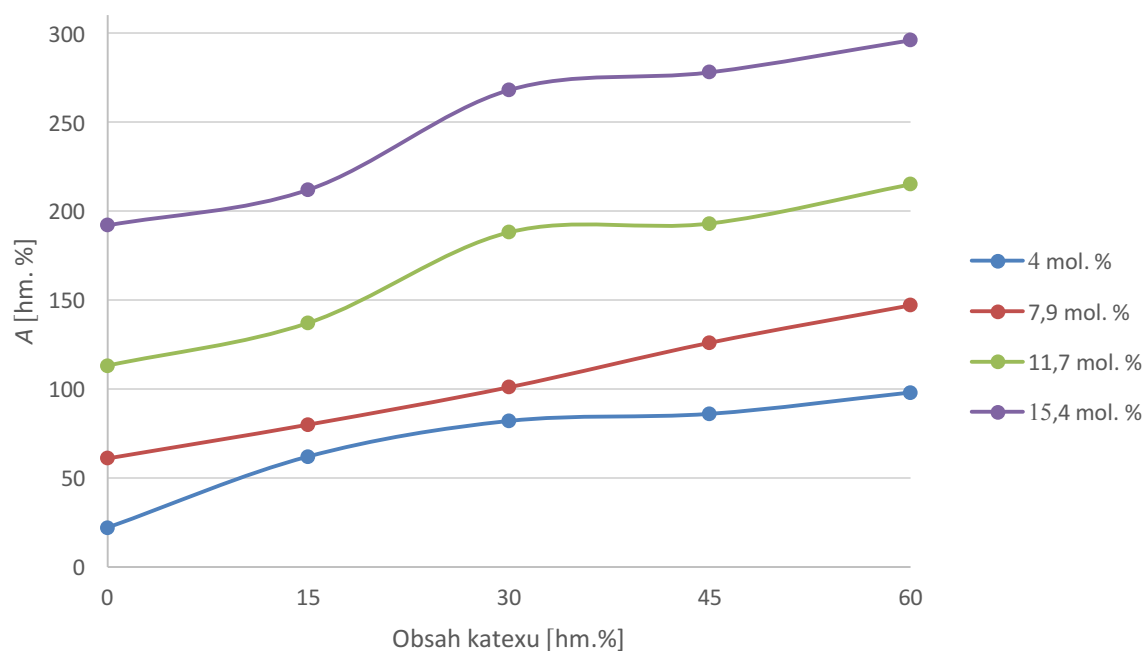
3.2.1.4 Stanovení absorpce vody

Výsledky měření shrnuje Tabulka 19. Optimální hodnota absorpce vody membránou je pod 65 % (viz Příloha 1). Z výsledků měření je možno pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem stavebních jednotek KA nebo KMA se zvyšuje i absorpce vody homogenních membrán. Nejvyšší absorpce vody dosáhla homogenní membrána M 13 s obsahem 31,4 mol. % KMA. Výsledné hodnoty však naznačují, že v oblasti absorpce vody jsou konkurenceschopné pouze homogenní membrány M 1 a M 2 s kopolymerovanou KA a homogenní membrány M 8–11 s kopolymerovanou KMA. Lze tedy říci, že homogenní membrány s kopolymerovanou KMA i při vyšších obsazích absorbují méně vody než membrány s kopolymerovanou KA. Patrný je také trend zvyšující se absorpce vody se zvyšujícím se podílem iontovýměnné pryskyřice. Nejlépe dopadly po 24 hodinové expozici v destilované vodě iontovýměnné membrány M 1 a M 8 s nejnižšími obsahy kopolymerů KA a KMA. Membrána M 8 s kopolymerovanou KMA vykazovala přijatelné hodnoty absorpce vody až do obsahu 30 hm. % iontovýměnné pryskyřice. Membrána M 1 se stavebními jednotkami KA vykazovala přijatelné hodnoty absorpce vody pouze do obsahu 15 hm. % iontovýměnné pryskyřice. Hodnoty absorpcí membrán M 5–7 se nepodařilo stanovit, protože již po krátkodobé expozici v destilované vodě došlo ke ztrátě koheze vzorku. Hodnota absorpce vody membrány M 14 nebyla stanovena z důvodu popsaného v kapitole 3.1.1. Výsledky měření je též možné porovnat na Grafu 3 a 4.

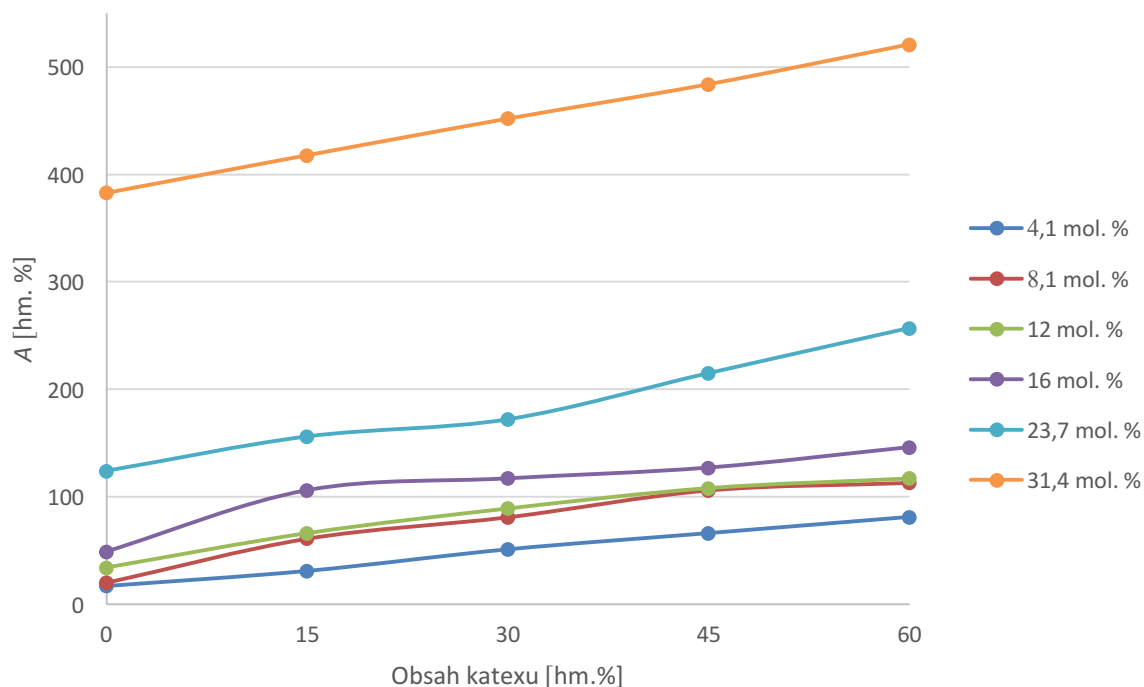
Tabulka 19 Vliv obsahu KA/KMA v emulzním kopolymeru a podílu iontovýmenné pryskyřice na absorpci vody membrán M 1–14

Vzorek	KA/KMA [mol. %]	A [hm. %]				
		0 hm. % katexu	15 hm. % katexu	30 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu
M 1	4,0/0	22	62	82	86	98
M 2	7,9/0	61	80	101	126	147
M 3	11,7/0	113	137	188	193	215
M 4	15,4/0	192	212	268	278	296
M 5	22,6/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 6	29,5/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 7	36,0/0	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
M 8	0/4,1	17	31	51	66	81
M 9	0/8,1	20	61	81	106	113
M 10	0/12,0	34	66	89	108	117
M 11	0/16,0	49	106	117	127	146
M 12	0/23,7	124	156	172	215	257
M 13	0/31,4	383	418	452	484	521
M 14	0/38,9	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a

^a Hodnota nebyla stanovena



Graf 3 Závislost absorpce vody na obsahu katexu pro různé koncentrace KA v latexových částicích



Graf 4 Závislost absorpce vody na obsahu katexu pro různé koncentrace KMA v latexových částicích

3.2.1.5 Shrnutí – zvolení optimálního latexu jako matrice heterogenních iontovýměnných membrán

Byly porovnány výsledky měření a hodnocení latexů L 1–14 a membrán M 1–14. Z těchto porovnání vycházel latex L 10 obsahující 12 mol. % KMA v emulzním kopolymeru a odpovídající membrány M 10 nejlépe. Hodnota sušiny latexu L 10 byla 33,9 % a obsah koagulátu byl pouhých 0,13 %. Latex L 10 vykazoval stabilní hodnoty zeta-potenciálu $-67 \pm 0,9$ mV (kyselý vzorek) a $-49 \pm 1,1$ mV (alkalický vzorek), velikost částic byla 53 ± 1 nm (kyselý vzorek) a $76 \pm 0,7$ nm (alkalický vzorek). Latex vykazoval také nízkou hodnotu viskozity 9,2 m·Pas (kyselý vzorek) a 10,3 m·Pas (alkalický vzorek), která byla zásadní pro přípravu iontovýměnných membrán. Latexy obsahující kopolymerovaný monomer KA nebyly příliš vhodné z důvodu vysoké viskozity, jejíž hodnoty po alkalizaci enormně vzrostly.

Iontovýmienné heterogenní membrány M 10 vykazovaly přijatelné hodnoty *IEC*, kdy již při obsahu 45 hm. % iontovýmienné pryskyřice byly schopny konkurovat komerčně dostupné membráně RALEX®. Jejich iontovýmienné vlastnosti byly výrazně lepší než u heterogenních membrán M 3, které měly přibližně stejný obsah KA (11,7 mol. %) v latexovém polymeru. Odporů R_A a R_S připravených heterogenních membrán M 10 byly ve většině případů nižší než

u komerční membrány a splňovaly tedy stanovené limity. Vyšší byly pouze v případě membrán s obsahem 15 a 30 hm. % iontovýměnné pryskyřice. V porovnání v rámci série heterogenních membrán na bázi polymerů obsahujících různý podíl KMA byly hodnoty odporů R_A a R_S při srovnatelném obsahu iontovýměnné pryskyřice v případě membrán M 10 nejnižší. Permselectivita heterogenních membrán M 10 rostla v rozmezí od 57 do 70 % se stoupajícím obsahem iontovýměnné pryskyřice, kdy při obsahu 60 hm. % katexu dosáhla hodnoty 70,8 %. Je však nutné poznamenat, že v oblasti permselectivity membrány M 10 nebyly schopny vyhovět požadavkům kladeným na vysoce účinné komerční membrány. Absorpce vody v případě heterogenních membrán M 10 byla středně vysoká. Se stoupajícím obsahem katexu docházelo k jejímu nárůstu, avšak její hodnoty byly velmi podobné membráně M 9 s nižším obsahem KMA v latexovém polymeru, naproti tomu zase výrazně nižší než v případě membrány M 11 s vyšším obsahem KMA.

Výsledky měření pro heterogenní membrány M 5–7 obsahující latexové pojivo s kopolymerovanou KA ve většině případů nebyly stanoveny, protože již po krátkodobé expozici v destilované vodě došlo ke ztrátě koheze vzorku. Proto byly latexy obsahující KA shledány jako nevhodné pro další modifikaci a testování z hlediska použití pro přípravu heterogenních iontovýměnných membrán.

Na základě výsledků měření řady latexů L 1–14 a membrán M 1–14 byl jako optimální matrice pro přípravu heterogenních iontovýměnných membrán zvolen latex L 10, který vykazoval v průběhu všech měření přijatelné základní vlastnosti. Podobně tomu bylo i v případě heterogenních membrán M 10, připravených z latexu L 10 a komerční iontovýměnné pryskyřice, jejichž fyzikální a elektrochemické vlastnosti byly vyhodnoceny jako nejvíce vyhovující.

3.2.2 Vliv zesítení a typu použitých monomerů v emulzních kopolymerech L 15–25

V této části diplomové práce se vycházelo z latexu L 10, který byl syntetizován jako disperze nestrukturovaných částic. DAAM byl kopolymerován v celém objemu latexových částic spolu s 10 mol. % KMA. Membrány M 10 vykazovaly přijatelné hodnoty *IEC*, ale nepřijatelné hodnoty absorpce vody po 24hodinové expozici v destilované vodě. Cílem v této části práce bylo snížit nasákavost membránového materiálu (především u membrán s obsahem 45 a 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice) při zachování přijatelných elektro-separačních vlastností. U série latexů L 15–19 byl zkoumán zejména vliv keto-hydrazidového inter-částicového zesítení a také jeho kombinace s intra-částicovým zesítením pomocí kopolymerace s vícefunkčním monomerem (AMA) na nasákavost výsledných membránových materiálů. Série latexů L 20–25 byla syntetizována za účelem posouzení vlivu polaritý emulzního kopolymeru (kopolymerace Sty, MMA nebo TFEMA jako monomerů lišících se polaritou) na nasákavost výsledných membrán.

3.2.2.1 Stanovení iontovýměnné kapacity

Tabulka 20 shrnuje měření *IEC* připravených membrán. Obsah iontovýměnné pryskyřice v membránách M 15–25 byl 45, popř. 60 hm. % a 60 hm. % u armovaných membrán (vztaženo na sušinu latexu).

Z výsledků měření (viz Tabulka 20) je patrný trend zvyšující se *IEC* se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice. Hodnoty *IEC* membrán s obsahem 45 hm. % iontovýměnné pryskyřice nebyly dostatečně vysoké. Membrány s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice však již vykazovaly konkurenceschopné iontovýměnné vlastnosti vůči komerčně dostupným membránám RALEX® (50,51,52). Hodnoty *IEC* v Tabulce 20 naznačují, že polarita použitých kopolymerů nemá na jejich velikost vliv. Podobně se projevil i vliv zesítení, u kterého také není zřetelný jakýkoliv dopad na hodnoty *IEC*.

Měření potvrdilo, že aplikace PES tkaniny do struktury heterogenních membrán výrazně nesnížila iontovýměnnou kapacitu membrány a je tedy vhodnou volbou, jak zlepšit mechanické vlastnosti a zároveň zachovat iontovýměnnou schopnost membrány.

Tabulka 20 Hodnoty *IEC* iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru

Vzorek	KMA [mol. %]	Obsah gelu [hm. %]	<i>IEC</i> [mekv/g]			
			0 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu	60 hm. % katexu armovaná
M 15	12,0	58,15	0,29	1,83	2,36	2,28
M 16	12,0	68,69	0,29	1,95	2,65	2,49
M 17	12,1	89,43	0,54	2,58	2,80	2,69
M 18	12,0	97,15	0,28	1,82	2,44	2,32
M 19	12,0	99,33	0,34	2,12	2,28	2,21
M 20	4,1	66,78	0,06	1,84	2,79	2,28
M 21	1,4	64,38	0,11	1,39	2,18	2,10
M 22	4,0	90,51	0,28	2,19	2,66	2,48
M 23	1,4	89,63	0,05	1,06	2,52	2,27
M 24	4,9	87,46	0,14	2,04	2,57	2,15
M 25	1,6	84,76	0,10	1,60	2,32	2,27

3.2.2.2 Stanovení specifického a plošného odporu

V Tabulce 21 jsou uvedeny hodnoty naměřených odporů vzorků iontovýměnných membrán M 15–25.

Hodnoty plošných i specifických odporů membrán M 15–25 byly srovnatelné nebo nižší než u komerčně dostupné membrány RALEX® (viz Příloha 1). Byl sledován vliv armování PES tkaninou. Z výsledků je patrné, že armování membrán nemá zásadní vliv na hodnotu plošných a specifických odporů. V některých případech dokonce došlo k mírnému poklesu hodnot obou odporů. Díky zaarmování tkaniny do objemu iontovýměnných membrán dochází k výraznému zlepšení mechanických vlastností po krátkodobé expozici v destilované vodě. Podobně jako v případě *IEC*, ani nyní není možné konstatovat, že by rozdílné chemické složení, a tedy polarita polymeru měla jakýkoli zásadní vliv na hodnoty plošných a specifických odporů. Vliv zesílení na obě hodnoty z odporů taktéž nebyl pozorován.

Série homogenních membrán M 15–25 s 0 hm. % iontovýměnné pryskyřice vykazovala nevyhovující iontovýměnné vlastnosti, a proto u této série nebyly hodnoty R_A a R_S stanoveny.

Tabulka 21 Hodnoty plošných a specifických odporů iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru

Vzorek	KMA [mol. %]	Obsah gelu [hm. %]	R_A [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]			R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$]		
			45 hm. % katexu	60 hm. % katexu	60 hm. % katexu armovaná	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu	60 hm. % katexu armovaná
M 15	12,0	58,15	4,5	5,1	7,3	44,2	60,6	64,2
M 16	12,0	68,69	4,7	5,3	6,3	71,2	65,3	59,8
M 17	12,1	89,43	3,8	4,8	7,8	74,2	68,1	51,4
M 18	12,0	97,15	6,9	8,2	7,7	56,3	61,2	59,2
M 19	12,0	99,33	5,1	7,4	7,9	60,5	44,8	61,1
M 20	4,1	66,78	3,4	4,6	5,9	60,8	32,2	38,4
M 21	1,4	64,38	4,0	4,5	6,1	44,2	42,9	48,3
M 22	4,0	90,51	5,3	5,5	6,1	59,1	57,4	55,3
M 23	1,4	89,63	4,5	6,2	6,4	55,1	58,3	48,1
M 24	4,9	87,46	3,2	5,2	6,8	41,2	56,9	49,8
M 25	1,6	84,76	4,3	5,6	6,5	50,5	51,8	50,3

3.2.2.3 Stanovení permselectivity

V Tabulce 22 jsou uvedeny hodnoty naměřených permselectivit membrán M 15–25. Optimální hodnota permselectivity je nad 90 % (viz Příloha 1).

Hodnoty permselectivity připravených membrán M 15–25 se pohybují v rozmezí od 50 do 75 %. Nejlepších výsledků dosáhly membrány na bázi latexových kopolymerů obsahujících stavební jednotky MMA, konkrétně armovaná membrána M 22 s obsahem 4 mol. % KMA a 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice, jejíž hodnoty permselectivity byly nejlepší, dosahovaly téměř 75 %. Z výsledků je patrné, že armování membrán PES tkaninou nemá negativní vliv na hodnotu permselectivity, naopak dochází ve většině případů k jejímu mírnému vzrůstu. Se zvyšujícím se stupněm intra-částicového a inter-částicového zesíťení nebyl pozorován nárůst ani pokles permselectivity. Zesíťení nemá tedy na hodnotu permselectivity vliv.

Série iontovýměnných membrán s obsahem 0 hm. % iontovýměnné pryskyřice nebyla změřena ze stejného důvodu popsaného v kapitole 3.2.2.2.

Tabulka 22 Hodnoty permselectivity iontovýmenných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolyměru

Vzorek	KMA [mol. %]	Obsah gelu [hm. %]	P [%]		
			45 hm. % katexu	60 hm. % katexu	60 hm. % katexu armovaná
M 15	12,0	58,15	55,49	61,30	64,66
M 16	12,0	68,69	52,84	63,36	64,92
M 17	12,1	89,43	53,67	62,42	64,55
M 18	12,0	97,15	57,47	63,76	63,53
M 19	12,0	99,33	55,41	64,18	62,27
M 20	4,1	66,78	56,51	62,55	68,97
M 21	1,4	64,38	59,48	63,53	68,51
M 22	4,0	90,51	66,66	66,93	74,58
M 23	1,4	89,63	67,64	70,35	69,29
M 24	4,9	87,46	67,97	68,44	66,63
M 25	1,6	84,76	62,56	63,12	66,06

3.2.2.4 Stanovení absorpce vody

Výsledky měření uvedené v Tabulce 23 ukazují, že hodnoty absorpce vody homogenních membrán jsou nízké, avšak u připravených heterogenních iontovýmenných membrán je patrné, že se zvyšujícím se obsahem iontovýmenné pryskyřice rostou také hodnoty absorpce vody. Naopak se zvyšujícím se stupněm inter-částicového i intra-částicového zesílení latexového polymeru (série membrán M 15–19) se hodnoty absorpce vody snižují. V rámci řady homogenních membrán s rostoucím obsahem DAAM, který určuje hustotu inter-částicového zesílení latexového polymeru (membrány M 15–17), klesá hodnota absorpce vody ze 107 hm. % až na 50 hm. %. Rozdíl mezi hodnotami absorpce vody pro dvojici homogenních membrán M 18 a M 19 lišících se obsahem kopolymerovaného AMA, který naopak určuje hustotu intra-částicového zesílení latexového materiálu, byl 47 hm. %, kdy nižší hmotnostní přírůstek samozřejmě vykazovala membrána M 19 s vyšším obsahem AMA. Negativním efektem intra-částicového zesílení pomocí AMA však byla snižená deformovatelnost (a tudíž i horší koalescence) latexových částic, která zřejmě zapříčinila zvýšenou křehkost homogenních i heterogenních membrán. Kvůli horšímu slnutí byla také urychlena penetrace vody do latexové matrice, proto vykazovaly membrány hodnoty absorpce vody vyšší, zejména pak membrána M 19, jejíž hmotnostní přírůstek byl vyšší než v případě

membrány M 18. Z tohoto důvodu latexy další řady iontovýměnných membrán M 20–25 neobsahují kopolymerovaný síťující kopolymer AMA.

Armování připravených vzorků membrán PES tkaninou mírně snižuje botnací schopnost membrán, výrazně však zlepšuje mechanické vlastnosti po krátkodobé expozici v destilované vodě a zároveň ve většině případů dochází k mírnému poklesu hodnot absorpce vody. Hodnoty v Tabulce 23 také naznačují, že polarita emulzního kopolymeru má vliv na botnací schopnost výsledných membrán. Nejlepšího výsledku dosáhla iontovýměnná membrána M 24 s vysokým obsahem nepolárních stavebních jednotek BA a TFEMA s obsahem 4,9 mol. % KMA.

Je však nutné zmínit, že výsledné hodnoty absorpce vody překračují limity kladené na komerční membrány. Maximální akceptovaná hodnota absorpce vody membrány je 65 % (viz Příloha 1).

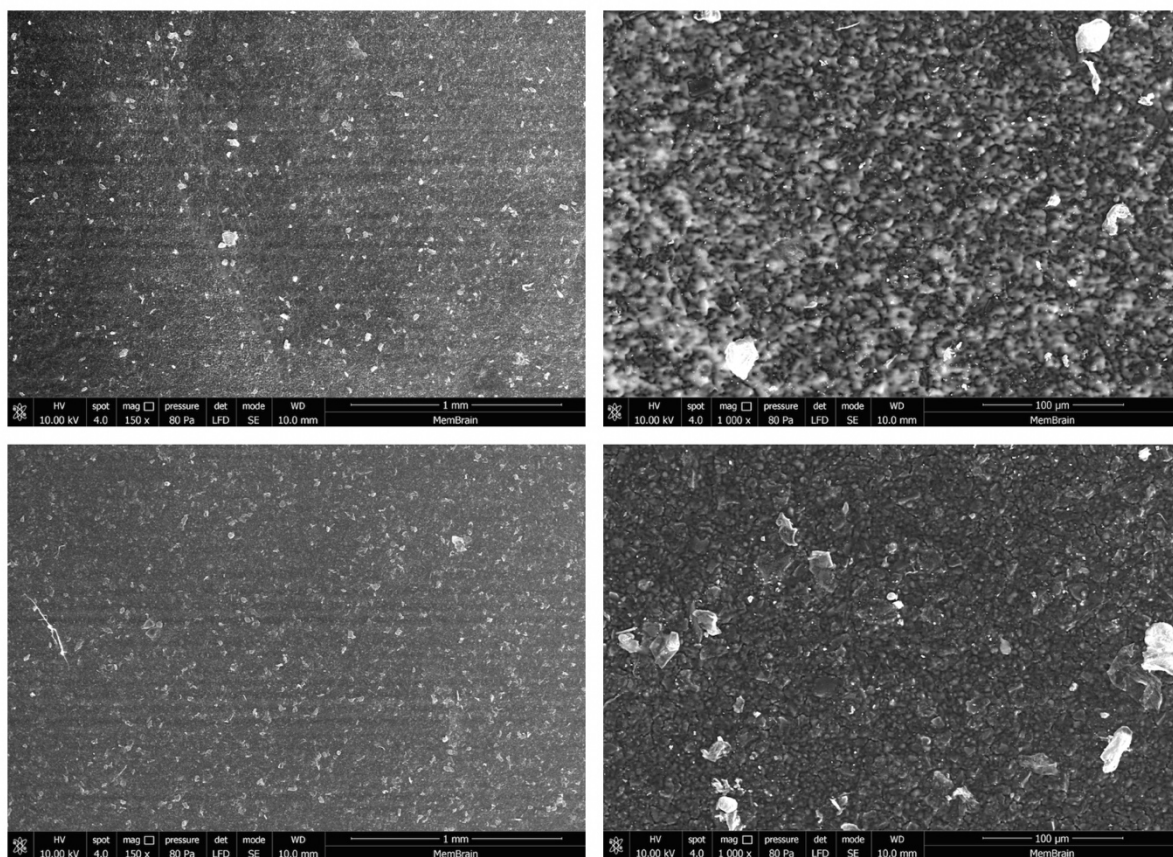
Tabulka 23 Hodnoty absorpce vody iontovýměnných membrán M 15–25 v závislosti na obsahu katexu, obsahu gelu a koncentraci KMA v emulzním kopolymeru

Vzorek	KMA [mol. %]	DAAM/AMA [mol. %]	Obsah gelu [hm. %]	A [hm. %]			
				0 hm. % katexu	45 hm. % katexu	60 hm. % katexu	60 hm. % katexu armovaná
M 15	12,0	1,0/0	58,15	107	196	204	198
M 16	12,0	2,0/0	68,69	93	172	185	183
M 17	12,1	3,1/0	89,43	50	177	190	176
M 18	12,0	2,0/0,2	97,15	120	190	205	186
M 19	12,0	2,0/0,5	99,33	73	210	224	194
M 20	4,1	2,1/0	66,78	14	111	171	152
M 21	1,4	2,1/0	64,38	9	165	185	184
M 22	4,0	2,1/0	90,51	37	127	162	151
M 23	1,4	2,1/0	89,63	34	153	182	168
M 24	4,9	2,5/0	87,46	7	99	144	130
M 25	1,6	2,5/0	84,76	9	182	190	177

3.2.2.5 Hodnocení morfologie povrchu pomocí SEM

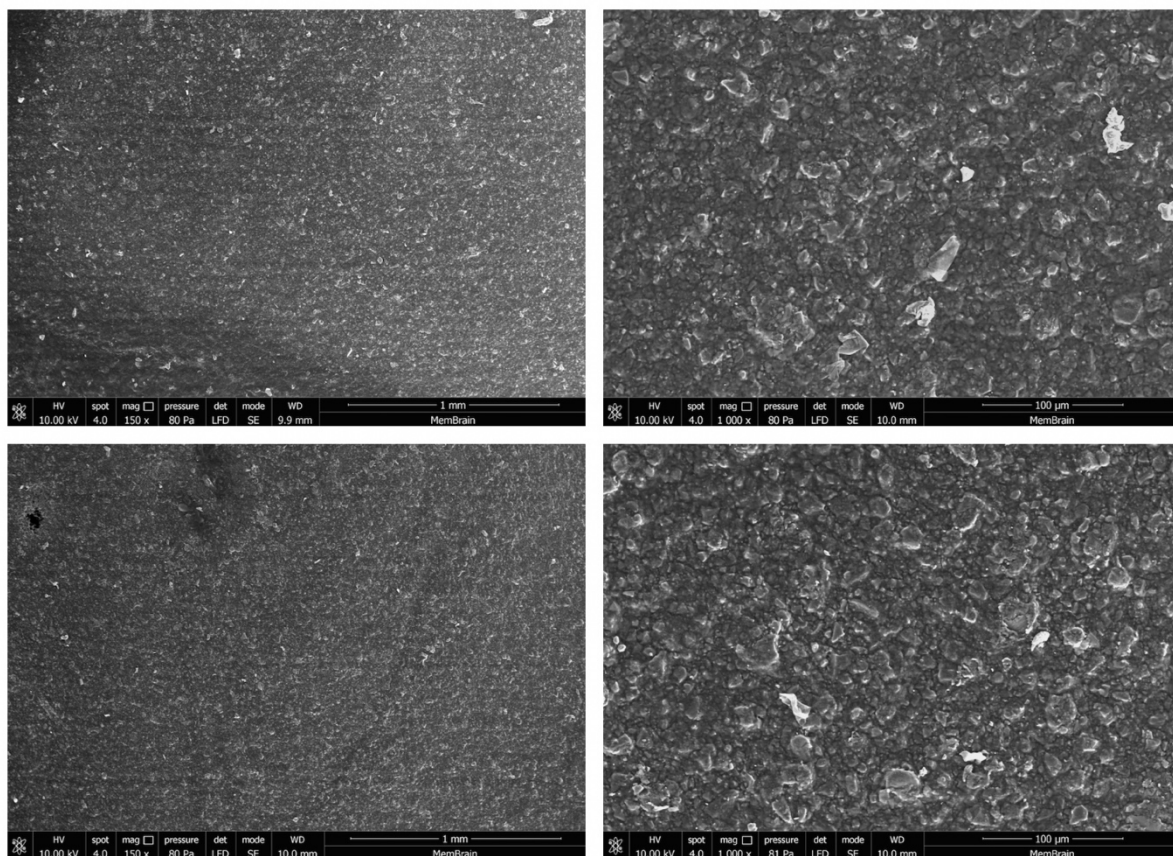
Byla hodnocena morfologie povrchu armovaných a nearmovaných vzorků připravených iontovýměnných membrán M 20 a M 21 s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice pomocí skenovací elektronové mikroskopie.

Na Obrázku 6 jsou zobrazeny nearmované membrány M 20 (nahore) a M 21 (dole) při zvětšení 150násobném (vlevo) a 1000násobném (vpravo). Ze snímků je patrné, že bylo metodou přípravy dosaženo optimálního rozptýlení iontovýměnné pryskyřice v objemu i na povrchu vzorku a že nedocházelo ke vzniku konglomerátů částic iontovýměnné pryskyřice.



Obrázek 6 Nearmovaná iontovýměnná membrána M 20 (nahore) a M 21 (dole) s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice při 150násobném zvětšení (vlevo) a 1000násobném zvětšení (vpravo)

Obrázek 7 ukazuje snímky SEM armovalých iontovýměnných membrán M 20 (nahore) a M 21 (dole) s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice při zvětšení 150násobném (vlevo) a 1000násobném (vpravo). Sledováno bylo především možné odhalování PES tkaniny v průběhu přípravy. Z Obrázku 7 je jasné, že povrch membrán je homogenní a PES tkanina zůstala zaarmovaná v objemu membrán. Zároveň také nedocházelo ke shlukování částic iontovýměnné pryskyřice a separaci iontovýměnné pryskyřice od latexu.



Obrázek 7 Armovaná iontovýměnná membrána M 20 (nahore) a M 21 (dole) s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice při 150násobném zvětšení (vlevo) a 1000násobném zvětšení (vpravo)

Výsledky SEM potvrdily, že zvolenou metodou přípravy iontovýměnných membrán bylo dosaženo optimálních výsledků a nedocházelo k negativním vlivům na morfologii povrchu v průběhu syntézy membrán.

4 Závěr

V teoretické části diplomové práce bylo hlavním záměrem vyjmenovat a popsat některé z metod, kterých se v současnosti nejvíce využívá při výrobě iontovýměnných membrán. Pozornost byla věnována zejména popisu přípravy heterogenních iontovýměnných membrán, studiím a pokrokům, které byly v nedávné době provedeny v oblasti membránových technologií, ale také samostatné přípravě latexů, jejich popisu syntézy a využití.

V experimentální části je popsána syntéza latexů technikou emulzní polymerace, příprava homogenních a heterogenních iontovýměnných membrán a testování jejich elektro-chemických, separačních a fyzikálně mechanických vlastností. Technika přípravy homogenních iontovýměnných membrán spočívala v prostém odlití latexu do formy s danými rozměry a vysušení membránového materiálu. V případě heterogenních iontovýměnných membrán byl latex využit jako pojivový materiál a smísen s komerčně dostupnou silně kyselou kationvýměnnou pryskyřicí, směs byla odlita do forem s danými rozměry a membránový materiál byl vysušen. Po vysušení byly homogenní a heterogenní membrány testovány sérií měření.

Nejprve byly připraveny dvě řady latexů, lišících se typem a koncentrací kopolymerované akrylátové kyseliny. Byl sledován zejména vliv chemického složení latexu z hlediska obsahu KA nebo KMA na elektro-chemické, separační a fyzikálně mechanické vlastnosti membrán. V případě připravených heterogenních membrán byl také hledán optimální poměr polymerního pojiva a komerční kationvýměnné pryskyřice.

Výsledky měření potvrdily iontovýměnnou schopnost karboxylových skupin v emulzním kopolymeru jako pojiva heterogenních membrán. S rostoucím obsahem jednotek KA a KMA se zvyšovala iontovýměnná kapacita připravených membrán. V případě membrány M 13 s nejvyšší koncentrací KMA v emulzním kopolymeru (31,4 mol. %) byla stanovena dostatečně vysoká hodnota iontovýměnné kapacity i pro případ homogenní membrány. Se zvyšujícím se obsahem stavebních jednotek KA nebo KMA se zvyšovala i absorpce vody homogenních membrán. S kopolymerovanou KMA i při vyšších molárních koncentracích absorbovaly membrány méně vody než membrány s kopolymerovanou KA.

Následně byla připravena řada latexů vycházející ze složení latexu L 10 (KMA/Sty/BA/DAAM – 9/33/55/3 hm. %), které bylo na základě experimentálních výsledků zvoleno jako optimální. Cílem v této části práce bylo snížit nasákavost membránového materiálu při zachování přijatelných elektro-separačních vlastností. Byl zkoumán zejména vliv polarity emulzního kopolymeru a také vliv keto-hydrazidového

inter-částicového zesílení a jeho kombinace s intra-částicovým zesílením pomocí kopolymerace s vícefunkčním monomerem na nasákavost výsledných membránových materiálů. Bylo potvrzeno, že zvyšujícím se stupněm inter-částicového i intra-částicového zesílení latexového polymeru se hodnoty absorpce vody snižovaly a také že méně polární emulzní polymery vykazovaly nižší absorpci vody. Tyto trendy byly patrné zejména v případě homogenních membrán a u membrán s 15 hm. % kationvýměnné pryskyřice. Dále se ukázalo, že nejvyšší vliv na absorpci vody heterogenních membrán má obsah iontovýměnné pryskyřice. Se zvyšujícím se podílem katexu docházelo k výraznému zvýšení absorpce vody. Naopak armování PES tkaninou snižovalo absorpci vody a zároveň výrazně zlepšovalo mechanické vlastnosti po krátkodobé expozici membrán v destilované vodě.

Výsledky měření dále ukázaly, že se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice se zvyšovala iontovýměnná kapacita připravených membrán. Všechny membrány s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice dosahovaly dostatečně vysokých hodnot iontovýměnné kapacity. Aplikace PES tkaniny do struktury heterogenních membrán výrazně nesnížila iontovýměnnou kapacitu membrány.

Plošné a specifické odpory všech membrán s obsahem 45 a 60 hm. % katexu byly srovnatelné nebo lepší než u komerčně dostupné iontovýměnné membrány RALEX®.

Nejvyšších hodnot permselektivity dosahovaly membrány s obsahem 60 hm. % iontovýměnné pryskyřice. Nejprudší nárůst permselektivity se zvyšujícím se obsahem iontovýměnné pryskyřice byl pozorován mezi homogenními membránami a heterogenními membránami s obsahem 15 hm. % iontovýměnné pryskyřice. Armování membrán PES tkaninou nemělo negativní vliv na hodnotu permselektivity, naopak docházelo ve většině případů k jejímu mírnému vzrůstu.

Výsledky SEM potvrdily, že zvolenou metodou přípravy iontovýměnných membrán bylo dosaženo optimálního rozptýlení iontovýměnné pryskyřice na povrchu vzorku, nedocházelo ke vzniku konglomerátů částic iontovýměnné pryskyřice a že povrch membrán byl homogenní a PES tkanina zůstala zaarmovaná v objemu membrán. Zároveň také nedocházelo k separaci iontovýměnné pryskyřice od latexu.

Bylo zjištěno, že při obsahu komerční kationvýměnné pryskyřice 45 a 60 hm. % dosahovaly heterogenní membrány v případě všech typů latexových pojiv výborných elektro-separačních vlastností z hlediska iontovýměnné kapacity, plošného a specifického odporu, avšak v porovnání s komerčními membránami Ralex® vykazovaly nižší permselektivitu a vyšší botnavost ve vodě. Navzdory tomuto nedostatku se samosíťující latexy

funkcionalizované 1,4–5 mol. % kyseliny methakrylové jeví jako nadějně pojivové materiály pro technologicky nenáročnou výrobu kationvýměnných heterogenních membrán využitelných k nenáročným elektro-separačním procesům, např. pro hrubé odsolení vody či pro operace, kde není kladen důraz na vysokou hodnotu permselectivity, a tudíž i vysokou čistotu produktu.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. NAGARALE, R. K., G. S. GOHIL a V. K. SHAHI. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2006, **119**(2-3), 97-130 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.cis.2005.09.005. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868605001107>
2. STRATHMANN, H., A. GRABOWSKI a G. EIGENBERGER. Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, **52**(31), 10364-10379 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1021/ie4002102. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie4002102>
3. TANAKA, Y., S. MOON, V. V. NIKONENKO a T. XU. Ion-Exchange Membranes. *International Journal of Chemical Engineering* [online]. 2012, **2012**, 1-3 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1155/2012/906952. ISSN 1687-806X. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijce/2012/906952/>
4. MOLAU, G. E. Heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 1981, **8**(3), 309-330 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82318-2. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800823182>
5. KARIDURAGANAVAR, M. Y., R. K. NAGARALE, A. A. KITTUR a S. S. KULKARNI. Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination* [online]. 2006, **197**(1-3), 225-246 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.desal.2006.01.019. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916406010794>
6. BEREZINA, N. P., N. A. KONONENKO, O. A. DYOMINA a N. P. GNUSIN. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2008, **139**(1-2), 3-28 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002. ISSN 00018686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868608000286>
7. VOGEL, C. a J. MEIER-HAACK. Preparation of ion-exchange materials and membranes. *Desalination* [online]. 2014, **342**, 156-174 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.desal.2013.12.039. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916414000265>

8. MIZUTANI, Y. Structure of ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 1990, **49**(2), 121-144 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80784-X. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880080784X>
9. XU, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* [online]. 2005, **263**(1-2), 1-29 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.05.002. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738805003571>
10. SHAPOSHNIK, V. A. a K. KESORE. An early history of electro dialysis with permselective membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 1997, **136**(1-2), 35-39 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/S0376-7388(97)00149-X. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673889700149X>
11. HALE, D. K. a D. J. MCCAULEY. Structure and properties of heterogeneous cation-exchange membranes. *Transactions of the Faraday Society* [online]. 1961, **57**, 135- [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1039/tf9615700135. ISSN 0014-7672. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9615700135>
12. SCHAUER, J. a L. BROZOVA. 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*[online]. 2005, **250**(1-2), 151-157 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.09.047. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738804007197>
13. VÁLEK, R. a J. ZACHOVALOVÁ. Cation-exchange membrane modified by inorganic short fibres. *Desalination and Water Treatment*[online]. 2014, , 1-5 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1080/19443994.2014.980979. ISSN 1944-3994. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.980979>
14. KŘIVČÍK, J., D. NEDĚLA, J. HADRAVA a L. BROŽOVÁ. Increasing selectivity of a heterogeneous ion-exchange membrane. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2014, , 1-7 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1080/19443994.2014.980970. ISSN 1944-3994. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.980970>
15. TONG, B., M. M. HOSSAIN, Z. YANG, C. CHENG, Y. WANG, Ch. JIANG a T. XU. Development of heterogeneous cation exchange membranes using functional polymer powders for desalination applications. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical*

- Engineers* [online]. 2016, **67**, 435-442 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.07.032. ISSN 18761070. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107016302619>
16. DZYAZKO, Y., L. ROZHDESTVESKAYA, Y. ZMIEVSKII. Heterogeneous Membranes Modified with Nanoparticles of Inorganic Ion-Exchangers for Whey Demineralization. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2015, **2**(6), 3864-3873 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.matpr.2015.08.003. ISSN 22147853. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785315007208>
17. BIEBER, H. H., P. F. BRUINS, G. H. PAUL. US Patent, US2884387A. 1956-10-02. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/52/3f/4c/f5256b5fb768bc/US2884387.pdf>
18. NAMDARI, M., T. KIKHAVANI a S. N. ASHRAFIZADEH. Synthesis and characterization of an enhanced heterogeneous cation exchange membrane via nanoclay. *Ionics* [online]. 2017, **23**(7), 1745-1758 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1007/s11581-017-2009-x. ISSN 0947-7047. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-017-2009-x>
19. HOSSEINI, S. M., S. S. MADAENI a A. R. KHODABAKHSHI. Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *Journal of Membrane Science* [online]. 2010, **351**(1-2), 178-188 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.01.045. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738810000682>
20. HOSSEINI, S. M., A. R. HAMIDI, A. R. MOGHADASSI, P. KORANIAN a S. S. MADAENI. Fabrication of novel mixed matrix electro dialysis heterogeneous ion-exchange membranes modified by ilmenite (FeTiO₃): electrochemical and ionic transport characteristics. *Ionics*[online]. 2015, **21**(2), 437-447 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1007/s11581-014-1186-0. ISSN 0947-7047. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11581-014-1186-0>
21. ZENDEHNAM, A., S. MOKHTARI, S. M. HOSSEINI a M. RABIEYAN. Fabrication of novel heterogeneous cation exchange membrane by use of synthesized carbon nanotubes-co-copper nanolayer composite nanoparticles: Characterization, performance in desalination. *Desalination* [online]. 2014, **347**, 86-93 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.desal.2014.05.041. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916414003087>

22. ZHANG, Y., L. ZOU, Bradley P. LADEWIG a D. MULCAHY. Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes. *Desalination*[online]. 2015, **362**, 59-67 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.desal.2015.02.004. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916415000806>
23. HONEY E. M. O., H. CH. RUPERT. US Patent, US2810932A. 1957-10-29. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/51/87/bd/7fb1fadd2eabf1/US2810932.pdf>
24. ZARRINKHAMEH, M., A. ZENDEHNAM a S. M. HOSSEINI. Preparation and characterization of nanocomposite heterogeneous cation exchange membranes modified by silver nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2014, **31**(7), 1187-1193 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1007/s11814-014-0051-1. ISSN 0256-1115. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-014-0051-1>
25. NAGARALE, R. K, V. K SHAHI, S. K THAMPY a R. RANGARAJAN. Studies on electrochemical characterization of polycarbonate and polysulfone based heterogeneous cation-exchange membranes. *Reactive and Functional Polymers* [online]. 2004, **61**(1), 131-138 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.04.007. ISSN 13815148. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514804000963>
26. SHAH, B. G., V. K. SHAHI, S. K. THAMPY, R. RANGARAJAN a P. K. GHOSH. Comparative studies on performance of interpolymer and heterogeneous ion-exchange membranes for water desalination by electro dialysis. *Desalination* [online]. 2005, **172**(3), 257-265 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.desal.2004.06.204. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916405800438>
27. NEMATI, M., S. M. HOSSEINI a M. SHABANIAN. Developing thin film heterogeneous ion exchange membrane modified by 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid hydrogel-co-super activated carbon nanoparticles coating layer. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2017, **34**(6), 1813-1821 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1007/s11814-017-0049-6. ISSN 0256-1115. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11814-017-0049-6>
28. MCRAE, W. A., W. JUDA. US Patent, US2636851A. 1953-04-28. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US2636851.pdf>

29. WYLLIE, M. R. J. US Patent, US2774108A. 1956-12-18. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/53/16/f9/d202c2f89a2186/US2774108.pdf>
30. KADEN, H., A. MOEBIUS. Ueber Herstellung und Eigenschaften von heterogenen Ionenaustauschermembranen unter Verwendung von Silikongummi. *Plaste Kautsch. Plaste und Kautschuk* [online]. 1976, **23**(8), 575–577 [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <https://www.tib.eu/en/search/id/ceaba%3ACEAB1978184225/Ueber-Herstellung-und-Eigenschaften-von-heterogenen/#documentinfo>.
31. SHAW, R. S., R. P. HOPKINS. US Patent, US3024207A. 1962-03-06. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/e9/4b/67/ecda415d51b91e/US3024207.pdf>
32. WOLF, F., H. WYSZOMIRSKI. Manufacture and application of ion exchange membranes for alkali salt electrolysis. *Werkstoffe und Korrosion* [online]. 1967, **18**(10), 898–901 [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: https://www.tib.eu/en/search/id/ei-backfile%3Ac84_120b4ddf8b2be55f9M6dd519817173212/Manufacture-and-application-of-ion-exchange-membranes/.
33. CHAKRAVORTY, B., R. N. MUKHERJEE a S. BASU. Synthesis of ion-exchange membranes for electrodialytic treatment of industrial effluents. *Desalination* [online]. 1983, **46**(1-3), 353-360 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/0011-9164(83)87177-X. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001191648387177X>
34. LEE, L. T. C., K. J. LIU. US Patent, US4083768A. 1978-04-11. [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/f3/3b/b0/1670b944e957a4/US4083768.pdf>
35. KESSEL, N., D. R. ILLSLEY a J. L. KEDDIE. The diacetone acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex. *Journal of Coatings Technology and Research* [online]. 2008, **5**(3), 285-297 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1007/s11998-008-9096-6. ISSN 1547-0091. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-008-9096-6>
36. RYBNÍKÁŘ, F. *Makromolekulární chemie*. Brno: Vysoké učení technické, 2000. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1556-8.
37. DUCHÁČEK, V. a Z. HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.

38. ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
39. PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
40. ZHONG, S., X. CUI, S. DOU a W. LIU. Preparation and characterization of self-crosslinked organic/inorganic proton exchange membranes. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, **195**(13), 3990-3995 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.125. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775310000534>
41. LIN, R., B. CHEN, G. CHEN, J. WU, H. CHIU a S. SUEN. Preparation of porous PMMA/Na⁺-montmorillonite cation-exchange membranes for cationic dye adsorption. *Journal of Membrane Science* [online]. 2009, **326**(1), 117-129 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.09.038. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808008715>
42. KOTOV, S. V., S. D. PEDERSEN, W. QIU, Z. QIU a D. J. BURTON. Preparation of perfluorocarbon polymers containing phosphonic acid groups. *Journal of Fluorine Chemistry* [online]. 1997, **82**(1), 13-19 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/S0022-1139(96)03534-8. ISSN 00221139. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022113996035348>
43. BRIJMOHAN, S. B., S. SWIER, R. A. WEISS a M. T. SHAW. Synthesis and Characterization of Cross-linked Sulfonated Polystyrene Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2005, **44**(21), 8039-8045 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1021/ie050703v. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie050703v>
44. GIZLI, N., S. ÇINARLI a M. DEMIRCIOĞLU. Characterization of poly(vinylchloride) (PVC) based cation exchange membranes prepared with ionic liquid. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, **97**, 96-107 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.02.028. ISSN 13835866. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586612001281>
45. GAO, J., M. A. ZHIGANG, J. GUO, Y. HUAI, Z. DENG a J. SUO. Surface-charged polyacrylonitrile/poly(vinyl alcohol) (PAN/PVA) colloids used to prepare proton

- conducting materials. *Journal of the Serbian Chemical Society* [online]. 2010, **75**(3), 377-383 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.2298/JSC090309005G. ISSN 0352-5139. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391000005G>
46. NOVÁK, L., ed. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
47. ŠŇUPÁREK, J., O. QUADRAT a J. HORSKÝ. Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particle alkali-swellability, film formation and thickening with associative thickeners. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2005, **54**(2), 99-103 [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.04.003. ISSN 03009440. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944005001220>
48. OFIR, E., Y. OREN a A. ADIN. Electroflocculation: the effect of zeta-potential on particle size. *Desalination* [online]. 2007, **204**(1-3), 33-38 [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.1016/j.desal.2006.03.533. ISSN 00119164. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001191640601303>
49. TSAVALAS, J. G. a D. C. SUNDBERG. Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers. *Langmuir* [online]. 2010, **26**(10), 6960-6966 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1021/la904211e. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la904211e>
50. BOUZEK, K., S. MORAVCOVÁ, J. SCHAUER, L. BROŽOVÁ a Z. PIENKA. Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2010, **40**(5), 1005-1018 [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.1007/s10800-009-9974-3. ISSN 0021-891X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10800-009-9974-3>
51. ARIONO, D. Heterogeneous structure and its effect on properties and electrochemical behavior of ion-exchange membrane. *Materials Research Express*. 2017, **4**(2), 024006 [cit. 2018-05-01]. DOI: 10.1088/2053-1591/aa5cd4. ISSN 2053-1591. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa5cd4/meta>
52. MACHOTOVÁ, J., E. STRÁNSKÁ, J. ŠKORŇOK. Heterogenní kationvýměnné membrány na bázi samosíťujících latexových pojiv. *Chemické listy*. „V tisku“

6 Přílohy

Příloha 1 Parametry komerčně dostupné katexové heterogenní membrány	86
Příloha 2 Distribuční křivka kationvýměnné pryskyřice pro vzorky M 1–14	87
Příloha 3 Distribuční křivka kationvýměnné pryskyřice pro vzorky M 15–25	88
Příloha 4 Porovnání distribučních křivek kationvýměnných pryskyřic pro vzorky M 1–14 (zelená) a M 15–25 (červená)	89

MEMBRÁNA RALEX® CM(H)-PES

POPIS:

Heterogenní katexová membrána pro elektrodialýzu, elektrodeionizaci a membránovou elektrolýzu.

ralex®

Základní specifikace materiálu		
Iontovměnná 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	t _l [mm]		< 0,45
Tloušťka zbotnalé membrány	t _l [mm]		< 0,7
Změny membrány při botnání Δ (v demineralizované vodě)	tloušťka	Δ t _l [%]	< 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 stejnosměrným 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
Permeabilita	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 použití 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 Vinicí 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



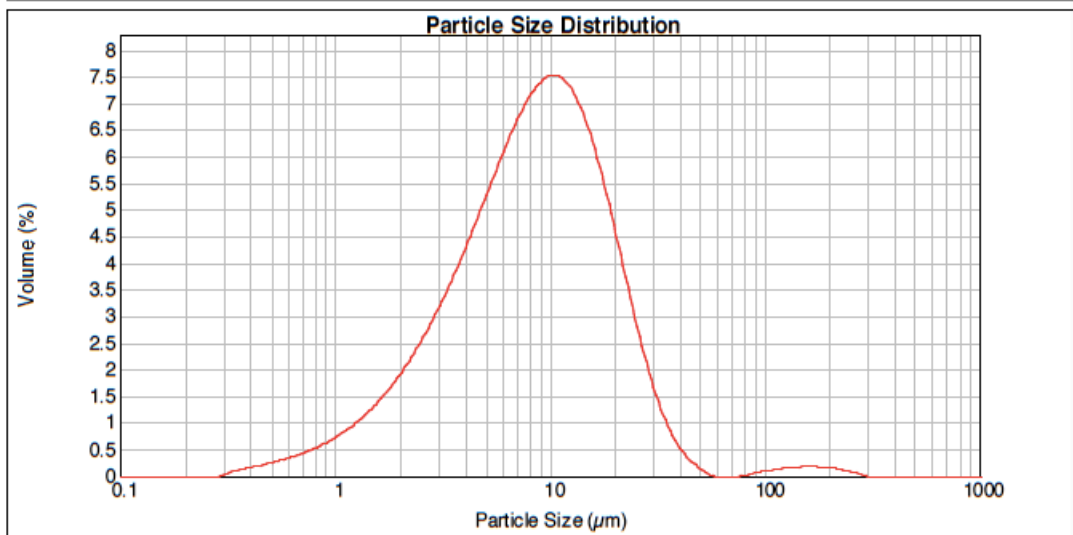
Result Analysis Report

Sample Name: K JS 20+25 MIN_2017 **SOP Name:** LWC Dry **Measured:** 11. října 2017 14:02:09
Sample Source & type: Factory **Measured by:** Laborator **Analysed:** 11. října 2017 14:02:10
Sample bulk lot ref: **Result Source:** Measurement

Particle Name: LWC **Accessory Name:** Scirocco 2000M **Analysis model:** General purpose **Sensitivity:** Enhanced
Particle RI: 1.520 **Absorption:** 0.01 **Size range:** 0.020 to 2000.000 um **Obscuration:** 6.52 %
Dispersant Name: **Dispersant RI:** 1.000 **Weighted Residual:** 0.323 % **Result Emulation:** Off

Concentration: 0.0009 %Vol **Span :** 2.254 **Uniformity:** 0.863 **Result units:** Volume
Specific Surface Area: 0.834 m²/g **Surface Weighted Mean D[3,2]:** 4.798 um **Vol. Weighted Mean D[4,3]:** 11.735 um **Mode:** 10.376 um

d(0.1): 2.294 um **d(0.5):** 8.398 um **d(0.9):** 21.223 um



— K JS 20+25 MIN_2017, 11. října 2017 14:02:09

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.010	2.52	30.000	1.97	0.010	0.00	30.000	96.52
1.000	26.01	40.000	0.49	1.000	2.52	40.000	98.48
5.000	29.93	60.000	0.09	5.000	28.53	60.000	98.97
10.000	29.82	100.000	0.94	10.000	58.46	100.000	99.06
20.000	8.23	1000.000		20.000	88.29	1000.000	100.00
30.000							

Operator notes:

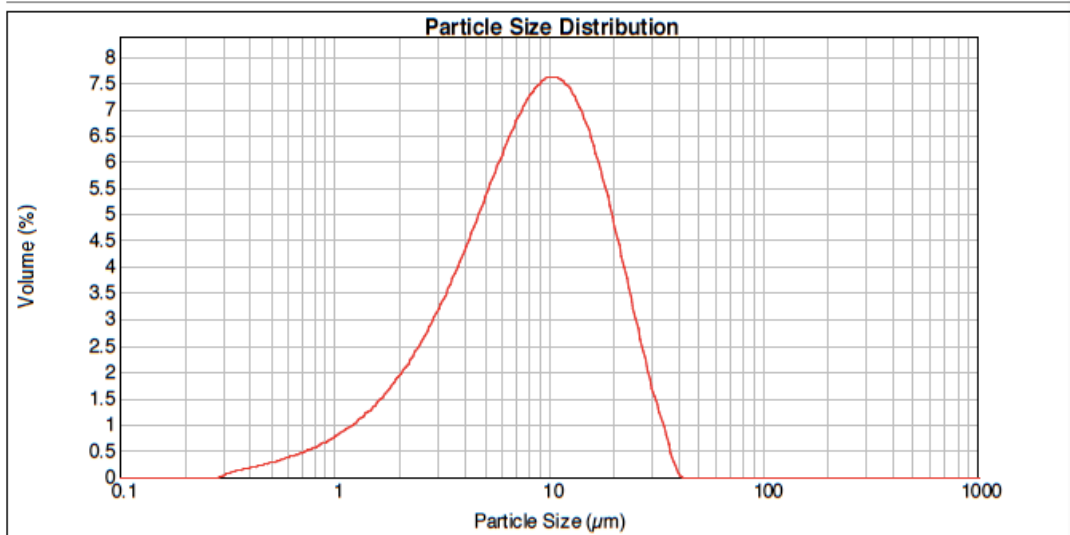


Result Analysis Report

Sample Name: K JS porovnání	SOP Name: LWC Dry	Measured: 11. října 2017 6:43:51
Sample Source & type: Factory	Measured by: Laborator	Analysed: 11. října 2017 6:43:52
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: LWC	Accessory Name: Sirocco 2000M	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle Rf: 1.520	Absorption: 0.01	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 7.52 %
Dispersant Name:	Dispersant Rf: 1.000	Weighted Residual: 0.396 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0010 %Vol	Span : 2.170	Uniformity: 0.669	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.853 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 4.689 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 9.993 um	Mode: 10.432 um

d(0.1): 2.250 um d(0.5): 8.305 um d(0.9): 20.269 um



— K JS porovnání, 11. října 2017 6:43:51

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.010	2.71	30.000	1.67	0.010	0.00	30.000	98.33
1.000	26.15	40.000	0.00	1.000	2.71	40.000	100.00
5.000	30.23	60.000	0.00	5.000	28.86	60.000	100.00
10.000	30.49	100.000	0.00	10.000	59.09	100.000	100.00
20.000	8.76	1000.000	0.00	20.000	89.57	1000.000	100.00
30.000							

Operator notes:



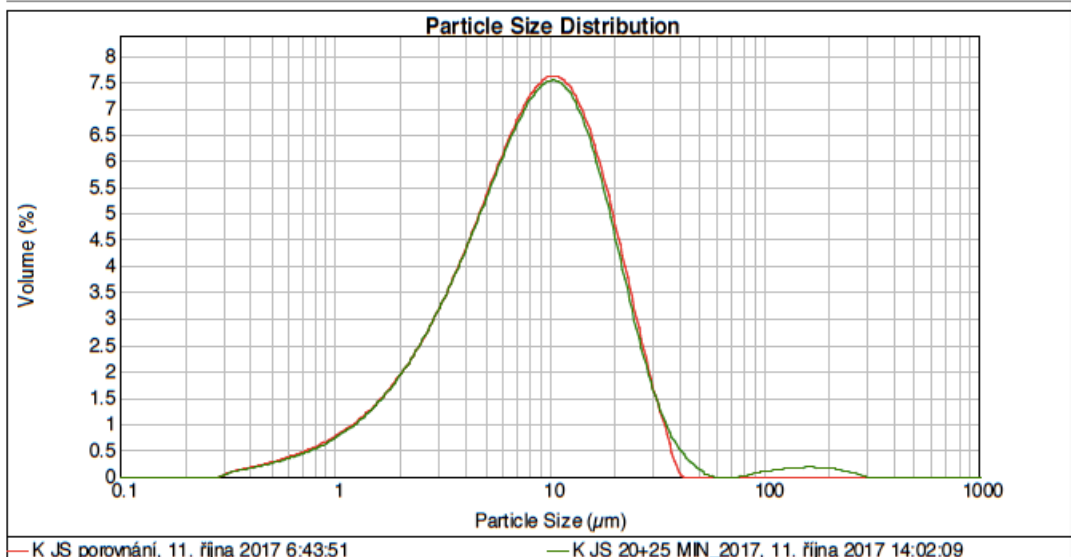
Result Analysis Report

Sample Name: K JS 20+25 MIN_2017	SOP Name: LWC Dry	Measured: 11. října 2017 14:02:09
Sample Source & type: Factory	Measured by: Laborator	Analysed: 11. října 2017 14:02:10
Sample bulk lot ref:	Result Source: Measurement	

Particle Name: LWC	Accessory Name: Sirocco 2000M	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.01	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 6.52 %
Dispersant Name:	Dispersant RI: 1.000	Weighted Residual: 0.323 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0009 %Vol	Span : 2.254	Uniformity: 0.863	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0.834 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 4.798 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 11.735 um	Mode: 10.376 um

d(0.1): 2.294 um d(0.5): 8.398 um d(0.9): 21.223 um



Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Vol Under %	Size (µm)	Vol Under %
0.010	2.52	30.000	1.97	0.010	0.00	30.000	96.52
1.000	26.01	40.000	0.49	1.000	2.52	40.000	98.48
5.000	29.93	60.000	0.09	5.000	28.53	60.000	98.97
10.000	29.82	100.000	0.94	10.000	58.46	100.000	99.06
20.000	8.23	1000.000		20.000	88.29	1000.000	100.00
30.000							

Operator notes:

Údaje pro databázi knihovny

Název práce	Latexy jako matrice heterogenních iontovýměnných membrán
Autor práce	Bc. Jiří Škorňok
Obor	Technologie výroby a zpracování polymerů
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Ing. Jana Machotová, Ph.D.
Konzultant	Ing. Eliška Stránská
Anotace	Diplomová práce se věnuje tématu přípravy a hodnocení iontovýměnných heterogenních membrán. Součástí diplomové práce je také literární rešerše pokrývající toto téma. Technikou emulzní polymerace byly připraveny různé typy polymerních pojiv ve formě latexů, které byly následně použity pro přípravu kationvýměnných heterogenních membrán, jejichž iontovýměnnou složkou byla komerčně dostupná kationvýměnná pryskyřice. Připravené membrány byly testovány z hlediska elektrochemických, separačních a fyzikálních vlastností.
Klíčová slova	emulzní polymerace, latex, iontovýměnná membrána, kationvýměnná membrána, samosíťování