

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY HETEROGENNÍ KATIONVÝMĚNNÉ MEMBRÁNY S VYUŽITÍM RŮZNÉ DISTRIBUCE VELIKOSTÍ ČÁSTIC IONOVÝMĚNNÉ PRYSKYŘICE

ELIŠKA STRÁNSKÁ, DAVID NEDĚLA,
ROBERT VÁLEK a JAN KŘIVČÍK

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika
Eliska.Stranska@membrain.cz

Došlo 12.5.14, přepracováno 16.10.14., přijato 11.11.14.

Klíčová slova: iontovýměnná membrána, iontovýměnná pryskyřice, distribuce velikostí částic

Úvod

Iontovýmienná membrána (IM) je separační membrána, která je schopná při aplikovaném elektrickém poli separovat kationty a anionty z roztoku. Díky tomu, že IM obsahuje vázané funkční skupiny, jsou volné protiionty, mající opačný náboj než funkční skupiny, přes IM transportovány a ko-ionty jsou IM zadržovány. Rozlišujeme dva typy IM, a to homogenní IM, které jsou tvořeny polymerní maticí přímo obsahující iontovýmienné funkční skupiny navázané na řetězci, a heterogenní IM, které jsou tvořeny polymerní maticí, iontovýmiennou pryskyřicí (ionexem) a aditivem. Oba typy IM je možné ještě využít polymerní armující textilii^{1–3} (armovaná či nearmovaná iontovýmienná membrána, tj. aIM, nIM). Dále je možné IM rozdělit dle typu iontů, které transportují, na anionvýmienné a kationvýmienné membrány.

Heterogenní membrány mohou být připraveny několika způsoby⁴. Všechny možnosti přípravy heterogenní IM jsou poměrně jednoduché:

a) Smísením iontovýmienných částic s polymerní maticí a následným kalandrováním, extruzí či lisováním vzniká membrána^{5–7}. Namletá kation- či anionvýmienná pryskyřice je homogenně míchána a zahřívána s termoplastem tvořícím maticí IM, jako je polyvinylchlorid, polyethylen, polypropylen či jiný polymer, a následně je směs formována do IM pomocí určitého tlaku a teploty. V některých případech jsou přidávány plastifikátory či je IM vyztužena pomocí armující textilie⁸. V práci J. Schauer⁹ se zabývali přípravou heterogenní anionvýmienné membrány pomocí lisování. Byl zvolen příslušný

ionex, jako polymerní matrice byl vybrán lineární polyethylen, nízkohustotní polyethylen či kopolymer ethylenu s metakrylovou kyselinou. V práci jsou uvažována ještě další aditiva, která jsou rozpustná ve vodě a z hotové zbotnalé IM jsou odstraněna, čímž vytváří na povrchu nebo v celém objemu mikroporézní strukturu, která zlepšuje vodivost celé IM (cit.⁹). IM je možné vyrobit také přímo mechanickou inkorporací práškového ionexu do polymerní matrice, jako je PVC, akrylonitrilový kopolymer či jiný extrudovatelný nebo tvářitelný polymer⁵.

b) Příprava suspenze z inertního polymeru s ionexem v rozpouštědle, odlití membrány (či natažení na skleněnou desku, popř. pokrytí armující textilie směsí) a odpaření rozpouštědla v proudu vzduchu při definovaných podmínkách^{7,10–15}.

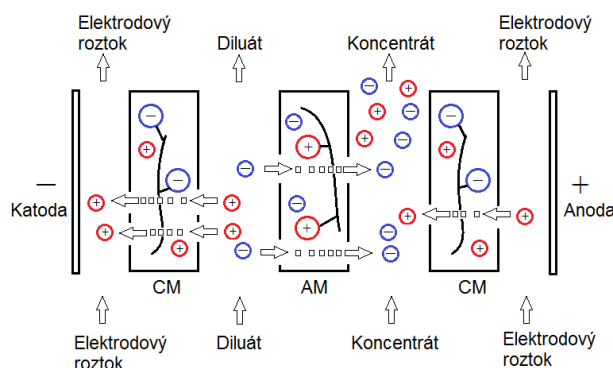
c) Vytvoření disperzního roztoku s následným vysrážením v určité lázni. Hu a spol. mimo jiné zkoumali vliv teploty při zpracování na vlastnosti heterogenní membrány, na obsah vody, transportní číslo, difúzní koeficient, iontovýmiennou kapacitu (IEC)^{16,17}.

d) Dispergování ionexu v kapalném monomeru s polymerizací ve formě¹.

Takto připravené membrány všech typů mohou být armovány pomocí chemicky stabilní textilie jako polyesteru, polypropylenu či polyamidu⁵.

IM je možné využít v procesu elektrodiálýzy (ED, obr. 1), elektrodeionizace (EDI), membránové elektrolyzy, elektroforézy (EF) či v palivových článcích^{1,18,19}.

Účinnost těchto procesů je závislá na parametrech použitých IM. Studium vztahu mezi strukturou a vlastnostmi IM mohou být důležité i v návaznosti na proces ED či určité aplikace. Membrána je popsána jako mikroheterogenní multifázový systém s alespoň dvěma fázemi (gelová fáze a intersticiální roztok). Tento model je využíván pro popis transportních vlastností v IM (cit.^{20,21}), které jsou pro proces ED také důležité.



Obr. 1. Schéma ED; CM – kationvýmienná, AM – anionvýmienná membrána

Mezi ty nejdůležitější vlastnosti IM, které ovlivňují elektroseparační proces, patří:

- nízký elektrický odpor mající vliv na výkon a energetickou náročnost procesu,
- vysoká permselectivita, která zabraňuje průchodu ko-iontů a tím zajišťuje vysokou selektivitu separace,
- dobrá mechanická a chemická stabilita²².

Vlivem a optimalizací jednotlivých komponent na výsledné vlastnosti IM se zabývá poměrně dost autorů. Heterogenní kationvýmenné membrány byly studovány v práci R. K. Nagarale²³. Bylo připraveno několik typů IM s různým plněním od 30–40 % a byl studován vliv na vlastnosti jednotlivých IM. IM s vyšším obsahem ionexu vykazovaly vyšší hodnoty transportních čísel, permselectivity i obsah vody. S rostoucím obsahem ionexu roste i povrchová hustota náboje funkčních skupin, která vede ke zvýšení Donnanova vylučování ko-iontů. Se zvýšeným obsahem ionexu se IM stává křehčí, zlepšují se elektrochemické vlastnosti na úkor mechanických. Proto pro optimální IM je nutný určitý kompromis mezi velikostí částic a plněním IM či jejím armováním²³. Obsahem ionexu a distribucí velikosti částic se zabýval i M. Y. Kariduraganavar⁵. Bylo zjištěno, že s rostoucím plněním IM ionexem se membrána stává křehčí, s jemnějším ionexem je IM naopak pružnější. Křehkost IM může být způsobena nedostatkem polymerní fáze, která vytvoří pouze diskrétní oblasti. V takové IM potom lehce dochází k šíření trhlin. Čím jemnější jsou částice ionexu IM, tím je IM pružnější, což je dáno i homogennější směsí. Velikost částic ionexu má také vliv na IEC a odpor IM. Pro konstantní plnění a tloušťku IM odpor klesá a IEC roste s klesající velikostí částic. Zmenšující se velikost částic vede ke zvýšení celkové plochy povrchu u ionexu⁵. J. Schauer²⁴ zkoumal vliv smísení polymerní matrice s ionexem v různém poměru na homogenizačním dvojválcí na výsledné vlastnosti heterogenní IM. V závislosti na rostoucím plnění membrány klesal elektrický odpor. Při plnění membrány ionexem na 35 % se membrána chová jako izolant vlivem izolovaných ionexových částic pomocí nevodivé polymerní matrice. Vodivý ionex nemůže vytvářet vodivé kanály²⁴. Práce K. Bouzka⁴ se věnovala vlivu použití dvou typů ionexů ve čtyřech typech polymerní matrice při přípravě heterogenní IM. Byl zkoumán vliv mechanické pevnosti a rozdílné struktury těchto polymerů. Hu a spol.¹⁶ stanovují vlastnosti heterogenní kationvýmenné membrány, zkoumá vliv plnění a velikost použitých částic ionexu na IEC, obsah vody, odpor a transportní číslo. Pro všechny IM platilo, že s rostoucím plněním rostla i křehkost membrány, rostl modul elasticity a klesalo napětí při lomu⁴, při zachování velikosti částic ionexu¹⁶. Roli na mechanickou odolnost má i velikost částic ionexu, kdy s klesající velikostí částic ionexu dochází k lepší distribuci ionexu v membráně a ta vykazuje vyšší jednotnost a homogenitu. IEC membrán lineárně roste s rostoucím plněním při zachování velikosti částic, což je dáno vyšším počtem funkčních míst, přes která je možné transportovat proti-ionty přes IM a vyšším hydratačním efektem funkčních skupin. IEC nezávisí na velikosti částic ionexu. Plošný odpor membrány klesá s rostoucím

obsahem ionexu v membráně. Což je dáno dvěma faktory zahrnujícími obsah vody a IEC, modelem hydrofóbního polymeru, aktivního ionexu a intersticiálních míst podél oblastí ionexu. Pokud se zvyšuje obsah ionexu v membráně, roste podíl iontovýmenných oblastí, které snižují výsledný odpor membrány. Vliv na transportní číslo je možné vysvětlit podobně jako v případě plošného odporu¹⁶. Ještě zde lze uvést dva články věnující se přípravě homogenních IM. A. R. Khodabakhshi²⁵ se zabýval přípravou kationvýmenné membrány metodou, která zaručuje modifikaci elektrických a fyzikálních vlastností výsledné IM. Byl zkoumán vliv poměru jednotlivých polymerů na výsledné vlastnosti, jako je odpor IM, obsah vody, potenciál a další²⁵. Výsledné vlastnosti v závislosti na poměru polymerních složek jsou uvedeny také v práci T. Sata⁸.

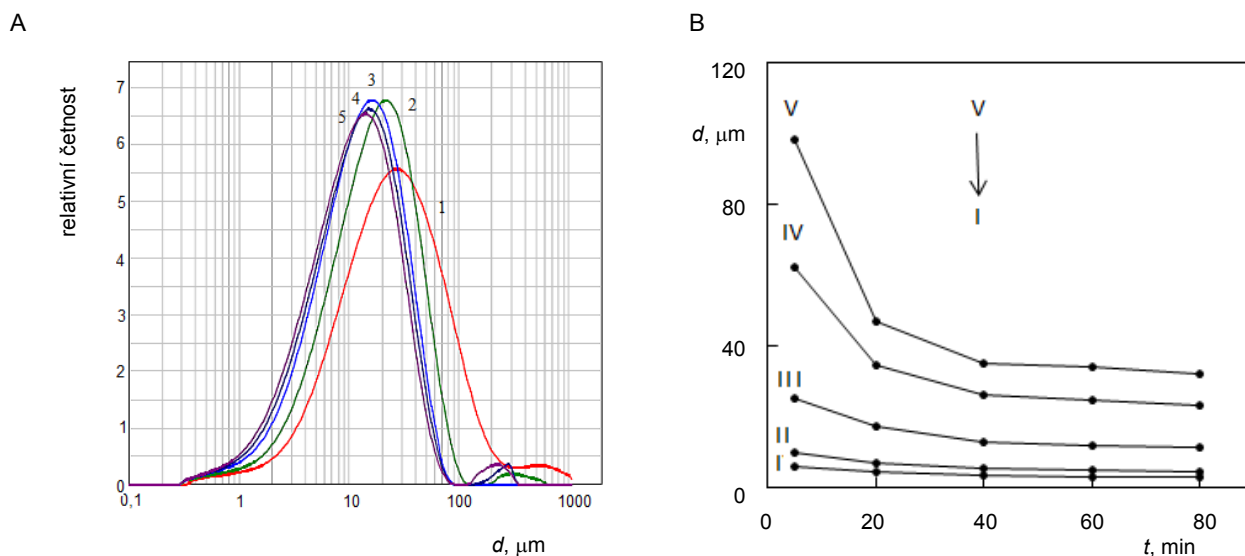
Je obtížné vyvinout IM, která by splňovala všechny požadavky procesu a určité aplikace, protože některé parametry mají opačný efekt. Proto je nutné usilovat v těchto parametrech o určitý kompromis. Celý článek od C. Vogel²⁶ je zaměřen na studium nových materiálu a přípravu membrán dle „state of the art“ technologií využívaných v průmyslu. Větší důraz se klade na zabudování iontovýmenných skupin do již připravené polymerní kostry než na výrobu iontovýmenné fáze samostatně. Přesto je iontovýmenný materiál v současné době velmi důležitý pro nejrozličnější aplikace pro úpravu vody či separační procesy v potravinářství či farmacii. Také získává velký potenciál na poli produkce alternativní energie, jejího uchování či konverze. Výzkum se zabývá vývojem kationvýmenných materiálů na bázi středně teplotně odolného materiálu, který by byl schopný pracovat při 130 °C za podmínek různých vlhkostí a anionvýmenný materiál, který by též byl teplotně výrazně stabilnější, než jsou stávající anionvýmenné pryskyřice na bázi kvartérního aminu pro aplikace v palivových článcích. Z velkého množství prací bychom zde uvedli některé články, které se věnují optimalizaci materiálů po přípravu palivových článků^{27–30}.

Cílem této práce bylo modifikovat vlastnosti kationvýmenné membrány pomocí rozdílného plnění ionexu a různé distribuce velikostí částic ionexu. Dosažení určitých parametrů membrány je také otázkou ekonomickou. Membrána by měla vykazovat výrazné zlepšení vlastností, aby se vykompenzovala vyšší ekonomická nákladnost výroby, v tomto případě daná mletím ionexu na jemnější frakci či zvýšením jeho podílu ve výsledné membráně.

Experimentální část

Příprava IM

Heterogenní kationvýmenná membrána byla připravena v několika krocích. Nejprve byla silně kyselá kationvýmenná pryskyřice (styren-divinylbenzenová matrice, sulfonová funkční skupina v Na⁺ formě, obsah vody 45–55 %, Jiangsu Suqing Water Treatment Engineering Group Co., Ltd.) promyta vodou o teplotě 40 °C a vysušena teplem



Obr. 2. A) Distribuce velikostí částic d namletého ionexu a B) průběh kvantilů d v závislosti na době mletí; křivky pro časy mletí: 1–5 min, 2–20 min, 3–40 min, 4–60 min, 5–80 min; křivky jednotlivých kvantilů: I – $d(0,1)$, II – $d(0,2)$, III – $d(0,5)$, IV – $d(0,8)$, V – $d(0,9)$

vzduchem při 110 °C na konečnou vlhkost do 2 % v průmyslové fluidní sušárně. V následující operaci byl ionex namlet ve vibračním mlýnu s náplní ocelových válečků na různou distribuci velikostí částic ionexu. Rozdílné distribuce velikostí částic ionexu bylo dosaženo pomocí rozdílných časů mletí (t , min) jednotlivých dávek ionexu ve vibračním mlýně. Bylo zvoleno celkem pět časů mletí ($t = 5, 20, 40, 60$ a 80 min). Po uplynutí příslušného času mletí se ionex 15 minut z mlýna vypouštěl. Distribuce velikosti částic byla následně analyzována pomocí analyzátoru velikostí částic Mastersizer 2000 v suché formě. Na obr. 2 jsou znázorněny jednotlivé distribuce velikostí částic (d , μm) dle časů mletí a odpovídající kvantily velikostí částic. Při delší době mletí je distribuce velikostí částic ionexu jemnější.

Namletý ionex byl následně homogenizován s polyethylenovou maticí (metallocenový etylen-hexen kopolymer a lineární nízkohustotní polyetylen v poměru 3:1, Explast s.r.o.) pomocí ko-hnětiče Buss při teplotách 100–160 °C v různých zónách homogenizačního a vytlačovacího šneku při výkonu 6 kg h⁻¹ (160 ot/min na homogenizačním šneku a 20 ot/min na vytlačovacím šneku). Nejprve byla dávkována polymerní matrice, do které se přidával mletý ionex. V tomto kroku bylo vytvořeno celkem 10 typů granulátů pro výrobu nearmovaných i armovaných iontovýměnných membrán. Polovina granulátů byla plněna ionexem z 58 % a druhá polovina z 62 %. Každá pětice vzorků s konstantním plněním byla tvořena ionexem o různé distribuci velikostí částic. Z takto připraveného granulátu byly tepelným lisováním pomocí hydraulického lisu ZHOT40MZ připraveny nearmované iontovýměnné membrány (nIM). Granulát (25 g) byl vložen mezi dva nerezové plechy a PET separační folii a vylisován při teplotě 130 °C, 10 min za tlaku 50 atm nIM byly za stejných podmínek tepelného lisování v dalším

kroku oboustranně vyztuženy polyesterovou textilií (tloušťky 110 μm) na armované iontovýměnné membrány (aIM). Bylo připraveno celkem 10 typů nIM a aIM, které se lišily rozdílnou distribucí velikostí částic a procentuálním plněním ionexu v polyethylenové maticí. Takto připravené vzorky nIM a aIM byly dále charakterizovány. Mezi zjišťované parametry patřila iontovýměnná kapacita, relativní obsah vody, specifický odpor, permselectivita, mechanické vlastnosti a optická homogenita struktury.

Iontovýměnná kapacita IM

Iontovýměnná kapacita (IEC, ion exchange capacity, mekv g⁻¹) nám udává počet ekvivalentů vázaných disociovaných skupin v IM vztažených na hmotnost suché IM (cit.³¹). IEC byla měřena u připraveného granulátu ještě před operací lisování, kdy se granulát nechal zbotnat v demineralizované vodě po dobu 12 h. Následující operací byla kondicionace, kdy se granulát střídavě promýval roztokem 1 M NaOH a 1 M HCl po dobu 8 h, aby došlo k jeho konverzi do příslušné iontové formy. Granulát byl vysušen v horkovzdušné sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti a zvážen ($m_{\text{granulátu}}$). Kationvýměnný granulát byl ponechán v 50 ml 0,1 M NaOH (c_{NaOH}) po dobu 1 h. 10 ml roztoku bylo následně titrováno (V_{HCl}) do bodu ekvivalence roztokem 0,1 M HCl (c_{HCl}) pomocí titroprocesoru Metrohm 682. IEC byla následně vypočítána ze vztahu (1).

$$\text{IEC} = \frac{c_{\text{NaOH}} - \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 50 \text{ ml}}{10 \text{ ml}}}{m_{\text{granulátu}}} \quad (1)$$

Chyba stanovení IEC je maximálně 1 %.

Relativní obsah vody v IM

Relativní obsah vody (Δm , %) byl stanovován ve dvou krocích. V prvním stupni byla IM vysušena v horkovzdušné sušárně do konstantní hmotnosti při 75 °C a zvážena (m_s). Stejný vzorek IM byl zbotnán v demineralizované vodě při pokojové teplotě. Po 24 hodinách byl vzorek osušen filtračním papírem a opět zvážen (m_z). Z těchto údajů byl stanoven relativní obsah vody Δm dle vztahu (2). Chyba stanovení relativního obsahu vody je dána přesností analytických vah a je 0,5 %.

$$\Delta m = \frac{m_z - m_s}{m_s} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Specifický odpor IM a permselektivita IM

Pro měření odporu (specifický odpor R_s , Ω cm) byly IM připraveny stejným způsobem jako granuláty pro měření IEC, pouze byly IM v posledním kroku ekvilibrovány v roztoku 0,5 M NaCl po dobu 24 hodin. Odpor IM byl měřen při pokojové teplotě v 0,5 M NaCl ve speciální měřicí cele s využitím kompenzační metody. Experimentální cela (obr. 3A) se skládala ze dvou částí, které od sebe byly odděleny pomocí vzorku IM. Roztok NaCl byl při měření míchán magnetickými míchadly. Mezi vloženými platinovými elektrodami byl nastaven stejnosměrný konstantní proud $I = 10$ mA a bylo měřeno napětí mezi referenčními kalomelovými elektrodami při teplotě 25 °C. Odpor IM byl následně stanoven ze dvou měření potenciálů; roztoku bez vloženého vzorku (U_{roz}) a s vloženým vzorkem IM v měřicí cele (U_{IM+roz}). Aktivní plocha vzorku IM byla $S = 0,785$ cm², tloušťka vzorků (tl) pro výpočet odporů byla měřena pomocí mikrometru po vyjmutí vzorku z měřicí cely. Specifický odpor byl následně stanoven dle vztahu:

$$R_s = \frac{(U_{IM+roz} - U_{roz}) \cdot S}{I \cdot tl} \quad (3)$$

Permselektivita (P , %) byla stanovována pomocí Hendersonovy metody³² ve stejné měřicí cele (obr. 3B) jako odpory. Před měřením byly IM ekvilibrovány v roztoku 0,5 M KCl po dobu 24 hodin. Tato metoda je statická, kdy se na vzorek membrány nepřivádí žádný proud. Pouze se měří vzniklé napětí ($U_{měř}$) mezi referenčními argentochloridovými elektrodami při koncentračním spádu. Do oddělených částí cely se nalévá 0,1 a 0,5 M roztok KCl. Výpočet permselektivity P je dán vztahem:

$$P = \frac{U_{měř}}{U_{teoret}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

kde U_{teoret} vychází z Faradayova zákona (rovnice (5)) s přihlédnutím na aktivity jednotlivých iontů (aktivity aniontů a kationtů v roztoku jedna a dva a_{K1} , a_{K2} , a_{A1} , a_{A2}) v roztoku KCl.

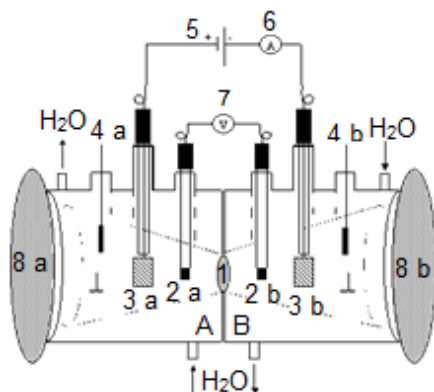
$$U_{teoret} = -\frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{K1} \cdot a_{A1}}{a_{K2} \cdot a_{A2}} \quad (5)$$

Chyby stanovení jsou uvedeny v jednotlivých grafech.

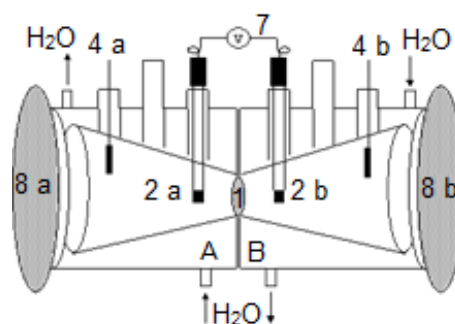
Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti vzorků membrán byly testovány na Katedře materiálového inženýrství na Technické univerzitě v Liberci. Celkem bylo testováno od každého typu membrán 5 vzorků o rozměrech 15 × 2 cm podle normy ČSN EN ISO 527-3 (Plasty – Stanovení tahových vlastností Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky) na trhacím stroji LabTest 2.010. Membrány byly testovány ve zbotnalém stavu. Počáteční vzdálenost čelistí byla 100 mm

A



B



Obr. 3. Schéma aparatury pro měření A) elektrického odporu, B) permselektivity IM; A, B – kónické nádoby pro umístění roztoku NaCl či KCl; 1 – vzorek IM; 2a, 2b – SCE referenční elektrody; 3a, 3b – Pt elektrody; 4a, 4b – teplotní čidla; 5 – zdroj stejnosměrného proudu; 6 – ampérmetr; 7 – voltmetr; 8a, 8b – stahovací desky

a rychlost posuvu příčnicku 5 mm min^{-1} . Ze všech měření byly stanoveny průměrné hodnoty modulu pružnosti v tahu (E , MPa) a relativního prodloužení (ε , %). Chyby stanovení jsou uvedeny v grafech u jednotlivých parametrů.

Optická analýza pomocí SEM

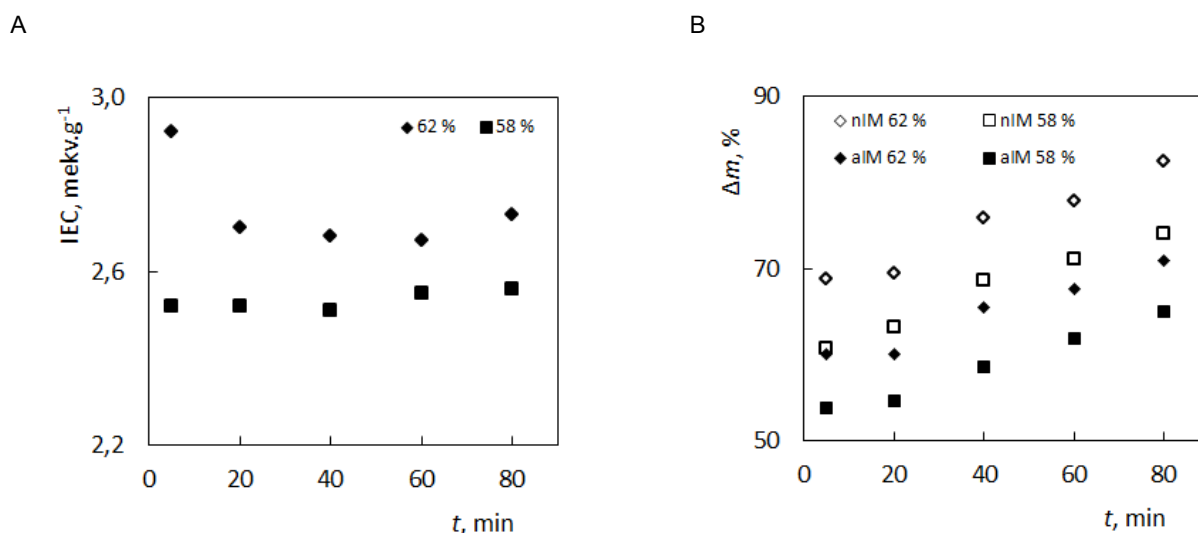
Vybrané vzorky membrán byly podrobeny optické analýze na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) od firmy FEI s cílem zhodnotit morfologii a homogenitu distribuce ionexu v materiálu. Vzorky membrán byly studovány na lomové straně pomocí detektoru vCD (low-voltage high-contrast detector) v nízkém vakuu (130 Pa) při zvětšení 1000 \times . Zdroj byl použit FEG (Field Emission Gun) při napětí 10 kV.

Výsledky a diskuse

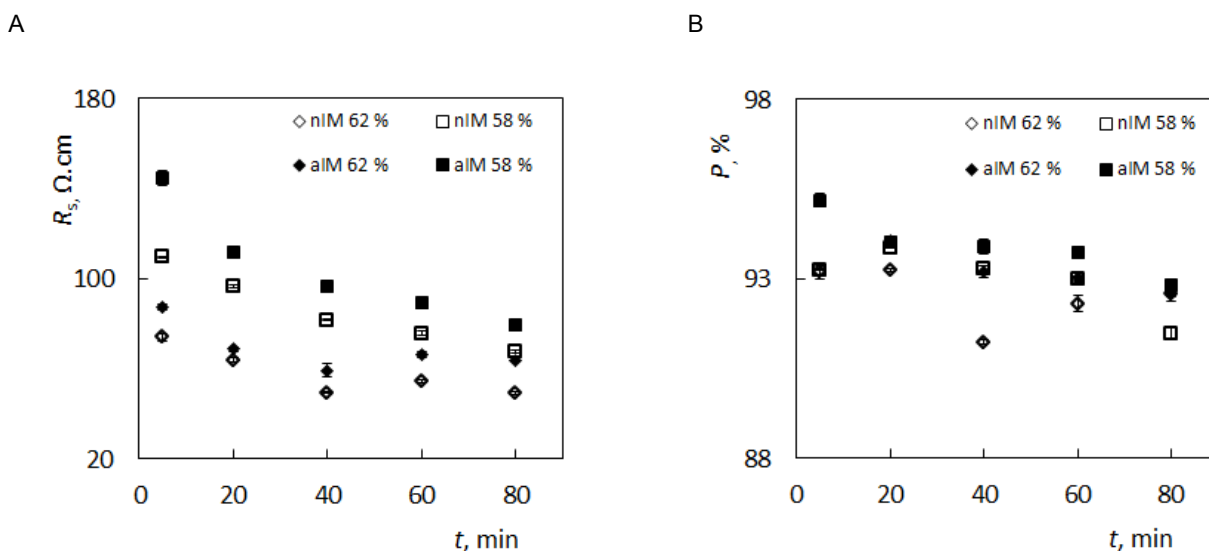
Polymerní matrice se chová jako elektrický izolant, ale zbotnalý ionex, jehož tvar částice lze aproximovat koulí, je iontový vodič. Heterogenní IM je iontově vodivá, pokud dojde k vytvoření vodivého kanálu přes celou stěnu IM částicemi ionexu ve vzájemném kontaktu. Vyas a spol.^{10,33} a Hu a spol.¹⁶ se vlivem plnění a distribuce velikostí částic ionexu zabývali ve svých pracích. Studovali vliv těchto parametrů ionexu na výsledné vlastnosti heterogenních IM; iontověměnnou kapacitu, odpor IM a její pevnost v protlaku (Mullen test). Bylo zjištěno, že pro stejnou tloušťku IM roste IEC s rostoucím obsahem ionexu v polymerní matrici. To je dáno zvýšeným obsahem funkčních skupin, které se podílí na transportu iontů; obr. 4A). Naproti tomu se ale nepodařilo prokázat, že by IEC závisela i na velikosti částic ionexu^{10,16,33}.

Dále byl zkoumán vliv distribuce velikostí částic na relativní obsah vody v nIM a aIM se zahrnutím různého plnění ionexem; obr. 4B). Relativní obsah vody v IM má vliv na rozměrovou stabilitu, selektivitu a další vlastnosti membrán. nIM vykazují vyšší relativní obsah vody v porovnání s aIM, což je dáno tím, že armující textilie do jisté míry omezuje rozměrové změny při botnání. Je zde i závislost na obsahu ionexu v polymerní matrici, kdy s rostoucím plnění ionexu roste i relativní obsah vody v nIM a stejná závislost platí i pro aIM. Za absorpci vody jsou zodpovědné hydrofilní funkční skupiny, které jsou navázané na polymerní matrici ionexu. Další roli v procesu botnání IM má i typ polymerní matrice a zesíťování ionexu. Tyto parametry ionexu a typ polymerní matrice byly ale pro všechny vzorky stejné, proto se nemusí uvažovat. Při zachování konstantního plnění nIM či aIM je patrná závislost relativního obsahu vody na různé distribuci velikostí částic ionexu. S rostoucí dobou mletí, tj. s klesající velikostí částic ionexu, roste relativní obsah vody u všech vzorků. To je pravděpodobně dáno interakcí většího počtu funkčních skupin s vodou. Navíc se zmenšujícími se částicemi při daném plnění roste poměr povrch/objem.

Rozdílné plnění ionexem a různá distribuce velikostí částic ionexu má vliv také na specifický odpor nIM a aIM (obr. 5A). aIM vykazují vyšší specifický odpor než nIM z důvodů jejich složení. aIM obsahují polyesterovou armující textilii, která snižuje volnou plochu v aIM a zvyšuje tak její odpor. Se zvýšeným plněním ionexu ve vzorcích dochází ke snížení specifického odporu vlivem vyššího počtu ionexových částic, které jsou schopné vytvořit více vodivých kanálů přes membránu. Dále byl také zjištěn vliv velikostí částic ionexu na specifický odpor nIM i aIM, který klesá s klesající velikostí částic ionexu.



Obr. 4. Závislost A) IEC a B) relativního obsahu vody na čase mletí ionexu



Obr. 5. Závislost A) specifického odporu a B) permselektivity na čase mletí

Tento jev je způsoben zvýšením měrné plochy mletého ionexu při klesající velikosti částic, roste i počet kontaktů mezi jednotlivými částicemi (klesá mezičásticová vzdálenost), které vytvoří větší množství vodivých kanálů pro ionty procházející membránou. Pomocí analytických řešení je možné určit počet kontaktů mezi částicemi ionexu v polymerní matici. Hustota kontaktů je nepřímo úměrná čtvrci průměru částic³⁴. Zmenšením průměru částic ionexu na polovinu vzroste počet kontaktů čtyřnásobně. Při vyšším plnění 62 % je pokles odporů pro vyšší dobu mletí, než je 40 min, již značně malý a vliv mletí na výsledný odpor je zanedbatelný. Tento trend nebyl v jiných pracích od Vyas a spol.^{10,33}, Hu a spol.¹⁶ uveden. Proti vlivu zvýšeného počtu kontaktů s jemnější distribucí velikostí částic pravděpodobně působí jiný faktor, který tento trend zpomaluje. Může to být role matrice, která není schopna obalit jemnější částice v takové míře, či distribuce ionexu v samotné matici.

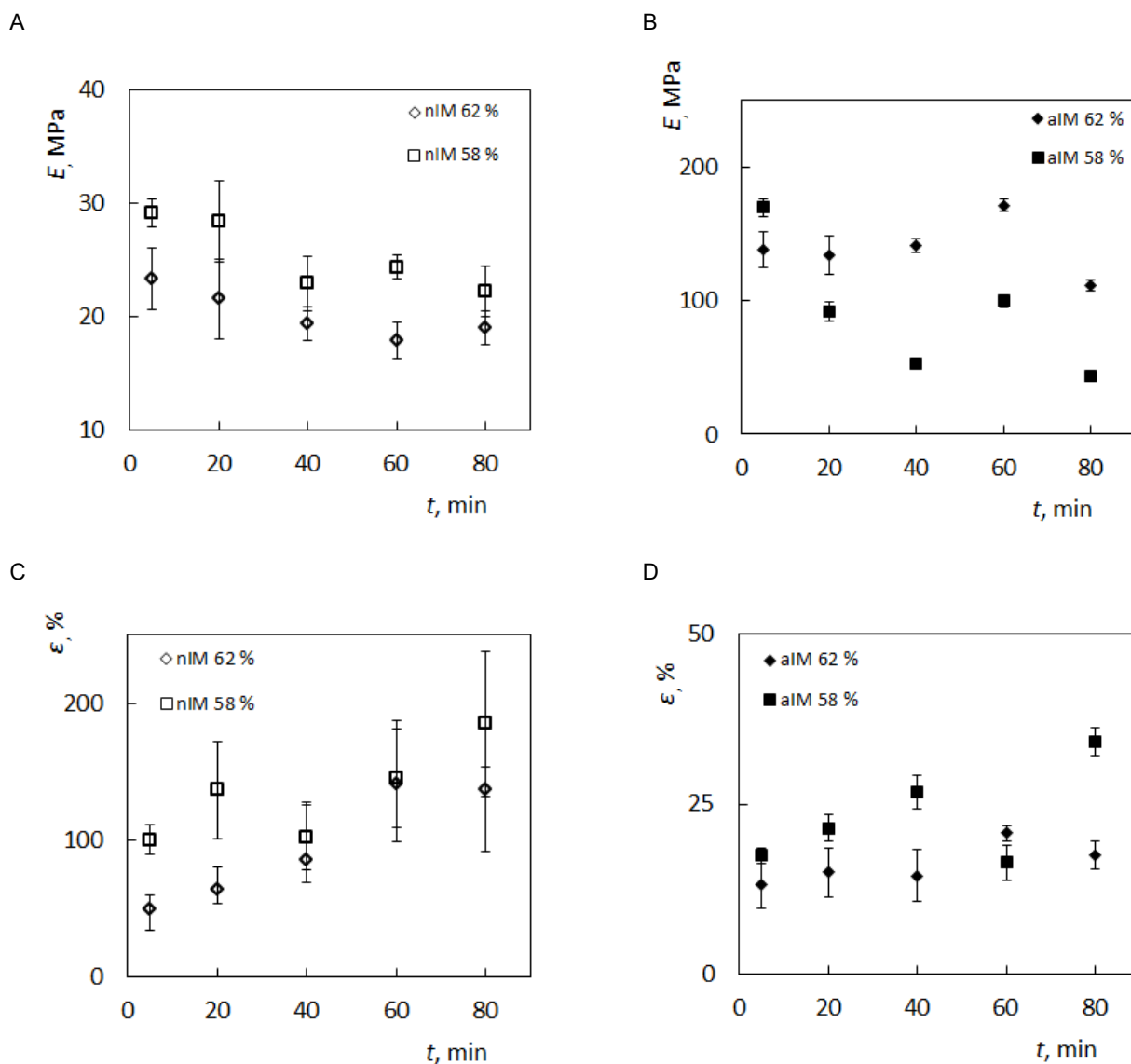
Závislost permselektivity u všech čtyř typů vzorků na čase mletí ionexu se výrazně neprojevila. Pro aIM měla spíše klesající tendenci a poklesy nebyly nijak markantní. Z definice permselektivity vyplývá, že pokles musí být způsobený přechodem ko-iontů přes IM. Vlivem vyššího botnání u nIM než u aIM se vytváří více kanálů podél ionexových částic pro ko-ionty, které mohou procházet přes IM. Jemnější částice proto mohou vytvářet více kanálů podél ionexů, čím způsobují neselektivní transport ko-iontů vůči proti-iontům, a snižovat permselektivitu poněkud více než větší částice. Navíc je z obr. 5B patrné, že aIM mají nižší pokles permselektivity, což je pravděpodobně dáno tím, že mají nižší obsah vody a nevytváří tolik kanálů, kterými prochází i ko-ionty.

Mezi další charakterizované vlastnosti IM patřilo relativní prodloužení a modul pružnosti v tahu. Dosažené výsledky jsou shrnuty v obr. 6A–D. Grafy musely být

z důvodů velkého rozdílu mezi naměřenými hodnotami mechanických vlastností nIM a aIM rozděleny tak, aby byl patrný jednotlivý trend mezi veličinami. Bylo zjištěno, že nIM vykazují nižší hodnoty modulu pružnosti a větší hodnoty prodloužení oproti aIM. Je to patrné dáno tím, že aIM obsahují armující textilii, která se na mechanických vlastnostech výsledné IM podílí z největší míry. Ze stejného důvodu nejsou patrné ani závislosti mezi velikostí částic, plněním a mechanickými vlastnostmi u aIM. Tyto trendy se projevily pouze u nIM, kde chybí armující textilie a mechanické vlastnosti jsou dány pouze polymerní maticí a ionexovými částicemi. S rostoucím plněním ionexu v nIM se membrána stává křehčí, tj. má nižší modul pružnosti v tahu i relativní prodloužení. Křehkost IM může být způsobena vytvořením diskontinuální polymerní fáze⁵. S jemnějším ionexem je nIM naopak pružnější, což je pravděpodobně dáno homogennějším rozložením a interakcí ionexu v polymerní matici^{4,16} či blokováním šíření trhlin jemnějším namletým ionexem.

Teorie pro vysvětlení závislosti mechanických vlastností IM na velikosti ionexu a plnění IM je možné doložit i pomocí snímků ze SEM. Na obr. 7A–D jsou snímky pro lomové hrany nIM a aIM, které mají dokumentovat homogenitu distribuce ionexu v polyethylenu a morfologii objemu IM. Na snímcích jsou vybrané IM s plněním 62 % ionexu s rozdílnou distribucí velikostí částic. Na obr. 7A je ionex mletý pouze 5 min, na lomu nIM je patrná nehomogenita distribuce ionexu v polyethylenu a poměrně velké částice, které se vyskytují v objemu. Na obr. 7B je ionex jemněji namletý, ale stále se v matici vyskytují větší částice, navíc je IM vyztužena armující textilí, která je patrná v levém a pravém horním rohu snímku.

Na obr. 7C je znatelné osnovní i útkové vlákno armující textilie společně s jemnějšími částicemi ionexu. Na posledním snímku obr. 7D jsou částice ionexu mleté



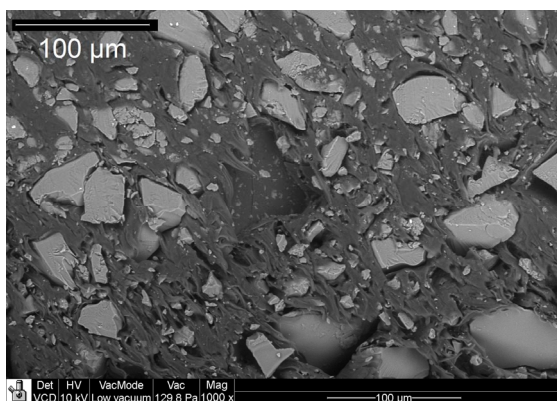
Obr. 6. A) modul pružnosti v tahu pro nIM; B) pro aIM; C) relativní prodloužení pro nIM; D) aIM v závislosti na čase mletí ionexu

Závěr

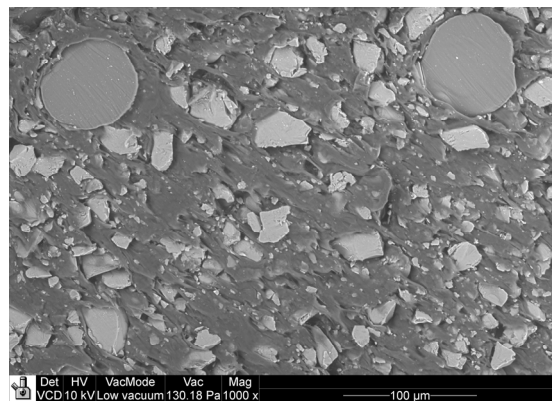
80 min, je patrná nejvíce homogenní struktura distribuce částic v matrici, ionex je polyethylenem obklopen. Úplné homogenní distribuce částic v ionexu nebylo dosaženo ani při nejjemněji namletých částicích ionexu. Jelikož je složení nIM a aIM z hlediska materiálů ionexu a polyethylenu stejné, pouze je jedna vyztužena armující textilií, i lomy těchto typů IM jsou stejné, proto jsou zde uvedeny pouze snímky IM v závislosti na distribuci velikosti částic.

Velké množství odborných prací se věnuje modifikaci iontovýměnných membrán pro nejrůznější aplikace. Mezi nejvíce používanou modifikací patří rozdílná polymerní matrice a plnění membrány iontovýměnnou složkou. Konkrétně optimalizací iontovýměnných membrán s různou distribucí velikostí částic se zabývají pouze dva autoři Vyas a spol.^{10,33} a Hu a spol.¹⁶. V pracích se vyskytují podobné závěry, jako byly zjištěny v naší práci. nIM a aIM s vyšším plněním, tj. 62 % ionexu v polymerní matrici, vykazují lepší elektrochemické vlastnosti než vzorky s plněním pouze 58 %, ale jejich mechanické vlastnosti

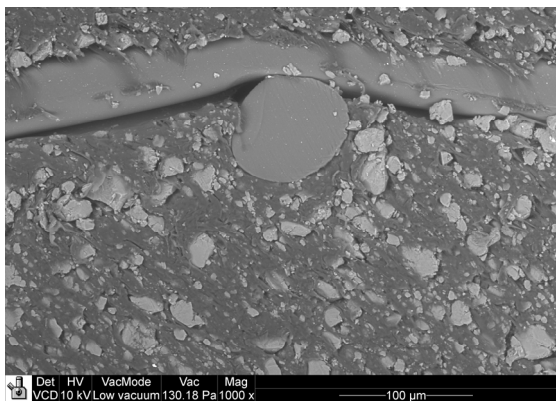
A



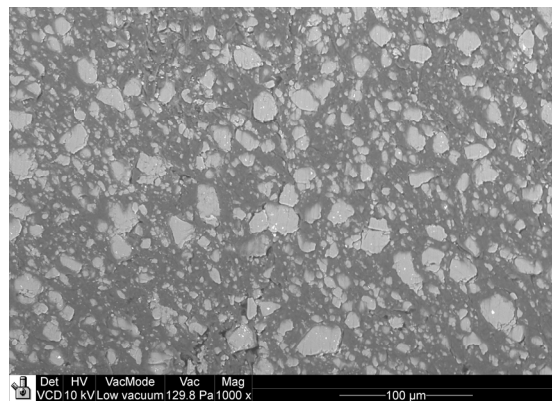
B



C



D



Obr. 7. Snímky lomu nIM a aIM s plněním 62 % ze SEM; A) nIM; 5 min mletí ionexu, B) aIM; 20 min mletí, C) aIM; 60 min mletí a D) nIM; 80 min mletí

jsou horší. Lepší elektrochemické vlastnosti jsou dány právě větším počtem funkčních skupin v polymerní matici, které umožňují lepší transport iontů přes membránu. Pro nIM a aIM s plněním 62 % klesá specifický odpor membrány s prodlužující se dobou mletí ionexu do doby 40 min. Po tomto čase se již hodnoty specifického odporu výrazně neliší. Proto je z ekonomického hlediska zbytečné ionex mlít na jemnější distribuci. Pro plnění 58 % ionexu v polymerní matici specifické odpory vzorků s dobou mletí klesají. S rostoucím časem mletí se ale zvyšuje ekonomická nákladnost výroby. S delší dobou mletí klesá velikost částic ionexu, to se projevilo i na SEM snímcích připravených IM. S jemnějšími částicemi se zlepšuje homogenita distribuce ionexu v polyethylen a IM se stává pružnější. Bylo potvrzeno, že velikost částic ionexu a plnění IM, popř. armující textilie, mají na elektrochemické a mechanické vlastnosti IM opačný efekt. Proto je nutné při výběru nejvhodnějšího složení IM udělat určitý kompromis. Na druhou stranu je možné připravit IM pro daný typ aplikace podle přesně daných požadavků.

Tato práce vznikla v rámci řešení projektu číslo FR-TI4/507 s názvem „Speciální membrány pro rozvoj a intenzifikace elektromembránových technologií“ s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra (č.p. CZ.1.05/2.1.00/03.0084).

LITERATURA

- Oren Y., Freger V., Linder C.: J. Membr. Sci. 239, 17 (2004).
- Gnusin N. P., Berezina N. P., Kononenko N. A., Dyomina O. A.: J. Membr. Sci. 243, 301 (2004).
- Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.: Adv. Colloid Interface Sci. 139, 3 (2008).
- Bouzek K., Moravcová S., Schauer J., Brožová L., Pientka Z.: J. Appl. Electrochem. 40, 1005 (2010).
- Kariduraganavar M. Y., Nagarale R. K., Kittur A. A., Kulkarni S. S.: Desalination 197, 225 (2006).
- Schauer J., Brožová L.: J. Membr. Sci. 250, 151

- (2005).
7. Schauer J., Llanos J., Žitka J., Hnát J., Bouzek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 124, 66 (2012).
 8. Sata T.: *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2004.
 9. Schauer J., Hnát J., Brožová L., Žitka J., Bouzek K.: *J. Membr. Sci.* 401-402, 83 (2012).
 10. Vyas P. V., Shah B. G., Trivedi G. S., Ray P., Adhikary S. K., Rangarajan R.: *J. Membr. Sci.* 187, 39 (2001).
 11. Shah B. G., Shahi V. K., Thampy S. K., Rangarajan P., Ghosh P. K.: *Desalination* 172, 257 (2005).
 12. Chen N., Hong L.: *Solid State Ionics* 146, 377 (2002).
 13. Gasa J. V., Boob S., Weiss R. A., Shaw M. T.: *J. Membr. Sci.* 269, 177 (2006).
 14. Gohil G. S., Shahi V. K., Rangarajan R.: *J. Membr. Sci.* 240, 211 (2004).
 15. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Khodabakhshi A. R.: *J. Membr. Sci.* 351, 178 (2010).
 16. Hu K. Y., Xu T. W., Yang W. H., Fu Y. X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 167 (2004).
 17. Hu K. Y., Xu T. W., Yang W. H., Fu Y. X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 494 (2005).
 18. Křivčík J., Vladařová J., Hadrava J., Černín A., Brožová L.: *Desal. Wat. Treat.* 14, 179 (2010).
 19. Agel E., Bouet J., Fauvarque J. F.: *J. Power Sources* 101, 267 (2001).
 20. Le X. T., Bui T. H., Viel P., Berthelot T., Palacin S.: *J. Membr. Sci.* 340, 133 (2009).
 21. E. Nagarale R. K., Gohil G. S., Shahi V. K.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 119, 97 (2006).
 22. Nagarale R. K., Gohil G. S., Shahi V. K.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 119, 97 (2006).
 23. Nagarale R. K., Shahi V. K., Thampy S. K., Rangarajan R.: *React. Funct. Polym.* 61, 131 (2004).
 24. Schauer J., Kúdela V., Richau K., Mohr R.: *Desalination* 198, 256 (2006).
 25. Khodabakhshi A. R., Madaeni S. S., Xu T. W., Wu L., Wu C., Li C., Na W., Zolanvari S. A., Babayi A., Ghasemi J., Hosseini S. M., Khaledi A.: *Sep. Purif. Technol.* 90, 10 (2012).
 26. Vogel C., Meier-Haack J.: *Desalination* 342, 156 (2014).
 27. Couture G., Alaaeddine A., Boschet F., Ameduri B.: *Prog. Polym. Sci.* 36, 1521 (2011).
 28. Park C. H., Lee C. H., Guiver M. D., Lee Y. M.: *Prog. Polym. Sci.* 36, 1443 (2011).
 29. Bose S., Kuila T., Nguyen T. X. H., Kim N. H., Lau K., Lee J. H.: *Prog. Polym. Sci.* 36, 813 (2011).
 30. Nasef M. M., Güvenc O.: *Prog. Polym. Sci.* 37, 1597 (2012).
 31. Kúdela V., Bouzková D. (ed.): *Anglicko-český a česko-anglický membranologický výkladový slovník*. Česká membránová platforma o.s., 2010.
 32. Cui W., Kerres J., Eigenberger G.: *Sep. Purif. Technol.* 14, 145 (1998).
 33. Vyas P. V., Shah B. G., Trivedi G. S., Ray P., Adhikary S. K., Rangarajan R.: *React. Funct. Polym.* 44, 101 (2000).
 34. Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinová E. A.: *Koloidní chemie*, Academia, Praha 1990.

E. Stránská, D. Neděla, R. Válek, and J. Křivčík
(MemBrain Ltd, Stráž pod Ralskem, Czech Republic): **Optimization of Preparation of Heterogeneous Cation Exchange Membranes Using Different Particle Size Distributions of Ion Exchange Resins**

The aim of this study was to optimize the preparation of a heterogeneous cation exchange membrane in correlation of measured membrane properties. The membrane was prepared using different loadings and particle size distributions of the resin in polymer matrix. The evaluated membrane properties were ion exchange capacity, water content, real and specific resistance, permselectivity and mechanical properties.