



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Příprava ionexových folií mokrou cestou

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Jan Sláma**
Vedoucí práce: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Preparation of ion exchange foils by wet treatment

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Jan Sláma**
Supervisor: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan Sláma**
Osobní číslo: **M15000151**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Příprava ionexových folií mokrou cestou**
Zadávající katedra: **Ústav nových technologií a aplikované informatiky**

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

1. Seznamte se s klasifikací a charakteristikou ionexů a ionexových membrán
2. Stručně popište známé způsoby syntézy ionexů a ionexových membrán
3. V laboratoři realizujte experimenty přípravy ionexových folií mokrou cestou s cílem připravit co nejtenčí samonosnou membránu s vysokou iontovýměnnou kapacitou a vysokou fyzikální a chemickou stabilitou; zvolte několik různých cest přípravy a různé vstupní suroviny v závislosti na jejich dostupnosti, ceně a zpracovatelnosti
4. Vyhodnoťte připravené vzorky na základě jejich fyzikální a chemické odolnosti, iontovýměnné kapacity, těsnosti (tj. neporéznosti) a transportu vlhkosti za definovaných podmínek

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **30 - 40 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [1] Schejbalová H., Stibor I., Úvod do studia organické a makromolekulární chemie, Technická univerzita v Liberci, ISBN 80-7083-879-5
- [2] Jelínek L. a kol.: Membránové a separační procesy, VŠCHT Praha 2009, ISBN 978-80-7080-705-7.
- [3] McMurry J.: Organická chemie, 1. Vydání, VŠCHT Praha 2015, ISBN 978-80-7080-930-3
- [4] Carey F. A., Giuliano F. M.: Organic chemistry, 9th edition, McGraw-Hill, ISBN-13: 978-0073402741
- [5] Šňupárek J.: Makromolekulární chemie úvod do chemie a technologie polymerů, 2.dopl.a upr.vydání, Pardubice, Univerzita Pardubice 2009, ISBN 978-80-7395-761-2
- [6] Mleziva J., Šňupárek J.: Polymery výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd. Praha; Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7
- [7] Palatý Z.: Membránové procesy, CZEMP 2012, ISBN 978-80-7080-808-5.
- [8] Helfferich F.G.: Ion exchange, Dover publications 1995. ISBN 0-486-68784-8.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaromír Marek, Ph.D.**
Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Konzultant bakalářské práce: **RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.**
Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **19. října 2017**
Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2018**

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan



Ing. Josef Novák, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 19. října 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 13.5.2018

Podpis:



Abstrakt

Cílem práce je vytvořit funkční membránu pro přenos vlhkosti, ale zároveň membránu nepropustnou pro jiné plyny. Materiál najde využití ve výměnících vzduchu nebo jako funkční membrána pro vojenské oblečení. Podobné membrány již vyrábí americká firma Kraton, která používá pentablokový kopolymer. Z infračervené analýzy byla zjištěna funkční skupina odpovědná za přenos vlhkosti, tato skupina je silně kyselá (sulfonová). Na základě tohoto poznatku bylo hlavní myšlenkou práce vytvořit homogenní ionexovou membránu se sulfonovou funkční skupinou anebo optimalizovat stávající ionex ionexové heterogenní membrány a jejich inertní pojivo pro dosažení podobné funkčnosti a podobných vlastností jako zmíněné kopolymerní pentablokové membrány. Membrány vyvinuté pro tuto práci jsou heterogenní ionexové fólie bez vyztužující textilie. Důležitými vlastnostmi sledované u ionexových fólií během výzkumu jsou ionexová kapacita, účinnost transportu a mechanická stabilita. Překvapivě výsledky vyvinutých membrán vykazují lepší vlastnosti než současně komerčně dostupné membrány. Na druhé straně mechanické vlastnosti, jako je teplota skelného přechodu, jsou stále výzvou pro další výzkum.

Klíčová slova

Membrána, ionex, ionexová membrána, sulfonová skupina, polymer, iontovýměnná kapacita, transport vlhkosti

Abstract

The aim of this work is preparation of membranes efficient for moisture transport while impermeable for other gasses. The application of the material is in air conditioning or in functional membranes for army clothing. Such membranes have been already developed by US company Kraton and they are represented by pentablock copolymer membranes. Infrared analysis of this material revealed the sulphone functional group responsible for the moisture transport. The group is strongly acidic. So the idea was to develop homogenic ion exchange membrane with sulphonic group or to optimize the current ion exchange heterogeneous membranes and their inert binder to achieve similar functionality and similar properties as mentioned pentablock copolymeric membranes. The membranes developed in this work are heterogeneous ion exchange membrane foils without the arming textile. Important features of ion exchange foils monitored during the research are ion exchange capacity, efficiency of moisture transport and mechanical stability. Surprisingly the results of developed membranes exhibit better features than commercially available membranes. On the other hand the mechanical properties including glass transition temperature are still the challenge for following development.

Keywords

Membrane, ion-exchanger, ion exchange membrane, sulphonic group, polymer, ion exchange capacity, transfer of moisture

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Jaromíru Markovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu psaní této práce věnoval.

Také bych chtěl určitě poděkovat svému konzultantovi panu RNDr. Michalovi Řezankovi, Ph.D. za cenné rady, vstřícnost a poskytnuté materiály ke zpracování práce.

V neposlední řadě také děkuji panu Ing. Martinovi Mazačovi za návrh a sestrojení stěrky na vylévání membrán, panu Ing. Pavlovi Kejzlarovi, Ph.D. za ochotu při focení vzorků na elektronovém mikroskopu a panu Mgr. Huynh Anh Nhung Nguyenovi za měření efektivity transportu vlhkosti membrán.

Obsah

Obsah	8
Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	12
Seznam grafů	12
1. Úvod.....	13
2. Klasifikace a charakteristika ionexů	14
2.1 Rozdělení ionexů	15
2.2 Základní pojmy.....	15
2.3 Iontová výměna a celková kapacita.....	15
2.4 Botnání ionexů	17
2.5 Výroba ionexů.....	18
2.6 Rozdělení ionexů podle matrice.....	18
2.7 Síťování polymerů	19
2.8 Polymery.....	20
2.8.1 Základní rozdělení polymerů.....	20
2.8.2 Rozdělení polymerů podle teplotního chování.....	21
2.8.2.1 Elastomery.....	21
2.8.2.2 Plastomery.....	21
2.8.3 Rozdělení polymerů podle tvaru makromolekulárních řetězců.....	22
2.8.3.1 Lineární polymery	22
2.8.3.2 Rozvětvené polymery	23
2.8.3.3 Síťované makromolekuly	23
2.8.4 Krystalinita polymerů.....	24
2.8.5 Rozdělení polymerů z hlediska využití.....	24
2.8.5.1 Standardní (komoditní) polymery	24
2.8.5.2 Konstrukční polymery	25
2.8.5.3 High-tech polymery	25
2.8.6 Tacticita polymerů.....	25
2.8.6.1 Homopolymery a kopolymery.....	26
2.9 Polystyren	26
2.9.1 Houževnatý polystyren (HIPS)	27
2.10 Membrány	28
2.10.1 Separační mechanismy.....	28
2.10.2 Typy ionexových membrán	30
2.10.2.1 Symetričnost membrán.....	30

2.10.2.2	Homogenní membrány.....	31
2.10.2.3	Entalpické membrány.....	31
2.10.2.4	Heterogenní membrány.....	32
2.10.3	Příprava heterogenní membrány.....	32
2.10.4	Příprava homogenních membrán.....	33
2.10.4.1	Příprava membrány polymerací nebo polykondenzací monomerů.....	33
2.10.4.2	Membrány připravené přidáním iontových skupin do předem připraveného pevného filmu.....	34
2.10.4.3	Membrány připravené zavedením iontovýměnných skupin do struktury polymeru.....	35
2.10.4.4	Membrány připravované metodou sol-gel.....	36
3.	Experimentální část	38
3.1	Chemikálie.....	38
3.2	Laboratorní podmínky	38
3.3	Ionex.....	39
3.4	Polymer	39
3.5	Rozpouštědlo	40
3.6	Sít'ovadlo.....	40
3.7	Homogenizace	40
3.8	Vylévání a schnutí.....	41
3.9	Botnání	41
3.10	Analýza vzorků.....	41
3.11	Postup sulfonace polystyrenu.....	41
3.12	Měření iontovýměnné kapacity membrán.....	42
3.12.1	Postup při měření iontovýměnné kapacity katexu.....	42
3.12.2	Postup při měření iontovýměnné kapacity anexu.....	43
3.13	Skladování.....	43
4.	Výsledky a diskuze	44
4.1	Sulfonace.....	44
4.1.1	Hledání rozpouštědla pro homogenizaci sulfonovaného polystyrenu.....	45
4.1.2	Výsledky sulfonace.....	47
4.2	Příprava ionexu.....	47
4.3	Výběr rozpouštědla polystyrenu	48
4.3.1	Postup výběru rozpouštědla.....	49
4.3.2	Vybraná rozpouštědla.....	49
4.3.2.1	Ethanol	49
4.3.2.2	Aceton.....	50

4.3.2.3	Toluen.....	50
4.3.2.4	Hexan a heptan	50
4.3.2.5	Chloroform	50
4.3.2.6	Limonen.....	50
4.4	Kontrola úbytku hmotnosti vzorků	51
4.4.1	Postup práce	51
4.4.2	Namáčení a vážení úbytků	52
4.5	Výroba zařízení na rovnoměrné nanášení vzorků	53
4.6	Armující textilie.....	55
4.7	Postupy vylévání směsi na upevněnou armující textilii.....	55
4.8	Samonosné membrány	56
4.9	Botnání membrán	56
4.10	Sít'ovadlo.....	56
4.11	Závislost iontovýměnné kapacity na tloušťce a použité koncentraci ionexu.....	57
4.11.1	Závislost iontovýměnné kapacity na tloušťce membrány.....	57
4.11.2	Závislost iontovýměnné kapacity na koncentraci ionexu.....	57
4.12	Závislost přenosu vlhkosti na koncentraci ionexu	58
4.12.1	Výsledky a zhodnocení.....	62
4.13	Zkoušení jiných polymerů a vlastnosti nových membrán.....	62
4.13.1	Membrány z polystyrenu s $M_w=35\ 000$	63
4.13.2	Membrány z polystyrenu s $M_w=280\ 000$	63
4.13.3	Membrány z polystyrenu GP 154.....	63
4.13.4	Membrány z houževnatého polystyrenu	64
4.14	Zobrazení ionexových membrán pomocí elektronového mikroskopu.....	65
4.15	Testování pomocí dynamické mechanické analýzy	67
4.15.1	Detaily měření.....	67
4.15.2	Ukázka z měření.....	67
4.16	Patent ionexové membrány	69
5.	Závěr.....	70
	Seznam použité literatury.....	72
	Příloha A.....	76
	Příloha B.....	77
	Příloha C	81
	Příloha CD	86

Seznam obrázků

Obrázek 1: Botnání ionexové perličky	17
Obrázek 2 Struktura kopolymeru styren – divinylbenzen	18
Obrázek 3 Schéma syntézy divinylbenzenu – ethylakrylátu – akrylonitrilu	19
Obrázek 4 Schéma chlormethylace benzenového jádra.....	19
Obrázek 5 Síťování benzenových jader.....	19
Obrázek 6 Struktura polymerů.....	22
Obrázek 7 Schéma nadmolekulární struktury polymerů a) amorfní; b) semikrystalické ...	24
Obrázek 8 Izotaktická forma (substituenty na téže straně)	26
Obrázek 9 Syndiotaktická forma (substituenty na obou stranách).....	26
Obrázek 10 Ataktická forma (substituenty náhodně rozložené)	26
Obrázek 11 Chemická struktura houževnatého polystyrenu.....	27
Obrázek 12 Schématický řez a) asymetrickou membránou, b) symetrickou membránou .	30
Obrázek 13 Schéma přípravy polykondenzační metodou.....	34
Obrázek 14 Příprava katexové membrány z polyethylenového filmu	35
Obrázek 15 Příprava katexové membrány sulfonováním polysulfonu.....	36
Obrázek 16 Výsledná struktura membrány založené na polysiloxanu benzylsulfonové kyseliny (Xu 2005)	37
Obrázek 17 Sulfonovaný polystyren ve vodě.....	45
Obrázek 18 Sulfonovaný polystyren v limonenu	46
Obrázek 19 Sulfonovaný polystyren v acetonu.....	46
Obrázek 20 Detailní foto mikrometrů pro nastavení mezery.....	54
Obrázek 21 Celá stěrka na skleněné desce	54
Obrázek 22 Viditelné nepravidelnosti při nanesení na armující textilii.....	55
Obrázek 23 Porovnání membrán v propustnosti H ₂ O (marketingová brožura firmy Fujifilm).....	61
Obrázek 24 Ukázka možnosti ohýbání membrány z houževnatého polystyrenu	64
Obrázek 25 Snímek z elektronového mikroskopu suché samonosné membrány (strana od skleněné desky).....	65
Obrázek 26 Snímek z elektronového mikroskopu suché samonosné membrány (svrchní strana).....	65
Obrázek 27 Snímek z elektronového mikroskopu zbotnané samonosné membrány (svrchní strana).....	66

Seznam tabulek

Tabulka 1 Rozdělení ionexů (Jelínek Luděk a kol. 2009).....	15
Tabulka 2 Příklady průměrných celkových kapacit pro dané ionexy.....	16
Tabulka 3 Výběr z hlavních membránových procesů (Palatý 2012, s. 20)	29
Tabulka 4 Seznam použitých chemikálií.....	38
Tabulka 5 Seznam použitých polymerů pro přípravu ionexových membrán	39
Tabulka 6 Seznam použitých rozpouštědel	40
Tabulka 7 Seznam použitých síťovadel.....	40
Tabulka 8 Seznam použitých rozpouštědel polystyrenu	49
Tabulka 9 Úbytek hmotnosti při promývání vzorků	52
Tabulka 10 Přenos vlhkosti v závislosti na množství užitého ionexu	59
Tabulka 11 Seznam použitých polymerů pro přípravu nových membrán.....	62

Seznam grafů

Graf 1 Velikostní rozdělení ionexových částic mletých na vibračním mlýnu	48
Graf 2 Závislost hmotnosti vzorku na počtu vymytí	53
Graf 3 Závislost iontovýmenné kapacity na koncentraci ionexu ve směsi	58
Graf 4 Transport vlhkosti membrány 012	59
Graf 5 Přenos vlhkosti u komerčně dostupných membrán firem Ralex a Fujifilm.....	60
Graf 6 Přenos vlhkosti u komerčně dostupných membrán firem Porelle a Arkema	60
Graf 7 Přenos vlhkosti u komerčně dostupných membrán firem AGC.....	61
Graf 8 Ukázka ze zkoušky pomocí dynamické mechanické analýzy	67
Graf 9 Dynamická mechanická analýza suché membrány Ralex firmy Mega.....	68

1. Úvod

Membrány začaly vznikat už s prvním životem na zemi a vytvořily se tak dokonale, že se je člověk snaží alespoň napodobit nebo se jimi inspirovat. První zájem o separační membránové procesy vypukl na konci 60. let minulého století. V dnešním světě se klade důraz především na úsporu energie a ekologii, ale i přesto je potřeba vyhovět vzrůstající poptávce po nových produktech se specifickými vlastnostmi. S těmito problémy můžou pomoci membrány různých typů, které mají variabilní využití. Mohou být například skvělým pomocníkem v energeticky náročných výrobních procesech – tedy v úpravě vod, v úpravě potravinářských roztoků, při čištění plynů, v úpravě barev a dalších procesech, čím by se snížil dopad na životní prostředí.

Tato práce se zabývá výrobou ionexových membrán pro zlepšení rekuperačních zařízení. Cílem je vytvořit membránu s dostatečně kvalitními vlastnostmi pro zlepšení zpětného získávání tepla z odpadního vzduchu a jeho předávání čerstvému chladnému vzduchu. Vyrobená membrána by neměla propouštět ostatní plyny, ale pouze vlhkost. Došlo by ke snížení nákladů na vytápění domů a tím i ke snížení energií. Další výhodou této membrány je zlepšení kvality přiváděného vzduchu v budovách, ať už se jedná o zvlhčení či antibakteriální charakter membrány. Další výhodou je velmi jednoduchý a ekonomický nenáročný výrobní proces.

Využití této membrány není pouze jednostranné, ale je testována v zařízeních na odsolování vod či v palivových článcích. Ještě není vyčerpán potenciál tohoto způsobu a vytvořených membrán.

2. Klasifikace a charakteristika ionexů

Ionexy neboli iontoměniče jsou makromolekulární látky, které jsou schopné vyměňovat ionty mezi dvěma prostředími, například mezi ionexovou fází a roztoky elektrolytů. Přírodní verzí ionexu jsou zeolity. Ionex je obecně vysokomolekulární látka s velkou pórovitostí, jejímž základem je skelet, který nese na povrchu náboj. Skelet se v praxi používá především na bázi organických sloučenin, hlavně se jedná o látky na bázi kopolymeru styrenu, fenolformaldehydových pryskyřic, kyseliny metakrylové, polyethylenaminů a podobně, společně se síťovacím činidlem. Hlavním používaným síťovacím činidlem je divinylbenzen (DVB) o různé koncentraci, jehož výše částečně ovlivňuje botnací a selektivní vlastnosti ionexu. (Jelínek Luděk a kol. 2009)

Ionexy mohou mít různou formu, ať už se jedná o klasické perličky, nebo ionexová zrna nejčastěji o velikosti 0,3-1,2 mm. V současné praxi se využívají monodisperzní ionexy neboli takové ionexy mající nízký rozptyl velikosti zrn. Ionexy ve formě vláken, jejichž výhoda je především v rychlosti přístupu odstraňovaného iontu k funkční skupině. V této práci je pracováno s ionexovými zrny mletými na vibračním mlýnu, kde ionexové částice dosahují velikosti do 3 mikronů.

Na skeletu z polymerů je připojena funkční skupina, která je schopna disociace ve vodném prostředí a poskytují fixované ionty. Funkční skupina nese náboj. Ionexy z roztoku přitahují daný ion a místo něho uvolňují odpovídající množství jiného iontu stejného náboje (Jelínek Luděk a kol. 2009).

Fixované ionty (funkční skupiny) jsou schopné nést buďto kladný nebo záporný náboj. Podle tohoto se dají ionexy dělit na měniče kationtů (katexy) a měniče iontů (anexy). Funkční skupiny u katexů jsou záporně nabitě, u anexů jsou naopak kladně nabitě. Označení je odvozeno od označení protiiontů, kterými jsou kationty u katexů a anionty u anexů.

2.1 Rozdělení ionexů

Rozdělení na základě schopnosti disociace a protonizace .

Tabulka 1 Rozdělení ionexů (Jelínek Luděk a kol. 2009)

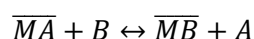
Ionex	Funkční skupina	Disociace
Silně kyselý katex	-SO ₃ ⁻	Nezávislá na hodnotě pH
Středně kyselý katex	-PO(OH) ₂	Mírně klesá s klesajícím pH
Slabě kyselý katex	-COO ⁻	Rapidně klesá s klesajícím pH
Silně bazický anex I. typu	-N ⁺ (CH ₃) ₃	Nezávislá na hodnotě pH
Silně bazický anex II. typu	-N ⁺ (CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Nezávislá na hodnotě pH
Slabě bazický anex	-N(CH ₃) ₂	Rapidně klesá s rostoucím pH

2.2 Základní pojmy

Ionexy tvořené z polymerů jsou ve vodě nerozpustné, ve většině běžných anorganických i organických rozpouštědlech také. Jejich chemická stabilita je dána především přítomností síťovacího činidla. Při kontaktu s vodou vykazují funkční skupiny hydrofilní charakter a dochází k botnání (viz. kapitola 2.4.) jinak hydrofobního skeletu ionexu. Při vysušení ionexu na vzduchu obsahuje zrno kolem 10 % vody, díky tomu je uvnitř zrna vysoká koncentrace fixovaných iontů funkčních skupin a protiiontů vysoká. (Jelínek Luděk a kol. 2009)

2.3 Iontová výměna a celková kapacita

Jak říká (Jelínek Luděk a kol. 2009) iontová výměna znázorněna vratnou reakcí



$\overline{MA}, \overline{MB}$ -> ionex ve formě iontu A nebo B

A, B -> ionty nacházející se v roztoku

Při styku ionexu s elektrolytem dochází k vyrovnání iontů v ionexu a v okolním roztoku tzv. osmóze. Pro zachování elektronegativity je náboj fixovaných iontů vyrovnáván koionty a protiionty s opačným znaménkem.

Protionty – ionty, poutané k funkční skupině pomocí elektrostatických sil a zároveň volně vyměnitelné z roztoku do ionexové fáze a zpět.

Koionty – ionty, volně se pohybující vnitřkem skeletu a schopny opouštět zrna ionexu pokud je nahradí v ionexové fázi odpovídající množství souhlasně nabitých iontů.

Celková kapacita je definována pro každý ionex a vyjadřuje počet funkčních skupin v ionexu v závislosti na hmotnosti nebo objemu ionexu. Celková kapacita se obvykle vyjadřuje v eq.l⁻¹ ionexu v definované formě nebo v eq.kg⁻¹ ionexu v suchém stavu.

Přes to, že jednotka mol chemických ekvivalentů nepatří do jednotek SI a je proto zakázaná, je hojně využívána. Dochází k výměně odpovídajícího množství náboje a nikoliv molů. Mol chemických ekvivalentů (eq) je definován jako součin počtu molů a absolutní hodnoty náboje iontu ($|z|$). Pro příklad jednomu molu iontů Mg²⁺ tak odpovídají 2 eq.

Při blokaci funkčních skupin pevně poutanými látkami (např. přírodní organické látky nebo těžké kovy) dochází ke snížení celkové kapacity ionexu. Tento problém může nastat i při odštěpení funkčních skupin od skeletu nebo při štěpení síťovacích můstků (DVB). U štěpení síťovacích můstků však dochází ke zvětšení bobtnacího indexu, což má za následek snížení celkové kapacity vztahované na objem.

U silně bazických anexů lze stanovovat bazicitu vyjadřující podíl celkové kapacity, který je schopný zachycovat i ionty slabě disociovaných kyselin, jinak řečeno podíl schopný vyměňovat ionty při jakémkoliv pH. (Jelínek Luděk a kol. 2009)

Tabulka 2 Příklady průměrných celkových kapacit pro dané ionexy

Typ ionexu	Celková kapacita [eq.l ⁻¹]*
Silně kyselý katex	2,1
Slabě kyselý katex	3,9
Silně bazický anex	1,4
Slabě bazický anex	1,7

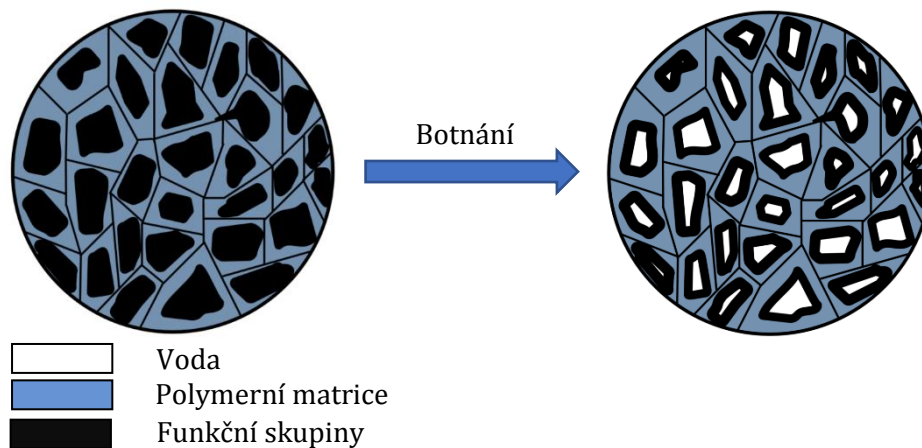
*průměrná hodnota u ionexů s označením Amberlite, Purolite a Lewatit pro daný typ ionexu.

2.4 Botnání ionexů

Botnáním se podle (Jelínek Luděk a kol. 2009) rozumí schopnost látky absorbovat vodu za zvětšení svého objemu. Botnání je jedním ze základních předpokladů pro funkčnost ionexů, bez něho by nebyla možná iontově výměnná reakce probíhající ve vnitřním roztoku ionexu. Tento proces je velmi složitý a ovlivňuje ho hned několik parametrů, jako jsou např.:

- Vlastnosti skeletu
- Stupeň zesítnění
- Vlastnosti funkčních skupin
- Kapacita a makrostruktura ionexu
- Vlastnosti protiiontů a jejich asociace s funkčními skupinami
- Složení vnějšího roztoku

Ionexové zrno přijímá vodu, která se váže na polární funkční skupiny. Díky jisté flexibilitě polymerní matrice dochází k jejímu protažení a tím i ke zvětšení objemu ionexové perličky. Zjednodušeně perlička složená z buněk mění svůj objem, ale nikoliv tvar.



Obrázek 1: Botnání ionexové perličky (Jelínek Luděk a kol. 2009, s. 67)

Hnacími silami botnání jsou:

1. Osmóza – Vysoká koncentrace funkčních skupin v ionexové fázi v porovnání s koncentrací solí v okolním roztoku a zároveň rozdíl osmotických tlaků vně a uvnitř ionexové perličky má za následek transport vody do ionexové fáze.
2. Elektrostatická repulze – na polymerních řetězcích dochází k odpuzování ionizovaných funkčních skupin. Struktura polymeru nedovoluje protiiontům umístění mezi funkční skupiny, proto nedochází ke kompenzaci těchto sil. Toto rozpínání má za následek vázání další vody.
3. Solvatace – většinou dochází k hydrataci – protiionty a disociované funkční skupiny mají tendenci ve struktuře ionexu vytvářet vlastní hydratační obal.

2.5 Výroba ionexů

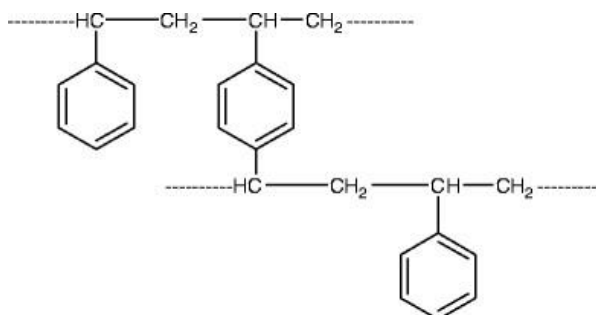
Dle (Parschová 2014) máme tři hlavní způsoby, jak připravit ionexy:

- 1) Polykondenzací nebo polymerací monomeru organických elektrolytů obsahujících již aktivní skupiny
- 2) Polykondenzací a polymerací spojenou s vnesením funkčních skupin do vznikající makromolekuly
- 3) Dodatečné vnášení funkčních skupin do polymerů nebo úpravou funkčních skupin na nosném skeletu, aby se dosáhlo výměnných vlastností nebo aby se zlepšily

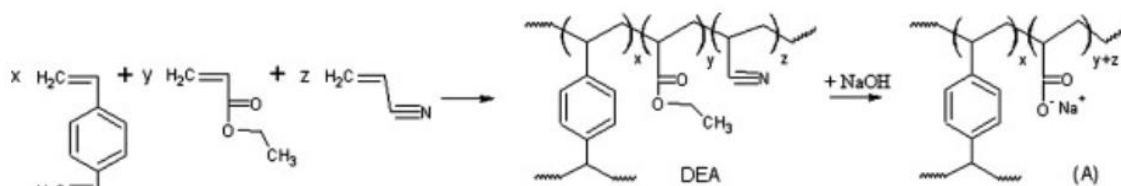
2.6 Rozdělení ionexů podle matrice

Matrice je převážně připravována jako kopolymer neboli spojením více polymerů.

- 1) Kopolymer poly(styren-co-divinylbenzen)
- 2) Kopolymer Akrylát-Divinyl benzen



Obrázek 2 Struktura kopolymeru styren – divinylbenzen (Sud 2012)



Obrázek 3 Schéma syntézy divinylbenzenu – ethylakrylátu – akrylonitrilu (Mihai et al. 2015)

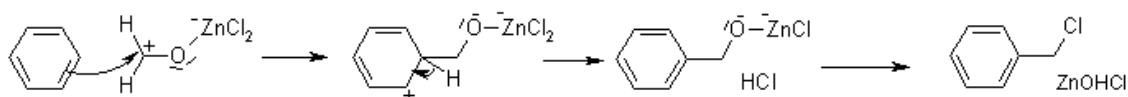
2.7 Síťování polymerů

Pod pojmem síťování polymerů se skrývá vytvoření příčných chemických vazeb mezi makromolekulami polymeru. S touto chemickou reakcí dochází ke změně fyzikálních vlastností polymerů. Například u polymerů, které jsou tavitelné a rozpustné v organických rozpouštědlech za daného tlaku a teploty, může dojít k zesíťování, poté je třeba použít vyšší tlak a teplotu pro dosažení stejných výsledků jako u nezesíťovaných polymerů.

Známými příklady je vytvrzování pryskyřic, kdy se kapalný polymer změnil na tvrdou a nerozpustnou hmotu. Druhým známým příkladem je vulkanizace kaučuku. Kaučuk je měkký, plastický, tavitelný a rozpustný, avšak po změně dochází k tvorbě pryže, která je pevná, elastická, netavitelná a nerozpustná (Sova 2015).

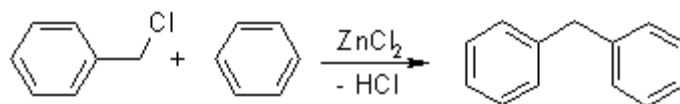
Reakce síťovadla funguje nejspíše podobně jako tzv. Blanc reaction. Reakce byla poprvé popsána roku 1923 Gustavem Luisem Blancem (Wikipedia contributors 2017). Tato reakce je srovnatelná s Fridel-Craftsovou alkylací. Blanc reaction je postavena na mechanismu reakce benzenových jader s formaldehydem, $ZnCl_2$ a HCl .

Lewisova kyselina $ZnCl_2$ způsobuje tvorbu iontu, který je reaktivní s elektrofilní aromatickou substitucí. Intermediární zinečnatý alkoxid reaguje s arenem za vzniku chlormethylového produktu a zinečnatých oxidů. Tohle vše je popsáno následujícím schématem.



Obrázek 4 Schéma chlormethylace benzenového jádra

Pokud je koncentrace (nebo účinná koncentrace v případě polymerních zbytků) vysoká, může dojít k tvorbě vedlejších produktů.



Obrázek 5 Síťování benzenových jader

Při tvorbě samonosných membrán dochází dle mého názoru k podobným reakcím a tím dochází k síťování polystyrenového filmu. Polystyrenové řetězce obsahující benzenová jádra se tedy navzájem spojují a dochází tak ke zlepšení mechanických vlastností vzniklého produktu.

2.8 Polymery

Polymery jsou základní stavební jednotkou pro přípravu ionexových membrán mokrou cestou, využívají se pro tvorbu nosného filmu obsahujícího ionexové perličky.

Polymery mají svůj původ v řečtině a jsou spojením slov mnoho (poly) a jednotek (mer). Polymery jako takové lze chápat jako chemické látky, které mají celou řadu různých a zajímavých vlastností. Složením jsou to obvykle mimořádně velké molekuly. Ve svých molekulách obsahují především atomy uhlíku, vodíku, kyslíku a dále například dusík, halogeny a jiné. Navzájem jsou tyto prvky spojené jednoduchými, ale i násobnými vazbami což má za následek různorodost pevnosti i délky celé makromolekuly. Polymery vznikají spojením nízkomolekulárních látek (monomerů) chemickými vazbami (Vratislav Ducháček 2011).

Určujeme jejich molekulovou hmotnost závislou na počtu monomerních jednotek v makromolekulárním řetězci. Molekulová hmotnost se může pohybovat v tisících a může se dostat až k milionům. U polymerů s molekulovou hmotností do 20 000 mluvíme o nízkomolekulárních polymerech. U vyšších hodnot o vysokomolekulárních polymerech. Hodnoty molekulové hmotnosti musíme brát však s rezervou a brát je spíše jako orientační.

Polymery jako výrobky jsou prakticky v tuhém stavu. Při výrobě se využívá jejich tekutosti, způsobené teplotou nebo tlakem v průběhu zpracování. Díky této vlastnosti je možné vyrábět výrobky nejrůznějších tvarů a vlastností s ohledem na budoucí použití.

2.8.1 Základní rozdělení polymerů

Za základní rozdělení polymerů se dá považovat to, které polymery dělí dle původu. Dělení je do dvou kategorií, na přírodní a syntetické polymery. Jak už názvy napovídají, jedny můžeme najít v přírodě (např. látky na bázi celulózy, latexu, kaseinu atd.) a druhé vytvořil člověk, k jejichž výrobě je použita chemická cesta (Šňupárek 2014).

2.8.2 Rozdělení polymerů podle teplotního chování

Polymery lze rozdělit podle mnoha kritérií, avšak každé má svoje výhody i nevýhody. Nejčastěji se na úvod dělí polymery podle chování za zvýšené teploty: elastomery, plastomery, termoplasty a reaktoplasty. (Josef Mleziva 2000; Šňupárek 2014; Vratislav Ducháček 2011)

2.8.2.1 Elastomery

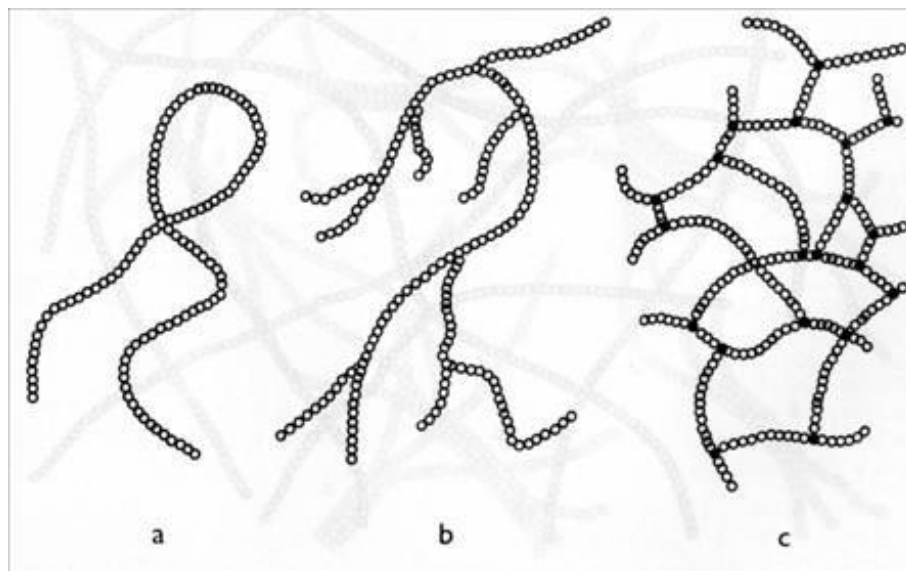
Už název napovídá, že se jedná o vysoce elastické polymery. Můžeme je za běžných podmínek a relativně malou silou deformovat bez porušení. Jedná se převážně o deformace vratné. Nejčastější zástupce elastomerů jsou kaučuky (přírodní i syntetické), které jsou materiálem pro výrobu pryže. (Vratislav Ducháček 2011)

2.8.2.2 Plastomery

Zkráceně řečeno plasty jsou tvrdé, často i křehké za běžných podmínek. Za zvýšené teploty měknou a stávají se plastickými a tvarovatelnými.

Když je změna z vyšší teploty vratná, tedy opět se obnoví pevný stav, nazýváme tyto polymery termoplasty. Zástupci termoplastů jsou například polypropylen, polyethylen, polyamid, polyvinylchlorid a jiné.

Polymery, u kterých dochází k nevratné změně z důvodu chemické reakce, nazýváme reaktoplasty. Pro tuto skupinu polymerů jsou charakteristickými zástupci epoxidových, polyesterových a fenolformaldehydových pryskyřic. (Vratislav Ducháček 2011)



Obrázek 6 Struktura polymerů (Pospíšil 2003)

- a) *Lineární struktura polymeru*
- b) *Rozvětvená struktura polymeru*
- c) *Síťovaná struktura polymeru*

2.8.3 Rozdělení polymerů podle tvaru makromolekulárních řetězců

U dvou polymerů mající stejné chemické složení, můžeme sledovat značné rozdíly ve fyzikálních vlastnostech, krystalinitě a dalších. Tyto vlastnosti jsou zapříčiněny molekulární strukturou. U polymerů se nejvíce řeší stupeň rozvětvení, propojenost molekulárních řetězců síťováním. Tyto dvě vlastnosti ovlivňují rozpustnost a snižují viskozitu polymeru. (Mohyla a Mohyla 2006; Petr Lenfeld 2016)

2.8.3.1 Lineární polymery

Základem je jednoduchý dlouhý řetězec, jinak řečeno monomery jsou řazeny výhradně vedle sebe. Řetězec není přímý, ale obsahuje nahodile kroucené a svinuté části. Z tohoto důvodu můžeme mít různé hodnoty hustoty polymeru závislé na efektivitě zaplnění

prostoru. Jako dobrý příklad lineárního polymeru se dává polyethylen ve vysokohustotní formě (HDPE).

Lineární polymery mají vyšší obsah krystalických podílů, jsou dobře rozpustné a tavitelné. Ve formě taveniny se dají kvalitně zpracovat, a naopak v tuhé formě je jejich hlavní výhodou houževnatost. (Mohyla a Mohyla 2006)

2.8.3.2 Rozvětvené polymery

Hlavní lineární řetězec musí obsahovat alespoň jednu připojenou boční větev. Do 10 opakujících se jednotek se jedná o krátkou boční větev, u více se opakujících jednotek hovoříme o dlouhé boční větvi. Z důvodu výskytu bočních větví se snižuje pohyblivost řetězců vůči sobě a dochází tak ke snížení hustoty. Příkladem je nízkohustotní polyethylen (LDPE).

Nízká uspořádanost řetězců vede ke snížení krystalinity. Výše zmíněná vzájemná horší pohyblivost řetězců má za následek nižší tekutost polymeru ve formě taveniny. (Mohyla a Mohyla 2006)

2.8.3.3 Síťované makromolekuly

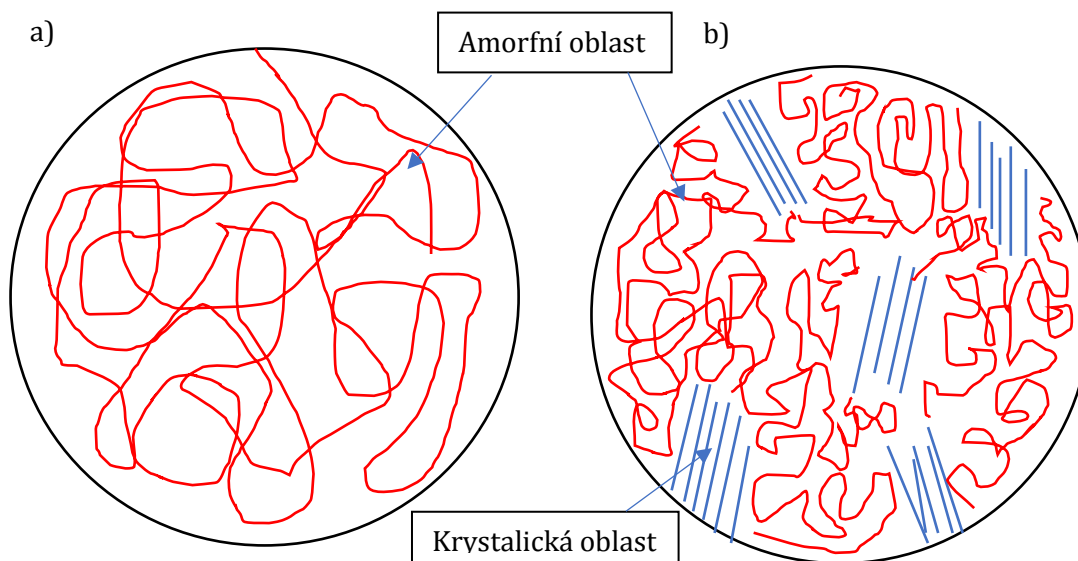
Chemické vazby spojují mezi sebou lineární a rozvětvené makromolekuly. Chemické vazby nemusí být rovnoměrně rozložené. Provázání řetězců má za následek výrazné snížení pohyblivosti, poté dochází ke ztrátě rozpustnosti a tavitelnosti. Oproti tomu získají tyto polymery velkou tvrdost, tuhost a jsou odolné vůči vysokým teplotám.

U formaldehydů a epoxidů vzniká trojrozměrná síť a nazýváme je prostorově síťované polymery.

Důležitým faktorem je bod gelovatění. Jedná se o stav polymeru, kdy přechází z lineárního nebo rozvětveného na síťovaný. Jinak řečeno jedná se o nejnižší koncentraci příčných vazeb potřebných pro vytvoření gelu. (Vratislav Ducháček 2011)

2.8.4 Krystalinita polymerů

Krystalizace je schopnost řetězců polymeru vytvářet pravidelné struktury. Podmínkou pro tuto schopnost je existence pravidelné struktury polymerního řetězce. Čím je větší nepravidelnost řetězové struktury, tím se snižuje krystalizační schopnost polymerů (např. rozvětvení). U většiny polymerů můžeme najít jak krystalickou strukturu, tak i klubka (neuspořádané řetězce) (Palatý 2012, s. 69).



Obrázek 7 Schéma nadmolekulární struktury polymerů a) amorfní; b) semikrystalické

2.8.5 Rozdělení polymerů z hlediska využití

Využití polymerů v dnešním světě je opravdu hojné. Proto došlo k rozdělení na standardní, konstrukční a hi-tech polymery. Pro standardní a konstrukční polymery se využívají především termoplasty.

2.8.5.1 Standardní (komoditní) polymery

Standardní polymery se objevují v životě každého člověka jako například fólie, desky, vlákna a další. Výrobní objem těchto polymerů je největší a to jak z důvodu využití, tak i jejich nízkým nákladům na výrobu. Výhodami jsou dobrá zpracovatelnost, nízká hmotnost či dobrá tepelná a elektrická izolace (Ashok a K. Ghosh 2008; Vikas Mittal 2011).

K zástupcům patří polyethylen, polypropylen, polystyren a další.

2.8.5.2 Konstrukční polymery

Konstrukční polymery v porovnání se standardními polymery vykazují vyšší pevnost, tuhost, houževnatost a především mají schopnost odolávat většímu zatížení po dlouhou dobu. Pro náročné konstrukční aplikace se polymery plní skelnými vlákny a dalšími plnivými pro dosažení požadovaných vlastností. Oproti komoditním polymerům jsou vyráběny v menším množství a jsou dražší.

V běžném životě mohou doplnit nebo úplně nahradit kovy, sklo, keramiky atd. Jejich výhodou je nižší cenovka oproti těmto materiálům, která je však kompenzována nižší chemickou stabilitou při vystavení vysokým teplotám a ultrafialovému záření. Ke konstrukčním polymerům se řadí polyamid, polyethyltereftalát, akrylonitrilbutadienstryren, a další. (Ashok a K. Ghosh 2008; Vikas Mittal 2011)

2.8.5.3 High-tech polymery

High-tech polymery jsou využívány při vysokých teplotách za působení chemických vlivů a vystavené velkému namáhání. Nejčastěji využívány v letectví, kosmickém, chemickém a automobilovém průmyslu. (Ashok a K. Ghosh 2008; Vikas Mittal 2011)

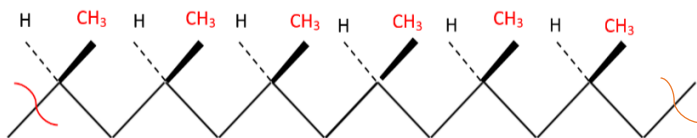
Zástupci jsou polyethylenimin, polybenzimidazol, polysulfon atd.

2.8.6 Tacticita polymerů

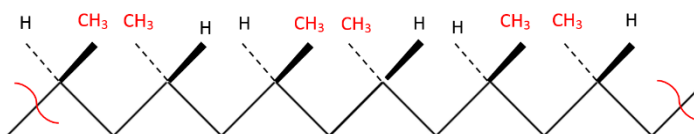
Tacticita polymerů je jedním ze základních stavebních procesů při tvorbě polymerového řetězce. V řetězci polymerů, které vznikají ze substituovaných vinylových monomerů, se nachází mnoho stereogenních center. Například u propylenu je možnost vzniku všech tří prostorových uspořádání. (McMurry 2011)

Polymer mající všechny methylové skupiny na základním řetězci orientovány na tu samou stranu, je označován jako izotaktický. V případě, že se na každé straně řetězce pravidelně střídají atomy vodíku a methylové skupiny, označujeme tento polymer jako syndiotaktický. Pokud se střídají methylové skupiny náhodně a nepravidelně jedná se o ataktické polymery.

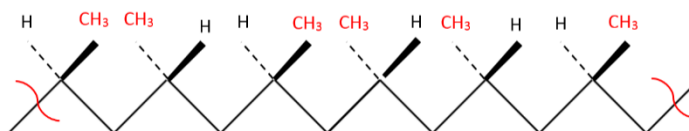
Každá z těchto různých prostorových struktur má vliv na vlastnosti polymeru. Pro přípravu polymerů s danou takticitou je nutné upravit vhodně polymerační podmínky (McMurry 2011).



Obrázek 8 Izotaktická forma (substituenty na téže straně)



Obrázek 9 Syndiotaktická forma (substituenty na obou stranách)



Obrázek 10 Ataktická forma (substituenty náhodně rozložené)

2.8.6.1 Homopolymery a kopolymery

Homopolymery jsou polymery vystavěné ze stejných monomerních jednotek. Mnohem zajímavější a ve světě více využívanou formou jsou kopolymery. Kopolymery jako takové jsou složeny z dvou nebo více různých monomerů. Kopolymery mají většinou úplně jiné vlastnosti než jejich homopolymery, což je důležitý předpoklad pro vytváření nových materiálů. Pro příklad si uvedeme ABS (kopolymer akrylonitrilu, buta-1,3-dienu a styrenu), který se používá na potrubí a při výrobě nárazuvzdorných materiálů. (Šňupárek 2014; Vratislav Ducháček 2011)

2.9 Polystyren

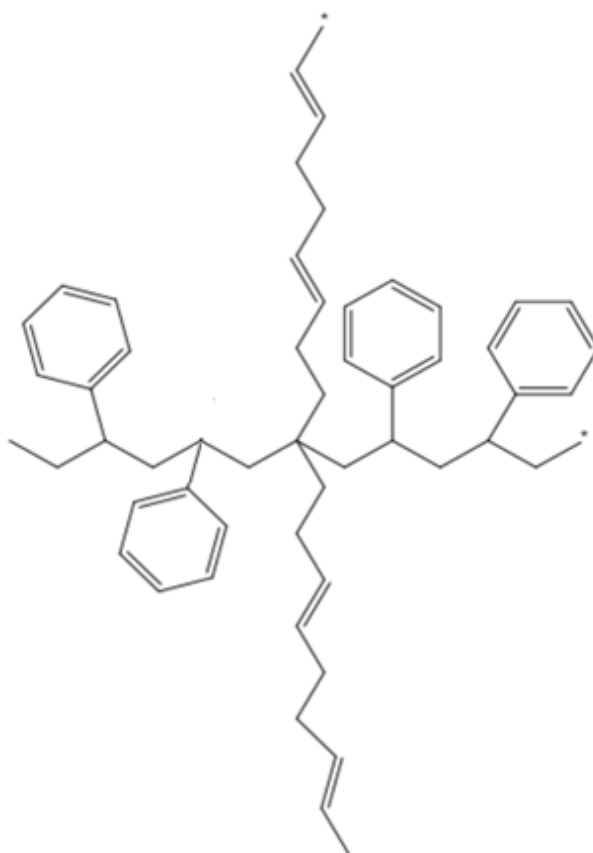
Polystyren patří mezi nejstarší syntetické materiály. Mezi jeho výhodné vlastnosti patří tvrdost, lesklost a vynikající průhlednost, oproti tomu jeho nevýhodou je křehkost. Při normálních podmínkách odolává oxidaci, avšak nedoporučuje se dlouhodobé použití ve venkovních prostorách. Důvodem je fotooxidace, kdy polystyren žloutne a dochází k jeho

křehnutí, tomu se dá zabránit užitím polystyrenu v síťované formě. Teplotní hranice pro použití se pohybuje kolem 75 °C. Další nevýhodou polystyrenu je vysoká hořlavost a jeho nepoužitelnost v mechanicky namáhaných výrobcích přicházejících do styku s povrchově aktivními látkami (uhlovodíky, alkoholy, freony atd.)

Polystyren je využíván při výrobě kelímků, misek, ozdobných předmětů, v elektrotechnice apod. Pokud máme polystyren v pěnové tzv. expandované formě, jeho využití je poté v termoizolačních a zvukově izolačních výrobcích. Často ho můžeme vidět v obalové technice jako ochrana proti zničení drahých přístrojů například nárazem (Petr Lenfeld 2016; Šňupárek 2014; Vratislav Ducháček 2011).

2.9.1 Houževnatý polystyren (HIPS)

Houževnatý polystyren je vytvořen pro zlepšení hlavních nevýhod normálního polystyrenu, a to především jeho křehkosti. Ostatní vlastnosti zůstávají zachovány kromě průhlednosti. Hlavní modifikací je roubování kopolymeru styrenu na butadienový, nebo butadienstyrenový kaučuk.



Obrázek 11 Chemická struktura houževnatého polystyrenu

Houževnatý polymer má vyšší rázovou houževnatost, ale i větší pevnost v tahu oproti standardnímu polystyrenu. Standardní polystyren má naopak výhody ve vlastnostech jako tvrdost, pevnost v ohybu či stabilita ve venkovních prostorech.

Využití houževnatého polymeru je při výrobě různých nádob, kontejnerů, zásuvek, pro domácnosti, díly chladniček apod. Jinak řečeno se využije tam, kde je křehkost standardního polystyrenu překážkou (Šňupárek 2014; Vratislav Ducháček 2011).

2.10 Membrány

Membrána je vlastně bariéra schopná některé látky propustit a některé ne. Jedná se o bariéru se záměrně nedokonalou strukturou. Většinou je ve formě tenké vrstvy nebo fólie. Už od počátku života na Zemi se můžeme setkat s biologickými membránami a popravdě bez nich by žádný život nebyl. Pro tuto práci jsou však důležitější membrány syntetické neboli takové, které jsou připraveny chemickou cestou.

S pokrokem vědy mohou být syntetické membrány využívány v mnoha průmyslových odvětvích. Jako příklad si uvedeme separaci směsí plynů a kapalin, zadržování dispergovaných částic v kapalinách atd.

2.10.1 Separční mechanismy

Separčních mechanismů nebo jejich kombinací jak membrány separují, je hned několik (viz. Tabulka 3) (Palatý 2012):

1. Na základě odlišné velikosti částic ve směsi (sítový mechanismus)
2. Na základě různé afinity složek směsi k materiálu membrány a jejich odlišné rychlosti difuze přes membránu (mechanismus rozpuštění-difuze)
3. Na základě elektrochemických interakcí mezi složkami směsi a materiálem membrány

Tabulka 3 Výběr z hlavních membránových procesů (Palatý 2012, s. 20)

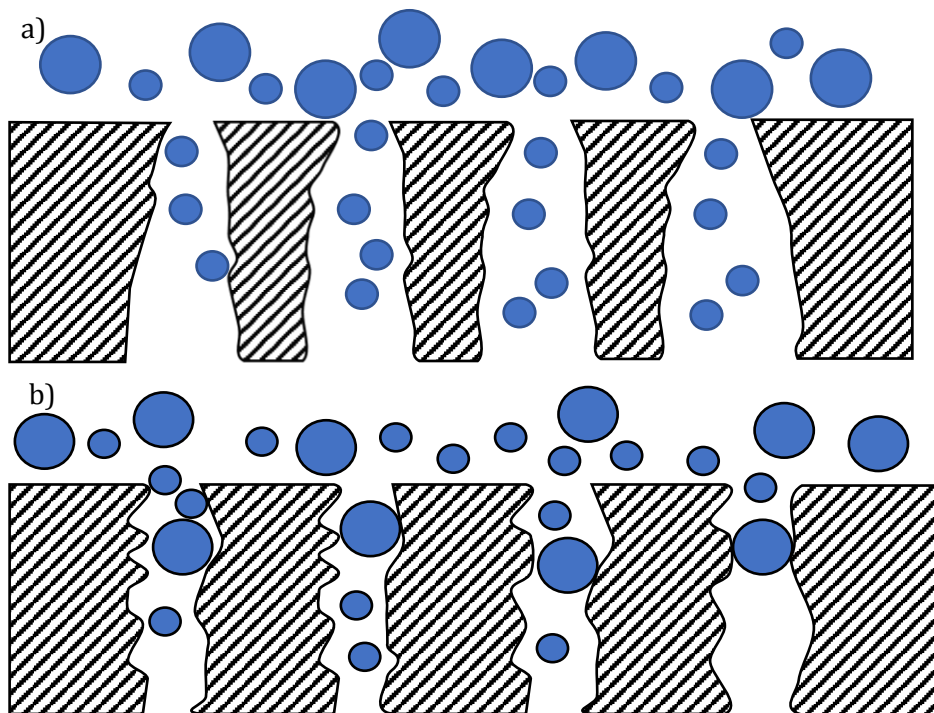
Membránový proces	Mechanismus dělicího účinku	Hnací síla	Nejdůležitější aplikace	Průměr pórů [nm]
reverzní osmóza	rozpuštění-difuze	gradient tlaku	odsolování vody	cca 0,1-1
nanofiltrace	kombinace síťového efektu, mechanismu rozpuštění-difuze a odpuzování molekul s elektrickým nábojem materiálem membrány	gradient tlaku	změkčování vody; separace nízkomolekulárních organických sloučenin z vodných roztoků	cca 1-10
Ultrafiltrace	síťový efekt	gradient tlaku	separace vysokomolekulárních sloučenin z vodných roztoků	cca 1-100
mikrofiltrace	síťový efekt	gradient tlaku	zadržování mikročástic dispergovaných v kapalinách	cca 100-10000
dialýza	síťový efekt	koncentrační gradient	hemodialýza	cca 0,1-1
separace plynů a par	rozpuštění-difuze	gradient tlaku	separace směsí plynů; odstraňování par ze vzduchu	

2.10.2 Typy ionexových membrán

Membrány dostupné na trhu lze rozdělit na dvě skupiny podle jejich struktury a způsobu přípravy na homogenní a heterogenní membrány. Pokud je ve struktuře kombinováno více typů materiálu (např. armující textilie), pak hovoříme o kompozitní membráně. Většina ionexových membrán se vyrábí jako fólie (filmy) s tloušťkou 50-200 μm .

2.10.2.1 Symetričnost membrán

Membrány rozdělujeme na symetrické a asymetrické. Symetrická membrána má póry rovnoměrně strukturované, oproti tomu asymetrická má na povrchu separační vrstvu (skin) a za touto vrstvou se póry začínají rozšiřovat. U asymetrické membrány je výhoda oproti symetrické, že nedochází k zanášení (foulingu), jinak řečeno nedochází k zachycování částic uvnitř membrány (Jelínek Luděk a kol. 2009).



Obrázek 12 Schématický řez a) asymetrickou membránou, b) symetrickou membránou

2.10.2.2 Homogenní membrány

Z homogenních membrán se funkční iontovýměnná skupina váže přímo na polymerní strukturu membrány. Jedná se tedy o systém s rovnoměrnou distribucí iontovýměnných skupin v celém objemu materiálu. Výhodou homogenních membrán jsou především dobré elektrochemické vlastnosti, jinak řečeno vykazují nízký odpor. Nízký odpor je spojen s možností dosažení velmi malých tloušťek. Další výhodou je vysoká permselectivita (veličina udávající podíl náboje přeneseného protiionty z celkově přeneseného náboje) a selektivita vůči jednomocným iontům. Nevýhodou je u většiny nutnost udržovat membrány ve zbotnalém stavu, až na výjimky (Nafion), špatné mechanické vlastnosti a dále nízká chemická odolnost či vyšší náklady na technologie výroby (Škorňok 2016).

2.10.2.3 Entalpické membrány

Membrány připravované v této práci se řadí mezi membrány entalpické. Membrány se využívají v entalpických výměnících vzduchu. Výměníky snižují riziko velmi nízké vlhkosti vzduchu v interiéru budov. Na rozdíl od běžných větracích systémů dochází při užití větracích systémů s rekuperací kromě zpětného získávání energie ve formě tepla také k získání vlhkosti.

Entalpie je fyzikální veličina označovaná písmenem H udávaná v joulech, která vyjadřuje energii uloženou v termodynamickém systému. Vyjadřuje jí vztah

$$H = U + pV$$

$$\text{resp. } dH = TdS + Vdp$$

z čehož vyplývá, že při isobarickém ději (v rekuperačním výměníku) je $dH = TdS = dQ$.

(U – vnitřní energie, p – tlak, V – objem, Q – teplo, S – entropie)

Entalpie vlhkého vzduchu se z technického hlediska skládá ze součtu senzibilní energie a latentní energie. Senzibilní energie se vztahuje k teplotě vzduchu a latentní energie k (absolutní) vlhkosti vzduchu – to znamená k množství vody v 1 kg vzduchu. Laicky se senzibilní energie označuje jako „teplo“, takže entalpie je součtem tepla a vlhkosti.

Výměník tepla přenáší teplo mezi dvěma proudy vzduchu – zimní venkovní studený vzduch je ohříván odváděným interiérovým vzduchem.

Účinnost entalpického výměníku se vypočítá z teplot T (Šubrt a Cremers 2012):

$$\eta_{th} = \frac{(T_{přiváděný} - T_{venkovní})}{(T_{vnitřní} - T_{venkovní})}$$

2.10.2.4 Heterogenní membrány

Heterogenní membrány jsou tvořeny alespoň dvěma fázemi, což může být třeba pevný porézní nosič s tenkou separační vrstvou na povrchu z jiného méně pevného materiálu. Pozitivum u heterogenních membrán jsou vysoká variabilita využití, různé tvary a velmi vysoká chemická odolnost. Jsou schopné transportovat i vícevalentní ionty z důvodu nižší selektivity. Za nevýhodu můžeme označit jejich tloušťku spojenou s vyšším odporem iontové membrány. Dále potom nižší selektivita vůči jednomocným iontům na rozdíl od homogenních membrán.

Aplikace membrán se liší podle výskytu náboje, pro většinu aplikací se využívají membrány bez náboje z chemicky inertních materiálů. Na druhé straně membrány s nábojem se využívají v separačních procesech jako jsou výše zmíněná mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. (Molau, 1981, 1981)

2.10.3 Příprava heterogenní membrány

Příprava heterogenních membrán probíhá nejčastěji smícháním iontovýměnných částic a polymerní matrice (inertní pojivo) a následným kalandrováním, vytlačováním (extruzí) nebo lisováním vznikne membrána. (Cheng et al. 2015; Palatý 2012; Schauer a Brožová 2005; Stránská et al. 2015). Na začátku přípravy jsou iontovýměnné částice namlety na velmi jemný prach, který je poté přidán k polymerní matrici a následně je celá směs míchána pro dosažení co nejvyšší homogenizace směsi. Výsledného produktu lze dosáhnout vystavením směsi teplotě přes 100 °C, kdy dojde k roztavení termoplastického polymeru, ale nesmí dojít k poškození funkčních skupin (Palatý 2012; Stránská et al. 2015; Vyas et al. 2001). Následně se připraví membrána do výsledné podoby pomocí lisování, vytlačování štěrbinou či kalandrováním (Palatý 2012; Stránská et al. 2015). V některých typech membrán je potřeba přidat do směsi různá aditiva pro zlepšení vlastností. Jedná se nejčastěji o plastifikátory neboli látky zlepšující plasticitu výsledného materiálu.

Druhou velmi často používanou metodou je příprava suspendovaného roztoku za pomoci rozpouštědla. Směs iontovýměnných částic a polymerní matrice je přidána a následně smíchána s rozpouštědlem. Výsledný produkt vznikne odlitím, případně natažením na skleněnou plochu a následným odpařením rozpouštědla (Shan et al. 2005; Stránská et al. 2015; Vyas et al. 2001). Což je metoda přípravy ionexových membrán použitá v této práci.

Další metodou je vysrážení disperzního roztoku obsahujícího polymerní matrici a iontovýměnné částice v lázni. (Stránská et al. 2015; Vyas et al. 2001).

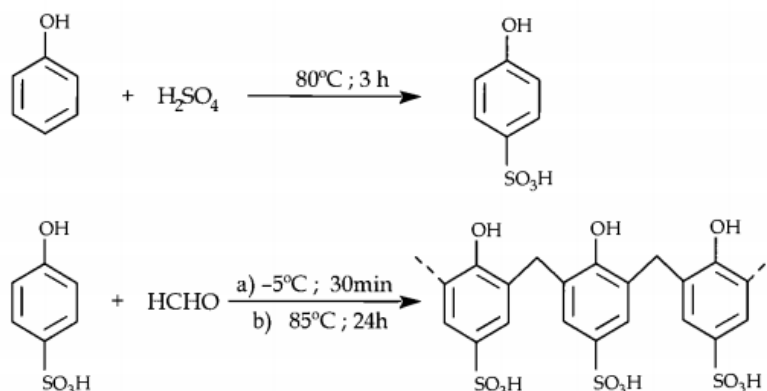
Poslední z běžně užívaných metod je rozmíchání iontovýměnných částic v kapalném monomeru a následná polymerizace ve formě. (Oren et al. 2004)

2.10.4 Příprava homogenních membrán

Přípravu homogenních membrán lze rozdělit do několika různých kategorií. V této práci budou popsány ty nejzajímavější (Strathmann 2004).

2.10.4.1 Příprava membrány polymerací nebo polykondenzací monomerů

Membrány připravené touto metodou musí nutně obsahovat monomery s funkční skupinou, kterou můžeme snadno upravit na iontovýměnnou skupinu. V literatuře se dá najít hned několik detailně popsaných návodu. Jako příklad si uvedeme přípravu pomocí fenol-formaldehydové polykondenzační reakce. Jedná se o jednu z prvních metod pro přípravu homogenních membrán. Fenol, jako základní monomer, reaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou při 80 °C a následně tvoří *p*-fenolsulfonovou kyselinu mající hnědou barvu a krystalovou strukturu. Tuto kyselinu necháme následně reagovat s 38 % roztokem formaldehydu (vodný roztok) na začátku při -5 °C po 30 minut a následně při 85 °C několik hodin. Poté necháme zchladit na pokojovou teplotu a promyjeme vodou. (Strathmann 2004)



Obrázek 13 Schéma přípravy polykondenzační metodou (Strathmann, 2004, p. 95)

Pro přípravu katexové membrány se využívá polykondenzace fenylmethyletheru (anisol), který obsahuje etherovou skupinu nebo ji je možno připravit sulfonací fenolu, kdy je membrána lita na skleněnou desku a následně dochází při 90 °C k vytvrzení (Feráková 2017).

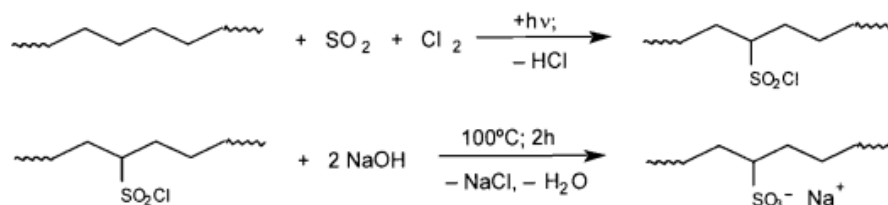
Anexové membrány se připravují polykondenzací *m*-fenyldiaminu, jako síťovací činidlo se používá formaldehyd.

Obě verze membrán vykazují velmi dobré elektrochemické vlastnosti, avšak jsou méně mechanicky odolné.

2.10.4.2 Membrány připravené přidáním iontových skupin do předem připraveného pevného filmu

Metoda přidávání iontových skupin do předpřipraveného filmu se těší velkému zájmu v posledních letech. Filmy z komerčně vyráběných polymerů jako je polyethylen, polypropylen jsou připravovány přímo sulfonací, chlormethylací nebo aminací. U jiných polymerních filmů se využívá polymerizace monomerů obsahujících radikální iniciátor. Alternativní možností může být roubování vinylového monomeru na polymerní fólii pomocí rentgenového záření (Strathmann 2004).

Jako příklad si vezmeme přípravu katexové membrány z polyethylenového filmu. Ten se mísí s SO_2 a Cl_2 pod UV zářením. Výsledkem je sulfochlorovaný polymer, který poté reaguje s hydroxidem sodným pro vznik sulfonfylchloridové funkční skupiny (Strathmann 2004).



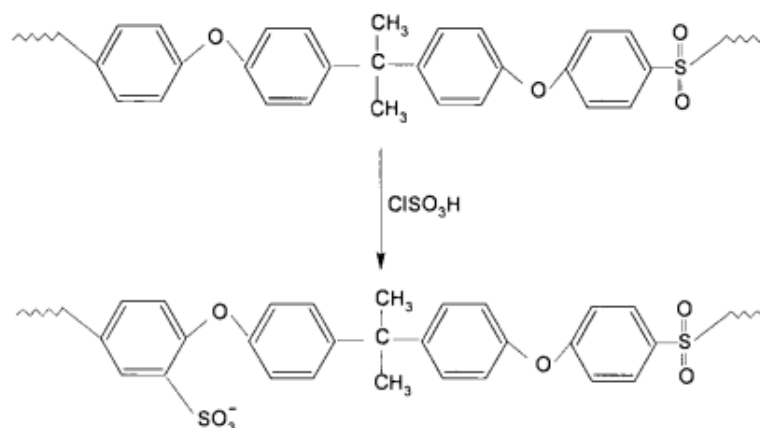
Obrázek 14 Příprava katexové membrány z polyethylenového filmu (Strathmann 2004, s. 101).

Zajímavou skupinou membrán tohoto typu jsou membrány založené na polybentimidazolu, které mají vynikající tepelnou stabilitu. Bod tání těchto membrán se pohybuje okolo 600°C , a proto se mohou používat i v náročných podmínkách s vysokou teplotou či oxidativních prostředích (Kariduraganavar et al. 2006).

2.10.4.3 Membrány připravené zavedením iontovýměnných skupin do struktury polymeru

Membrány mohou být také připraveny rozpuštěním a odléváním funkcionalizovaného polymeru, jako je sulfonovaný polysulfon, polyetherketon nebo polyfenylenoxid, do filmu. Typickým případem je příprava katexových a anexových membrán na základě polysulfonu. V této práci si ukážeme jednodušší přípravu katexové membrány (Strathmann 2004).

Sulfonace se provádí s chlorsulfonovou kyselinou podle následujícího schématu. Sulfonovaný polysulfon může být odlit jako film a následně vysrážen po odpaření většiny rozpuštědla, jako je dichlorethan. Tento proces vede k zesílení membrány a ke zlepšení chemické i mechanické stability a zároveň k vytvoření dobrých elektrochemických vlastností.



Obrázek 15 Příprava katexové membrány sulfonováním polysulfonu (Strathmann 2004, s. 102)

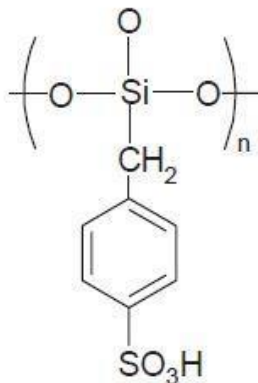
Polysulfonové membrány jsou nejčastěji používané synteticky připravované membrány v hemodialyzačním procesu. Hemodialyzační proces vychází z klasické dialýzy. Díky přítomnosti semipermeabilní membrány dochází k pročišťování krve pacienta. Tuto léčbu nejčastěji podstupují pacienti, kterým selhávají ledviny (Bowry et al. 2011).

2.10.4.4 Membrány připravované metodou sol-gel

Moderními membránami posledních let jsou anorganické membrány založené na organicko-anorganických kompozitech. Mají vysokou mechanickou stabilitu díky anorganické složce (Feráková 2017).

Výhodou přípravy pomocí sol-gel metody je nízká reakční teplota, vysoká čistota reaktantů a především možnost sloučení anorganické a organické fáze na molekulární úrovni (Hench a West 1990). Základem je koloidní suspenze (sol) s částicemi do 100 nm a poté propojená pórovitá síť (gel) krátkých polymerních řetězců.

Příklad membrány připravené pomocí této metody je katexová membrána založená na polysiloxan benzylsulfonové kyselině. Vykazující teplotní stabilitu a schopnost efektivně plnit svojí funkci až do 250 °C (Xu 2005).



Obrázek 16 Výsledná struktura membrány založené na polysiloxanu benzylsulfonové kyseliny (Xu 2005)

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro přípravu pracovních roztoků a analytických činidel byly využity základní chemikálie z tabulky uvedené níže. Dále byla používána demineralizovaná voda z rezervoáru, charakterizovaná vodivostí nižší než 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabulka 4 Seznam použitých chemikálií

látka	čistota [%]	výrobce
aceton	$\geq 99,9$	Sigma-Aldrich
ethanol	96	Verkon
kyselina chlorovodíková	37	Sigma-Aldrich
(R)-(+)-Limonen	97	Sigma-Aldrich
Toluen	99,7	Verkon
Hexan	95	Sigma-Aldrich
Chloroform	99+	Penta
Heptan	99	Sigma-Aldrich
fenolftalein	100	Lach-ner
paraformaldehyd	min. 95	Sigma-Aldrich

3.2 Laboratorní podmínky

Všechny práce byly prováděny v chemické laboratoři za stálého atmosférického tlaku a pokojové teploty. Při práci bylo dáváno pozor na zamezení znečištění, kdy každý roztok v kádince či sypký materiál byl chráněn parafilmem. Všechny použité kádinky a nástroje byly očišťovány pomocí ethanolu či acetonu a následně omyty destilovanou vodou.

3.3 Ionex

Ionexy použité pro přípravu ionexových membrán byly silně kyselé katex Dowex HCR S/S a silně bazický anex s názvem Purolite a-100. Oba ionexy byly namlety na vibračních mlýnech a později skladovány v neprůsvitných dózách a chráněny před případnou vlhkostí parafilmem.

3.4 Polymer

Polymer používaný po celou dobu byl polystyren v různých formách. Jednalo se především o rozdíly v molekulární hmotnosti.

Tabulka 5 Seznam použitých polymerů pro přípravu ionexových membrán

Polymer	M_w [g/mol]	Výrobce
polystyren	190 000	Sigma-Aldrich
polystyren	35 000	Sigma-Aldrich
polystyren	280 000	Sigma-Aldrich
Houževnatý polystyren		Europolymer
Polystyren GP 154		Synthos

3.5 Rozpouštědlo

Rozpouštědla byla vybírána s ohledem na jejich kvalitu rozpouštění polystyrenu a rychlost vypařování. Podle těchto kritérií jsme vybrali několik zástupců.

Tabulka 6 Seznam použitých rozpouštědel

látka	čistota [%]	výrobce
aceton	≥ 99.9	Sigma-Aldrich
ethanol	96	Verkon
(R)-(+)-Limonen	97	Sigma-Aldrich
Toluen	99,7	Verkon
Chloroform	99+	Penta
Hexan	95	Sigma-Aldrich
Heptan	99	Sigma-Aldrich

3.6 Síťovadlo

Síťovadlem použitým pro zlepšení mechanických vlastností membrán byl paraformaldehyd. Jako vzor nám sloužil patent (Yoshikawa et al. 1987), kde je paraformaldehyd využíván pro síťování polystyrenu s polypropylenem.

Tabulka 7 Seznam použitých síťovadel

látka	čistota [%]	výrobce
Paraformaldehyd	min. 95	Sigma-Aldrich

3.7 Homogenizace

Pro homogenizaci roztoku, jinak řečeno pro dokonalé rozmíchání směsi, byla využívána magnetická míchadla, hřídelové míchadlo a skleněné tyčinky. Tyto míchadla byla použita s ohledem na možné použití dané techniky míchání.

3.8 Vylévání a schnutí

Vylévání probíhalo v laboratorní digestoři na skleněnou plochu. Jde o vytvoření konstantně vysokého filmu, který se nechává částečně vyschnout a poté je oddělen od skleněné plochy. Následuje dosychání připraveného filmu (membrány) a přechází se k prvnímu testování a tím je měření tloušťky vzniklé membrány.

3.9 Botnání

Před jakýmkoliv použitím a měřením vlastností membrán je třeba nechat membránu nabotnat v destilované vodě. Membrána se botná při laboratorní teplotě případně za zvýšené teploty okolo 60–70 °C. K udržování teploty ohřáté destilované vody je využívána elektrická vodní lázeň vyrobená firmou Nordline.

3.10 Analýza vzorků

Analýza vzorků probíhá stejně u každé připravené membrány. Ke každé membráně jsou zapsány informace o postupu výroby membrány, změřená data a originální označení. Každý zápis byl doplněn fotografií vzorku. Dále se u membrán určuje prodyšnost, iontovýměnná kapacita a přenos vlhkosti podle standardizovaných testů v externí laboratoři na Technické univerzitě v Liberci.

3.11 Postup sulfonace polystyrenu

Příprava sulfonovaného polystyrenu byla uskutečněna dle tohoto návodu.

Postup sulfonace:

10 g polystyrenu (PS) bylo rozpuštěno v 90 ml chloroformu při laboratorní teplotě a mícháno magnetickým míchadlem. Rozpuštění jde obtížně, je třeba PS přidávat postupně. Po rozpuštění bylo přidáno 100 ml chloroformu a roztok nalit do 1000 ml dělicí baňky.

V 600 ml kádince byla připravena sulfonační směs z 200 ml chloroformu a 40 ml chlorsulfonové kyseliny, předem vychlazené v lednici. Směs byla míchána magnetickým míchadlem a z dělicí nálevky k ní byl po dobu 10 minut přidáván v malých dávkách roztok polystyrenu. Reakce probíhala okamžitě a bouřlivě, ihned začínala vznikat bílá sraženina

v celém objemu směsi. Uvolňoval se plynný HCl, kvůli tomu bylo nutno pracovat v digestoři. Sraženina byla objemná, vznikl jeden velký kus a více malých. S mícháním byl problém zpočátku, ke konci sulfonace již míchání probíhalo poměrně snadno. Reakce po přidání veškerého roztoku PS ještě několik minut probíhala.

Sraženina byla oddělena od sulfonačního roztoku přes síto, promyta studenou destilovanou vodou, rozdělena na dvě části a obě přemístěny do dvou 600 ml kádinek a rozmíchány v 500 ml destilované vody. Sulfonační roztok byl slit do odpadní lahve.

3.12 Měření iontovýmenné kapacity membrán

Iontovýmienná kapacita je jedním ze základních údajů pro použití ionexu. Kapacita iontoměniče nám udává množství iontů vázaných na jeden gram suchého iontoměniče. K tomuto stanovení se používá metoda statická nebo průtoková. V našem případě využijeme statickou metodu.

3.12.1 Postup při měření iontovýmenné kapacity katexu

Zvolené množství suchého katexu (vzorku membrány) přesně zvážíme a necháme nabobtnat několik hodin v destilované vodě.

Katex převedeme do H⁺ cyklu přidáním roztoku 50 cm³ 0,5N HCl, který necháme působit 10 minut za občasného promíchání.

Slijeme kyselinu a vymýváme vzorek destilovanou vodou až do její neutrální reakce, kterou registrujeme univerzálním pH papírkem.

Vzorek dále necháme 10 minut v roztoku 50 cm³ 0,3N NaCl, v důsledku čeho dojde k výměně vodíkových iontů za sodíkové (H⁺ <-> Na⁺).

Přelijeme filtrát bez vzorku do titrační baňky a provedeme titraci roztokem 0,1N NaOH na fenolftalein. Z jeho spotřeby V (cm³) vypočteme kapacitu katexu C_k (mval/g) podle rovnice:

$$C_k[\text{mval/g}] = \frac{0,1 \cdot f \cdot V[\text{cm}^3]}{m[\text{g}]}$$

Kde navážka m =hmotnost suchého vzorku a f je korekční faktor koncentrace roztoku 0,1N NaOH.

3.12.2 Postup při měření iontovýměnné kapacity anexu

Nejdříve se ionex nabotnal v destilované vodě po dobu 24 hodin. Zvolené množství suchého anexu v Cl^- formě do 100 ml 1N HCl [1 ml.min⁻¹]. Poté se anex vymyje 50 ml demineralizované vody s pH=3,5-4.

Následuje vytěsnění Cl^- iontů převedením anexu do OH^- formy pomocí 100 ml 1N NaOH [1 ml.min⁻¹]. Opět vymyjeme anex demineralizovanou vodou.

Stanovení vytěsněných Cl^- iontů (argentometricky, mekurimetricky nebo pomocí iontové chromatografie). Výsledkem je mmol chemického ekvivalentu chloridových iontů na ml ionexu.

3.13 Skladování

Membrány jsou skladovány v suchém stavu v temném a suchém prostředí vložené do kancelářských fólií (tzv. vzorníku). Je to především pro možnost porovnání, hledání rozdílů mezi připravenými vzorky a sledování změn v průběhu delšího časového úseku.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Sulfonace

Byly připraveny dva vzorky podle postupu v experimentální části.

První vzorek byl nejprve po dobu 15 minut mixován ponorným mixérem IKA T18. Mixování probíhalo bez problémů a sraženina byla rozmělněna na velmi malé kousky. Poté vzorek vařen za stálého míchání na magnetickém míchadle po dobu 15 min. Produkt ve vodě velmi dobře botnal a vytvořil hustou homogenní směs. Následně byl vzorek filtrován přes Büchnerovu nálevku – filtrace probíhala velmi dlouho (80 minut) a špatně, kvůli jemnosti produktu použity dva filtrační papíry. Po filtraci byl vzniklý bílý gel vložen do sušičky na 90 °C po dobu 40 min. Poté volně dosušen po menších částech na laboratorních sklíčkách při laboratorní teplotě v digestoři. Produkt se zdál být suchý, mezi prsty se drolil, ale při větším tlaku ho šlo zmáčknout a slepit do větších útvarů. Proto byl vzorek opět vložen do sušičky na 85 °C, kde došlo k zčernání. S částí vzorku bylo vyzkoušeno promytí destilovanou vodou, při kterém černá barva mizela, ale vzorek se zahříval. Pravděpodobně za to mohly zbytky kyseliny (špatné promytí). I tak byl vzorek způsobilý k dalšímu použití a uvažován jako vzorek číslo 1.

Druhý vzorek byl nejprve 15 minut hydrolyzován a míchán v destilované vodě, poté mixován mixérem IKA T18. Mixování šlo po hydrolyze hůře než u prvního vzorku. Roztok následně zahušťován po dobu 1 hodiny za stálého míchání a vaření. Poté odstaven a ponechán 4 dny v digestoři. Následovalo sušení po částech na laboratorních sklech a Petriho misce v sušičce při 90 °C po dobu 2 hodin. Na sklech se po sušení objevily černé tečky (pravděpodobně opět zbytky kyseliny), vzorek na nich byl průhledný. Konzistence odpovídala hustému bílému gelu, proto ponecháno další 2 dny v digestoři přikryté filtračním papírem. Po této době se vytvořily na povrchu bílých vzorků kapičky vody, které byly vysušeny filtračním papírem. Vzorky ze skel sejmuty a zváženy. Ze skel bylo naváženo 4,549 g, avšak vzorky byly tmavší a jevíly se špinavé, proto nebyly dále použity. Vzorek z Petriho misky vážil 15,794 g, měl bílou barvu a jevil se čistě. Dále uvažován jako vzorek číslo 2.

Byly provedeny testy chování v chloroformu a limonenu za účelem homogenizace. Vždy navážen 1 g obou vzorků, avšak směs se nepodařilo homogenizovat z důvodu přilepování vzorků na stěny.

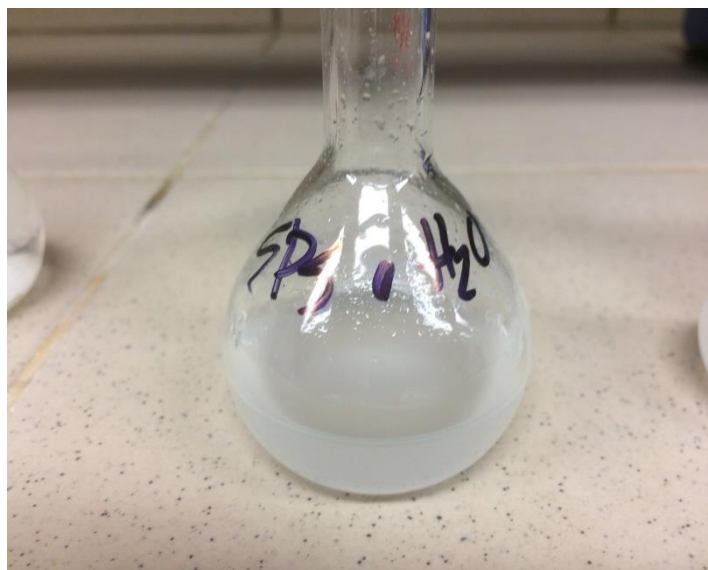
4.1.1 Hledání rozpouštědla pro homogenizaci sulfonovaného polystyrenu

Práce probíhala se vzorkem číslo 1 neboli tím, který byl nejdříve vařen a pak mixován.

Rozpouštědla:

Destilovaná voda

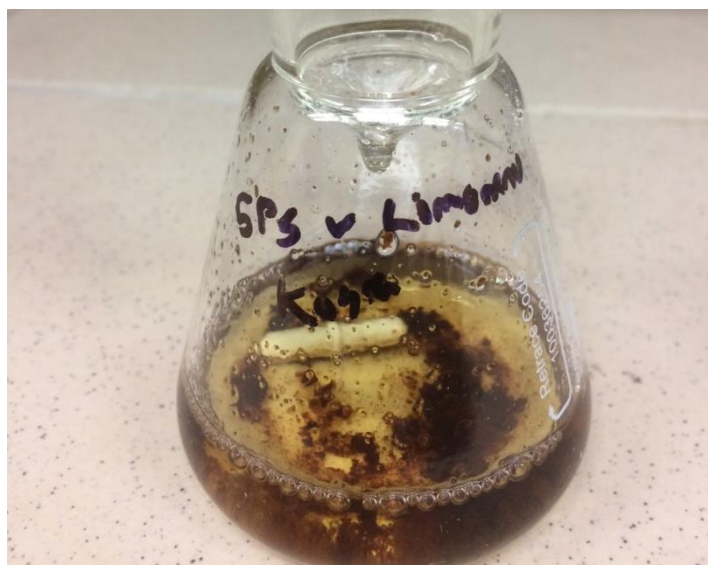
- s malým množstvím se vytvoří gel – vše se spojí do žmolků
- v přebytku vody se žmolky zmenšují – roztok se kalí (za míchání)
- postupně se homogenizuje
- vyzkoušeno v malém množství – stačí 15 ml H₂O na 0,5g SPS



Obrázek 17 Sulfonovaný polystyren ve vodě

Limonen

- vznikne sraženina, která se zbarví do černa
- stříčkou jsme přidali trochu vody a roztok se začal zahřívat, což nejspíš znamená zbytkové množství nezreagované kyseliny po sulfonaci



Obrázek 18 Sulfonovaný polystyren v limonenu

Aceton

- netvoří se žmolky, ale homogenizace neprobíhá
- ponecháno 3 dny na magnetické míchače
- hnědé zbarvení



Obrázek 19 Sulfonovaný polystyren v acetonu

Toluen

- netvoří se žmolky, ale homogenizace neprobíhá
- ponecháno 3 dny na magnetické míchače
- SPS se nalepilo na stěny a s rozpouštědlem nereagovalo (přes víkend)

Hexan

- netvoří se žmolky, homogenizace neprobíhá

Heptan

- netvoří se žmolky, homogenizace neprobíhá

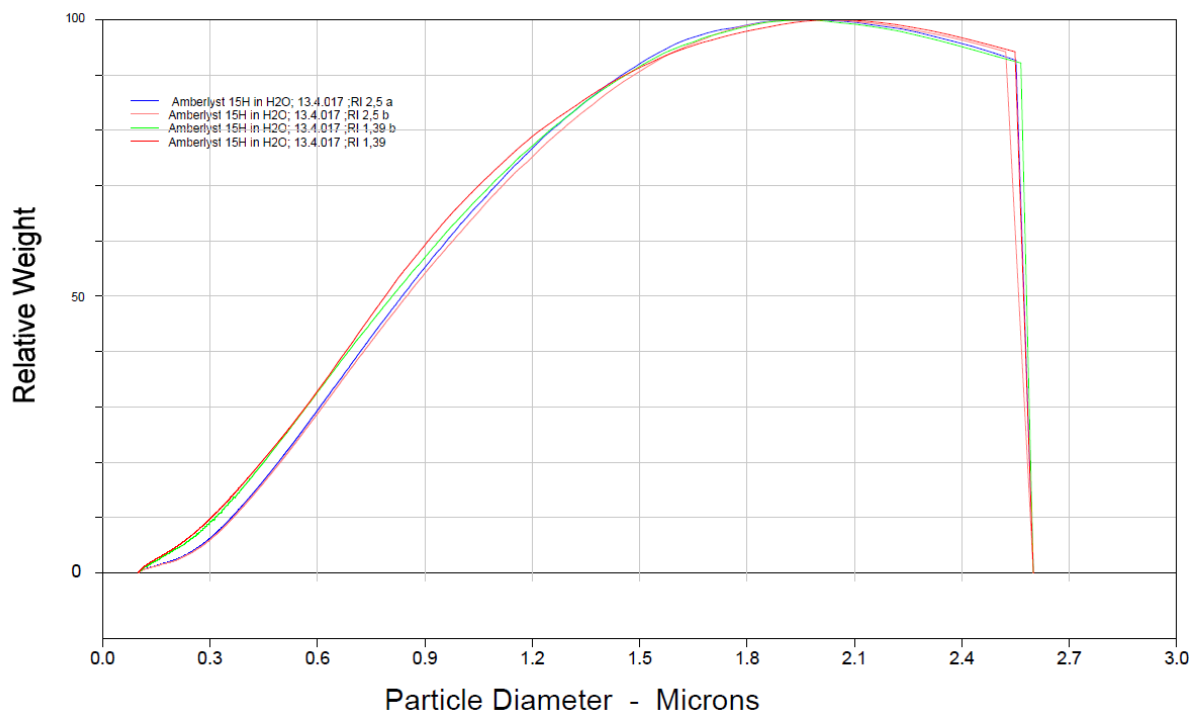
4.1.2 Výsledky sulfonace

Sulfonace polystyrenu měla za cíl sloužit k vytváření homogenní ionexové membrány. Výsledky testů byly neuspokojivé, a proto jsme přešli k přípravě heterogenních ionexových membrán.

4.2 Příprava ionexu

Pro zajištění přenosu vlhkosti bylo třeba připravit částice ionexu dostatečně malé na to, aby se daly homogenizovat se směsí polystyrenu a rozpouštědla. Jelikož ionex při botnání zvětšuje svůj objem několikanásobně, bylo cílem připravit ionexové částice s velikostí do 5 μm .

Silně kyselý katex Dowex HCR-S/S i silně kyselý anex Purolite a-100 byly namlety na vibračních mlýnech.



Graf 1 Velikostní rozdělení ionexových částic mletých na vibračním mlýnu

Velikost ionexových částic se pohybuje do cca 2,6 μm . Nejvyšší zastoupení dosahují částice s velikostí 2 μm . Namletí na vibračních mlýnech se ukázalo jako efektivní a s těmito ionexy bylo nadále pracováno při výrobě ionexových membrán.

4.3 Výběr rozpouštědla polystyrenu

Na začátku celé práce bylo potřeba vybrat rozpouštědlo, které bude nejvíce vyhovovat několika kritériím a bude s ním možno pracovat pro účely přípravy ionexových membrán mokrou cestou.

Kritérii zvolená pro výběr rozpouštědla byla:

1. schopnost rozpustit polystyren
2. homogenizace směsi

4.3.1 Postup výběru rozpouštědla

Rozpouštědla byla připravena do 150 ml kádinek vždy s objemem 50 ml rozpouštědla. Poté byl za stálého míchání magnetickou míchačkou přisypáván polystyren. Polystyren byl zvolen od firmy Sigma-Aldrich s molární hmotností 190 000 g/mol. Navážka polystyrenu byla vždy použita 5 g a 10 g. Kádinka byla uzavřena pomocí parafilmu. Celá směs se nechala míchat po dobu 48 hodin. Po této době byla směs vylita do Petriho misky a nechána schnout v digestoři bez zapnutého odtahu vzduchu. Směs byla pravidelně kontrolována a byly zkoumány čas potřebný k vyschnutí a kvalita výsledného filmu.

4.3.2 Vybraná rozpouštědla

Byla vybrána tato rozpouštědla:

Tabulka 8 Seznam použitých rozpouštědel polystyrenu

Látka	čistota [%]	výrobce
Ethanol	96	Verkon
Aceton	≥ 99.9	Sigma-Aldrich
(R)-(+)-Limonen	97	Sigma-Aldrich
Toluen	99,7	Verkon
Chloroform	99+	Penta
Hexan	95	Sigma-Aldrich
Heptan	99	Sigma-Aldrich

4.3.2.1 Ethanol

Ethanol nedokáže rozpustit polystyren. Tento test proběhl především pro možné užití při čištění nástrojů a skleněné plochy. Při smíchání docházelo pouze k tvorbě velkých kusů polystyrenu. V účelu čištění byl nahrazen mnohem účinnějším acetonem.

4.3.2.2 Aceton

Aceton se ukázal jako dobré rozpouštědlo, avšak nedochází k dokonalé homogenizaci směsi acetonu a polystyrenu. Jeho další zásadní nevýhodou je rychlé vypařování. Především z toho důvodu byl vyloučen z možné budoucí aplikace a nadále s ním je pracováno pouze jako s přípravkem na čištění skleněné plochy, kádinek a jiných nástrojů.

4.3.2.3 Toluén

Toluén opět dokázal polystyren rozpustit, ale měl hned několik nedostatků. Prvním je jeho těkavost a možnost vytvoření třaskavé směsi se vzduchem. Dalším bylo rychlé usazování ionexu ve směsi toluen, polystyren a ionex. Ionex se rychle usazoval ke dnu po skončení míchání. Od využití toluenu bylo vzhledem k bezpečnostním kritériím upuštěno.

4.3.2.4 Hexan a heptan

U těchto dvou rozpouštědel nedocházelo vůbec k homogenizaci rozpouštědla s polystyrenem. Tudíž bylo zbytečné pokračovat s dalšími testy.

4.3.2.5 Chloroform

Chloroform byl prvním zástupcem, který dokázal vytvořit čistou směs s polystyrenem a dokázal tento roztok homogenizovat i při přidání ionexu. Nastal však jeden problém a tím bylo rychlé vypařování a při následném vylévání kontrolních vzorků docházelo k tvorbě bublinek a nerovností na filmu. Další jeho nevýhodou je usedání jeho par u podlahy. Páry chloroformu mají vyšší hustotu, než je tomu u vzduchu a tím vzniká problém s vyvětráváním. Celkově není zdravé jeho páry dýchat z důvodů, kdy dochází k tlumení centrálního nervového systému. Proto i toto rozpouštědlo bylo nakonec vyloučeno.

4.3.2.6 Limonen

Limonen se ukázal jako kvalitní rozpouštědlo polystyrenu, dochází k dokonalé homogenizaci a vzniká naprosto čirý roztok s příjemnou vůní po citrusech. Oproti ostatním má také výhodu v době vypařování z vylité membrány do vzduchu, která je několikanásobně delší. Doba vypařování je důležitou vlastností při tvorbě membrán s hladkým povrchem. Pokud je vypařování krátké, dochází k tvorbě bublinek a dalších

drobných nedokonalostí ve struktuře. Toto rozpouštědlo bylo zvoleno jako hlavní pro budoucí tvoření ionexových membrán.

4.4 Kontrola úbytku hmotnosti vzorků

Měření úbytků hmotnosti vzorků při namáčení do vody za účelem zjištění rozpustnosti vzorku či úniku funkčního materiálu (ionexu). V každé sérii byly měřeny úbytky hmotnosti vzorků tří až čtyř různých koncentrací funkčního materiálu, které při předchozích pokusech přípravy vzorků membrán vykazovaly nejlepší vlastnosti; tzn. 10-20 % ionexu vůči hmotnosti rozpuštěného polystyrenu v Limonenu tvořícího 10 % roztok v první sérii a 15 % roztok v druhé sérii.

4.4.1 Postup práce

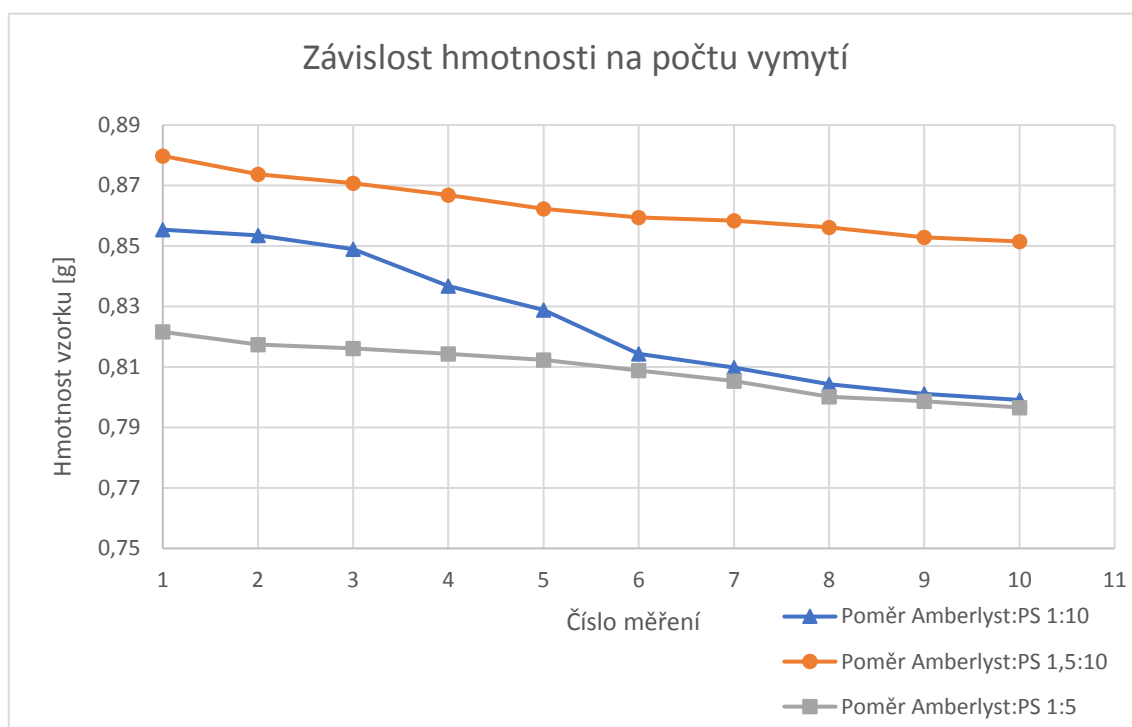
Nejprve byly vytvořeny zásobní roztoky polystyrenu rozpuštěného v Limonenu o hmotnostní koncentraci 10 % a 15 %. Z těchto roztoků bylo poté odebíráno vždy 10 ml do 25 ml kádinky. Za stálého míchání na magnetické míchače byla do této kádinky s roztokem vždy přidána potřebná navážka namletého ionexu. Hotový roztok byl míchán při vyšších otáčkách do té doby, než vznikl homogenní roztok. Během homogenizace byla připravena Petriho miska průměru 5 cm a do ní vložena podle dna vystřižená a přibližně zvážená podkladová textilie Elbertech o gramáži 60g/m². Homogenizovaný roztok ionexu byl na takto připravený podklad rovnoměrně nalit a vzorek ponechán 24 hodin v digestoři k proschnutí a vytěkání rozpouštědla.

4.4.2 Namáčení a vážení úbytků

Suché vzorky o velikosti kruhu s průměrem cca 7 cm byly rozstříženy napůl, přičemž jedna polovina byla schována a druhá zvážena před prvním namočením (kromě první série). Poté byly poloviny vzorků vloženy do kádinek s destilovanou vodou a označeny pracovním označením (V1.1 až V3.3, kde první číslo určuje sérii a druhé pořadí vzorku v sérii.) Namáčeny byly vždy minimálně 24 hodin, ale až 72 hodin. Po vytažení z vody byly vzorky sušeny při laboratorní teplotě minimálně 24 hodin, poté váženy na analytických vahách.

Tabulka 9 Úbytek hmotnosti při promývání vzorků

10 % polystyrenu v Limonenu		10 % polystyrenu v Limonenu		10 % polystyrenu v Limonenu	
Poměr Amberlyst:PS 1:10		Poměr Amberlyst:PS 1,5:10		Poměr Amberlyst:PS 1:5	
číslo vážení	hmotnost [g]	číslo vážení	hmotnost [g]	číslo vážení	hmotnost [g]
1	0,8554	1	0,5798	1	0,8216
2	0,8535	2	0,5737	2	0,8174
3	0,849	3	0,5708	3	0,8161
4	0,8368	4	0,5669	4	0,8143
5	0,8289	5	0,5623	5	0,8123
6	0,8127	6	0,5594	6	0,8088
7	0,8098	7	0,5584	7	0,8053
8	0,8043	8	0,5562	8	0,8002
9	0,8011	9	0,5529	9	0,7987
10	0,7991	10	0,5515	10	0,7966



Graf 2 Závislost hmotnosti vzorku na počtu vymytí

Z grafu můžeme vidět, že při každém vymytí se část ionexu vymyje. Toto vymývání je částečně pravidelné a překvapivě pouze u nejnižší koncentrace ionexu dochází k prudšímu snižování hmotnosti vzorku. Příčinou vymývání může být nedostatečná homogenizace směsi rozpouštědla, polystyrenu a ionexu. Další příčinou může být špatná vazba pojiva a ionexu a s tím spojené vymývání ionexu ze struktury vzorku.

Tento test byl udělán především jako záruka splnění funkčnosti během několikanásobného užití např. při měření kapacity ionexové membrány. U později vyráběných samonosných membrán trend úbytku hmotnosti odpadá po cca 2-3 vymytích.

4.5 Výroba zařízení na rovnoměrné nanášení vzorků

V závislosti na nutnosti vytvořit rovnoměrně nanesený film bylo zapotřebí sestavit zařízení se schopností regulace výšky. Jako plocha byla vybraná skleněná deska s rozměry 42x110 cm. Tato deska má téměř dokonale hladký povrch a její údržba je snadná. Zařízení, jinak řečeno stěrka, je sestavena z nerezového materiálu, který je odolný vůči korozi a rozpouštědlům používaných k odstraňování zaschlých zbytků po nanášení. Celá stěrka dosedá na kolečkách po stranách skleněné desky (obrázek 20) a její manipulace je velmi

jednoduchá. Na hlavní plech zaostřený do téměř dokonalé špičky jsou připevněny pružiny na přitahování tohoto plechu k nosné konstrukci stěrky. Druhým směrem působí tlak od plošek připojených závitem na mikrometry (obrázek 21). Díky tomuto jednoduchému systému je zajištěna přesná kalibrace mezery mezi deskou a stěrkou.

Celý systém jsme zadali na výrobu do interní dílny strojní fakulty Technické univerzity v Liberci pod vedením Dr. Mazače.



Obrázek 20 Detailní foto mikrometrů pro nastavení mezery



Obrázek 21 Celá stěrka na skleněné desce

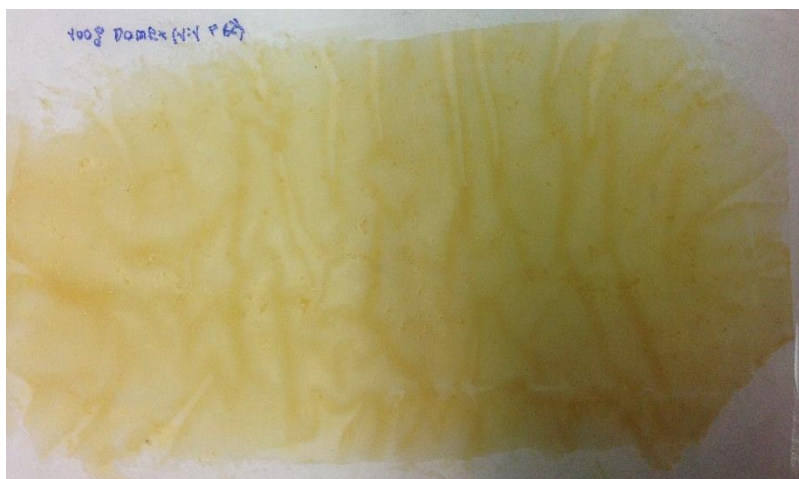
Nanášení směsi polystyrenu, rozpouštědla, ionexu a aditiv probíhá přímo na skleněnou plochu a poté je vrstva rozptýlena do výsledného filmu pomocí stěrky s předem nastavenou výškou mezery.

4.6 Armující textilie

Při prvních testech byly roztoky nanášeny na netkanou textilii upevněnou na skleněné desce. Armující textilie měla pozitivní vliv na mechanickou odolnost produktu. Výsledné membrány však měly hned několik nedostatků.

Prvním z nich bylo nerovnoměrné nanášení směsi (viz. Obrázek 22). Tento problém byl tvořen především nemožností pevně ukotvit textilii na desce. Pro tento postup by musel být zvolen jiný postup nanášení směsi jako např. protahování textilie skrz zásobník se směsí.

Dalším problémem bylo nerovnoměrné vysychání rozpouštědla a s tím spojený problém při oddělování membrány od skleněné desky. Tento problém byl řešen různými odmašťovacími, ale nic nepomohlo. Využití pečícího papíru jako podkladové vrstvy pro armující textilie se tak neosvědčilo.



Obrázek 22 Viditelné nepravidlosti při nanášení směsi na armující textilii

4.7 Postupy vylévání směsi na upevněnou armující textilii

Postup vylévání směsi polystyrenu, rozpouštědla a ionexu zlepšilo až zkvalitnění upevnění armující textilie pomocí oboustranné izolepy, kdy se textilie ohnula přes okraje skleněné desky a byla přilepena ke spodní části skleněné desky. Došlo k vypnutí a při následném vylévání nedošlo k tvoření vlnitého profilu. Po vyschnutí a oddělení membrány se ukázal nedostatek v podobě tvorby vzduchových kapes, kdy směs nedokázala dokonale prostoupit skrz textilii a vyplnit všechny mezery. Defekt jsme řešili změnou postupu vylévání.

4.8 Samonosné membrány

Samonosné membrány bez nutnosti použití armující textilie vznikly po stálých problémech s armující textilií. Vylévané membrány bez armující textilie dosahovaly mnohem lepších výsledků iontovýměnné kapacity a rovnoměrnosti nanesené směsi.

Příprava se zjednodušila na minimum. Směs ionexu a polystyrenu rozpuštěného v limonenu se pouze smíchá a homogenizuje. Poté se vyleje na skleněnou plochu a následně rozetře pomocí kolejevé stěrky. Následně se nechá cca 24 hodin schnout v digestoři bez zapnutého odvodu vzduchu. Následně se na jedné straně odchlípne a poté se dá bez problémů oddělit jako celek od skleněné plochy. Oddělená membrána se poté nechává doschnout se spodní stranou (strana původně přilepená ke sklu) nahoru.

Skleněnou plochu je vždy nutno očistit pomocí acetonu a papírových utěrek. Poté je povrch ještě jednou odmaštěn pomocí ředidla.

Velikost vzorku je limitován pouze rozměry skleněné desky. Při nanesení vzorku s větší tloušťkou se doba potřebná na vysychání prodlužuje.

Zrychlení vysychání je nemožné, začínají se tvořit bublinky a membrána nemá rovný a celistvý povrch. Dalším problémem je nemožnost nechat membránu dokonale vyschnout. Dochází k lámavosti filmu a nelze jej oddělit od skleněné plochy.

4.9 Botnání membrán

Botnání probíhá v destilované vodě při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Díky zařízení na přesné temperování vody je možné tuto teplotu upravovat. Povolený rozsah teploty botnání je mezi 10 °C a 70 °C, poté by mohlo docházet k znehodnocování membrán z důvodu použití polystyrenu. Po botnání je vzorek připraven pro měření iontovýměnné kapacity.

4.10 Síťovadlo

Pro použití síťovadla jsme použili paraformaldehyd. Užití koncentrace se pohybují do 5 % ve směsi. Počítáno procentuálně vždy vůči hmotnosti polystyrenu. Nejlepších výsledků se dosáhlo při použití pouze 1 % paraformaldehydu ve směsi.

Síťovadlo nemělo žádný vliv na testy iontovýměnné kapacity a přenosu vlhkosti.

Užití síťovadla mělo za cíl zlepšit vlastnosti membrán. Mělo zajistit zlepšení chování membrán v tahu a ohybu. To se povedlo, avšak ke zlepšení nedošlo v takové míře, v jaké bylo předpokládáno. I tak jsme se rozhodli i nadále zkoušet membrány obsahující síťovací složku.

4.11 Závislost iontovýměnné kapacity na tloušťce a použité koncentraci ionexu

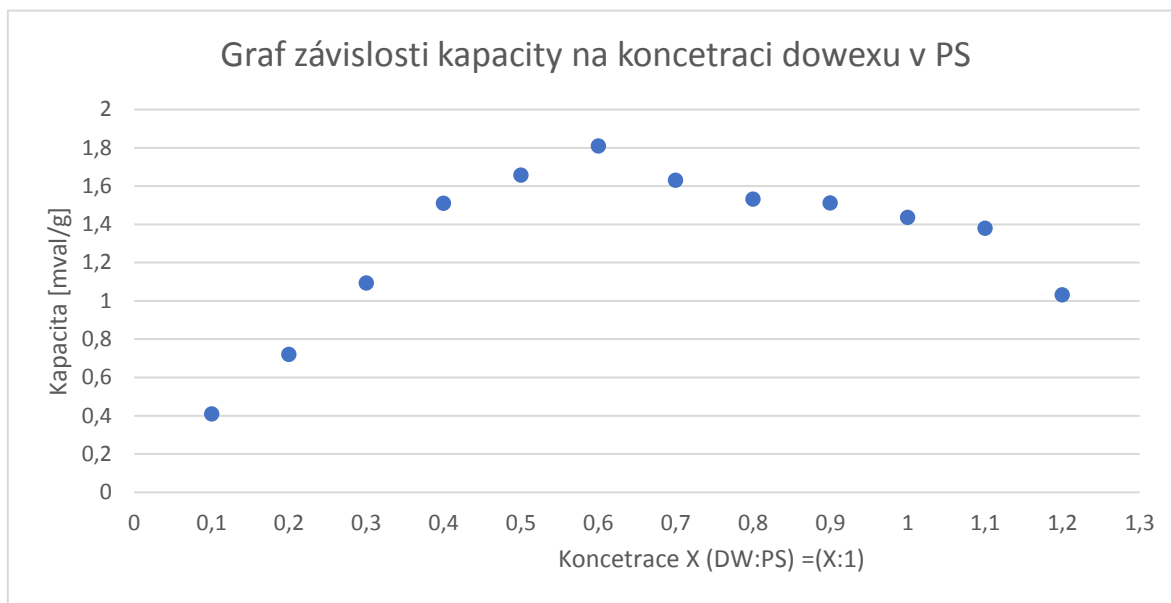
Měření závislosti proběhlo pro několik vzorků vždy dvakrát po sobě s týdenním odstupem.

4.11.1 Závislost iontovýměnné kapacity na tloušťce membrány

Iontovýměnná kapacita je spojena s hmotností vzorku, čím je vzorek tenčí, tím je hmotnost daného vzorku nižší, a tudíž se zvýší iontovýměnná kapacita vzorku. Tato závislost byla potvrzena. Nebyla zjištěna žádná omezení při výrobě membrán, a proto se může tloušťka membrán upravovat podle potřeb finální verze membrány. Tloušťka ovlivňuje především mechanické vlastnosti a odolnost. Čím více je membrána tlustší, tím více se stává odolnou vůči tahu, ale naopak se snižuje její odolnost vůči ohybu, jinak řečeno dříve praskne.

4.11.2 Závislost iontovýměnné kapacity na koncentraci ionexu

Koncentrace ionexu se vždy vztahuje vůči hmotnosti použitého polymeru. Vezměme si příklad membrány vytvořené z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu. Pro vytvoření 100 ml limonenu je třeba použít 36,05 g polystyrenu. Při použití 30 ml se v této směsi nachází 10,82 g polystyrenu. Pokud vezmeme tedy stejné množství ionexu a směs homogenizujeme, vznikne nám směs s poměrem ionex:polystyren 1:1.



Graf 3 Závislost iontovýměnné kapacity na koncentraci ionexu ve směsi

Z grafu můžeme vidět, že i při malém poměru hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi vykazuje vzorek nějakou iontovýměnnou kapacitu. Ta při zvyšování poměru ionex:polystyren stoupá a svého maxima dosahuje okolo poměru 0,6:1. Další zvyšování poměru vede k postupnému snižování kapacity až do poměru 1,2:1 i přesto, že by trend měl být lineární. To se však neděje, dle mého názoru je to tím, že se netvoří kvalitní struktura a přebývající ionex je nejspíše vymyt či se neúčastní iontovýměnné reakce z důvodu zablokování funkčních skupin. Při zkoušení vyšších poměrů už membrána nešla vytvořit, problém se začal tvořit při oddělování membrány od skleněné desky, kdy membrána začala praskat i při malém ohnutí.

Iontovýměnná kapacita byla měřena i pro další vzorky viz. *Příloha A*.

4.12 Závislost přenosu vlhkosti na koncentraci ionexu

Přenos vlhkosti byl uskutečněn v laboratoři Technické univerzity v Liberci. Test probíhal za standardizovaných podmínek. Z testů dle poměru koncentrace ionexu se ukázalo, že čím více ionexu membrána obsahuje, tím se její přenos vlhkosti zlepšuje.

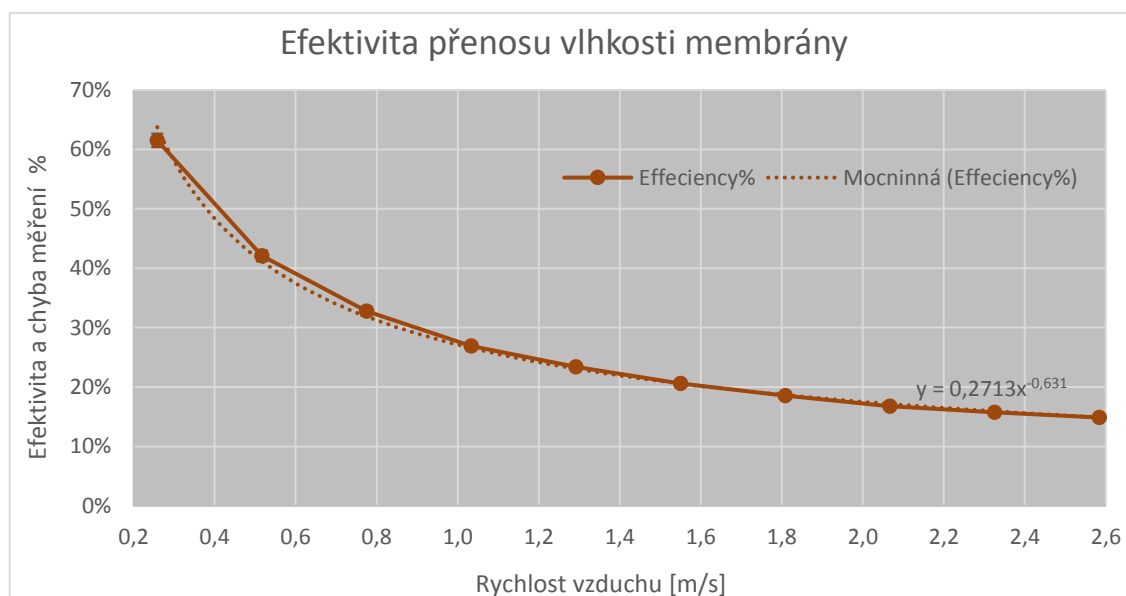
Pro ukázkou použijeme tabulku pro poměr 0,6:1 (ionex:polystyren)

Tabulka 10 Přenos vlhkosti v závislosti na množství užitého ionexu

Přenos vlhkosti membrány s poměrem 0,6:1 (ionex:polystyren)										
Rychlost vzduchu [m/s]	0,26	0,52	0,78	1,03	1,29	1,55	1,81	2,07	2,33	2,58
Efektivita %	51,46	32,03	23,69	19,02	15,94	13,63	11,79	10,59	9,56	8,74
Chyba	0,18	0,06	0,07	0,07	0,05	0,07	0,03	0,02	0,02	0,02
Nejistota %	1,03	0,77	0,62	0,52	0,45	0,39	0,35	0,32	0,29	0,26

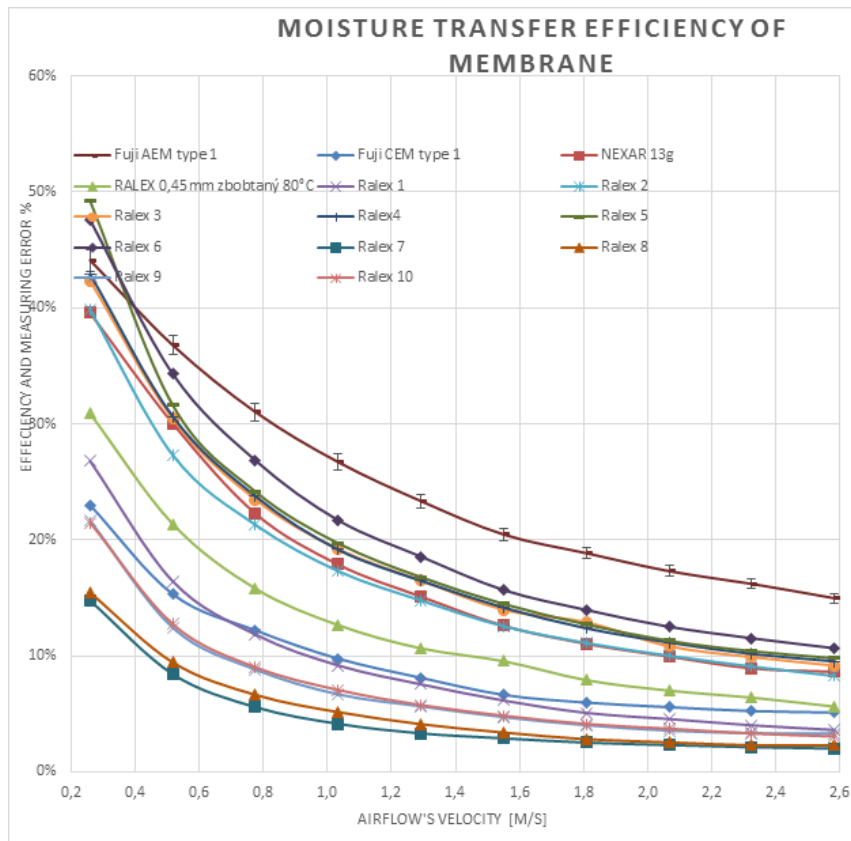
Hlavním řídicím ukazatelem jsou první dva řádky tabulky označující rychlost toku a efektivitu přenosu vlhkosti. Efektivita přenosu se u této membrány za nejnižší rychlosti toku zastavila na čísle téměř 52 %, u membrán s vyšším obsahem ionexu v polymeru (1,2:1) jsme dosáhli účinnosti 62 % při rychlosti vzduchu 0,26 m/s při vlhkosti 84,5 % proudícího vzduchu.

Membrána s označením 012 s poměrem 1,2:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) dosáhla lepších výsledků než jakákoliv z konkurenčních membrán firem Kraton, Ralex, Fujifilm atd. Další výsledky různých membrán viz. *Příloha B*.

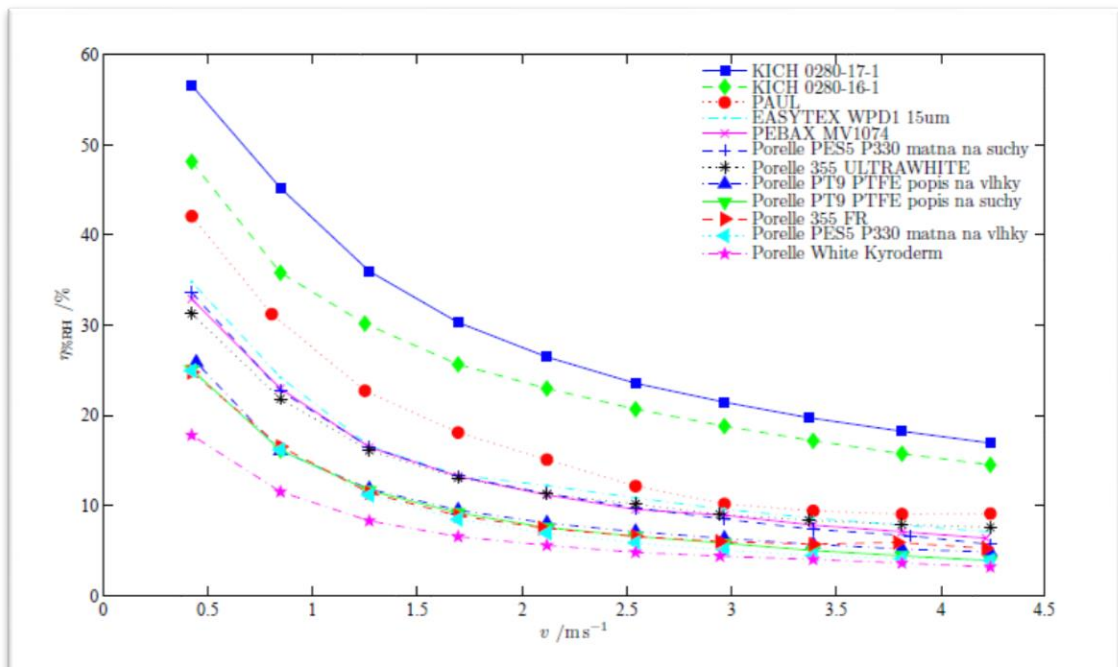


Graf 4 Transport vlhkosti membrány 012

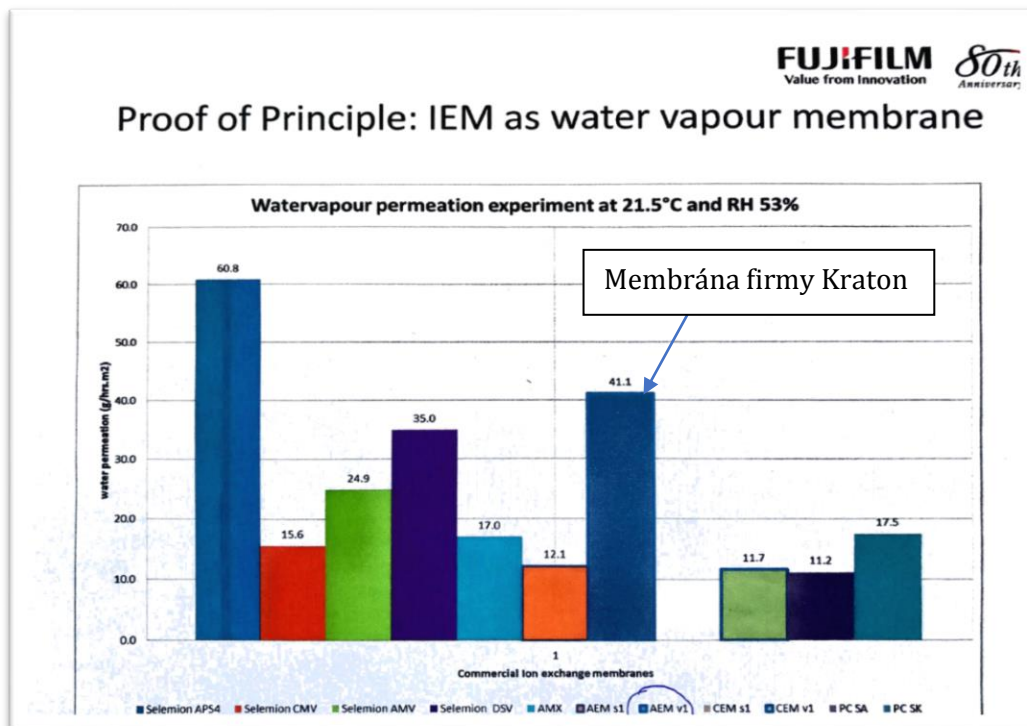
Pro porovnání si uvedeme tři grafy s výsledky měření pro komerčně dostupné membrány.



Graf 5 Přenos vlhkosti u komerčně dostupných membrán firem Ralex a Fujifilm



Graf 6 Přenos vlhkosti u komerčně dostupných membrán firem Porelle a Arkema



Graf 7 Přenos vlhkosti u komerčně dostupných membrán firem AGC (Selemion), Fujifilm, Kraton (Nexar), Mega a.s. (Ralex); marketingová brožura firmy Fujifilm

Z grafů 5,6,7 můžeme vidět, že všechny komerčně dostupné membrány se pohybují do 50 % efektivity přenosu vlhkosti, výjimku tvoří membrána s označením KICH 0280-17-1. Všechny tyto membrány jsou pod efektivitou naší membrány s označením 012 a většina i pod efektivitou membrány s poměrem ionexu a polystyrenu 0,6:1.

FUJIFILM
Value from Innovation

80th
Anniversary

Competitive waternapour membranes

Table.1: Water vapor permeability and water vapor/N₂ selectivity for various polymers at 30°C extrapolated to water vapor activity 0.

Polymer	Abbreviation	H ₂ O Permeability [Barrer]	Selectivity [H ₂ O/N ₂]	Reference	
				H ₂ O	N ₂
Polyethylene	(PE)	12	5.71	14	12
Polyvinylalcohol	(PVA)	19	33,300	14	12
Polypropylene	(PP)	68	230	14	12
Polyamide 6 (Nylon 6)	(PA-6)	275	11,000	10	12
Polyvinylchloride	(PVC)	275	12,500	25	12
Polyacrylonitril	(PAN)	300	1,875,000	10	10
Polyimide (Kapton)	(PI)	640	5,333,300	25	12
Polystyrene	(PS)	970	400	14	12
Polycarbonate	(PC)	1,400	4,700	10	12
Polysulfone	(PSF)	2,000	8,000	10	26
Natural rubber	(NR)	2,600	300	10	26
Polyethersulfone	(PES)	2,620	10,480	10	27
Polyphenyleneoxide	(PPO)	4,060	1,070	25	12
Cellulose acetate	(CA)	6,000	24,000	14	12
Sulfonated polyethersulofon	(SPES)	15,000	214,300	27	27
Ethyl cellulose	(EC)	20,000	5,060	25	26
Polydimethylsiloxane	(PDMS)	40,000	140	10	12
Sulfonated polyetheretherketon	(SPEEK)	61,000	10,166,700	28	28
1000PEO40PBT60	(PEO-PBT)	104,000	40,000	29	

PUR/PDMS D-point

Obrázek 23 Porovnání membrán v propustnosti H₂O (marketingová brožura firmy Fujifilm)

Pro doplnění na obrázku 23 můžeme vidět označenou membránu firmy d-Point a její propustnost H₂O uváděnou v jednotkách Barrer. Tyto jednotky jsou jednou z možností, jak uvádět výsledky přenosu vlhkosti.

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3 * \text{cm}}{\text{cm}^2 * \text{s} * \text{cmHg}}$$

Kde cm³_{STP} je standardní kubický centimetr, který je jednotkou množství plynu spíše než jednotkou objemu. Představuje množství molekul nebo molekul plynu, které by za standardní teploty a tlaku obsáhly jeden kubický centimetr, to vše je počítané přes zákon ideálního plynu.

Jednotka cm odpovídá v rovnici permeability tloušťce materiálu, jehož propustnost je hodnocena cm³_{STP}cm⁻²s⁻¹ k toku plynu přes materiál a cmHg je hodnocena k poklesu tlaku přes materiál. To znamená, že se měří rychlost průtoku tekutiny procházející oblastí materiálu a tloušťka materiálu za určitého tlaku. Viz. Darcyův zákon.

4.12.1 Výsledky a zhodnocení

Výsledkem těchto testů bylo určení přípravy následujících membrán a to využívání poměru do 0,8:1 (ionex:polystyren).

Jako zlatý střed v nabitých zkušenostech a výsledcích se ukázala hodnota 0,6:1, která má jak mechanickou odolnost, slušnou iontovýmennou kapacitu (1,74 mval/g), tak i velkou efektivitu při přenosu vlhkosti.

4.13 Zkoušení jiných polymerů a vlastnosti nových membrán

Po těchto testech přišlo na řadu testování různých druhů polystyrenu. Nejdříve byly zkoušeny polystyreny s různou M_w, následně vyzkoušen polystyren GP 154 a houževnatý polystyren.

Tabulka 11 Seznam použitých polymerů pro přípravu nových membrán

Polystyren	M _w	Výrobce
polystyren	35 000	Sigma-Aldrich
polystyren	280 000	Sigma-Aldrich
Houževnatý polystyren	225 000	Europolymer
Polystyren GP 154		Synthos

Při přípravě membrán byly zkoušeny směsi čistě z daného polymeru, kombinace polystyrenů a ze směsí se síťovadlem.

4.13.1 Membrány z polystyrenu s $M_w=35\ 000$

Tento polystyren se ukázal jako špatný základ pro samostatnou směs. I přes jeho kvalitní odolnost vůči křehkosti byly velké potíže s oddělováním vylitých filmů od skleněné plochy.

Naopak při nahrazení pouze 10-20 % z celkového množství základního polystyrenu s $M_w=190\ 000$ se ukázal jako kvalitní příměs zlepšující právě mechanickou odolnost vůči ohybu.

Při testech iontovýměnné kapacity a přenosu vlhkosti nedocházelo k citelným změnám hodnot, ze kterých by se dalo něco usoudit.

4.13.2 Membrány z polystyrenu s $M_w=280\ 000$

Tyto membrány připravené polystyrenem měly velmi nízkou mechanickou odolnost. Jednalo se především o odolnost vůči ohybu. Membrána šla oddělit od skleněné plochy, avšak již při vysychání docházelo k potrhání hran filmu. S touto membránou bylo velmi těžké pracovat a muselo se dbát zvýšené opatrnosti při práci s membránou.

Iontovýměnná kapacity a přenos vlhkosti se stejně jako při použití polystyrenu s $M_w=35\ 000$ nezměnila a nebyly pozorovány žádné změny.

4.13.3 Membrány z polystyrenu GP 154

Polystyren GP 154 se chová podobně jako polystyren s $M_w=190\ 000$. Nedošlo k žádným kvalitativním změnám pouze se prodloužil čas na vysychání připravených filmů o cca 20 %.

Iontovýměnná kapacita se neměnila a ani měření přenosu vlhkosti neukázalo žádné změny oproti původnímu polystyrenu.

4.13.4 Membrány z houževnatého polystyrenu

Houževnatý polystyren obsahuje aditiva, jedná se především o kaučuk. Membrány připravené pouze z houževnatého polystyrenu vykazovaly nejlepší výsledky při ohýbání.

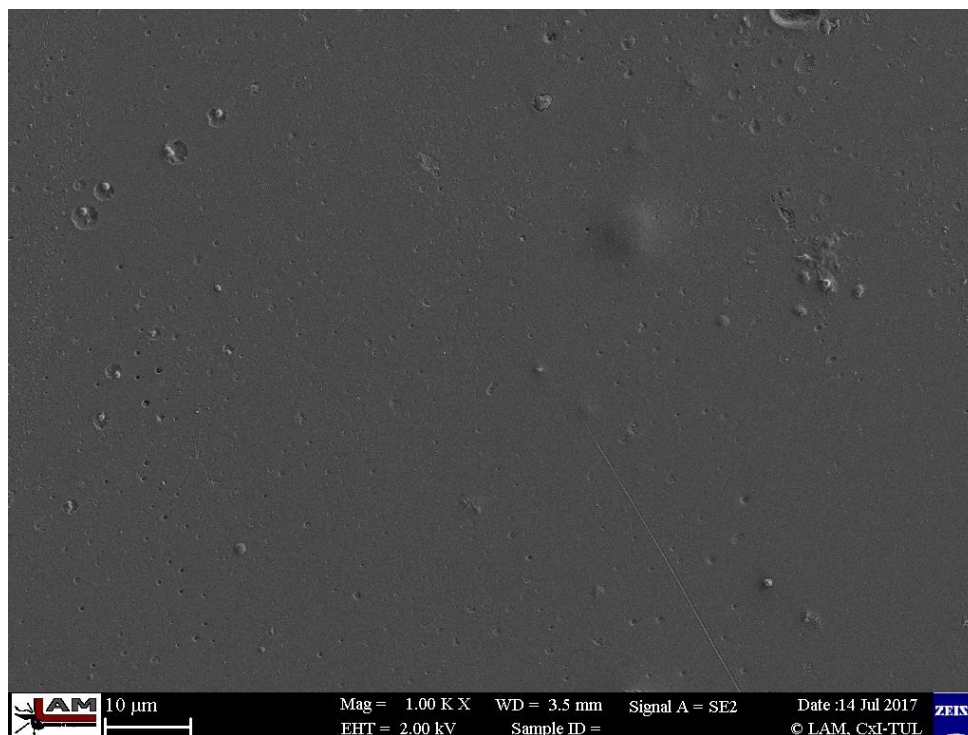


Obrázek 24 Ukázka možnosti ohýbání membrány z houževnatého polystyrenu

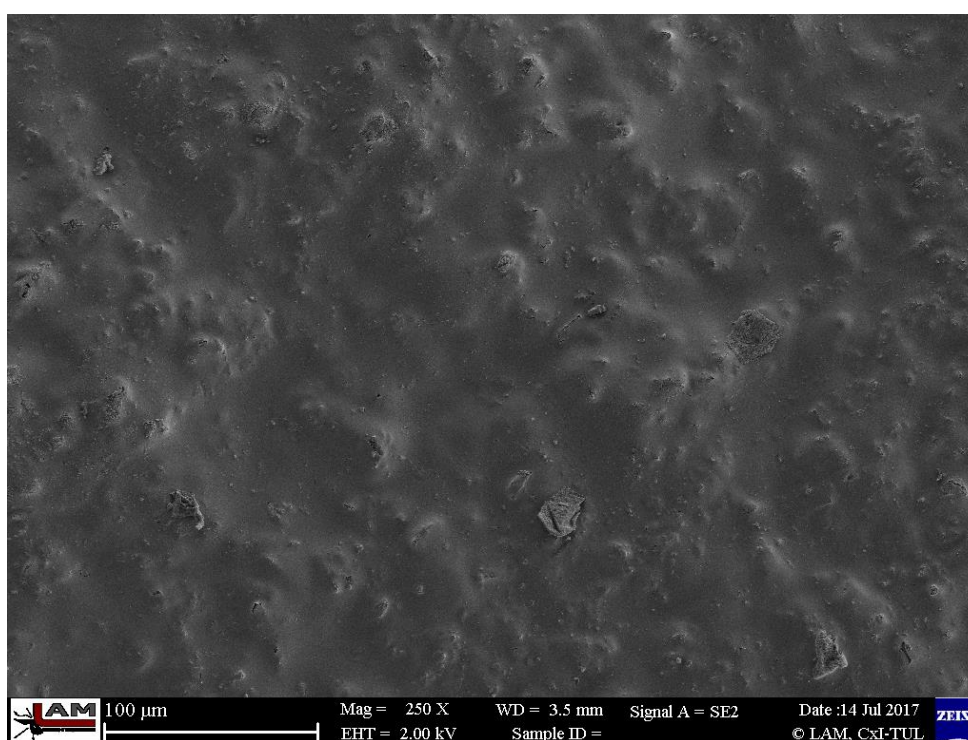
Houževnatý polystyren ve směsi s jinými polystyreny také zlepšoval odolnosti vůči ohybům. I přesto při přeložení suché membrány na půlky dochází k prasknutí. Houževnatý polystyren se ukázal jako kvalitní základ pro tvorbu membrán a dosahuje stejných výsledků v testech jako ostatní polystyreny.

4.14 Zobrazení ionexových membrán pomocí elektronového mikroskopu

Zobrazení ionexových membrán provedl Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D. v laboratoři analytických metod na Technické univerzitě v Liberci. Zobrazovány byly samonosné membrány bez armující textilie.



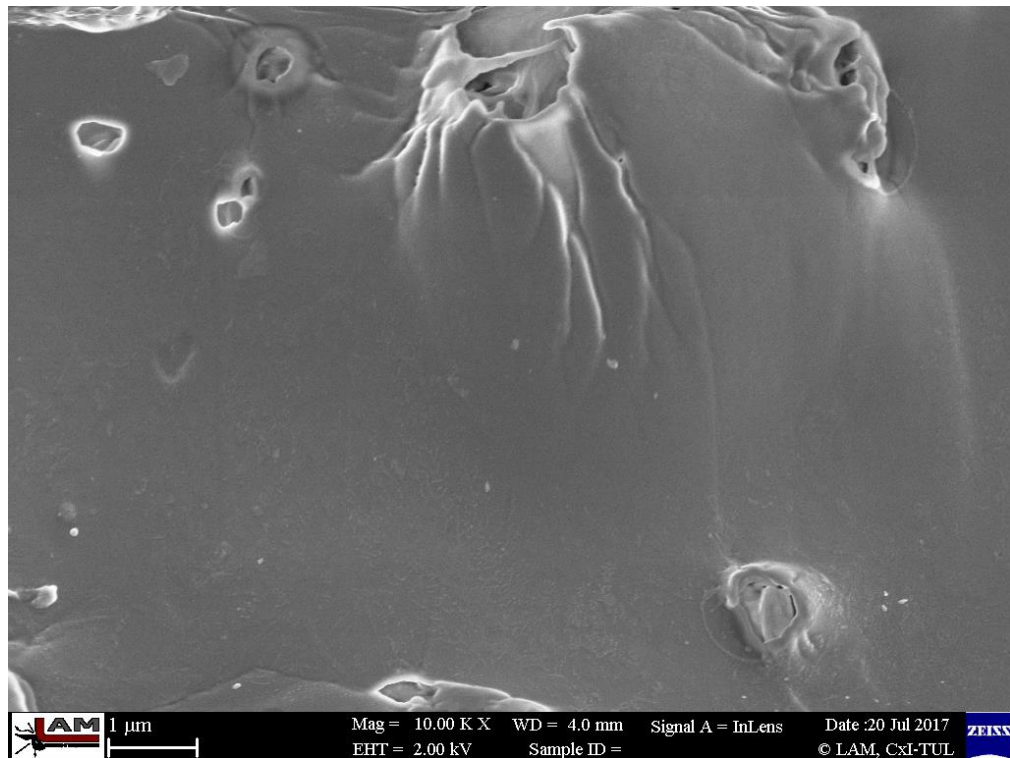
Obrázek 25 Snímek z elektronového mikroskopu suché samonosné membrány (strana od skleněné desky)



Obrázek 26 Snímek z elektronového mikroskopu suché samonosné membrány (svrchní strana)

Na obrázku svrchní strany můžeme vidět nedokonale hladký povrch s menšími defekty, které však neprostupují membránu skrz a membrána si tedy zachovává svoji neprodyšnost. Čím více ionexu přidáme, tím více je svrchní strana nerovnoměrná.

Při botnání membrán dochází k zvětšování ionexových zrn a dochází k tvorbě vrásek na polymerním filmu. I přes tvorbu těchto pórů si membrány zachovávají neprodyšnost pro plyny a disponují vysokým přenosem vlhkosti.



Obrázek 27 Snímek z elektronového mikroskopu zhotavené samonosné membrány (svrchní strana)

4.15 Testování pomocí dynamické mechanické analýzy

Testování proběhlo v externí laboratoři firmy Lenam. Dokáže nám ukázat teplotní průběhy modulů a stanovit teplotu skelného přechodu.

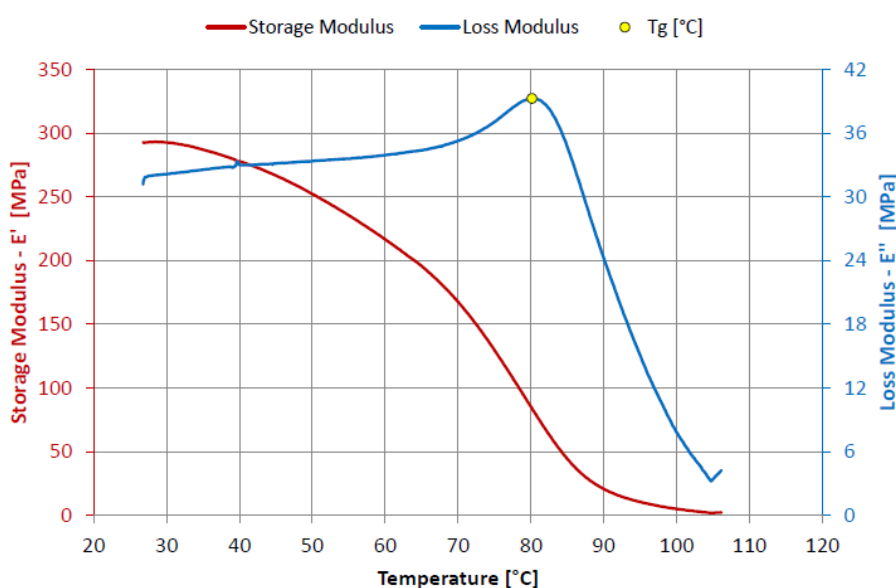
4.15.1 Detaily měření

Materiál byl zkoušen v tahu cyklicky při frekvenci 1 Hz s amplitudou 0,015 mm v teplotním rozsahu cca 25 až 120 °C; rychlost ohřevu 3 °C/min.

4.15.2 Ukázka z měření

Jako ukázkou vybereme membránu připravenou ze směsi polystyrenu s $M_w=190\ 000$ a silně kyselým katexem a to v poměru 0,6:1 (ionex:polystyren). Tato membrána obsahovala také 2 % paraformaldehydu a byla zbotnána po dobu 24 h v destilované vodě.

Další měření dynamické mechanické analýzy různých vzorků viz. *Příloha C*.



Graf 8 Ukázka ze zkoušky pomocí dynamické mechanické analýzy

Storage Modulus je elastický modul někdy označovaný také jako soufázový modul, lze jej považovat za Youngův modul a jedná se o reálnou část komplexního (někdy též dynamického) modulu a vztahuje se k schopnosti materiálu vracet energii

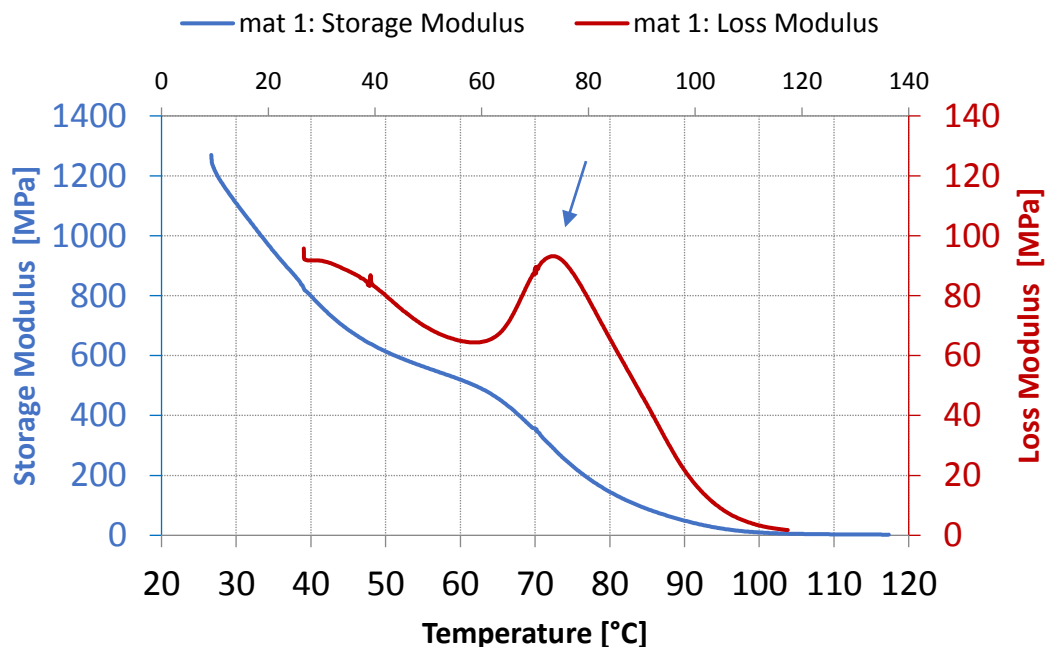
Loss Modulus je ztrátový modul (z peaku na jeho teplotní závislosti lze určit teplotu skelného přechodu), reprezentuje útlumové vlastnosti materiálu, jedná se o imaginární část komplexního (dynamického) modulu a vztahuje se ke schopnosti materiálu „ztrácet“ energii

Hodnoty Storage Modulus však nemusí v absolutní hodnotě odpovídat hodnotám Youngova modulu stanovovaném dle jiných zkoušek / metodik (např. statických zkoušek v tahu či ohybu) - to je způsobeno zejména jiným uspořádáním zkoušky (vliv upínání vzorku, tvar vzorku). DMA v tahu zpravidla vykazuje nižší hodnoty.

Z grafu můžeme vidět, že teplota skelného přechodu nastává při 80 °C. Tato hodnota patří k vyšším z naměřených hodnot. Průměr teploty skelného přechodu se pohybuje okolo 75 °C.

Teplota skelného přechodu je závislá na užití polystyrenu, kvalitě vylití membrány a dále jí nepatrně zlepšuje použití síťovadla. Rozdíl mezi membrán se síťovadlem a bez síťovadla se pohybuje v rozmezí 3-7 °C.

V porovnání s membránami Ralex české firmy Mega a.s. dosahují námi vytvořené membrány lepších nebo alespoň stejných výsledků při měření teploty skelného přechodu. Hodnota skelného přechodu je u suché membrány Ralex je 73 °C (viz. graf 9).



Graf 9 Dynamická mechanická analýza suché membrány Ralex firmy Mega

4.16 Patent ionexové membrány

Patent na téma iontovýměnná membrána byl podán dne 30.11.2017.

Tématem byl vynález ionexové membrány, která obsahuje polymerní pojivo, ve kterém jsou uloženy mikročástice ionexové pryskyřice o průměru do 1000 μm , které jsou tvořeny polymerní maticí a iontexovými skupinami. Podstata spočívá v tom, že inertní polymerní pojivo ionexové membrány a matrice ionexové pryskyřice obsahují stejné monomerní jednotky. Z morfologického hlediska se tak sice jedná o heterogenní ionexovou membránu, protože je tvořena dvěma složkami, avšak z hlediska chemického jde o homogenní ionexovou membránu, protože polymerní řetězce jejích složek jsou tvořeny jedním typem monomeru. V důsledku této materiálové kombinace dosahuje ionexová membrána podle vynálezu výhodnější kombinace vlastností než stávající heterogenní ionexové membrány, díky čemuž je vhodná např. pro nové typy elektromembránových procesů, které vyžadují udržení patřičného tlaku mezi jednotlivými komorami, jako je např. šoková elektrodialýza. Kromě toho je tato ionexová membrána neporézní, a tedy neprostupná pro plyny (vzduch), ale současně je schopná na základě chemických procesů transportovat vlhkost, což umožňuje její využití např. pro úpravu a separaci plynů nebo v rekuperačních výměnících tepla.

Více informací je k nalezení ve spisu na Úřadu průmyslového vlastnictví v Praze pod značkou PV 2017-768.

5. Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo navrhnout a realizovat technologii na přípravu ionexových membrán mokrou cestou, jejichž matricí je polymer, ve kterém je rozptýlen ionex. Membrány mají vykazovat vysokou iontovýměnnou kapacitou a vysokou fyzikální stabilitou. Byla vyzkoušena příprava homogenní membrány, ale ukázala se jako nevyhovující, a proto byla zvolena cesta tvorby heterogenních membrán. U vytvořených membrán byla testována jejich iontovýměnná kapacita, těsnost (neporéznost – tedy zamezení prostupu jiných plynů než vzdušné vlhkosti) a transport vlhkosti. Neporéznost membrán byla splněna hned od prvních testů samonosných membrán. U iontovýměnné kapacity jsme dosáhli podobných výsledků, kterých dosahují komerčně prodávané membrány od firmy Kraton. U membrán firmy Kraton se vychází z pentablokového polymeru, který je sice funkční, ale jeho příprava je složitá a nákladná.

Přenos vlhkosti dosáhl u samonosných ionexových (katexových) membrán s označením 012 lepších výsledků než jakékoli komerčně dostupné membrány včetně membrán firmy Kraton, Fujifilm, Ralex, a d-Point coby nejkvalitnějších na trhu dostupných membrán. Transport vlhkosti membrány s označením 012 dosahoval 61,5 % při 0,26 m/s proudícího vzduchu o vlhkosti 84,5 % a těsnost membrány (tedy zamezení prostupu jiných plynů) dosahovala hodnot hluboce pod 1 m³/h.

Na trhu existuje verze paropropustných fólií od firmy Juta, které dokáží vést vlhkost a zabránit prostupu vzduchu. Tyto fólie jsou však určené pro stavební průmysl k instalaci ve střeše budov, kde jsou bez přístupu světla pevně zachycené bez tlaku a vlivu okolních podmínek. Bylo by nutné tyto membrány otestovat na dané podmínky pro využití ve výměnících vzduchu. S největší pravděpodobností však lze konstatovat, že nejsou vhodné do podmínek určených pro rekuperační výměníky, především co se týče jejich mechanické odolnosti – jedná se o polyurethan, který je příliš elastický a ve fyzikálních podmínkách, při kterých jsou provozovány rekuperační výměníky, by podléhal degradaci.

Dle výrobních a provozních zkušeností firmy MemBrain by ionexové membrány připravené vytlačováním měly mít určitý minimální poměr ionexu a polymeru resp. Poměr musí být cca 0,9:1 (ionex:polymer). Tato teorie vychází z perkolačního prahu. Pro naše využití a s našimi experimentálními zkušenostmi můžeme říct, že tento poměr není směrodatný pro přípravu ionexových membrán do výměníků vzduchu, neboť i při námi zvolených poměrech ionex vs. pojivo docházelo k požadovanému transportu vlhkosti, a dokonce bylo dosaženo transportu vlhkosti vyššího než u komerčních membrán.

U připravených vzorků z polystyrenu s $M_w=190\ 000$ dochází ke křehnutí a po delší době v řádu měsíců k samovolnému rozpadu. Tento problém byl vyřešen využitím houževnatého polystyrenu, membrány jsou stabilní a nedochází u nich k žádným změnám ani po delší době.

V současné době je pracováno na zlepšení pružnosti připravovaných membrán využitím vhodného aditiva, resp. elastomeru (např. kaučuku) a testujeme výrobu membrán lisováním (za tepla, bez využití rozpouštědel) na výrobních linkách firmy MemBrain. Nicméně i přes přípravu membrán mokrou cestou bylo dle výsledků DMA dosaženo mechanických kvalit (tedy teplot skelného přechodu, okolo 60–70 °C) blízkých komerčním membránám (Ralex), u některých vzorků dokonce vyšších (80 °C). Elastický modul komerčních membrán byl při nižších teplotách (30 °C) vyšší, jsou tedy elastičtější (což je pro výrobní požadavky rekuperačních výměníků nevhodné) a námi připravené membrány jsou v oblasti teplot, při kterých budou membrány zpracovávány do rekuperačních výměníků a provozovány, tužší a tedy vhodnější.

Seznam použité literatury

ASHOK, Misra a Anup K. GHOSH, 2008. *Engineering polymers as functional materials. Popular plastics*. 1.

BOWRY, Sudhir K., Emanuele GATTI a Jörg VIENKEN, 2011. Contribution of polysulfone membranes to the success of convective dialysis therapies. *Contributions to Nephrology* [online]. **173**, 110–118. ISSN 1662-2782. Dostupné z: doi:10.1159/000328960

FERÁKOVÁ, K., 2017. *Iontovýměnné homogenní membrány* [online]. 2017. B.m.: Univerzita Pardubice.

Dostupné z: <http://dspace.upce.cz/handle/10195/69409>

HENCH, Larry L. a Jon K. WEST, 1990. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online].

90(1), 33–72. ISSN 0009-2665.

Dostupné z: doi:10.1021/cr00099a003

CHENG, J., G. HE a F. ZHANG, 2015. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*. [online]. **2015**(40(23)). ISSN 0360-3199. Dostupné

z: doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.040

JELÍNEK LUDĚK A KOL., 2009. *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1 st. Praha: VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-705-7.

JOSEF MLEZIVA, 2000. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. B.m.: Praha: Sobolátes. ISBN 80-85920-72-7.

KARIDURAGANAVAR, M. Y., R. K. NAGARALE, A. A. KITTUR a S. S. KULKARNI, 2006. Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination* [online]. **197**(1), 225–246. ISSN 0011-9164. Dostupné

z: doi:10.1016/j.desal.2006.01.019

MCMURRY, John, 2011. *Organic Chemistry*. B.m.: Cengage Learning. ISBN 978-0-8400-5453-1.

MIHAI, M., F. DOROFTEI a B. C. SIMIONESCU, 2015. Highly Efficient Copper(II) Ion Sorbents Obtained by Calcium Carbonate Mineralization on Functionalized Cross-Linked Copolymers. *ResearchGate* [online] [vid. 2018-04-03].

Dostupné z: goo.gl/98giqj

MOHYLA, Miroslav a Petr MOHYLA, 2006. *Strojírenské materiály II*. B.m.: Technická univerzita Ostrava. ISBN 80-248-1019-0.

MOLAU, G. E., 1981. Heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 3 [online]. **1981**(8). ISSN 03767388.

Dostupné z: doi:10.1016/S0376-7388(00)82318-2

OREN, Y., V. FREGER a C. LINDER, 2004. Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. **2004**(239(1)), s. 17-26. ISSN 0376-7388.

Dostupné z: doi:0.1016/j.memsci.2003.12.031

PALATÝ, Zdeněk, 2012. *Membránové procesy*. B.m.: VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-808-5.

PARSCHOVÁ, Helena, 2014. Speciální separační metody v úpravě vody. In: . VŠCHT Praha.

PETR LENFELD, 2016. *Technologie II: Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online] [vid. 2018-03-27]. Dostupné

z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm#012

POSPÍŠIL, Ladislav, 2003. *Polymery a plasty v praxi - ppt stáhnout* [online] [vid. 2018-03-28].

Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3084924/>

SHAN, B. G., V. K. SHAHI, S. K. THAMPY, R. RANGARAJAN a P. K. GHOSH, 2005. Comparative studies on performance of interpolymer and heterogeneous ion-exchange membranes for water desalination by electrodialysis. *Desalination* [online]. **2005**(172(3)), s. 257-265. ISSN 0011-9164.

Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2004.06.204

SCHAUER, J. a L. BROŽOVÁ, 2005. 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]. (250(1-2)), s.151-157. ISSN 0376-7388. Dostupné

z: doi:10.1016/j.memsci.2004.09.047.

SOVA, Miloš, 2015. *Síťování polymerů* | *Techportál.cz* [online] [vid. 2018-03-21].

Dostupné z: goo.gl/eoKVNx

STRÁNSKÁ, E., D. NEDĚLA, R. VÁLEK a J. KŘIVČÍK, 2015. *Optimalizace přípravy heterogenní kationvýměnné membrány s využitím různé distribuce velikostí částic iontovýměnné pryskyřice* [online]. Chemické listy.

Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_701-709.pdf

STRATHMANN, H., 2004. *Ion Exchange Membrane Separation Processes*. B.m.: Elsevier. ISBN 0-444-50236-X.

SUD, Dhiraj, 2012. Ion Exchange Technology I. In: [online]. s. 373–401. ISBN 978-94-007-1699-5.

Dostupné z: [doi:10.1007/978-94-007-1700-8_10](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_10)

ŠKORŇOK, Jiří, 2016. *Iontovýměnné heterogenní membrány*. 2016. B.m.: Univerzita Pardubice.

ŠŇUPÁREK, Jaromír, 2014. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. B.m.: Univerzita Pardubice. ISBN 978-80-7395-761-2.

ŠUBRT, Roman a Bart CREMERS, 2012. *TZB portál - Vliv větracího systému s entalpickým výměníkem na interiérové mikroklima* [online] [vid. 2018-04-18].

Dostupné z: <http://www.tzbportal.sk/kurenie-voda-plyn/vliv-vetraciho-systemu-s-entalpickym-vymenikem-na-interierove-mikroklima.html>

VIKAS MITTAL, 2011. *High performance polymers and engineering plastics*. B.m.: Hoboken: John Wiley. ISBN 978-1-118-01669-5.

VRATISLAV DUCHÁČEK, 2011. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. B.m.: VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-788-0.

VYAS, P. V., B. G. SHAN, G. S. TRIVEDI, S. RAY, S. K. ADHIKARY a R. RANGARAJAN, 2001. Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. **2001**(250(1–2)), s. 39-46. ISSN 10.1016/S0376-7388(00)00613-X.

Dostupné z: [doi:0376-7388](https://doi.org/10.1016/S0376-7388)

WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2017. *Blanc chloromethylation* [online]. [vid. 2018-04-20].

Dostupné

z: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Blanc_chloromethylation&oldid=8007851

69

XU, Tongwen, 2005. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* [online]. **263**(1), 1–29. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002>

YOSHIKAWA, Seiichi, Toshio YOSHIOKA a Masaharu SHIMAMURA, 1987. Tobacco filter and fibrous ion exchange resin. Tokyo, 4,700,723. říjen 1987.

Příloha A

Příloha A tabulka 1 Iontovýmienná kapacita pro membrány tvořené z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu s určitým množstvím ionexu (v poměru s hmotností použitého polystyrenu)

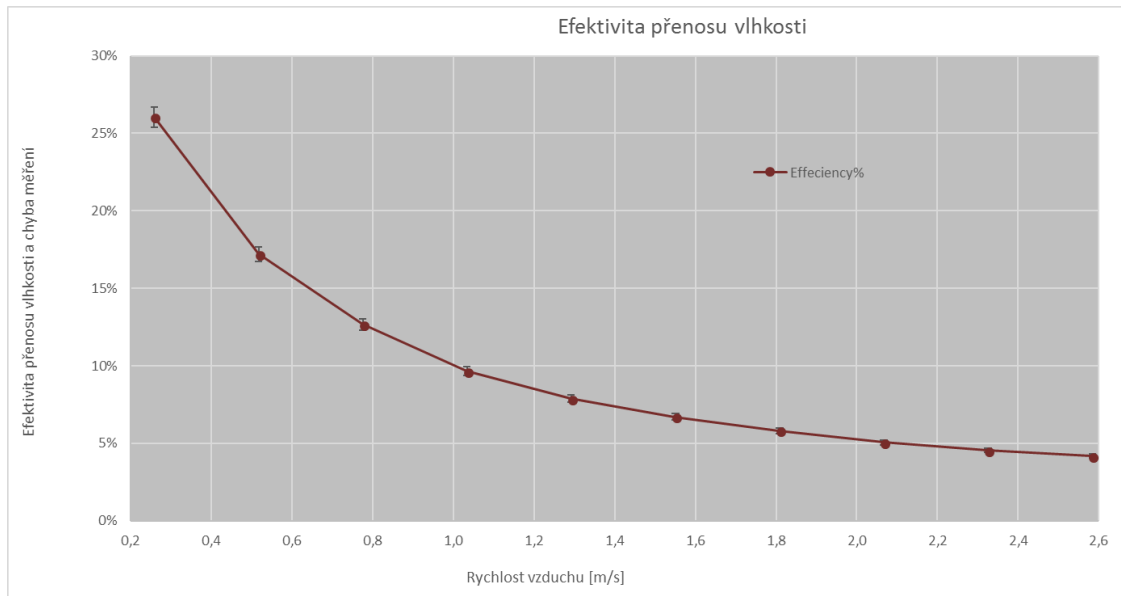
Poměr polystyrenu s ionexem	Množství paraformaldehydu ve směsi [%]	Netkaná textilie	Iontovýmienná kapacita [mval/g]
0,2:1	0	ano	1,244
0,5:1	0	ano	1,288
0,75:1	0	ano	1,244
1:1	0	ano	1,487
1,06:1	0	ne	1,912
1:1	0	ne	1,889
0,94:1	0	ne	1,921
1,2:1	0	ne	1,815
1,3:1	0	ne	1,311
1,4:1	0	ne	1,444
0,6:1	1,5	ne	1,366
0,6:1	3	ne	1,318
0,6:1	5,5	ne	1,285
0,6:1	8	ne	1,316

Příloha A tabulka 2 Iontovýmienná kapacita pro membrány tvořené z 20 % roztoku polystyrenu v limonenu s určitým množstvím ionexu (v poměru s hmotností použitého polystyrenu)

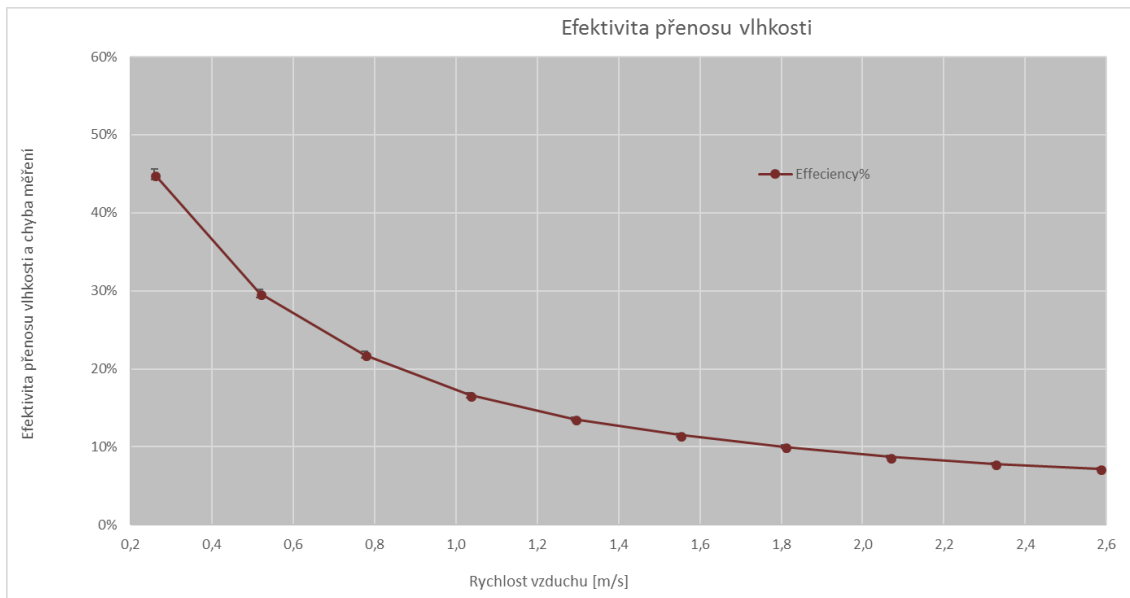
Poměr polystyrenu s ionexem	Množství paraformaldehydu ve směsi [%]	Netkaná textilie	Iontovýmienná kapacita [mval/g]
0,6:1	0	ne	2,108
0,6:1	1	ne	2,121
0,6:1	2	ne	1,984
0,6:1	3	ne	1,912
1:1	2	ne	1,902
1:1	5	ne	1,823
1,2:1	2	ne	1,921
1,2:1	0	ne	1,756

Příloha B

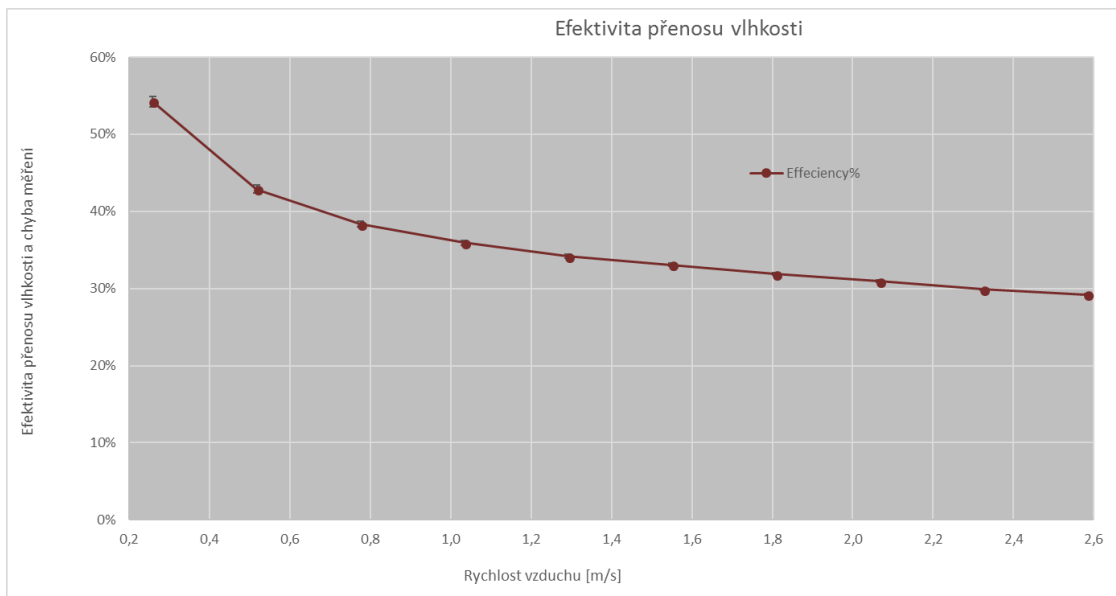
Příloha B graf 1 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány s armující textilií a s poměrem 0,5:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu)



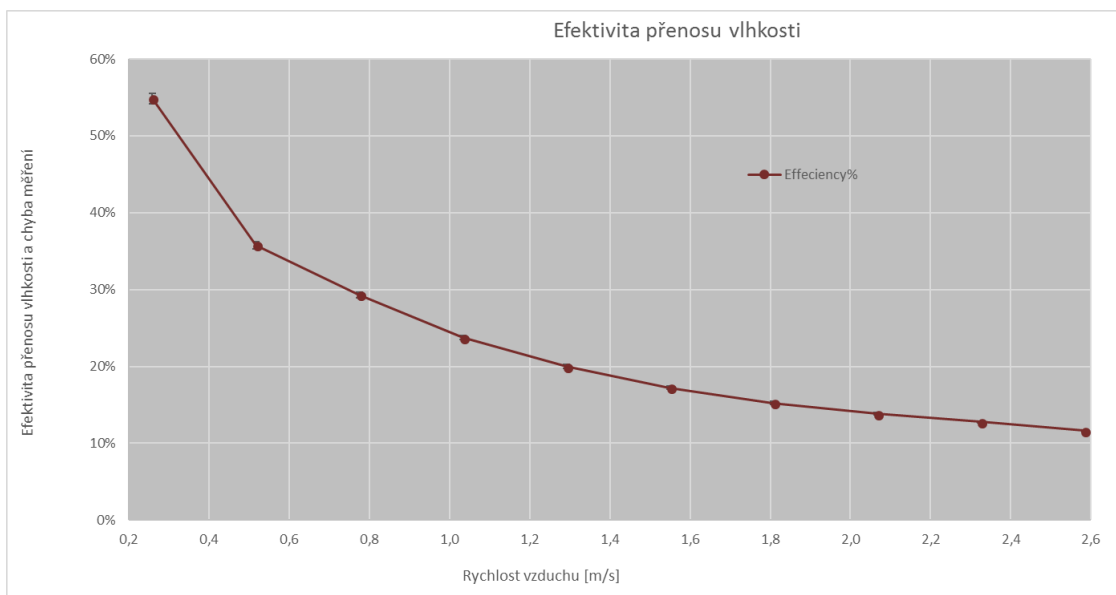
Příloha B graf 2 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány s armující textilií a s poměrem 0,5:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu)



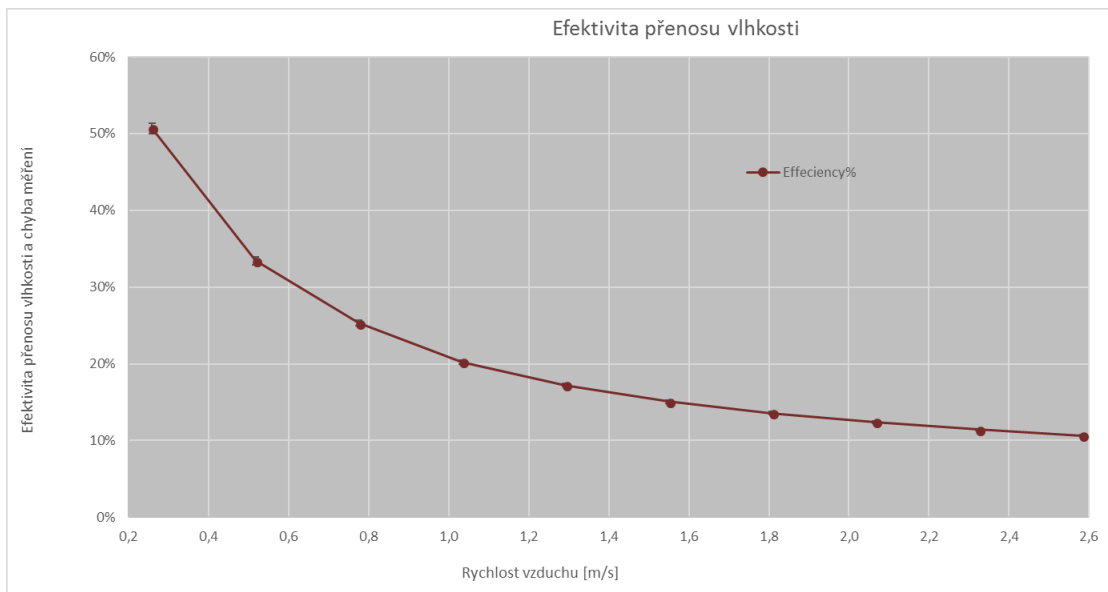
Příloha B graf 3 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány bez armující textilie a s poměrem 0,4:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu)



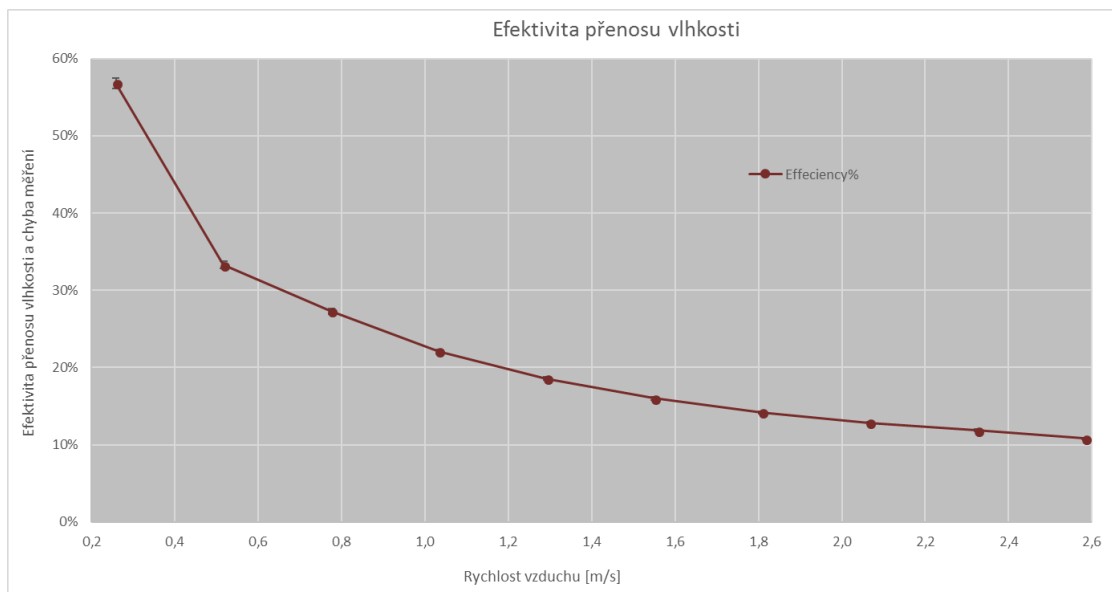
Příloha B graf 4 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány bez armující textilie a s poměrem 1,1:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu)



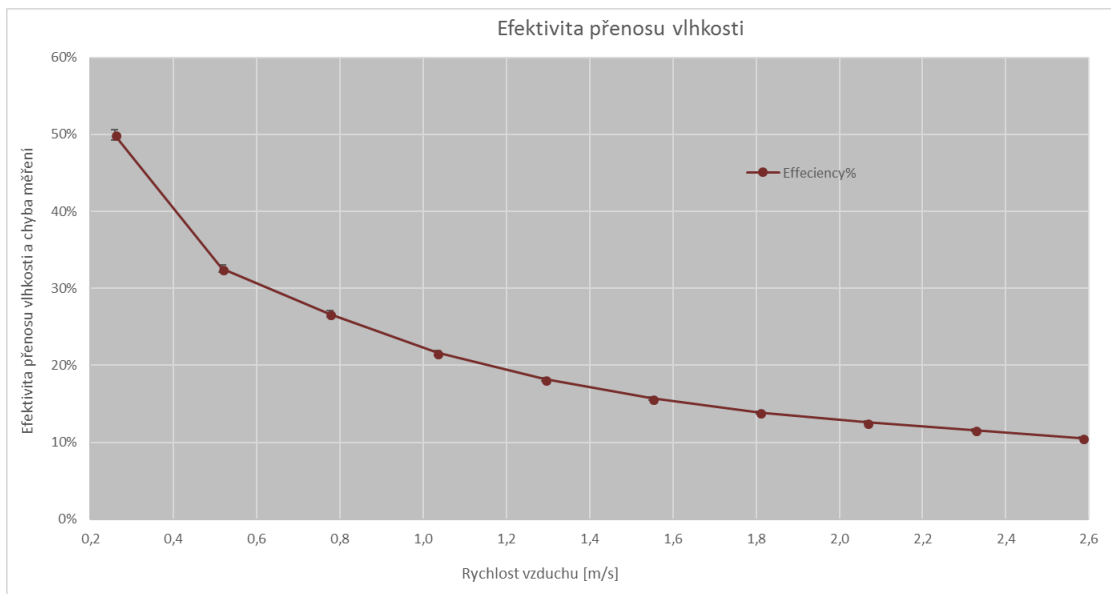
Příloha B graf 5 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány bez armující textilie a s poměrem 0,8:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu)



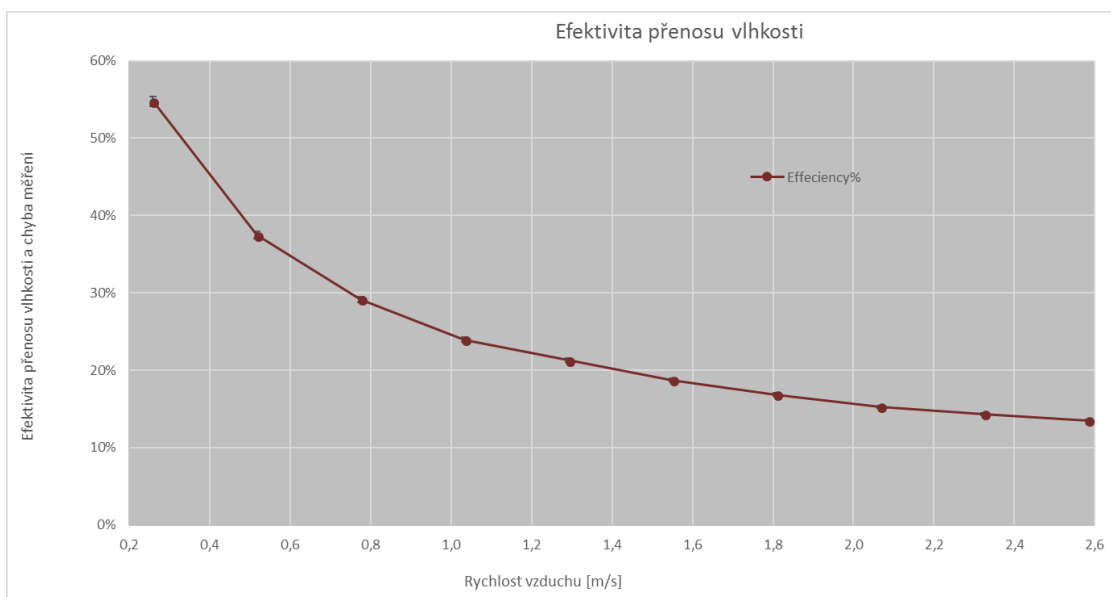
Příloha B graf 6 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány bez armující textilie, s poměrem 0,6:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu) a 1 % paraformaldehydu ve směsi



Příloha B graf 7 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány bez armující textilie, s poměrem 0,6:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu) a 3 % paraformaldehydu ve směsi vytvořené z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu

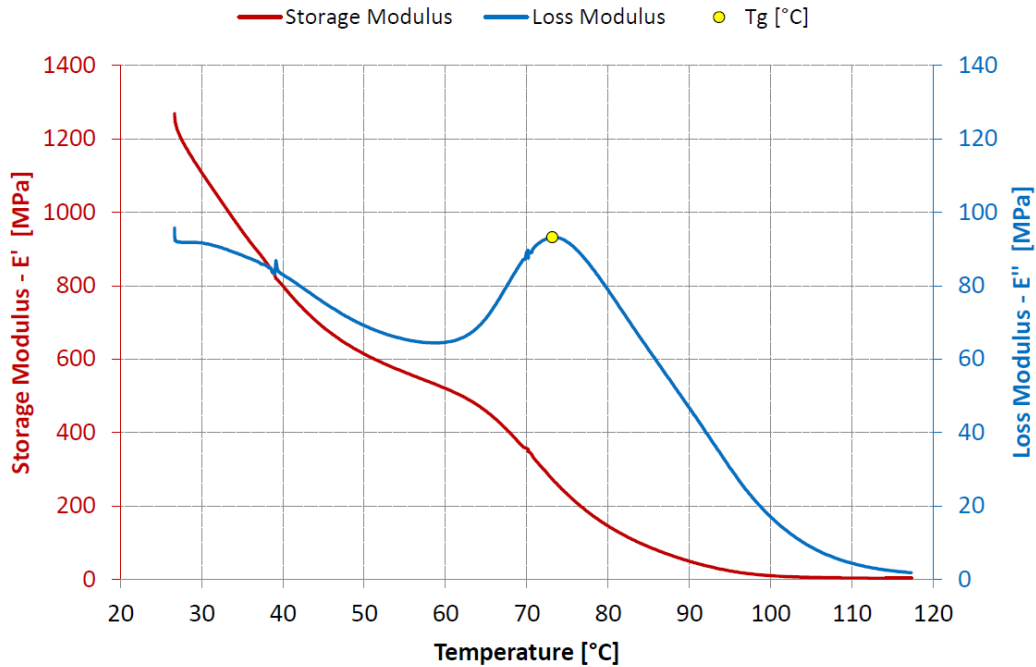


Příloha B graf 8 Graf efektivity přenosu vlhkosti membrány bez armující textilie, s poměrem 0,6:1 (ionex ku použité hmotnosti ionexu) a 3 % paraformaldehydu ve směsi vytvořené z 20 % roztoku polystyrenu v limonenu

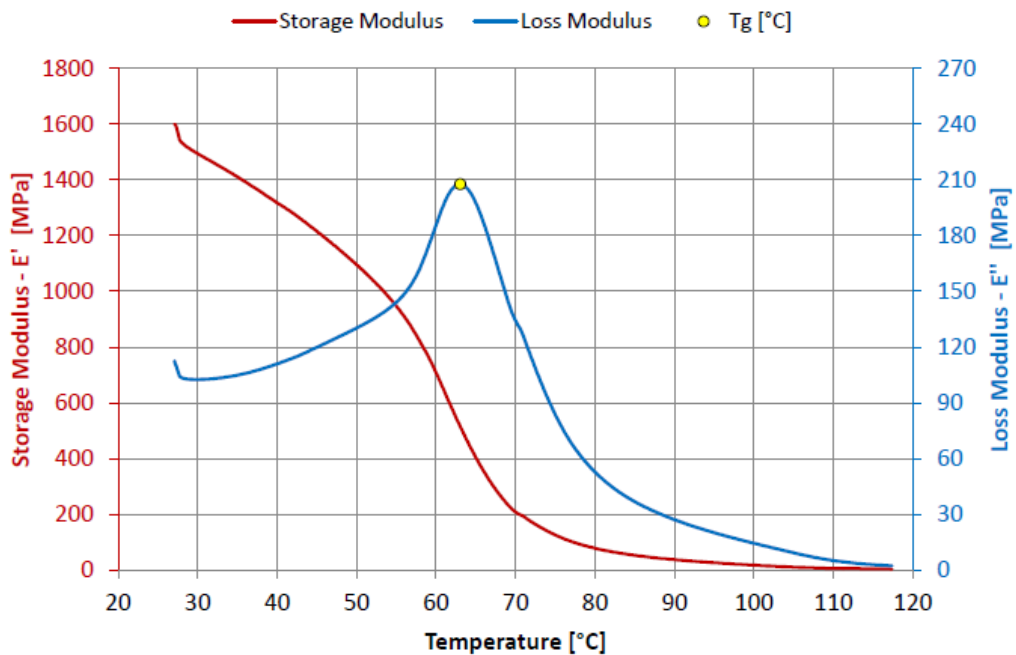


Příloha C

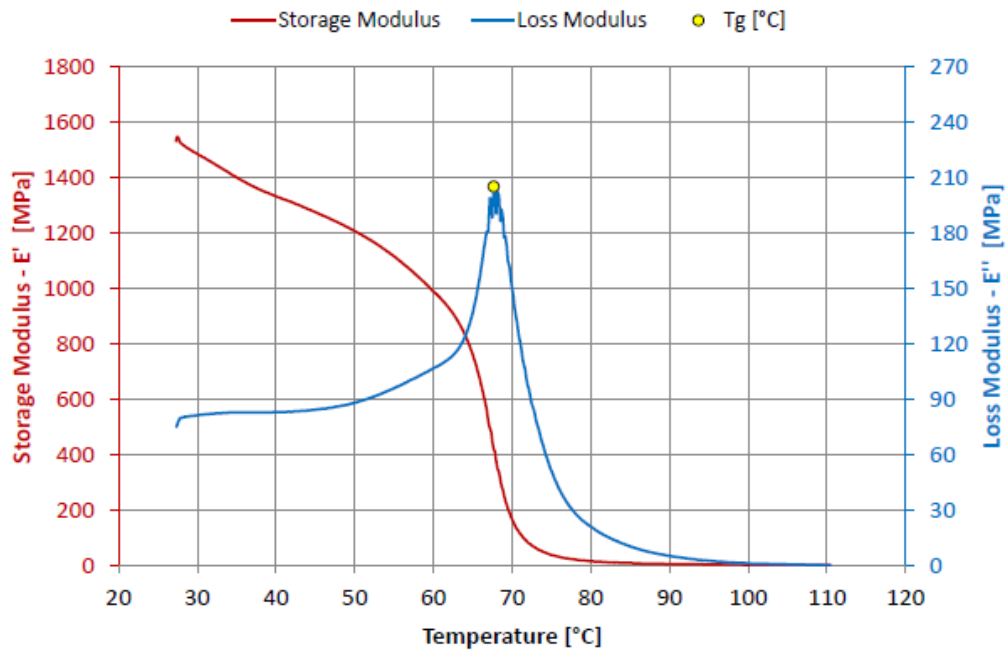
Příloha C graf 1 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 0,6:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) bez paraformaldehydu vytvořená z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu



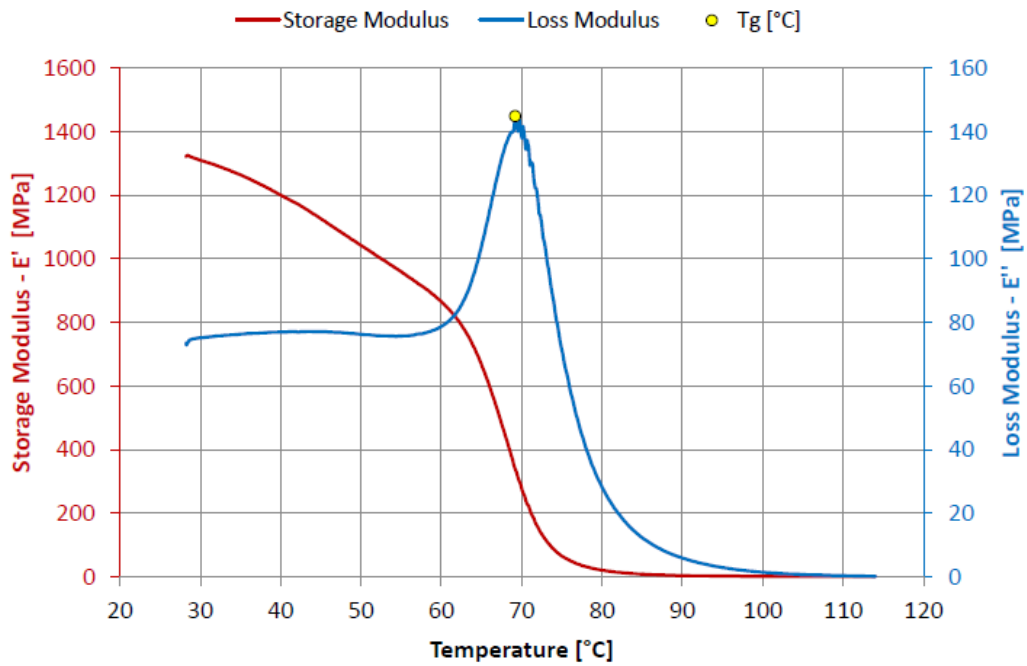
Příloha C graf 2 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 1,1:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) bez paraformaldehydu vytvořená z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu



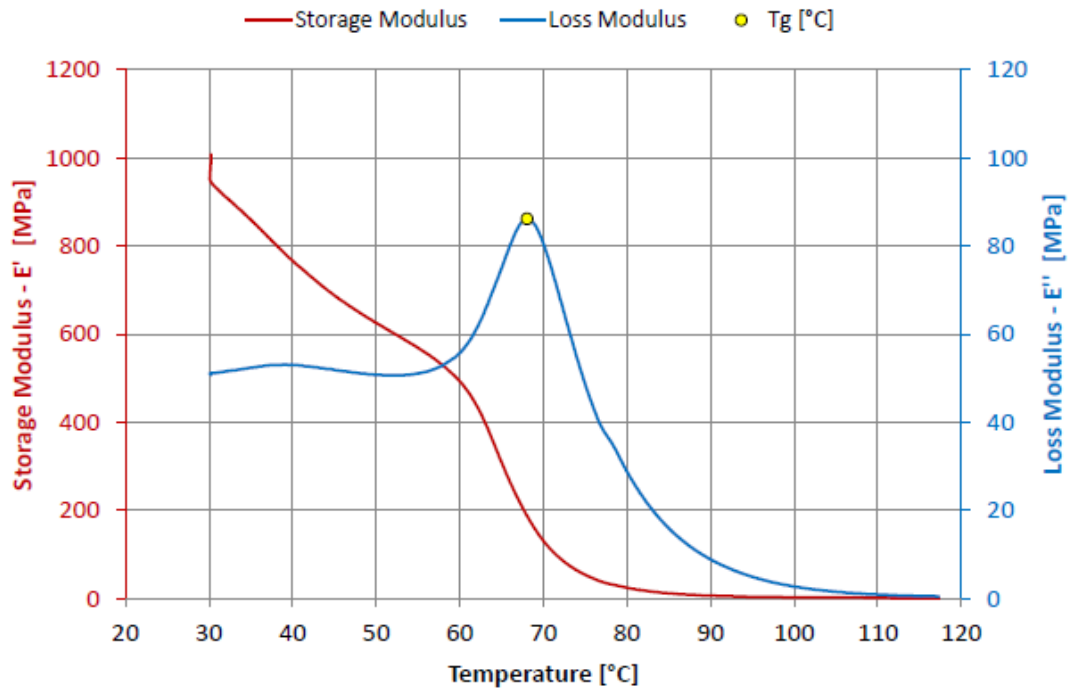
Příloha C graf 3 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 0,1:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) bez paraformaldehydu vytvořená z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu



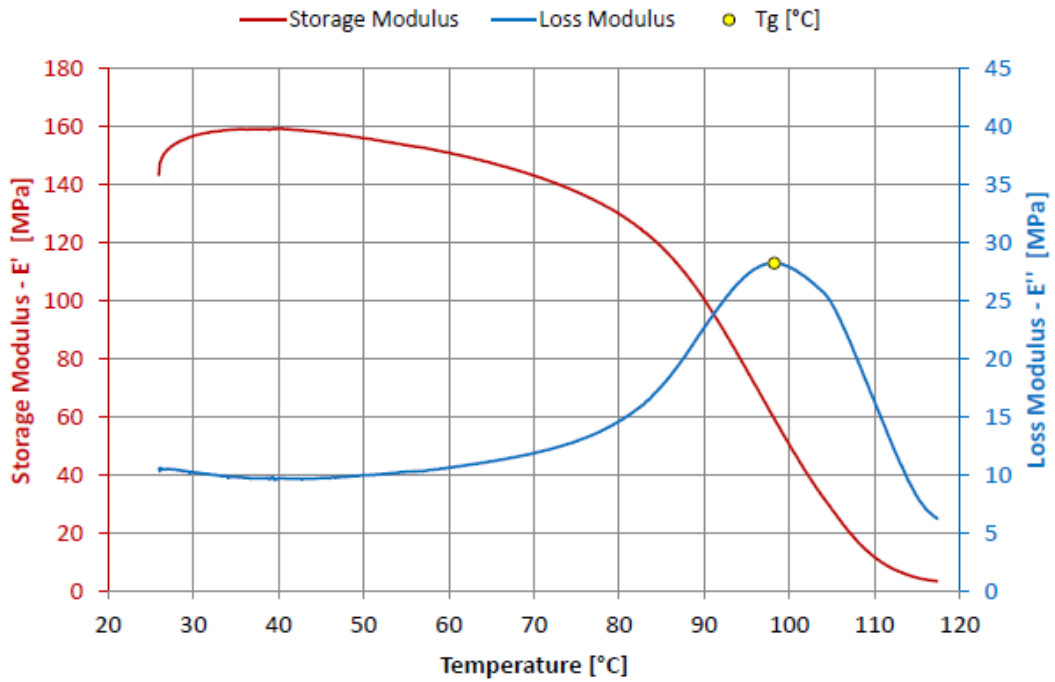
Příloha C graf 4 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 0,2:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) bez paraformaldehydu vytvořená z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu



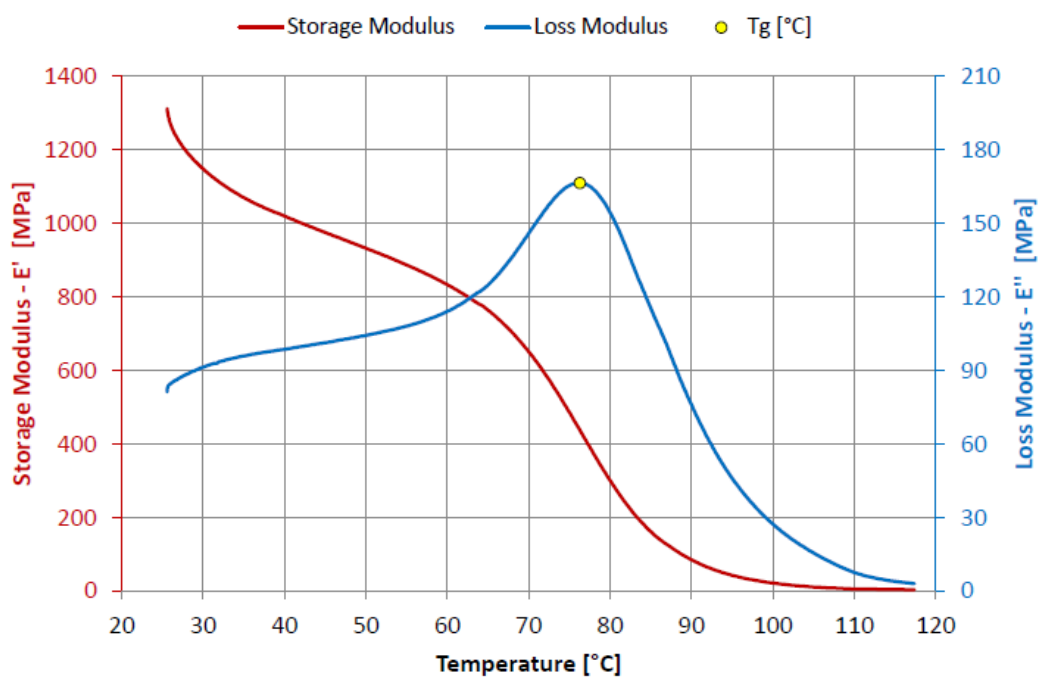
Příloha C graf 5 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 0,5:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) bez paraformaldehydu vytvořená z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu



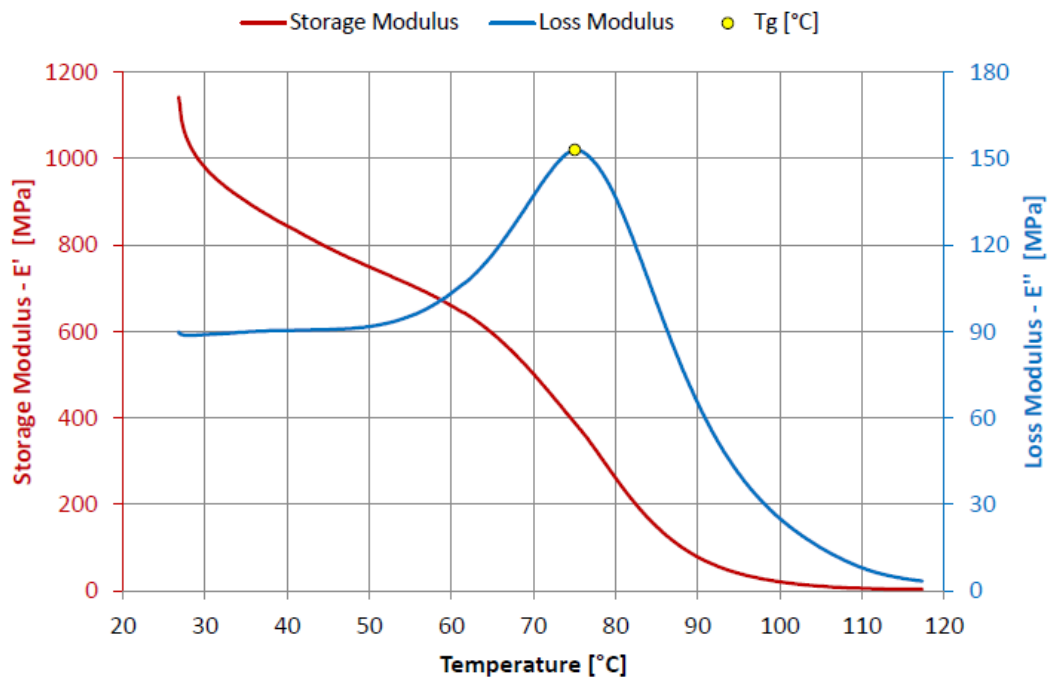
Příloha C graf 6 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 1,3:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) bez paraformaldehydu vytvořená z 30 % roztoku polystyrenu v limonenu



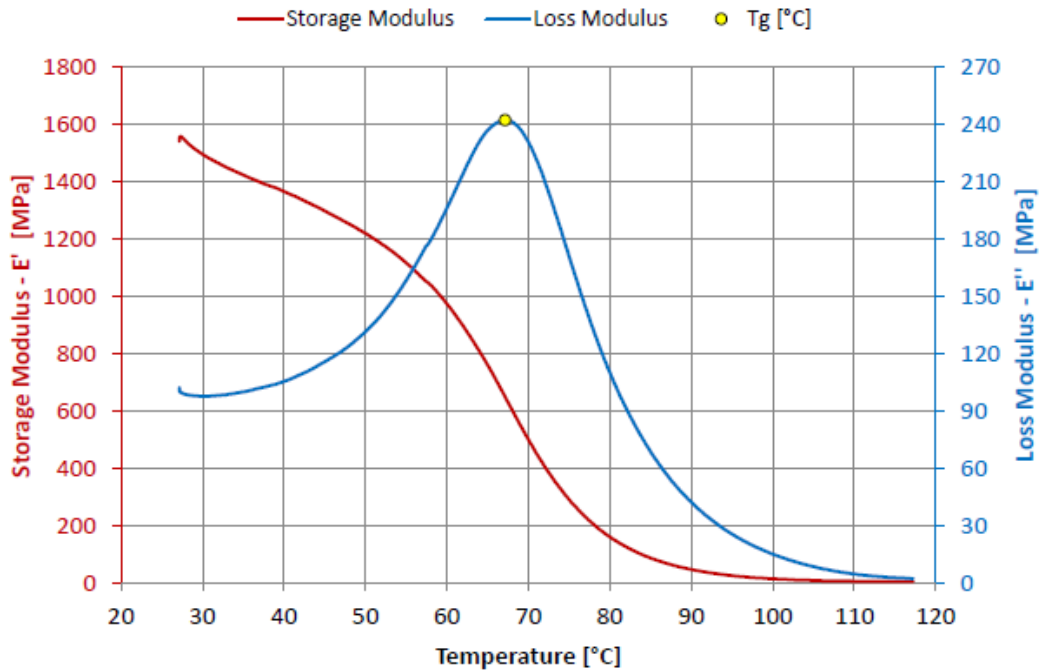
Příloha C graf 7 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 1:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) s 0,5 % paraformaldehydu vytvořená z 20 % roztoku polystyrenu v limonenu



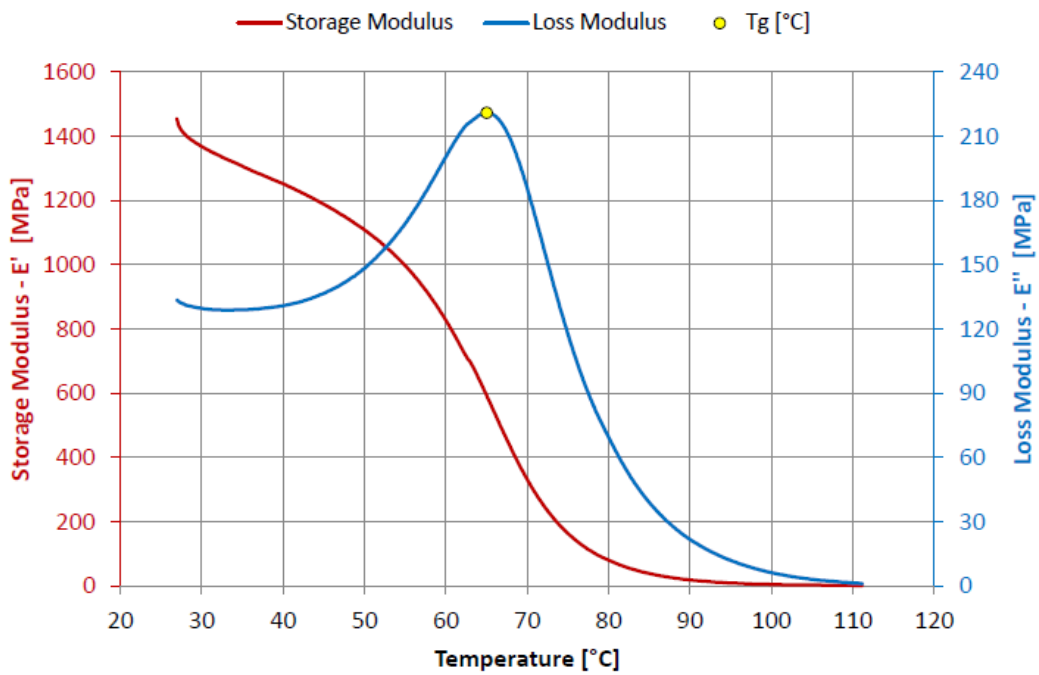
Příloha C graf 8 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 1:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) s 2 % paraformaldehydu vytvořená z 20 % roztoku polystyrenu v limonenu



Příloha C graf 9 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 1:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) s 5 % paraformaldehydu vytvořená z 20 % roztoku polystyrenu v limonenu



Příloha C graf 10 Dynamická mechanická analýza membrány s poměrem 0,6:1 (poměr hmotnosti ionexu ku hmotnosti polystyrenu ve směsi) s 3 % paraformaldehydu vytvořená z 20 % roztoku polystyrenu v limonenu



Příloha CD

CD obsahuje soubor s bakalářskou prací s názvem BPJanSláma. Použitý formát je pdf.