

HETEROGENNÍ KATIONVÝMĚNNÉ MEMBRÁNY NA BÁZI SAMOSÍTUJÍCÍCH LATEXOVÝCH POJIV

JANA MACHOTOVÁ^a, ELIŠKA STRÁNSKÁ^b
a JIŘÍ ŠKORŇOK^a

^a Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ^b MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem
jana.machotova@upce.cz

Došlo 6.2.18, přijato 2.3.18.

Klíčová slova: emulzní polymerace, heterogenní iontovýměnná membrána, latex

Úvod

Iontovýmienné membrány jsou zpravidla tvořeny polymerním skeletem, na nějž jsou kovalentně vázány funkční iontové skupiny. Náboj iontů obsažených v membráně je kompenzován ekvivalentním nábojem vázaným v protiiontech. Je-li iontovýmienná membrána umístěna do vodného roztoku, polymerní skelet zbotná a stává se plastickým. Ve zbotnalém polymeru se mohou protiionty volně pohybovat difuzním mechanismem nebo působením elektrického pole. Za předpokladu, že bude zachována elektroneutralita, mohou protiionty vystupovat z membrány a vstupovat do ní z vnějšího roztoku. V elektrickém poli se tedy iontovýmienná membrána chová jako iontový vodič a s vysokou selektivitou propouští ionty jednoho typu náboje. Iontovýmienné membrány se používají v různých průmyslových procesech, jako je např. elektrodialytické zahušťování mořské vody při výrobě jedlé soli, odsolování slané vody, oddělování iontových materiálů od neiontových materiálů, znovuzískání kyselin a zásad z odpadních kyselých a alkalických roztoků, při dehydrataci s vodou mísitelných organických rozpouštědel pomocí pervaporace atd.

V současnosti se komerčně dostupné iontovýmienné membrány nejběžněji dělí na homogenní a heterogenní. Homogenní iontovýmienná membrána se skládá z jedné fáze, zatímco heterogenní iontovýmienná membrána obsahuje fáze nejméně dvě. V případě homogenní membrány plní jediný polymer funkci iontovýmienné pryskyřice i stavebního materiálu, který tvoří membránu. Obvykle platí, že homogenní iontovýmienné membrány disponují dobrými elektrochemickými vlastnostmi, zatímco jejich mechanická pevnost je nízká, proto musí být často vyráběny za použití armující textilie¹. Naproti tomu heterogenní

iontovýmienné membrány zpravidla vykazují přijatelné mechanické kvality, ovšem jejich elektrochemické vlastnosti jsou horší.

V případě heterogenních iontovýmienných membrán jsou funkce strukturální výztuže a iontovýmienné schopnosti přiřazeny dvěma rozdílným polymerům. Jeden polymer je stavební materiál, který musí být pevný, elastický a zároveň houževnatý, zatímco druhý polymer je iontovýmienný materiál, který nemusí splňovat vysoké požadavky na mechanické vlastnosti, je však nositelem elektrochemických vlastností. Z tohoto pohledu nabízí oblast heterogenních iontovýmienných membrán stále široké pole výzkumu akademického i aplikovaného za využití moderních metod a materiálů.

Většina komerčně dostupných heterogenních iontovýmienných membrán je vyráběna z polymerního pojiva, jímž je zpravidla polyethylen nebo polypropylen. Konvenční metody výroby těchto membrán, založené na lisování, kalandrování a extruzi, však vyžadují náročné přístrojové vybavení a rovněž vedou k degradaci určitého podílu iontovýmienných skupin vlivem zvýšených teplot a tlaků, jímž je membránový materiál během svého zpracování vystavován. Tyto zápory mohou být snadno eliminovány v případě přístrojově nenáročných technologií výroby membrán na bázi latexového pojiva, která spočívá ve smísení latexu a iontovýmienné pryskyřice, odlití směsi do forem požadovaných tvarů a vysušení membránových folií při běžné teplotě^{2,3}. Tímto jednoduchým technologickým postupem mohou snadno vznikat heterogenní iontovýmienné membrány s geometrickou rozmanitostí, houževnatostí, nízkými výrobními náklady a minimálním dopadem na životní prostředí.

Cílem práce byla příprava účinných heterogenních kationvýmienných membrán za využití latexů jako alternativních pojivových materiálů. Vzhledem k tomu, že síťování je jednoduchý způsob, jak zvýšit tvarovou stálost a mechanické vlastnosti polymerů, byly latexy podrobeny tzv. keto-hydrazidovému samosíťování (viz schéma 1), založenému na reakci karbonylové skupiny, která je součástí polymerních latexových částic, a dihydrazidu, rozpuštěného ve vodné fázi latexu⁴⁻⁶. Byl sledován vliv chemického složení latexového polymeru z hlediska obsahu akrylátové kyseliny na elektrochemické vlastnosti membrán. Rovněž byl hledán optimální poměr latexového pojiva a komerční kationvýmienné pryskyřice.

Experimentální část

Materiály

K syntéze samosíťujících latexových pojiv byly použity tyto monomery: styren (S), *n*-butyl-akrylát (BA), kyselina methakrylová (KMA) a diacetonakrylamid (DAAM). Monomery byly zakoupeny od Sigma-Aldrich (ČR) stejně jako síťující činidlo – dihydrazid kyseliny adipové (ADH). Jako emulgátor byl použit Disponil FES 993 (BASF, ČR), jako iniciátor sloužil peroxidisíran

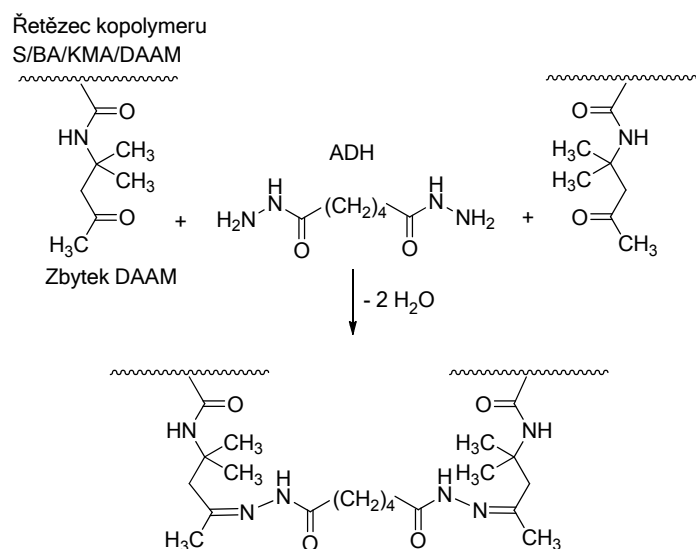


Schéma 1. Keto-hydrazidová samosíťující reakce

amonný (Henkel, ČR). Suqing 001 x 7 Na (Jiangsu Suqing Water Treatment Engineering Group Co., Čína), což je silně kyselá kationvýměnná pryskyřice na bázi styren-divinylbenzenového gelu, byla použita jako iontovýměnná složka pro přípravu heterogenních kationvýměnných membrán.

Syntéza samosíťujících latexových pojiv

Pomocí techniky semi-kontinuální emulzní polymerace byly připraveny latexy na bázi styrenu a *n*-butylakrylátu lišící se obsahem kopolymerované kyseliny methakrylové. Detailní složení polymerů je uvedeno v tab. I. Aby mohly proběhnout samosíťující reakce s ADH, byly do polymerní struktury zavedeny karbonylové skupiny tak, že do polymerační směsi byl přidán konstantní podíl komonomeru DAAM. Zastoupení S a BA bylo zvoleno tak, aby se teplota skelného přechodu výsledných kopolymerů pohybovala okolo 0 °C.

Latexy byly připravovány ve skleněné reakční nádobě o objemu 700 ml pod inertní atmosférou při teplotě 85 °C podle receptury uvedené v tab. II. Nejprve byla do reakční nádoby předložena destilovaná voda, emulgátor a iniciátor. Po dosažení polymerační teploty bylo spuštěno přikapávání emulze monomerů rychlostí přibližně 2 ml min⁻¹. Po dokončení přikapu emulze monomerů byl reakční systém ponechán polymerovat po dobu 120 min. pH latexu bylo upraveno na hodnotu 8,5 pomocí 10% vodného roztoku amoniaku. Samosíťující latexová pojiva vznikla smícháním latexu s 10% vodným roztokem ADH v množství, které odpovídá molárnímu poměru DAAM:ADH = 2:1. Obsah sušiny samosíťujících latexových pojiv byl cca 33 hm. %.

Tabulka I

Složení samosíťujících latexových pojiv lišících se obsahem kyseliny methakrylové v emulzním kopolymeru. Zkratky viz text

Vzorek	Obsah KMA [mol. %]	Násada monomerů [g] KMA/S/BA/DAAM
KMA 1	7,0	12/74/108/6
KMA 2	10,5	18/66/110/6
KMA 3	14,0	24/58/112/6
KMA 4	20,9	36/42/116/6

Tabulka II

Složení polymeračního systému

Složka v reaktoru	Množství [g]
Voda	120
Disponil FES 993	0,8
Peroxodisíran amonný	0,4
Emulze monomerů	Množství [g]
Voda	270
Disponil FES 993 IS	15,6
Peroxodisíran amonný	0,8
Monomery	200

Příprava a hodnocení heterogenních kationvýměnných membrán

Laboratorní příprava heterogenních kationvýměnných membrán obsahujících 15, 30, 45 a 60 hm.% komerční kationvýměnné pryskyřice (vztaženo na celkovou hmotnost suché membrány) spočívala v předložení požadovaného množství jemně mleté kationvýměnné pryskyřice ve formě husté vodné pasty (obsah sušiny cca 70 hm.%) do vodné disperze samosíťujícího latexového pojiva. Poté následovala homogenizace směsi pomocí běžného laboratorního míchadla při otáčkách 200–400 rpm po dobu 5 min. Výsledná směs byla odlita do silikonové formy o rozměrech $100 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$. Membrány byly ponechány vysychat při teplotě $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $45 \pm 5 \%$ po dobu 7 dní. Poté byly hodnoceny charakteristické vlastnosti membrán za použití metod popsanych v literatuře^{7–9}. Hlavními sledovanými parametry byly iontovýměnná kapacita (*IEC*), permselektivita (*P*), plošný odpor (*R_A*), specifický odpor (*R_S*) a absorpce vody (*A*).

Výsledky a diskuse

Charakteristické vlastnosti připravených heterogenních kationvýměnných membrán lišících se stupněm funkcionalizace latexového pojiva karboxylovými skupinami a zároveň i obsahem komerční kationvýměnné pryskyřice

jsou uvedeny v tab. III spolu s parametry komerční vysoce účinné armované heterogenní membrány Ralex[®] na bázi polyethylenové polymerní matrice. Ukázalo se, že při srovnatelném obsahu kationvýměnné pryskyřice vedl rostoucí obsah stavebních jednotek kyseliny methakrylové ve struktuře latexového pojiva k výraznému zvýšení iontovýměnné kapacity výsledných kationvýměnných membrán, avšak na úkor zvýšení absorpce vody. (Zvýšená schopnost absorbovat vodu zpravidla naznačuje nežádoucí pokles rozměrové stálosti i mechanických vlastností membrány vystavené kontaktu s vodou.) Při posuzování vlivu obsahu komerční kationvýměnné pryskyřice bylo zjištěno, že při nízkém obsahu kationvýměnné pryskyřice (15 hm.%) byly připraveny membrány vykazující nedostatečné elektrochemické vlastnosti z hlediska *IEC*, *R_A* a *R_S*, zatímco při obsahu kationvýměnné pryskyřice 45 a 60 hm.% již bylo dosaženo vyhovujících hodnot těchto veličin u téměř všech typů latexových pojiv.

Dále bylo zjištěno, že ve srovnání s komerční membránou Ralex[®] sice všechny membrány využívající latexové pojivo vykazovaly nižší permselektivitu (schopnost separace kationtů od aniontů) a vyšší absorpci vody, nicméně se ukázalo, že membrány tvořené samosíťujícími latexovými pojivy KMA 2 (10,5 mol.% KMA v kopolyměru) a KMA 3 (14 mol.% KMA v kopolyměru) a 45, popř. 60 hm.% kationvýměnné pryskyřice vykazovaly dostačující elektrochemické vlastnosti i botnavost, aby mohly být využívány k nenáročným elektro-separačním

Tabulka III

Charakteristické vlastnosti heterogenních membrán v závislosti na typu latexového pojiva a na množství kationvýměnné pryskyřice

Vzorek	Obsah katexu [%]	<i>IEC</i> [mekv g ⁻¹]	<i>P</i> [%]	<i>R_A</i> [Ω cm ²]	<i>R_S</i> [Ω cm]	<i>A</i> [%]
KMA 1	15	0,45	63,0	933,3	7 457,0	31,8
	30	0,78	69,5	114,8	1 125,0	51,3
	45	0,89	69,2	7,8	48,7	66,0
	60	1,38	62,1	3,5	42,0	81,9
KMA 2	15	0,69	67,8	426,4	5 816,0	61,4
	30	1,64	61,2	39,9	382,6	89,2
	45	2,38	65,1	5,3	47,5	108,5
	60	2,80	70,8	4,2	31,3	113,1
KMA 3	15	1,49	44,9	275,9	3 894,0	66,5
	30	2,14	69,0	9,2	124,9	81,1
	45	2,27	73,3	4,7	46,6	106,7
	60	2,31	67,7	2,5	25,8	117,5
KMA 4	15	2,08	54,7	518,4	5 831,0	156,1
	30	3,04	69,5	14,9	142,2	172,7
	45	3,16	71,5	5,6	46,5	215,2
	60	3,28	68,9	2,9	24,5	257,4
Ralex [®]	60	> 2,2	> 90	< 8	< 120	< 65

procesům (např. pro hrubé odsolení vody či pro operace, kde není kladen důraz na vysokou hodnotu permselectivity a tudíž i vysokou čistotu produktu). Lze tedy konstatovat, že se samosíťující latexy funkcionalizované 10–15 mol.% KMA jeví jako nadějně pojivové materiály pro technologicky nenáročnou výrobu kationvýměnných heterogenních membrán.

Závěr

Předmětem práce byla příprava účinných heterogenních kationvýměnných membrán za využití samosíťujících styren-butyl-akrylátových latexů jako alternativních pojivových materiálů a komerční kationvýměnné pryskyřice jako iontovýměnné složky. Latexy byly připraveny technikou semi-kontinuální emulzní polymerace. Bylo zjištěno, že při obsahu komerční kationvýměnné pryskyřice 45 a 60 hm.% dosahovaly heterogenní membrány v případě všech typů latexových pojiv výborných elektro-separačních vlastností z hlediska iontovýměnné kapacity, plošného a specifického odporu, avšak v porovnání s komerční membránou Ralex[®] vykazovaly nižší permselectivitu a vyšší botnavost ve vodě. Navzdory tomuto nedostatku se samosíťující latexy funkcionalizované 10–15 mol.% kyseliny methakrylové jeví jako nadějně pojivové materiály pro technologicky nenáročnou výrobu kationvýměnných heterogenních membrán.

Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.

Seznam použitých zkratk

<i>A</i>	absorpce vody
ADH	dihydrazid kyseliny adipové
BA	<i>n</i> -butyl-akrylát
DAAM	diacetonakrylamid
<i>IEC</i>	iontovýměnná kapacita
KMA	kyselina methakrylová
<i>P</i>	permselectivita
<i>R_A</i>	plošný odpor
<i>R_S</i>	specifický odpor
S	styren

LITERATURA

1. Xu T.: *J. Membr. Sci.* 263, 1 (2005).
2. Philamore H., Rossiter J., Walters P., Winfield J., Ieropoulos I.: *J. Power Sources* 289, 91 (2015).
3. Lin R., Chen B., Chen G., Wu J., Chiu H., Suen S.: *J. Membr. Sci.* 326, 117 (2009).
4. Pi P., Wang W., Wen X., Xu S., Cheng J.: *Prog. Org. Coat.* 81, 66 (2015).
5. Wang R. M., Wang J. F., Wang X. W., He Y. F., Zhu Y. F., Jiang M. L.: *Prog. Org. Coat.* 71, 369 (2011).
6. Kessel N., Illsley D. R., Keddie J. L.: *J. Coat. Technol. Res.* 5, 285 (2008).
7. Stránská E., Weinertová K., Neděla D., Křivčík J.: *Chem. Pap.* 72, 89 (2018).
8. Bulejko P., Stránská E., Weinertová K.: *J. Solid State Electrochem.* 21, 111 (2017).
9. Machotova J., Stranska E., Skornok J., Zarybnicka L., Melanova K., Rychly J., Ruckerova A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 45467 (2017).

J. Machotová^a, E. Stránská^b, and J. Škorňok^a
(^aInstitute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, University Pardubice, ^bMemBrain s.r.o.):
Heterogeneous Cation Exchange Membranes Based on Self-crosslinking Latex Binders

The paper deals with the low-cost technology of producing heterogeneous ion-exchange membranes based on latex binder. This technology consists of mixing latex and ion-exchange resin, casting the mixture into molds of desired shapes, and drying membrane foils at room temperature. Effective heterogeneous cation exchange membranes using self-crosslinking styrene-butyl acrylate latexes as alternative binder materials and commercial cation exchange resin as an ion exchange component were prepared. The latexes were synthesized by the semi-continuous emulsion polymerization technique. It has been found that the heterogeneous membranes containing 45–60 wt.% of the commercial cation exchange resin exhibited excellent electro-separation properties in terms of ion-exchange capacity and electric resistance for all types of latex binders, but they suffered from lower permselectivity and higher water-swelling compared to a commercial Ralex[®] membrane. In contrast, the self-crosslinking latexes functionalized with 10–15 mol.% of methacrylic acid appear as promising binder materials for the technologically easy production of cation exchange heterogeneous membranes.

Keywords: emulsion polymerization technique, heterogeneous ion-exchange membranes, latex