

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

SLEDOVÁNÍ FUNKČNOSTI VYBRANÝCH KATEXŮ PŘI TEPELNÉM ZATĚŽOVÁNÍ

LUCIE ZÁRYBNICKÁ^a, ELIŠKA STRÁNSKÁ^b,
MIROSLAV VEČEŘA^a, EVA ČERNOŠKOVÁ^c
a KLÁRA MELÁNOVÁ^d

^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, ^c Společná laborator chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie, v.v.i., AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha a ^d Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ^d Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha lucie.zarybnicka@student.upce.cz

Došlo 6.2.15, přijato 10.3.15.

Klíčová slova: katexy, tepelné zatěžování, iontovýměnná kapacita

Úvod

Katexy procházejí během přípravy iontoměničové membrány řadou technologických operací, během kterých dochází k teplotnímu namáhání¹. Například pro promývání a sušení se využívá teplot okolo 110 °C a homogenizace ionexů probíhá okolo 140 °C. Operace probíhající za zvýšené teploty mohou ovlivnit výměnu iontů, což má vliv na hodnoty iontovýměnné kapacity, a tedy na funkčnost daného ionexu. Degradace tepelným namáháním u katexů s funkčními -SO₃H skupinami probíhá tak, že nejprve dochází k dehydrataci a poté k rozkladu kyseliny sulfonové na oxid siřičitý².

Cílem této práce bylo sledovat dva vybrané katexy v H⁺ cyklu po teplotním namáhání. U vzorků katexů byla stanovena iontovýměnná kapacita jako ukazatel funkčnosti ionexů před a po teplotním zatížení, distribuce velikostí částic a změřena botnavost. Dále byly charakterizovány vzorky z hlediska tepelného chování termogravimetrickou analýzou a diferenční skenovací kalorimetrií.

Experimentální část

Použitý materiál

Byly vybrány dva typy komerčních silně kyselých gelových katexů (tab. I) nesoucí funkční skupiny -SO₃H a tvořené maticí z kopolymeru styren-divinylbenzenu (S-DVB). Vzorky byly podrobeny teplotní zátěži v rozsahu teplot 75 °C až 160 °C při různých dobách působení v H⁺ cyklu, konkrétně při 105 °C po dobu 1 hodiny, 140 °C po dobu 1, resp. 4 hodin, 160 °C po dobu 4 hodin. Před samotným testováním iontovýměnné kapacity (ion exchange capacity, IEC) byly katexy podrobeny kondicionaci (viz dále).

Tabulka I

Iontovýměnná kapacita (v ekvivalentech na litr) vybraných komerčně dodávaných katexů³

Název katexu	IEC od výrobce [eq l ⁻¹]
Purolite C120E	> 1,5
DOWEX HCR-S/S	> 1,9

Příprava vzorků

Vzorky byly nejprve ponechány zbotnat v demineralizované vodě po dobu 8 hodin. Poté byly vzorky kondicionovány následujícím způsobem. Vzorky o hmotnosti 5 g byly přelity 1 M roztokem HCl a ponechány 12 h na třepačce při laboratorní teplotě (po 6 h byl vyměněn roztok za nový). Pak byl vzorek dekantován a katexy byly propláchnuty demineralizovanou vodou. Poté byl každý vzorek rozdělen na dvě části, jedna část byla sušena při 75 °C po dobu 24 h a druhá byla ponechána ve vlhkém prostředí.

Použitá technika

- laboratorní termovážky Kern MRS 120-3 na měření zbytkové vlhkosti,
- dispergátor Hydro 2000MU na stanovení distribuce velikostí částic za mokra (Malvers Instrument, MasterSizer 2000),
- titroprocesor 682 s 665 dosimatem pro stanovení iontovýměnné kapacity,
- diferenční skenovací kalorimetr Mettler DSC 13E; měření probíhalo v hliníkových kelímcích v rozsahu teplot 25–400 °C a rychlostí ohřevu 5 °C min⁻¹,
- termogravimetrie byla provedena na přístroji sestaveném z počítače, trouby a vah Sartorius BP210 S. Měření probíhalo v křemenných ampulkách v rozsahu teplot 25–950 °C při rychlosti ohřevu 5 °C min⁻¹.

Stanovení iontovýměnné kapacity

Vlastní stanovení bylo provedeno po kondicionaci katexů v H^+ cyklech následujícím způsobem. K 0,5 g vzorku katexu vždy v duplikátu v polyethylenové lahvi bylo přidáno 50 ml 0,1 M NaOH, poté byl vzorek ponechán na třepačce 1 hodinu při laboratorní teplotě. K vlastnímu stanovení bylo odpipetováno 10 ml roztoku do 50 ml kádinky a zředěno na objem 30 ml. Následně bylo do roztoku vloženo magnetické míchadlo a skleněná elektroda, za stálého míchání byl vzorek titrován 0,1 M HCl a bod ekvivalence byl stanoven pomocí titroprocesoru. Iontovýmienná kapacita vztažená na gram sušiny byla vypočtena z úbytku hydroxidu sodného pomocí vztahu:

$$IEC_{\text{katexu}} = [c_{\text{NaOH}} - (c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}})] \times V_{\text{NaOH}}/m_{\text{katexu}}$$

kde c_{NaOH} – koncentrace přidávaného roztoku NaOH [$g\ l^{-1}$], c_{HCl} – koncentrace titračního roztoku HCl [$g\ l^{-1}$], V_{NaOH} – odebrané množství roztoku k titraci [ml, zde 10], V_{NaOH} – přidávané množství 0,1 M NaOH [ml, zde 50], m_{katexu} – hmotnost vysušeného katexu [g].

Stanovení botnavosti

Stanovení botnavosti bylo provedeno následujícím způsobem. Vzorky katexů byly nechány zbotnat po dobu 12 hodin v demineralizované vodě, poté byly převedeny do odměrného válce o objemu 10 ml. Celý objem odměrného válce byl poté převeden na filtrační papír a sušen v sušárně do konstantní hmotnosti (cca 1 h při 75 °C, poté při 105 °C po dobu 4 h) na předem vysušených a zvážených Petriho miskách.

Stanovení velikosti distribuce částic

Pro původní vzorky ionexů byla stanovena distribuce velikostí částic za mokra. K vlastnímu měření bylo naváženo 100 mg vzorku, poté bylo přidáno malé množství vody a pomocí kopisti byla provedena homogenizace vzorku. Takto připravená suspenze byla kvantitativně převedena do kádinky a změřena distribuce částic.

Tabulka III

Výsledky stanovení iontovýmienných kapacit (IEC v eq/l) pro vlhké a sušené vzorky v H^+ cyklu při různých typech tepelného namáhání

Katex/teplota/čas	75° C	105° C	140° C/1 h	140° C/4 h	160° C/4 h
<i>Vlhké vzorky</i>					
Purolite C120E	–	–	1,67	1,47	1,27
DOWEX HCR-S/S	–	–	1,46	1,35	1,15
<i>Sušené vzorky</i>					
Purolite C120E	1,59	1,75	1,65	1,45	1,11
DOWEX HCR-S/S	1,41	1,83	1,34	1,44	1,18

Termická charakteristika katexů

Teplotně nenamáhané vzorky katexů byly charakterizovány jednak termogravimetrickou analýzou za přístupu vzduchu, s rychlostí ohřevu 5 °C min⁻¹ v teplotním rozmezí 25–950 °C, jednak diferenční skenovací kalorimetrií v atmosféře za přístupu vzduchu, s rychlostí ohřevu 5 °C min⁻¹ v teplotním rozmezí 35–400 °C. Pro porovnání byly takto změřeny vzorky i po tepelném namáhání při 140 °C po dobu 4 h.

Výsledky a diskuse

Pro hodnocení funkčnosti vybraných katexů byla jako hodnotící vlastnost zvolena iontovýmienná kapacita, tj. veličina udávající množství iontů, které je schopen daný systém poutat⁴. Iontovýmienná kapacita byla stanovena i pro původní vzorky bez tepelného zatížení (tab. II).

Dále byla stanovena iontovýmienná kapacita pro katexy v H^+ cyklu po tepelném zatěžování, sušené i vlhké (tab. III). Výsledky ukazují, že hodnoty IEC klesají pro katexy v H^+ cyklu s rostoucím tepelným zatěžováním, což je způsobeno degradací funkčních skupin $-SO_3H$ ve struktuře katexu, které tímto zatěžováním uvolňují SO_2 .

Dalším parametrem, který má význam při sledování funkčnosti katexů, je botnavost (objem jednoho gramu po nabotnání ve vodě). S vyšší hodnotou botnavosti lze očekávat i vyšší hodnoty vodivosti, což souvisí s vyšší hodnotou afinity⁵.

Stanovení botnavosti bylo provedeno jak pro vzorky tepelně nezatížené, tak pro vzorky po tepelném zatížení.

Tabulka II

Výsledky IEC pro porovnání hodnot od výrobců

Původní vzorky katexů	IEC od výrobce [eq l ⁻¹]	Stanovená IEC [eq l ⁻¹], při 75 °C
Purolite C120E	≥ 1,50	1,51
DOWEX HCR-S/S	≥ 1,90	1,83

Tabulka IV
Výsledky stanovení botnavosti

Vzorky katexů	Botnavost [ml g ⁻¹]		% zachování funkce botnavosti
	stanovení bez teplotního namáhání	stanovení po teplotním namáhání (140 °C/ 4 h)	
Purolite C120E	3,02	2,78	92,05
DOWEX HCR-S/S	4,16	3,58	86,06

Tabulka V
Výsledky stanovení rozsahu velikosti částic

Původní vzorky ionexů	Změřený rozsah velikostí částic [μm]	Deklarovaný rozsah velikostí částic od výrobce [μm]
Purolite C120E	338–1114	300–1200
DOWEX HCR-S/S	329–1114	300–1200

Podle teorie by se měly po teplotním zatížení snížit hodnoty botnavosti, a to v důsledku snížení počtu funkčních skupin, které mají vůči vodě nejvyšší afinitu z celé makromolekuly⁶. Výsledky (tab. IV) tento teoretický předpoklad potvrzují.

Pro původní vzorky ionexů byla stanovena distribuce velikosti částic za mokra. Z výsledků pro komerčně dodávané katexy (tab. V) lze konstatovat, že stanovení distribuce částic jsou v souladu s deklarovanými hodnotami od výrobců.

Pro charakterizaci jednotlivých katexů z hlediska tepelného namáhání byla provedena termogravimetrická analýza. Rozklad katexů probíhá v několika krocích. Při teplotách pod 200 °C dochází k prvnímu úbytku hmotnosti, která souvisí s degradací funkčních skupin ve struktuře katexů. Z výsledků (tab. VI) plyne, že začátek rozkla-

du nastává pro katex Purolite C120E okolo 400 °C, zatímco pro katex DOWEX HCR-S/S je patrný počátek rozkladu při teplotě okolo 300 °C.

Vzorky katexů byly podrobeny diferenční skenovací kalorimetrii. Pro porovnání byly změřeny vzorky před i po tepelném namáhání při 140 °C po dobu 4 h. Z výsledků (tab. VII, obr. 1) je patrné, že po tepelném namáhání dochází u testovaných katexů k endotermnímu rozkladu funkčních skupin, což lze sledovat snížením hodnot entalpií po tepelném namáhání.

Závěr

Vybrané komerčně dostupné typy katexů gelového typu s funkčními skupinami -SO₃H ztrácejí schopnost iontovýmění s postupujícím tepelným namáháním (s rostoucí teplotou a prodlužující se dobou zátěže). Během tepelného namáhání pravděpodobně dochází k dehydrataci s následnou degradací funkční skupiny až na SO₂. Z výsledků je patrné, že optimální je zpracování katexů v rozsahu teplot 105–115 °C, kdy je zachována iontovýměnná kapacita.

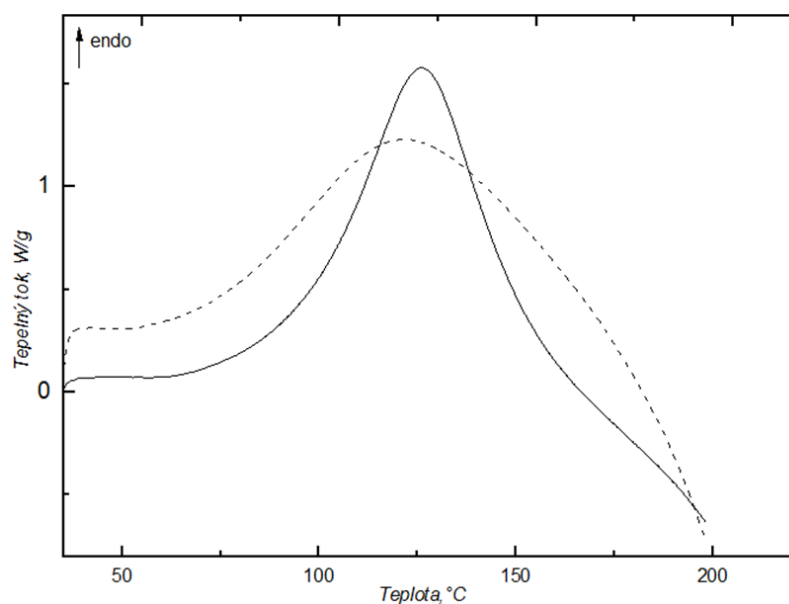
Příspěvek byl zpracován za podpory projektu No. CZ.1.05/2.100/03.0084 s názvem „Membrane Innovation Center“.

Tabulka VI
Výsledky termogravimetrické analýzy pro testované katexy

Vzorky katexů	Začátek rozkladu [°C]	Zůstatek hmotnosti při teplotě 950 °C [hm.%]
Purolite C120E	420	29,2
DOWEX HCR-S/S	325	28,6

Tabulka VII
Výsledky změn entalpií pro vzorky katexů před a po tepelném namáhání při 140 °C po dobu 4 h

Vzorky katexů	Entalpie [J g ⁻¹] bez tepelné zátěže	Entalpie [J g ⁻¹] po tepelné zátěži 140 °C / 4 h
Purolite C120E	260	135
DOWEX HCR-S/S	289	137



Obr. 1. DSC záznam pro vzorek katexu Purolite C120E před a po tepelném namáhání při 140 °C/4 hodiny; — Purolite C120E, --- Purolite C120E po tepelné zátěži

LITERATURA

1. Zagorodni A. A.: *Ion Exchange Materials: Properties and Applications*. Elsevier, UK 2006.
2. Singare P. U., Lokhande R. S., Madyal R. S.: *Open J. Phys. Chem. I*, 45 (2011).
3. Datasheety od dodavatelů, z www.purolite.com, www.dow.com, staženo 11. 1. 2015.
4. Dyer, A., Hudson M. J., Williams P. A.: *Progress in Ion Exchange: Advances and Applications*. Elsevier, UK 1997.
5. Šmíd J.: *Měníče iontů, jejich vlastnosti a použití*. SNTL, Praha 1954.
6. Saka T.: *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Royal Society of Chemistry, UK 2004.

L. Zárybnická^a, E. Stránská^b, M. Večeřa^a, E. Černošková^c, and K. Melánová^d (^aInstitute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, University of Pardubice, ^bMemBrain Ltd, Stráž pod Ralskem, ^cJoint Laboratory of Solid State Chemistry of Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague and Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, ^dInstitute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Monitoring of the Functionality of Selected Cation Exchangers in Thermal Loading**

The article deals with the influence of temperature on the ion exchange capacity of selected cation exchangers. Operations running at increased temperatures may influence the ion exchange of ion exchangers, which affects their ion exchange capacities. The ion exchangers were tested in the H⁺ form, at various temperatures, in the wet and dry states. Particle size distribution and swelling capacities were determined before and after the thermal loading. DSC and TGA as well as ion exchange capacities were measured. The results show that the thermal stresses decreased the ion-exchange functions of the resins.