

Wydział Chemiczny, Studia Stacjonarne II stopnia (magisterskie),
rok 1, semestr 2

kierunek: **INŻYNIERIA CHEMICZNA I PROCESOWA**

specjalność: **Inżynieria procesów chemicznych**

Instrukcję do wykonania ćwiczenia opracowała:

dr hab. inż. Dorota Jermakowicz-Bartkowiak, prof. Politechniki Wrocławskiej

Ćwiczenie – 1

Chłonność i pęcznienie polimerów

Uwaga: studenci przed ćwiczeniem nr 1 proszeni są o zapoznanie się z instrukcjami do ćwiczeń 2 i 3

Polimery to związki wielkocząsteczkowe zbudowane z makrocząsteczek charakteryzujące się odmiennymi właściwościami od związków małowcząsteczkowych. Posiadają one dużą masę cząsteczkową, powyżej 10 000. Związki o masie większej od 10 000 wykazują zespół charakterystycznych właściwości odmiennych od właściwości związków małowcząsteczkowych (np. wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, plastyczność oraz **specyficzne zachowanie w roztworze**). Jako największą masę cząsteczkową związków małowcząsteczkowych umownie przyjęto wartość 500, natomiast w przedziale mas 500 do 10 000 występują związki zwane **oligomerami**, o budowie podobnej do makrocząsteczki polimeru ale odmiennych właściwościach od monomeru i polimeru końcowego.

Makrocząsteczki (czyli cząsteczki o długim łańcuchu) polimerów składają się z powtarzających ugrupowań atomów czyli tzw. **merów**. Substancjami do otrzymywania polimerów są związki o małej masie cząsteczkowej, zwane **monomerami**, które muszą być przynajmniej dwufunkcyjne.

Polimery w odróżnieniu od związków małowcząsteczkowych mogą stanowić struktury usieciowane przestrzennie. Z uwagi na specyficzną budowę polimery zachowują się odmiennie w roztworach rozpuszczalników (organicznych oraz wody). Polimery usieciowane nigdy nie ulegną rozpuszczeniu, bowiem ich łańcuchy związane są przestrzennie wiązaniami kowalencyjnymi.

Proces rozpuszczania polimerów nieusieciowanych jest procesem długotrwałym, poprzedzonym procesem pęcznienia. W tym etapie cząsteczki rozpuszczalnika, których ruchliwość wielokrotnie przewyższa ruchliwość makrocząsteczek polimeru wolno wnikają (dyfundują) w głąb makrocząsteczki polimeru. Następnie rozpuszczalnik powoduje dalsze oddalenie (rozsuniecie) się makrocząsteczek polimeru i ostatecznie rozdziela się od siebie. Wtedy powstaje jednorodny rzeczywisty polimeru.

Natomiast polimery usieciowane ulegają tylko pęcznieniu w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku.

Celem ćwiczenia jest ocena zdolności usieciowanych polimerów do pęcznienia w oraz wyznaczenie chłonności wody polimerów w środowisku wodnym.

1.1. Pęcznienie polimerów

W zadaniu tym wykorzystane będą polimery hydrożelowe *Terra Hydrogel Aqua* na bazie usieciowanego poliakrylanu sodu lub potasu o różnej granulacji: pylisty **60-80 mesh** i **granulowany 10 - 40 mesh** (podane w Tab.1).

Skala Mesh jest powszechnie używana do określania wielkości ziarna materiałów sypkich i ziarnistych. Numer ziarna w tej skali oznacza ilość oczek sita na długości jednego cala tj. 2, 54 cm, przez które materiał się przesypał a zatrzymał na kolejnym sicie o mniejszych oczkach. Numer sita, czyli tzw. liczba „mesh” oznacza ilość oczek na 1 cal (25,4 mm) długości sita. W załączniku 1 podano przykładowe wielkości ziaren w skali mesh.

Terra Hydrogel Aqua występuje w dwóch postaciach:

1. **Hydrogel w postaci granulatu** jest wykorzystywany do specjalistycznych zabiegów dogłębowej iniekcji hydrożelowej.
2. **Hydrogel w postaci pylistej** jest wykorzystywana przez firmy specjalizujące się w hydroobsiewie.

Tab. 1 Polimery hydrożelowe TetraHydrogel Aqua

Nr polimeru	Opis	
1	Hydrożel 1 Pylisty	Usieciowany polimer akrylowy: wilgotność (w %): 6-10 / stopień absorpcji wody destylowanej: 350-550g H ₂ O/1g żelu / stopień absorpcji solanki: 40-70g/1g żelu prędkość absorpcji: 0,5-2 h / granulacja: 60-80 mesh / biodegradacja: 3-5 lat / pH: 6-8 /
2	Hydrożel 2 granulowany	Usieciowany polimer akrylowy: wilgotność (w %): 6-10 / stopień absorpcji wody destylowanej: 350-550g H ₂ O/1g żelu / stopień absorpcji solanki: 40-70g/1g żelu prędkość absorpcji: 0,5-2 h / granulacja: 20 - 40 mesh / biodegradacja: 3-5 lat / pH: 6-8 / 70g/1g żelu /

Polimery TetraHydrogel Aqua udostępnione zostały niepłatnie przez firmę Terra Group Alpha
Dane do pobrania ze strony <http://www.hydrogel.pl/index.html>

Wykonanie ćwiczenia

1. Odważyć w naczynkach wagowych na wadze analitycznej 0,5 g polimeru 1 i 2.
2. Przesypać je do szklanych cylindrów o objętości 50 ml i opisać cyframi 1 oraz 2 jak użyte polimery.
3. Przygotować stoper.
4. Dodać do cylindrów 25 ml wody destylowanej, wymieszać zawartość cylindra bagietką szklaną (bagietkę można w razie potrzeby spłukać wodą do cylindra) i ewentualnie w trakcie pęcznienia dodawać wody destylowanej
5. Włączyć stoper i **pilnie obserwować proces zachodzący w cylindrze**. Można nagrać film.
6. Co 30 sek. zaznaczać na cylindrze poziom złoza (obserwować pilnie przez 5 minut) a potem co 10 minut – również zaznaczać poziom złoza w cylindrze. Zanotować obserwacja i wysokość złoza.
7. Opisać zauważone zjawisko i porównać oba polimery.
8. Obliczyć pęcznienie objętościowe w g wody/g suchego polimeru i %.
9. Podać wielkość ziaren polimerów 1 i 2 przeliczoną ze skali Mesh na mm.

2 Cylindry 50 mL,

2 bagietki

Stoper

1.2. Oznaczanie chłonności

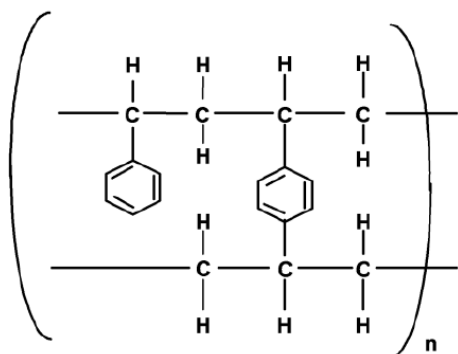
Tabela 2.

Nr polimeru	Opis	Skrót	Matryca polimerowa
3	Sorbent polimerowy Żywica polimerowa	XAD 4	usieciowany kopolimer: styren/divinylobenzen
4	Kationit Kationowymienna żywica polimerowa-	C102	usieciowany kopolimer: poliakrylan z grupami karboksylowymi
5	Anionit Aniono wymienna żywica polimerowa	A400	Usieciowany kopolimer (styren/divinylobenzen) z silnie zasadowymi grupami

Polimery C102 i A400 udostępniono nieodpłatnie przez firmę Purolite,

Dane do pobrania ze strony <http://www.radus.pl>

AMBERLITE™ XAD - 4 jest to **polimerowym adsorbentem** w postaci białych nierozpuszczalnych kulek. Jest to niejonowy usieciowany polimer na bazie kopolimeru styrenu i diwinylobenzenu, który wywodzi swoje właściwości adsorpcyjne z opatentowanej struktury (zawierającej ciągłą fazę polimeru i ciągłą fazę porową), dużego pola powierzchni i aromatycznego charakteru jego powierzchni (Rys.1 1).



Chemiczna struktura XAD-4

Materiały do pobrania <http://msdssearch.dow.com>

XAD-4

Struktura silnie usieciowana nadaje AMBERLITE XAD 4 doskonałą stabilność fizyczną, chemiczną i termiczną. Polimerowy adsorbent AMBERLITE XAD 4 można stosować w powtarzających się cyklach, w trybie kolumnowym lub wsadowym, do adsorpcji hydrofobowych cząsteczek z polarnych rozpuszczalników lub lotnych związków. Charakterystyczny rozkład wielkości porów sprawia, że AMBERLITE XAD 4 jest doskonałym sorbentem do zatażania substancji organicznych o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej w roztworach wodnych.

Purolite A400

Żywica jonowymienna anionitowa typu I, o standardowym uziarnieniu i strukturze żelowej. Głównym zastosowaniem A 400 są procesy demineralizacji wody i uzdatniania kondensatów. Charakteryzuje się dużą pojemnością wymienną i pozwala na uzyskanie niskich poślizgów krzemionki.

Purolite C104

Żywica jonowymienna kationitowa o standardowym uziarnieniu i strukturze żelowej, forma wodorowa. Unikalna struktura matrycy poliakrylowej i zawartych w niej grup funkcyjnych typu karboksylowego zapewnia wysoką, użytkową pojemność chemiczną jonitu oraz bardzo dobrą kinetykę pracy. Głównym zastosowaniem jonitu jest usuwanie

jonów Ca i Mg pochodzących z zasadowości wodorowęglanowej (twardości węglanowej) wody.

Oznaczenie chłonności wody – procedura postępowania

1. Spęcznione w wodzie polimery 3, 4 i 5 pobrane z pojemników PE(w ilość ok 4 gram) należy umieścić w nuczach z gęstą siatką, zrównoważyć nucze na wirówce (zrównoważyć oznacza umieścić na przeciwległych ramionach wirówki nucze o takich samych masach).
2. Następnie wirować przez 5 minut w wirówce laboratoryjnej przy prędkości 3 000 obrotów/minutę, aby pozbyć się cieczy z przestrzeni międzyziarnowych.
3. **UWAGA:** studenci wirują jedną porcję spęcznionego polimeru a następnie dzielą ją na podgrupy.
4. Studenci wpisują dane do tabeli 3.
5. W międzyczasie zważyć na wadze analitycznej 6 naczynek wagowych z przykrywkami (po 2 dla każdego polimeru) i opisać (przykładowy opis dla polimeru 3 : **3-1, 3-2**)
6. Po odwirowaniu mokre polimery umieść w dwóch zważonych naczynkach wagowych.
7. Zważyć mokre polimery z naczynkami.
8. Po czym naczynka z mokrymi polimerami odstawić do suszarki laboratoryjnej, w której jest temperatura 60°C na 1 godz.
9. Po 1 godz. ostudzić naczynka z polimerami i ponownie zważyć.
10. Następnie odstawić do suszenia w temp. pokojowej.
11. Na następnych zajęciach zważyć ponownie naczynka i dokonać obliczeń.
12. Wyliczone wartości chłonności wykorzystane będą do obliczeń w ćwiczeniach 2 i 3.

Chłonność wody, oznaczamy w ćwiczeniu symbolem **W**, jest to parametr określający ilość wody w gramach jaką może pochłonąć 1 gram suchego polimeru (sorbentu, jonitu). Jest on stosunkiem różnicy mas mokrego i suchego polimeru do masy suchego polimeru. Wyrażany jest w gramach wody zawartej w polimerze do masy 1 grama suchego polimeru.

$$W = \frac{m_{\text{mokry}} - m_{\text{suchy}}}{m_{\text{suchy}}} = \frac{m_{\text{mokry}}}{m_{\text{suchy}}} - 1 \left[\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g}} \right],$$

gdzie:

W – chłonność wody, $\left[\frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g}} \right]$

m_{mokry} – masa mokrego jonitu, [g]

m_{suchy} – masa suchego jonitu, [g].

gdzie:

W – chłonność wody [g H₂O/g polimeru]

m_{mokra} – masa mokrego, spęcznionego polimeru (sorbenta, jonitu) po odwirowaniu [g]

m_{sucha} – masa suchego polimeru [g]

$$\text{Zawartość polimeru w spęcznionym żelu: \%} = \frac{m_{sucha}}{m_{mokra}} \times 100\%$$

Tabela 3. Obliczenia chłonności

Polimer	Masa naczynka	Masa naczynka z odwirowanym polimerem, g	Masa mokrego polimeru, g	W g wody/g polimeru	W dane prod	%	% dane prod.
3-1							
3-2							
3							
4-1							
4-2							
4							
5-1							
5-2							
5							

Nucze z przykrywkami do wirowania 3 szt

Naczynka wagowe 6 sztuk

Bagietka 1 szt

1.3. Ocena pęcznienia złoża w kolumnach jonowymiennych

KOLUMNY JONOWYMIENE 2

1. Do upakowanych kolumn jonowymiennych z polimerem 4 i 5 należy wlać 50 ml wody destylowanej
2. Odkręcić kranik i wolno ok. 1 kropla na 15 sek ustawić przepływ
3. Papierkiem uniwersalnym sprawdzić pH wycieku
4. Zaznaczyć wysokość złoża
5. W międzyczasie obliczyć objętość złoża w kolumnie
6. Do kolumny 4 (kationit) dodać wlewając do kielicha roztwór 0,05 M NaOH
7. Do kolumny 5 (anionit) dodać wlewając do kielicha roztwór 0,05 M HCl
8. Obserwować pracę złoża
9. Obliczyć objętości złoża po przelaniu 100 ml roztworów
10. Złoża przemyć wodą destylowaną w ilości 100 mL
11. Wyjaśnić zaobserwowane zjawisko

Wymagania:

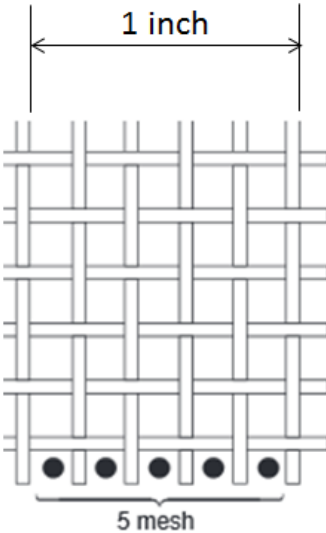
1. Studenci posiadają wiedzę na temat sorbentów i jonitów polimerowych, znają różnice między nimi,
2. Znają treść instrukcji
3. Sprawozdanie zawiera z wypełnione tabelki, obserwacje, obliczenia i wnioski

Literatura pomocnicza

1. S. Porejko, Chemia związków wielkocząsteczkowych,
2. Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych, pod redakcją M. Kozłowskiego
3. T. Winnicki Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska
4. Chemia polimerów , praca zbiorowa tom 3, pod redakcją Z. Floriańczyka

Załącznik 1.

Wielkość ziaren określa [skala mesh](#) (liczba oczek przypadających na 1 cal²). Aby określić gęstość sita, należy policzyć ilość otworów sita na odcinku jednego cala. (liczbę oczek na odcinku jednego cala od środka drutu pierwszego oczka do miejsca, w którym kończy się 1 cal). **Liczba otworów to właśnie gęstość sita w Mesh.** Tak więc sito o gęstości **4 Mesh oznacza, że na odcinku 1 cala znajdują się cztery małe kwadraciki** sita (zob. rysunek obok). Gdy liczba Mesh zwiększa się - wielkość cząsteczek maleje, proszek staje się bardziej mialki. Miara Mesh nie jest precyzyjnym określeniem wielkości ziarna. 00, 100–200 lub 200–400 mesh.



MESH SIZE CHART

US Mesh	microns (μm)	inches
4	4,760	0.187
5	4,000	0.157
6	3,360	0.132
7	2,830	0.111
8	2,380	0.0937
10	2,000	0.0787
12	1,680	0.0661
14	1,410	0.0555
16	1,190	0.0469
18	1,000	0.0394
20	840	0.0331
25	710	0.0280
30	590	0.0232
35	500	0.0197
40	420	0.0165
45	350	0.0138
50	297	0.0117
60	250	0.0098
70	210	0.0083
80	177	0.0070
100	149	0.0059
120	125	0.0049
140	105	0.0041
170	88	0.0035
200	74	0.0029
230	62	0.0024
270	53	0.0021
325	44	0.0017
400	37	0.0015
500	31	0.0012