

Bubrenje poli(akril-amida) u različitim vodenim otopinama

Kupus, Alisa

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:164230>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

BUBRENJE POLI(AKRIL-AMIDA) U RAZLIČITIM VODENIM
OTOPINAMA
ZAVRŠNI RAD

ALISA KUPUS

Matični broj: 5740

Split, rujan, 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
SMJER: ZAŠTITA OKOLIŠA

BUBRENJE POLI(AKRIL-AMIDA) U RAZLIČITIM VODENIM
OTOPINAMA
ZAVRŠNI RAD

ALISA KUPUS

Matični broj: 5740

Split, rujan, 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

**SWELLING OF POLY(ACRYL-AMIDE) IN VARIOUS AQUEOUS
SOLUTIONS**
BACHELOR THESIS

ALISA KUPUS

Parent number: 5740

Split, September, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij Kemijske tehnologije, smjer: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je 30.11. 2016. na 21. sjednici Fakultetskog vijeća

Mentor: Prof. dr. sc. Branka Andričić

Pomoć pri izradbi: Prof. dr. sc. Branka Andričić

BUBRENJE POLI(AKRIL-AMIDA) U RAZLIČITIM VODENIM OTOPINAMA

Alisa Kupus, matični broj: 5740

Sažetak:

Biorazgradljivi polimerni materijali intenzivno se istražuju zadnjih desetljeća. Njihova primjena postaje sve šira pa tako ponekad zamjenjuju konvencionalne polimere. Jedan od takvih biorazgradljivih polimera je i poli(akril-amid) (PAM) koji ima sve širu primjenu zahvaljujući sposobnosti upijanja i zadržavanja velike količine tekućine. U ovom radu praćena je kinetika bubrenja poli(akril-amida) u nekoliko različitih otopina: destiliranoj vodi, vodovodnoj vodi, otopini Substrala-tekućeg mineralnog gnojiva te u ekstraktu vrtnje zemlje. Za ispitivanje su upotrijebljene granule poli(akril-amida). Granule su prije bubrenja odvagane na analitičkoj vagi te su za bubrenje korištene granule otprilike jednake veličine. Stupanj bubrenja određen je gravimetrijskom metodom. Na temelju dobivenih rezultata napravljene su krivulje ovisnosti stupnja bubrenja (α) o vremenu (t). Utvrđeno je da PAM sporije bubri u ekstraktu vrtnje zemlje i Substralu, u odnosu na vodovodnu i destiliranu vodu.

Ključne riječi: polimer, hidrogel, poli(akril-amid), bubrenje, kinetika bubrenja

Rad sadrži: 34 stranice, 22 slike, 5 tablice, 9 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - predsjednik
2. Dr. sc. Miće Jakić - član
3. Prof. dr. sc. Branka Andričić - mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf formatu) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Study: Undergraduate study of Chemical Technology, orientation: Environmental protection

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved on October 30, 2016 on Faculty Council session no. 21

Mentor: Branka Andričić, PhD, Full professor

Technical assistance: Branka Andričić, PhD, Full professor

SWELLING OF POLY(ACRYL-AMIDE) IN VARIOUS AQUEOUS SOLUTIONS

Alisa Kupus, parent number: 5740

Abstract:

Biodegradable polymers have been intensively investigated last decades. Their application becomes wider and they can replace some conventional plastics. One such biodegradable polymer is poly(acrylamide) (PAM) which has a relatively wide use due to the ability to absorb and retain a large amount of fluid. In this paper poly(acrylamide) swelling kinetics are monitored in several different solutions: distilled water, tap water, Substral solution and garden soil extract. Poly(acrylamide) granules were used for the test. Prior to swelling the granules of roughly the same are weighed on an analytical balance. The swelling degree is determined by a gravimetric method. Based on the obtained results, the dependence of swelling (α) on time (t) was made. It was found that PAM was slightly swollen in garden soil extract and Substral solution, compared to tap water and distilled water.

Keywords: polymer, hydrogel, poly(acrylamide), swelling, kinetics of swelling

Thesis contains: 34 pages, 22 figures, 5 tables, 9 references

Original language: Croatian

Defence committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Vesna Sokol - PhD, associate professor | chair person |
| 2. Miće Jakić - PhD, assistant prof. | member |
| 3. Branka Andričić - PhD, full prof. | supervisor |

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod mentorstvom prof. dr. sc. Branke Andričić, u razdoblju od 01. siječnja do 30. kolovoza 2017. godine.

ZADATAK

1. Pratiti bubrenje poli(akril-amida), određivanjem stupnja bubrenja (α) s vremenom (t) u različitim otopinama vodovodnoj vodi, destiliranoj vodi, otopini mineralnog gnojiva, Substral, te ekstraktu vrtnje zemlje, gravimetrijskom metodom.
2. Odrediti konstantu A i ravnotežni stupanj bubrenja, α_{∞} , za svaku kapljevinu te usporediti brzine bubrenja poli(akril-amida) u različitim kapljevinama.

SAŽETAK

Biorazgradljivi polimerni materijali intenzivno se istražuju zadnjih desetljeća. Njihova primjena postaje sve šira pa tako ponekad zamjenjuju konvencionalne polimere. Jedan od takvih biorazgradljivih polimera je i poli(akril-amid) (PAM) koji ima sve širu primjenu zahvaljujući sposobnosti upijanja i zadržavanja velike količine tekućine. U ovom radu praćena je kinetika bubrenja poli(akril-amida) u nekoliko razlićitih otopina: destiliranoj vodi, vodovodnoj vodi, otopini Substrala-tekućeg mineralnog gnojiva te u ekstraktu vrtne zemlje. Za ispitivanje su upotrijebljene granule poli(akril-amida). Granule su prije bubrenja odvagane na analitićkoj vagi te su za bubrenje korištene granule otprilike jednake velićine. Stupanj bubrenja određen je gravimetrićskom metodom. Na temelju dobivenih rezultata napravljene su krivulje ovisnosti stupnja bubrenja (α) o vremenu (t). Utvrđeno je da PAM sporije bubri u ekstraktu vrtne zemlje i Substralu, u odnosu na vodovodnu i destiliranu vodu.

Ključne rijeći: polimer, hidrogel, poli(akril-amid), bubrenje, kinetika bubrenja

SUMMARY

Biodegradable polymers have been intensively investigated last decades. Their application becomes wider and they can replace some conventional plastics. One such biodegradable polymer is poly(acryl-amide) (PAM) which has a relatively wide use due to the ability to absorb and retain a large amount of fluid. In this paper poly(acrylamide) swelling kinetics are monitored in several different solutions: distilled water, tap water, Substral solution and garden soil extract. Poly(acrylamide) granules were used for the test. . Prior to spraying the granules are weighed on an analytical scale and the granules are roughly the same size for swelling. The swelling stage is determined by a gravimetric method. Based on the obtained results, the dependence of swelling (α) on time (t) was made. It was found that PAM was slightly swollen in garden soil extract and Substral solution, compared to tap water and distilled water.

Keywords: polymer, hydrogel, poly(acrylamide), swelling, kinetics of swelling

SADRŽAJ:

| | |
|---|-----------|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO..... | 3 |
| 1.1. Hidrogelovi..... | 3 |
| 1.2. Poli(akril-amid)..... | 8 |
| 1.3. Ponašanje polimera u kapljevinama | 10 |
| 1.3.1. Parametri koji utječu na topljivost polimera | 12 |
| 1.4. Bubrenje polimernih materijala..... | 12 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 17 |
| 2.1. Materijal i pribor..... | 17 |
| 2.2. Postupak određivanja stupnja bubrenja gravimetrijskom metodom..... | 18 |
| 3. REZULTATI..... | 20 |
| 4. RASPRAVA..... | 31 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 33 |
| 6. LITERATURA..... | 34 |

UVOD

Napredak tehnologije izravno je povezan s razvojem novih materijala koji imaju sve širu primjenu. Od šezdesetih godina dvadesetog stoljeća polimerni materijali postaju sve zastupljeniji. Gotovo svi aspekti svakodnevnog života uključuju polimere. Polimeri su velike molekule sastavljene od ponavljajućih jedinica (mera) povezanih u dugačke lance. Iako se pojam polimer često koristi kao sinonim za plastiku, u polimere se u kemiji ubraja veliki broj prirodnih i umjetnih materijala s različitim svojstvima i namjenama. Zbog svojih raznolikih svojstava koriste se za proizvodnju različitih vrsta proizvoda, uštedu energije te donose brojne druge društvene koristi.¹

Poznavanje fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava polimernih materijala i njihove strukture, od velike je važnosti za daljnji razvoj znanosti i tehnologije. Danas je život bez polimernih materijala gotovo nezamisliv. Upotreba polimera uveliko smanjuje iskorištavanje prirodnih resursa u svrhu proizvodnje građevinskih materijala i materijala za izradu raznih predmeta s praktičnom primjenom.

Razvoj hidrogelova, „superupijajućih“ polimera započeo je 60-ih godina prošlog stoljeća. U tom razdoblju je američki Ured za razvoj poljoprivrede počeo razvijati hidrogel u obliku proizvoda koji bi zadržavao vlagu u zemlji i tako pospješio rast i urod žitarica. Iako se prvi superupijajući polimer pojavio puno ranije, sve do osamdesetih godina prošlog stoljeća najzastupljeniji proizvodi za upijanje vode i dalje su bili celuloza, pamuk i morska spužva. Nakon toga pa sve do danas, industrija polimera je u razvoju i hidrogelovi pronalaze sve češću primjenu na raznim područjima od industrije papira, ambalažnih proizvoda, eksploziva pa sve do izrade superosjetljivih senzora.^{1,2}

U ovom radu određivan je stupanj bubrenja poli(akril-amida) koji je u komercijalnoj primjeni kao agrogel, tj. služi za pohranu vode u tlu pri kultiviranju različitog biljnog materijala.

1. OPĆI DIO

1.1. Hidrogelovi

Hidrogelovi su umreženi, hidrofilni polimeri koji bubre u vodi i organskim otapalima. Njihova umrežena struktura omogućava im da upijaju (apsorbiraju) i zadržavaju veliku količinu vode unutar pora. Na slici 1 prikazan je hidrogel prije i nakon bubrenja u vodovodnoj vodi. Neki hidrogelovi imaju sposobnost upijanja vode od 30% do skoro 100% ukupne mase. Danas hidrogelovi imaju primjenu u području medicine zbog dobrih elastičnih svojstava, kompatibilnosti s ljudskim tkivom (kožom, očima, nekim unutarnjim organima).^{1,2}

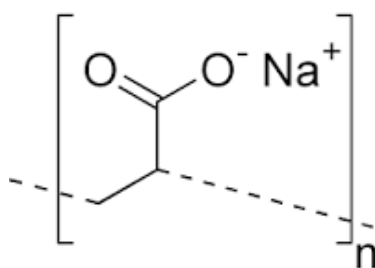


Slika 1. Hidrogel poli(akril-amid) prije i nakon bubrenja u vodi

Dakle, hidrogelovi su polimerne mreže koje se ne mogu otapati, već u prisustvu otapala bubre. Točnije, ako je otapalo voda, onda govorimo o hidrogelovima, a ako je otapalo neka nepolarna organska tvar, govorimo o liogelovima. Hidrogelovi su osjetljivi na vanjske utjecaje i uslijed malih promjena u svojoj okolini značajno mijenjaju volumen. Te promjene se mogu odnositi na: pH vrijednost, ionsku jakost otapala, temperaturu, svjetlost, magnetno i električno polje.

Mrežasta struktura hidrofilnih polimernih lanaca upija vodu i zadržava je unutar pora. Količina vode koju hidrogel može pohraniti mijenja se ovisno o njegovom kemijskom sastavu. Hidrogelovi mogu biti prirodni i sintetički i obje vrste imaju dobre elastične karakteristike, gotovo identične tkivu živog organizma. Zato što može primiti velike količine vode i zato što je inertan u ljudskom tijelu, hidrogel je kompatibilan sa tkivima ljudskih organa poput kože i očiju, ali i nekih unutrašnjih organa. Upotrebljava se stoga za izradu kontaktnih leća, za prekrivanje rana na koži, ili kada nedostaje veći dio kože (pomaže zadržati ranu vlažnom i omogućava brže zarastanje). Hidrogelovi se upotrebljavaju u medicini, farmaciji, u pročišćavanju otpadnih voda, izradi papira, eksploziva, senzora, ambalaže i u poljoprivredi. Njihova primjena je sve popularnija i u plastičnoj kirurgiji, gdje se upotrebljavaju kao implantanti. Ipak, najpoznatija i najrasprostranjenija upotreba je kod izrade pelena za djecu i starijih osoba i higijenskih uložaka, gdje se najbolje može primijeniti njihovo upijajuće svojstvo i moć zadržavanja tekućine u mrežastoj strukturi, ne dopuštajući joj da iscuri.^{1,2}

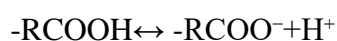
Na bubrenje gela najviše utječe stupanj umreženja i kemijska struktura, odnosno hidrofilnost polimernih lanaca što ovisi o njegovom kemijskom sastavu. Danas najčešće upotrebljavani hidrogel je natrijev poliakrilat (slika 2), nastao polimerizacijom akrilne kiseline pomiješane s natrijevim hidroksidom. Njegova strukturna formula je $(C_3H_3NaO_2)_n$, odnosno prema IUPAC-ovoj nomenklaturi natrijev prop-2enoat.



Slika 2. Natrijev poliakrilat

Još neki često upotrebljavani hidrogelovi su: poli(akril-amid) kopolimer, poli(vinil-alkohol) kopolimer (PVAL), umreženo povezan poli(etilen-oksidi) te karboksi-metil celuloza.²

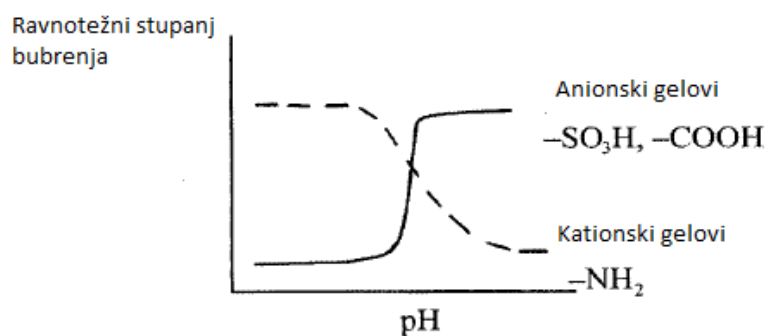
Osim što upijaju veliku količinu tekućine, ovi polimeri su sposobni zadržati ju u svojoj strukturi ne dopuštajući naglo istjecanje. Mogu postupno otpuštati tekućinu brže ili sporije, ovisno o vrsti hidrogela i njegovoj strukturi. Neki će hidrogelovi pri različitim vanjskim uvjetima, kao što je na primjer temperatura početi oslobađati prethodno ugrađene spojeve (na primjer lijekove) i tako osigurati pravilnu dozu lijeka pacijentu, ili mogu biti propusni za plinove kao što je na primjer kisik i tako omogućiti dugotrajan dodir kontaktne leće i oka bez pojava iritacija. Neki hidrogelovi su osjetljivi pri visokoj temperaturi, a to se očituje u bitnoj promjeni volumena prilikom promjene temperature od deset stupnjeva ili većoj. Ako je materijal izložen visokoj temperaturi njegov će se volumen sukladno tome smanjiti te će se na taj način omogućiti oslobađanje spoja koji je prethodno u njega ugrađen. Osim na povišenu temperaturu, neki su hidrogelovi osjetljivi na promjenu pH-vrijednosti kao i na koncentraciju određenih molekula (npr. glukoze). Za hidrogel možemo reći da je osjetljiv na promjenu pH kada njegove osnovne strukturne jedinice potječu od monomera koji sadrže bočne skupine koje mogu ionizirati. Takve materijale nazivamo ionskim hidrogelovima koji prilikom promjene pH pokazuju trenutnu ili postupnu promjenu u dinamici i ravnoteži bubrenja.² Bočne skupine mogu biti kisele ili bazne. Prilikom ionizacije bočnih skupina razvija se stalni elektricitet na površini gela te se javljaju elektrostatske odbojne sile između gela i istoimenih naboja iona u otopini. Kao rezultat pojave ovih sila dolazi do istezanja polimernih lanaca, što za posljedicu ima povećan prodor otapala u strukturu materijala te ubrzano bubrenje i povećanje ravnotežnog stupnja bubrenja. Anionski hidrogelovi najčešće sadrže sulfatne ili karboksilne bočne skupine.^{1,2} Prema kiselobaznoj ravnoteži, za slabe karboksilne kiseline, stupanj disocijacije direktno ovisi o pH-vrijednosti sredine i može se matematički prikazati na sljedeći način:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][-\text{RCOO}^-]}{[-\text{RCOOH}]} \quad (1)$$

gdje je: K_a -konstanta disocijacije kiseline.

Dakle, do ionizacije će doći kada pH poraste iznad pK_a ionizirajućih grupa. S porastom stupnja ionizacije količina stalnog elektriciteta raste i uzrokuje povećano elektrostatsko odbijanje između negativno nabijenih kiselih skupina i lanaca. Posljedica ovih djelovanja je povećanje hidrofilnosti mreže i proporcionalno tome, povećanje stupnja bubrenja (slika 3)^{1,3}

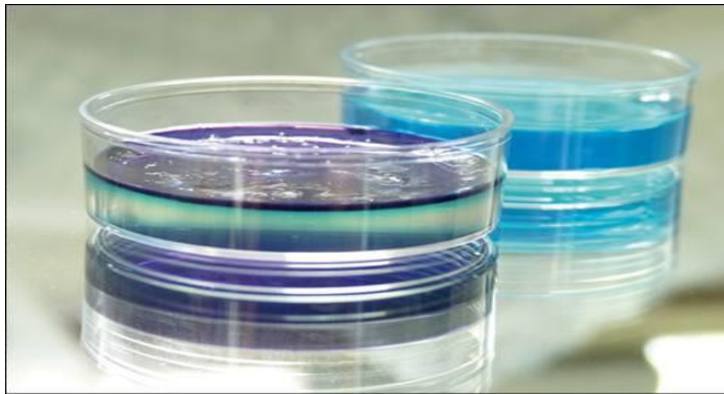


Slika 3. Ovisnost stupnja bubrenja ionskih hidrogelova o pH-vrijednosti sredine

Najraširenija uporaba hidrogela je u pelenama za djecu i starije osobe te u higijenskim ulošcima, gdje do izražaja dolazi njegovo svojstvo upijanja i zadržavanja kapljevine u mrežastoj strukturi ne dopuštajući joj da iscure iz hidrogela.

U medicini se koriste za prekrivanje rana na koži, održavaju ranu vlažnom te pogoduju bržem zacjeljenju. Primjer ovakvog proizvoda su flasteri za žuljeve, Compeed ili flaster za herpes i herpes simplex, koji mogu upijati izlučevine s mjesta ozljede, a njihova elastičnost onemogućava daljnje širenje ozljede prilikom rastezanja kože i kretanja. U slučaju herpes simplex, štite usnu od vanjskih utjecaja, a može biti premazan i raznim uljima koja liječe simptome ove virusne upale.¹ Osim kapljevine koju upijaju, u pore mreže hidrogela moguće je ugraditi i razne molekule ili neka tkiva kao što su na primjer stanice kože i vitamini. Uslijed malog povišenja temperature, hidrogelu se smanjuje volumen te počinje otpuštati lijek koji je u njega ugrađen. Farmaceutska industrija ih koristi kao nosače za kontrolirano otpuštanje lijekova, radi zaštite osjetljivih terapijskih svojstava do trenutka otpuštanja. Poljoprivredna industrija hidrogel koristi kao medij na kojemu mogu rasti biljke. Masovna proizvodnja tog proizvoda još je skupa pa se koristi za manje površine, na primjer plastenike, vrtove, u teglama s cvijećem. Koriste se za prekrivanje većih površina pustinja kako bi se stvorili uvjeti za rast trave za golfske terene, ali rijetko jer je ovaj postupak i dalje previše skup. Postaju sve popularniji u područjima gdje nema dovoljno vode zbog svojstva zadržavanja vlage i vode u korijenskom sloju zemlje. Hidrogel polaganim otpuštanjem vode omogućuje preživljavanje biljke u duljem sušnom razdoblju. Njihova moć upijanja vode tijekom vremena slabi jer nisu postojani na razgradnju, a taj efekt postaje izraženiji nakon 4-5 godina uporabe.²

Mnoge mikrobiološke podloge također se rade pomoću hidrogela (slika 4).



Slika 4. Hidrogel kao hranjiva podloga

Silicijev hidrogel vrlo je transparentan i omogućuje dovoljnu difuziju plinova i zato se koristi za izradu kontaktnih leća. Od ostalih primjena tu je vodnogelni eksploziv (eng. Water gel explosives), eksplozivan mulj koji se sastoji od vodenih otopina jakih oksidacijskih spojeva i goriva. Posebnost tog eksploziva je u njegovoj manjoj toksičnosti i većoj stabilnosti, zbog čega se njime može sigurnije rukovati u odnosu na ostale eksplozive. U neeksplozivnoj fazi ga se može transportirati do mjesta upotrebe u kapljevitoj fazi. Na mjestu eksplozije ulijeva se u posudu i postaje eksplozivan kada mu se doda odgovarajući kemijski spoj ili element (npr. aluminij). Hidrogelovi se sve češće upotrebljavaju u kućanstvima gdje imaju dekorativnu ulogu u vazama za cvijeće (slika 5), a također ih je moguće obojiti i oblikovati.^{1,2}

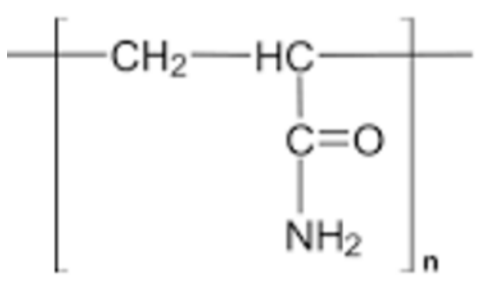


Slika 5. Dekorativna uloga hidrogelova

U postupku proizvodnje hidrogelovi se mogu ostaviti u obliku praha ili se određenim postupcima mogu oblikovati u granulatu ili tanke, ravne i zakrivljene opne. Ako se koriste u obliku implantata za dojke, usne i slično, oblikuju se ovisno o namjeni. U većini slučajeva gotovi proizvod je bijeli kristal različite granulacije (makroskopski sličan šećeru).²

1.2. Poli(akril-amid)

Poli(akril-amid) (IUPAC poli (2-propenamid) ili poli (1-karbamoiletlen), skraćeno PAM, je polimer s monomernom jedinicom (-CH₂CHCONH₂-) (slika 6), koji nastaje iz akrilamidnih podjedinica.



Slika 6. Struktura monomerne jedinice poli(akril-amida)

Može se sintetizirati kao jednostavna struktura linearnog lanca ili umreženi polimer. Tipična sinteza obavlja se pomoću N, N'-metilenbisakrilamida. U umreženom obliku mogućnost prisutnosti monomera mnogo je manja nego u obliku linearnog lanca. Ima veliku sposobnost upijanja različitih tekućina pri čemu formira mekani, hidratizirani gel. Vrlo je koristan, kao umreženi polimer koristi se za procese odvijanja elektroforeze na poli(akrilamidnom) gelu, te u proizvodnji mekih kontaktnih leća. U ravnolančanom obliku koristi se kao sredstvo za zgušnjavanje i pripremu suspenzija. U novije doba sve češće se upotrebljava kao subdermalno punilo za estetsku kirurgiju lica (Aquamid).⁴

Poli(akril-amid) (slika 7) se osim u poljoprivredi koristi kao flokulans, disperzant, retencijsko pomagalo, sterički stabilizator ili zgušnjavalno u različitim područjima kao što su obrada komunalnih i industrijskih otpadnih voda, proizvodnja papira, regeneracija ulja i

slično. Također, PAM ima široku primjenu u industrijskim procesima kao što je odvajanje čvrsto-kapljevito, na primjer u postupku tretiranja otpadnih voda. U procesu flokulacije, polimerni lanci adsorbiraju se na površinu čestica tako da oblikuju mostove između jedne ili više susjednih čestica. Dakle, s rastućom duljinom polimernog lanca (molekulske mase), raste broj flokuliranih čestica i učinak flokulansa. Zbog toga se javlja sve veći interes za sintezom PAM-a visoke molekulske mase.⁴

Jedan od mogućih postupaka sinteze poli(akril-amida) visoke molekulske mase (PAM) je tehnika polimerizacije iz otopine. Reakcija započinje upotrebom toplinskih inicijatora: kalijeva i amonijeva persulfata (KPS i APS) i redoks sustava koji sadrži APS-TEMED (amonijev persulfat-tetrametiletildiamin, katalizator reakcije) ili N, N, N', N'-tetrametiletildiamin. Stupanj polimerizacije ovisi o brzini miješanja tijekom polimerizacije, omjeru TEMED/APS u redoks sustavu i temperaturi polimerizacije. PAM ultra-visoke molarne mase može se dobiti pri niskim temperaturama.⁵

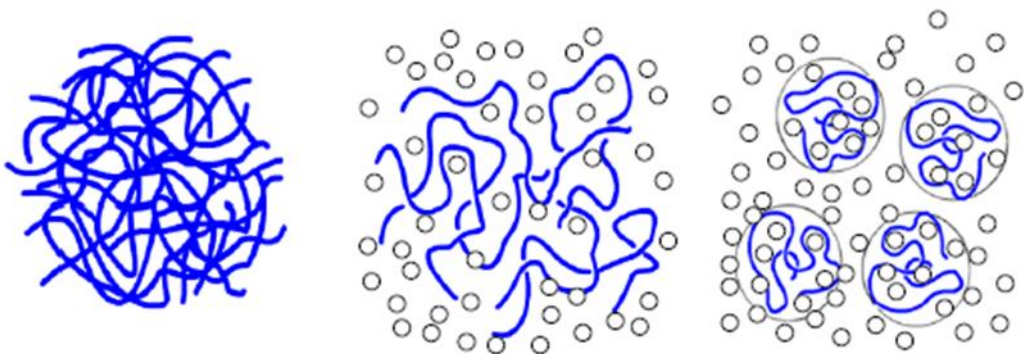
Veća molekulska masa polimera općenito se može povećati povećanjem koncentracije monomera ili vremena reakcije. Međutim, koncentracija monomera obično se održava manjom od 10%, jer se u suprotnom dobiva hidratizirani polimerni produkt netopljiv u vodi. Štoviše, ako je koncentracija monomera > 15 tež. %, smjesa može ključati zbog velike topline tijekom polimerizacije. Kisik čak i kod 1 ppm uklanja slobodne radikale tijekom akrilamidne polimerizacije. Zbog toga se reakcije polimerizacije tipično izvode u atmosferi dušika. Niske temperature potiču sintezu velike molekulske mase PAM-a. Zapravo, povećanje temperature reakcije uzrokuje smanjenje molekulske mase zbog povećanja brzine stvaranja radikala. Polimerizacija poli(akril-amida) mora biti provedena ispod 70 °C zbog mogućnosti intermolekularnih reakcija imidizacije, što rezultira nusproduktom netopljivim u vodi. Vrsta inicijatora ima veliki utjecaj na polimerni proizvod. Povećanje koncentracije inicijatora dovodi do povećanja konverzije i posljedičnog pada molekulske mase. Kada se povećava koncentracija inicijatora, povećava se broj aktivnih mjesta za reakciju s monomerima. Stoga, ne samo da rastući oligomeri imaju bolji kontakt s monomerima, već i kraće vrijeme potrebno do završetka reakcije; konverzija se povećava dok se konačna molekulska masa smanjuje.⁵



Slika 7. Poli(akril-amid) nakon bubrenja u vodovodnoj vodi

1.3. Ponašanje polimera u kapljevinama

Polimer u nekom otapalu možemo definirati kao smjesu koja se sastoji od dugačkih polimernih lanaca i malih molekula otapala koja ih okružuju. Uobičajeno je da se polimer puno teže otapa od niskomolekulskih spojeva te da se otapaju samo u točno određenim uvjetima karakterističnim za svaki pojedini materijal. Obzirom na to da se polimeri sastoje od dugačkih lanaca, najčešće isprepletenih u klupko (slika 8 a) te su u čvrstom agregatnom stanju, njihova svojstva topljivosti razlikuju se od topljivosti nekih drugih niskomolekulskih spojeva.⁶



Slika 8. a) Polimerni materijal u čvrstom stanju, bez otapala, b) prva faza: gel bubri u otapalu (o), c) druga faza: solvativirane molekule polimera , faza otapanja polimera

Polimerni lanci su unutar klupka međusobno povezani različitim primarnim molekulskim vezama, ovisno o kemijskom sastavu kovalentnim ili ionskim i sekundarnim međumolekulskim vezama koje mogu nastati kao posljedica sila kohezije (disperzijske sile koje se javljaju kod nepolarnih molekula uslijed premještanja elektronskog oblaka), Van der Waalsove, vodikove veze i slično.^{3,6} Kao posljedica tih veza topljivost polimera odvija se sporije i teče u dva odvojena stupnja:

1. Najprije dolazi do polaganog bubrenja (slika 8 b), a nakon toga nastali gel prelazi u otopinu. Kada se polimer doda u otapalo, ukoliko su veze između otapala i molekula polimera jače od veza koje drže same polimerne lance, molekule otapala prodiru nasumično u klupko polimernih lanaca, kidaju prisutne međumolekulske veze i same se vežu sekundarnim vezama za dijelove lanaca. Na taj način dolazi do rasta klupka, polimerni lanci se solvatiziraju u klupku dok cijeli polimerni lanac nije solvatiziran, a nakon toga se sam odvaja od klupka i prelazi u otapalo.⁶
2. Tijekom vremena raste koncentracija polimernih lanaca u otapalu i viskoznost smjese, pa difuzija i uklanjanje molekula otapala na površini čvrstog polimera postaje vrlo sporo, zato molekule otapala imaju dovoljno vremena da difundiraju unutar polimernih lanaca i nabubre ih prije samog otapanja. To je zato što do bubrenja dolazi zato što je brzina difuzije molekula otapala u masu otapala s uzorkom veća od brzine otapanja i difuzije polimernih lanaca u otapalo.^{3,6}

Ako je otapalo loše, ili ako su polimerni lanci jako dugački, može se uočiti da materijal nije topljiv u danom otapalu te zaključiti da molekule otapala u tom slučaju ne mogu razbiti veze između molekula polimernog materijala. Ipak u ovom slučaju može doći do bubrenja polimera.⁶

Uzorci koji su polidisperzni ili izrazito umreženi, također se ne otapaju. Izrazito polidisperzni uzorci sastoje se od lanaca jako različitih duljina, od duljih će lanaca nastati nabubreni gel, a kraći će se odvojiti od klupka i prijeći u otapalo. Lanci koji su prešli u otapalo ponovno počinju formirati klupko, kružnog ili eliptičnog oblika koje zauzima određeni hidrodinamički volumen (slika 8 c).⁶

Kod izrazito kristalnih i umreženih polimera, u kojima su veze među lancima veoma jake, jače od veza koje uspostavlja polimer s molekulama otapala, cijeli proces otapanja zaustavlja se u prvom stupnju, pri čemu se dobija samo nabubreni (solvatizirani) gel.⁶

1.3.1. Parametri koji utječu na topljivost polimera

Osim kemijske sličnosti otapala i materijala koji se otapa, na topljivost polimernih materijala veliki utjecaj imaju još neki parametri:

- **priroda i broj bočnih međumolekulskih veza:** djelovanje otapala je slabije što su međumolekulske bočne veze između linearnih polimernih molekula jače i što su brojnije. Ako otapalo djelomično otapa materijal (dolazi do pucanja samo nekih veza), tada ne dolazi do otapanja nego samo do bubrenja.

- **veličina polimernog lanca:** topljivost polimera opada s porastom njegove molekulske mase jer s većom masom raste i jačina međumolekulskih privlačnih sila.

- **oblik polimernog lanca:** može utjecati na međumolekulske sile (jače ili slabije)

- **stupanj kristalnosti:** općenito je topljivost neuređenih sustava veća u odnosu na uređene. Iz navedenog se može zaključiti da je topljivost manja ako je stupanj kristalnosti veći i obrnuto, tj. stupanj kristalnosti je obrnuto proporcionalan topljivosti.

- **temperatura:** u pravilu s porastom temperature raste djelovanje otapala, ujedno lakše dolazi do pucanja fizikalnih veza između molekula polimera.^{3,6} Pri povišenim temperaturama, mogu se otapati mnogi polimerni materijali koji su pri nižim temperaturama netopljivi. Takvi se polimeri otapaju uz prethodno bubrenje. Topljivost raste kako točka taljenja opada.³

- **mehaničko miješanje:** smjese polimera i otapala ne utječe na bubrenje (prvi stupanj otapanja), ali ubrzava drugi stupanj, tj. uklanja već otopljene polimerne lance i ubrzava inače sporu difuziju i prelazak polimernih lanaca u otapalo.^{6,7}

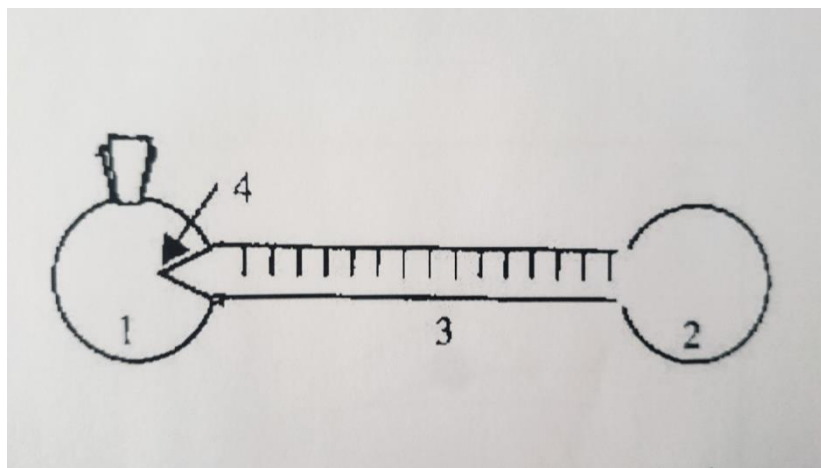
1.4. Bubrenje polimernih materijala

Bubrenje je proces karakterističan za većinu polimernih materijala. Polimerni materijali sastoje se od makromolekula različitih veličina te ovisno o tome imaju specifična ponašanja u određenim uvjetima. Specifična svojstva polimernih materijala ovise o njihovim fizikalnim i kemijskim karakteristikama.

Bubrenje polimera opisuje se stupnjem bubrenja (α) koji se definira promjenom volumena ili mase polimera u odnosu na početni volumen ili masu, kada se polimerni materijal u određenim uvjetima izloži djelovanju neke otopine/otapala.⁸

Bubrenje promatramo kao vremenski proces jer molekule otapala postupno prodiru u strukturu čvrstog polimera. Temperatura značajno utječe na proces bubrenja stoga je kinetiku bubrenja potrebno pratiti pri stalnoj temperaturi.⁹ Stupanj bubrenja moguće je određivati volumetrijskom i gravimetrijskom metodom.

Volumetrijsko određivanje stupnja bubrenja temelji se na promjeni početnog volumena polimera koji je u kontaktu s nekom kapljevinom. Određuje se volumen polimera prije i nakon bubrenja. Jednostavniji način određivanja je mjerenjem volumena otapala kojeg upije 1 g polimernog materijala, a pomoću uređaja prikazanog na slici 9.



Slika 9. Uređaj za volumetrijsko određivanje stupnja bubrenja

Uređaj za volumetrijsko određivanje stupnja bubrenja sastoji se od:

1. Spremnika za polimer
2. Spremnika za otapalo

3. Graduirane mjerne cijevi
4. Staklenih šiljaka (ili ugrađene sinter pločice), koji sprječavaju upadanje polimera u cijev (3.)

Napomene za ispravno mjerenje:

1. Stupanj bubrenja može se određivati samo za polimere koji ograničeno bubre, jer u protivnom dolazi do otapanja polimera i smanjenja prvobitne mase uzorka.
2. Uzorak za ispitivanje bubrenja mora biti u obliku granula ili pločica da ne bi došlo do upadanja komadića uzorka u graduiranu cijev za mjerenje volumena.
3. Prije očitavanja volumena treba pričekati da otapalo iz spremnika 1 potpuno iscure.⁹

Stupanj bubrenja računa se prema izrazu:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (2)$$

gdje je:

V_0 -početni volumen kapljevine

V -volumen kapljevine nakon bubrenja

Gravimetrijsko određivanje stupnja bubrenja temelji se na mjerenju promjene mase uzorka koji je u kontaktu s određenom kapljevnom. Određuje se masa uzorka u nekom vremenu i početna masa uzorka te se iz njihove razlike može izračunati masa otapala koju je upio polimerni materijal.⁹

Stupanj bubrenja računa se prema izrazu:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (3)$$

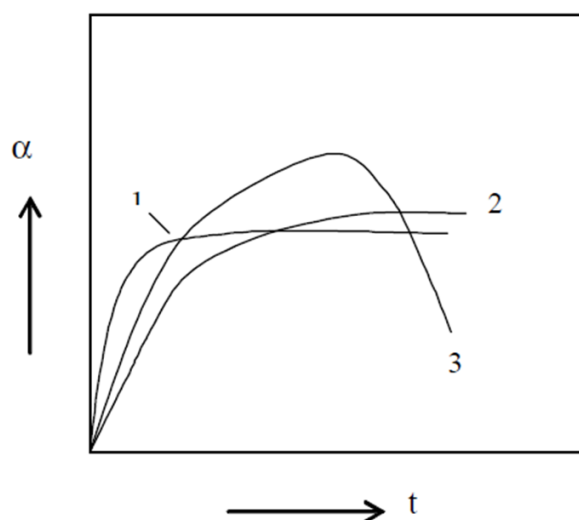
gdje je:

m_0 - masa polimera prije bubrenja

m - masa polimera nakon bubrenja

Prikladan način gravimetrijskog određivanja stupnja bubrenja je pomoću mrežaste vrećice ili vrećice za čaj.

Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu može se prikazati kao što je prikazano na slici 10:



Slika 10. Krivulje bubrenja polimera: 1- brzo bubrenje, 2- sporo bubrenje, 3- neograničeno bubrenje (otapanje)⁸

Iz toka prikazanih krivulja može se zaključiti radi li se o ograničenom ili neograničenom bubrenju/otapanju te bubri li polimer brzo ili sporo. Kao karakteristiku polimera treba odrediti maksimalni, ravnotežni stupanj bubrenja (vodoravni dio krivulje), jer se u protivnom može dobiti pogrešan uvid u svojstva ispitivanog sustava.

Kinetika bubrenja predstavlja promjenu stupnja bubrenja s vremenom:

$$d\alpha/dt = A (\alpha_{\infty} - \alpha_t) \quad (5)$$

gdje je:

α - stupanj bubrenja: količina otapala koju upije čvrsti polimer / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$

A – konstanta ovisna o prirodi polimera / s^{-1}

α_{∞} - maksimalni (ravnotežni) stupanj bubrenja / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

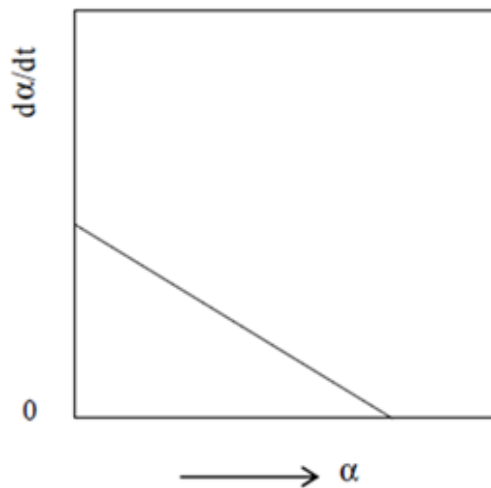
α_t – stupanj bubrenja u vremenu t / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

$d\alpha/dt$ - predstavlja nagib tangente u svakoj eksperimentalno određenoj točki na krivulji

Jednadžba tangente na krivulju dana je izrazom $y=f'tg\alpha x+b$, gdje je f' prva derivacija polinoma kojim je opisana krivulja. A i α_{∞} su značajke pojedinog sustava polimer-otapalo, ovisne o okolnim uvjetima, ponajprije temperaturi. Značajke promatranog sustava A i α_{∞} određuju se iz grafičkog prikaza ovisnosti $d\alpha/dt = f(\alpha)$, (slika 11).⁸

Dobije se pravac definiran izrazom:

$$d\alpha/dt = -A\alpha_t + A\alpha_{\infty} \quad (6)$$



Slika 11. Grafičko određivanje A i α_{∞}

Konstanta A odredi se iz nagiba pravca, a iz odsječka na ordinati izračuna se ravnotežni stupanj bubrenja.⁸

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijal i pribor

Za provedbu mjerenja korišten je poli(akril-amid), AGROGEL (proizvođač: MELAMIN, SLOVENIJA) te sljedeće kapljevine:

1. Vodovodna voda
2. Destilirana voda
3. Ekstrakt vrtnje zemlje (300 g vrtnje zemlje na 1L vodovodne vode)
4. Otopina mineralnog gnojiva, Substral (proizvođač: SCOTTS CELAFLO, AUSTRIJA), otopina je pripravljena od 7 mL gnojiva na 1L vodovodne vode

Sastav Substrala (slika 12) je sljedeći:

- 6,0 % N-ukupnoga dušika, od toga:
 - 3,3 % u obliku nitrata
 - 2,7 % u obliku amonijaka
- 3,0 % P_2O_5 -fosfata topljivog u vodi
- 6,0 % K_2O -kalijeva oksida topljivog u vodi
- Mikroelementi: bor, bakar, željezo, mangan, cink



Slika 12. Substral-mineralno gnojivo

Potreban pribor:

- analitička vaga
- čaše od 250 mL
- pinceta, stakleni štapić
- vrećice za čaj
- papir za sušenje viška kapljevine
- zaporni sat.

2.2. Postupak određivanja stupnja bubrenja gravimetrijskom metodom

Mjerenja su provedena gravimetrijskom metodom pomoću filter vrećica za čaj. Mogu se koristiti i neke druge prikladno napravljene vrećice, ovisno o svojstvima materijala koji se podvrgava bubrenju i upotrijebljenoj kemikaliji. U dvije filter vrećice stavi se odvagana masa materijala (m_0) i vrećica se pažljivo zatvori. U dvije šire čaše ulije se kapljevina za bubrenje, a zatim se u kapljevine urone filter vrećice s uzorcima, a u treću pripremljenu čašu prazna filter vrećica koja služi da prilikom prikazivanja konačnih rezultata možemo odrediti masu uzorka oduzimajući masu prazne vrećice od mase vrećica s uzorcima. Treba pripaziti da pripremljeni uzorci budu potpuno uronjeni u kapljevine te da nema mjehurića zraka koji bi mogli ometati proces bubrenja. Vrećice je potrebno periodično vaditi iz kapljevine, upijajućim papirom osušiti višak tekućine i izvagati vrećice. Nakon svakog vaganja i sušenja, vrećice je potrebno vratiti u čaše i nastaviti mjerenja dok razlike između dva očitavanja ne budu vrlo male. Periodička mjerenja mogu se obavljati u različitim intervalima, za laboratorijska ispitivanja najčešće se mjerenje ponavlja svake dvije do svake četiri minute.⁹

Masa uzorka u vremenu t jednaka je razlici mase vrećice s uzorkom u vremenu t (m_{vt}) i mase prazne vrećice (m_t).

$$m(\text{uzorak})=m_{vt}-m_t \quad (7)$$

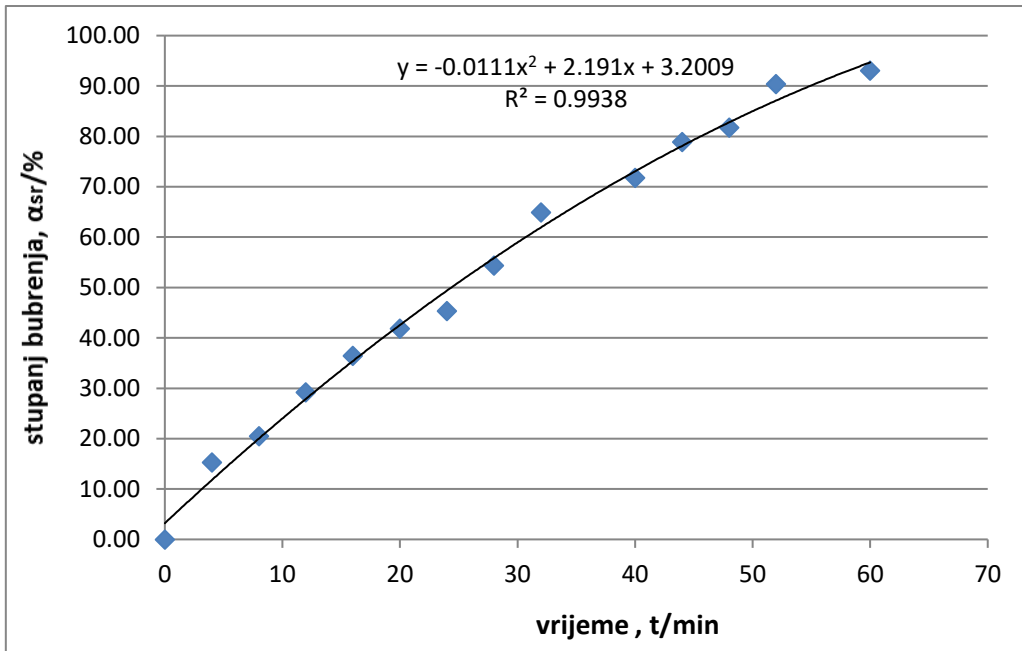
Nakon provedenih mjerenja potrebno je odrediti ravnotežni stupanj bubrenja te konstantu A za svaki sustav polimer-kapljevina. Usporedi se brzina i maksimalni stupanj bubrenja u ovisnosti o vrsti kapljevine.⁹

3. REZULTATI

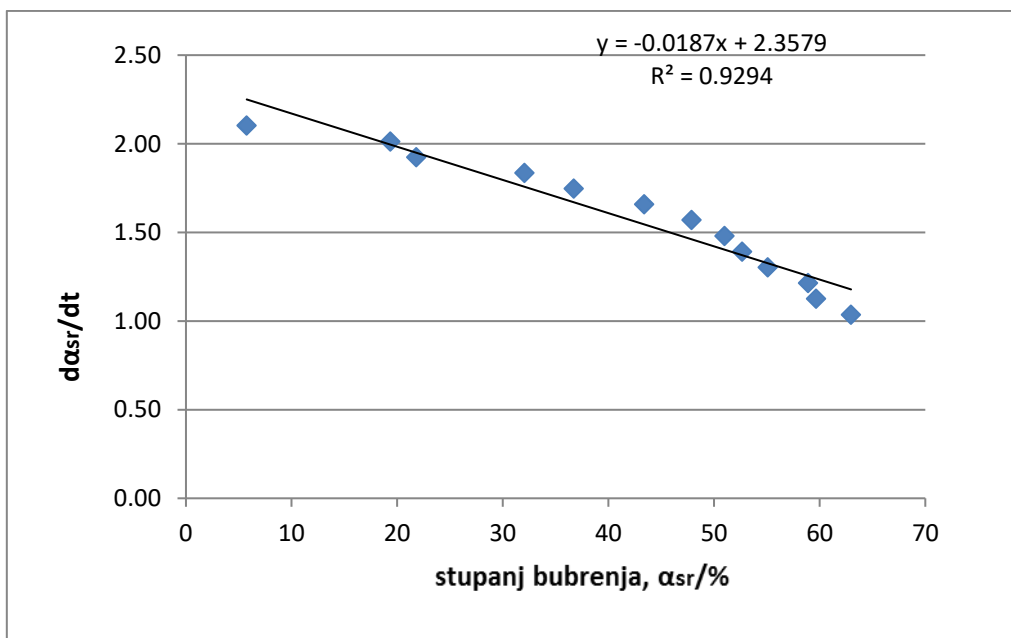
Bubrenje poli(akril-amida) provedeno je pri temperaturi 25 ± 2 °C te je promjena stupnja bubrenja, α_{sr} , s vremenom t prikazana u tablicama 1-4 i slikama 13-20.

Tablica 1. Bubrenje poli(akril-amida) u destiliranoj vodi

| t/min | m₁/g | m₂/g | α_1 | α_2 | α_{sr} | $d\alpha_{sr}/dt$ |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 0 | 0,06 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,19 |
| 4 | 0,94 | 0,90 | 15,66 | 14,93 | 15,30 | 2,10 |
| 8 | 1,23 | 1,20 | 20,87 | 20,18 | 20,52 | 2,01 |
| 12 | 1,68 | 1,73 | 28,80 | 29,60 | 29,20 | 1,92 |
| 16 | 2,11 | 2,12 | 36,43 | 36,48 | 36,46 | 1,84 |
| 20 | 2,46 | 2,38 | 42,62 | 41,08 | 41,85 | 1,75 |
| 24 | 2,63 | 2,60 | 45,71 | 44,94 | 45,33 | 1,66 |
| 28 | 3,10 | 3,15 | 54,06 | 54,65 | 54,36 | 1,57 |
| 32 | 3,68 | 3,76 | 64,36 | 65,43 | 64,90 | 1,48 |
| 36 | 3,75 | 3,78 | 65,61 | 65,78 | 65,70 | 1,39 |
| 40 | 4,20 | 4,01 | 73,60 | 69,92 | 71,76 | 1,30 |
| 44 | 4,35 | 4,67 | 76,26 | 81,51 | 78,89 | 1,21 |
| 48 | 4,67 | 4,68 | 81,90 | 81,65 | 81,77 | 1,13 |
| 52 | 5,12 | 5,20 | 89,94 | 90,86 | 90,40 | 1,04 |
| 56 | 5,17 | 5,19 | 90,90 | 90,73 | 90,82 | 0,95 |
| 60 | 5,34 | 5,28 | 93,85 | 92,34 | 93,09 | 0,86 |



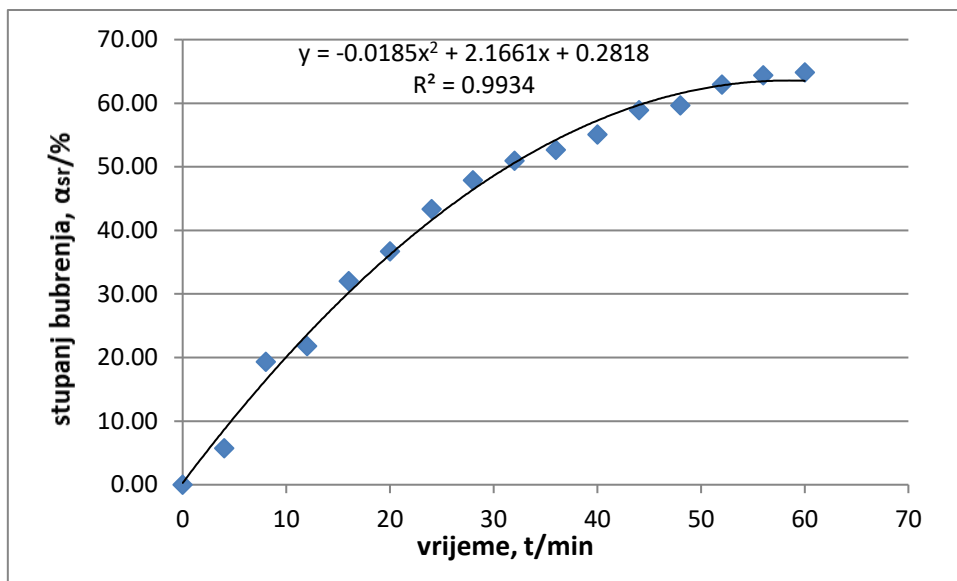
Slika 13. Ovisnost stupnja bubrenja poli(akril-amida) u destiliranoj vodi o vremenu



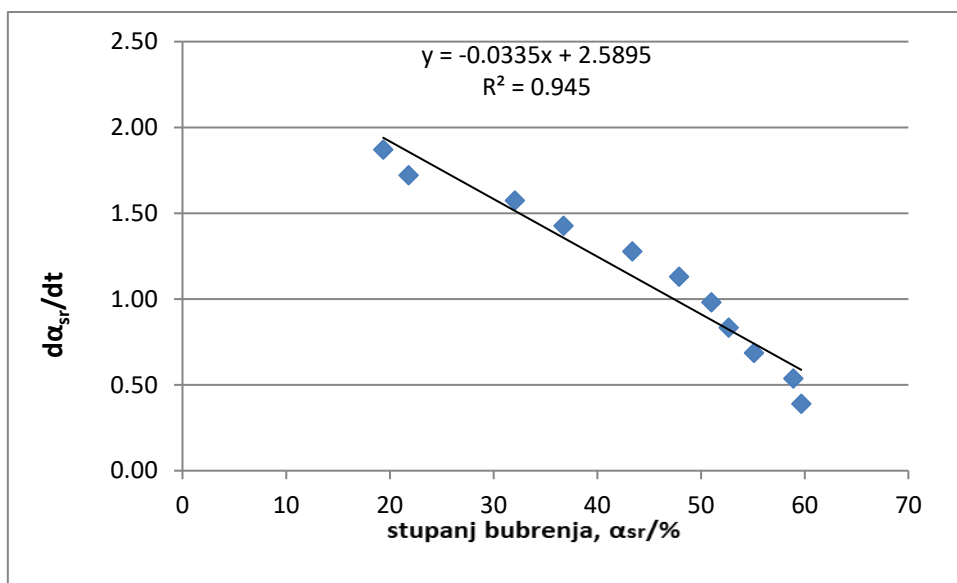
Slika 14. Kinetika bubrenja poli(akril-amida) u destiliranoj vodi

Tablica 2. Bubrenje poli(akril-amida) u vodovodnoj vodi

| Vodovodna voda | | | | | | |
|----------------|-------------------|-------------------|------------|------------|---------------|-------------------|
| t/min | m ₁ /g | m ₂ /g | α_1 | α_2 | α_{sr} | $d\alpha_{sr}/dt$ |
| 0 | 0,06 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,17 |
| 4 | 0,39 | 0,36 | 5,98 | 5,53 | 5,75 | 2,02 |
| 8 | 1,37 | 0,89 | 23,62 | 15,10 | 19,36 | 1,87 |
| 12 | 1,37 | 1,15 | 23,62 | 19,97 | 21,80 | 1,72 |
| 16 | 1,84 | 1,81 | 32,21 | 31,88 | 32,04 | 1,57 |
| 20 | 2,11 | 2,06 | 36,94 | 36,52 | 36,73 | 1,43 |
| 24 | 2,38 | 2,52 | 41,95 | 44,80 | 43,38 | 1,28 |
| 28 | 2,70 | 2,70 | 47,62 | 48,12 | 47,87 | 1,13 |
| 32 | 2,92 | 2,82 | 51,69 | 50,29 | 50,99 | 0,98 |
| 36 | 2,97 | 2,96 | 52,48 | 52,87 | 52,67 | 0,83 |
| 40 | 3,05 | 3,14 | 54,04 | 56,14 | 55,09 | 0,69 |
| 44 | 3,34 | 3,28 | 59,21 | 58,59 | 58,90 | 0,54 |
| 48 | 3,36 | 3,35 | 59,46 | 59,88 | 59,67 | 0,39 |
| 52 | 3,52 | 3,54 | 62,49 | 63,44 | 62,97 | 0,24 |
| 56 | 3,60 | 3,63 | 63,93 | 64,91 | 64,42 | 0,09 |
| 60 | 3,62 | 3,66 | 64,21 | 65,49 | 64,85 | -0,05 |



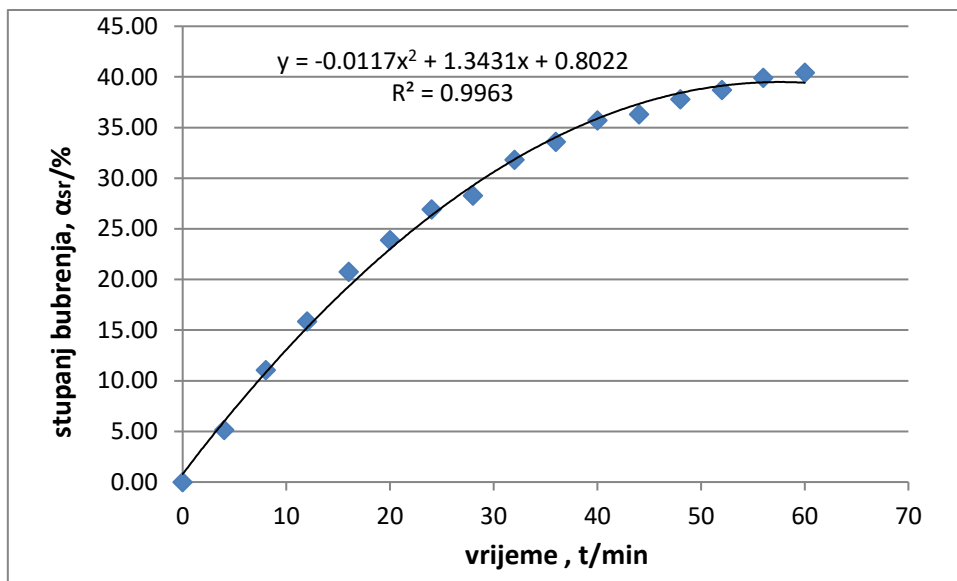
Slika 15. Ovisnost stupnja bubrenja poli(akril-amida) u vodovodnoj vodi o vremenu



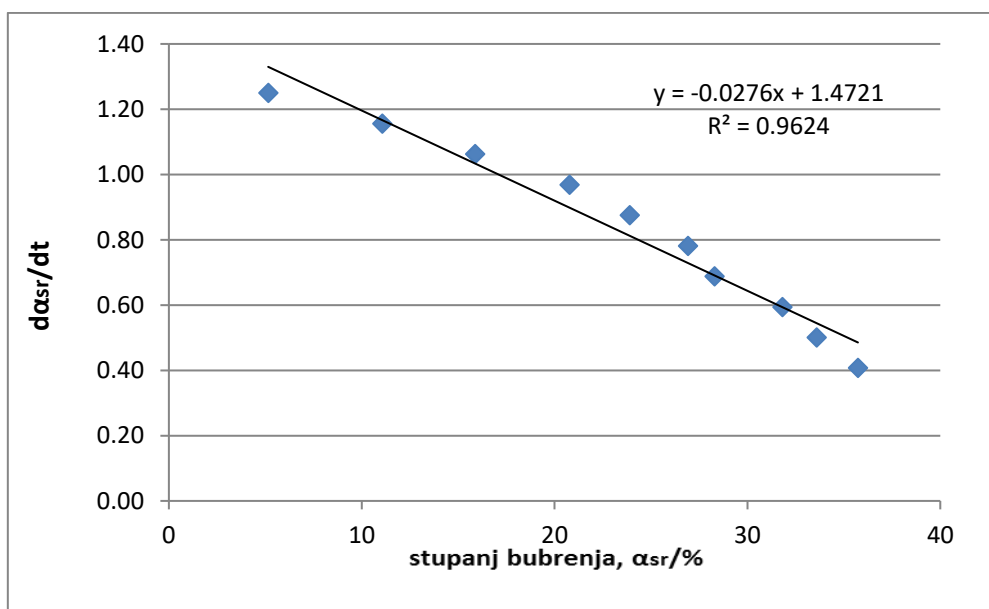
Slika 16. Kinetika bubrenja poli(akril-amida) u vodovodnoj vodi

Tablica 3. Bubrenje poli(akril-amida) u otopini Substrala, pripremljenoj s vodovodnom vodom

| t/min | m₁/g | m₂/g | α₁ | α₂ | α_{sr} | dα_{sr}/dt |
|--------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|
| 0 | 0,05 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,34 |
| 4 | 0,37 | 0,26 | 6,14 | 4,17 | 5,15 | 1,25 |
| 8 | 0,64 | 0,59 | 11,47 | 10,64 | 11,06 | 1,16 |
| 12 | 0,91 | 0,82 | 16,59 | 15,17 | 15,88 | 1,06 |
| 16 | 1,15 | 1,08 | 21,31 | 20,24 | 20,78 | 0,97 |
| 20 | 1,29 | 1,26 | 24,09 | 23,71 | 23,90 | 0,88 |
| 24 | 1,47 | 1,40 | 27,43 | 26,41 | 26,92 | 0,78 |
| 28 | 1,47 | 1,53 | 27,47 | 29,13 | 28,30 | 0,69 |
| 32 | 1,66 | 1,70 | 31,23 | 32,42 | 31,82 | 0,59 |
| 36 | 1,79 | 1,76 | 33,64 | 33,54 | 33,59 | 0,50 |
| 40 | 1,89 | 1,88 | 35,59 | 35,86 | 35,73 | 0,41 |
| 44 | 1,91 | 1,91 | 36,01 | 36,61 | 36,31 | 0,31 |
| 48 | 1,96 | 2,02 | 37,01 | 38,61 | 37,81 | 0,22 |
| 52 | 2,02 | 2,05 | 38,06 | 39,36 | 38,71 | 0,13 |
| 56 | 2,09 | 2,10 | 39,59 | 40,23 | 39,91 | 0,03 |
| 60 | 2,12 | 2,12 | 40,13 | 40,72 | 40,42 | -0,06 |



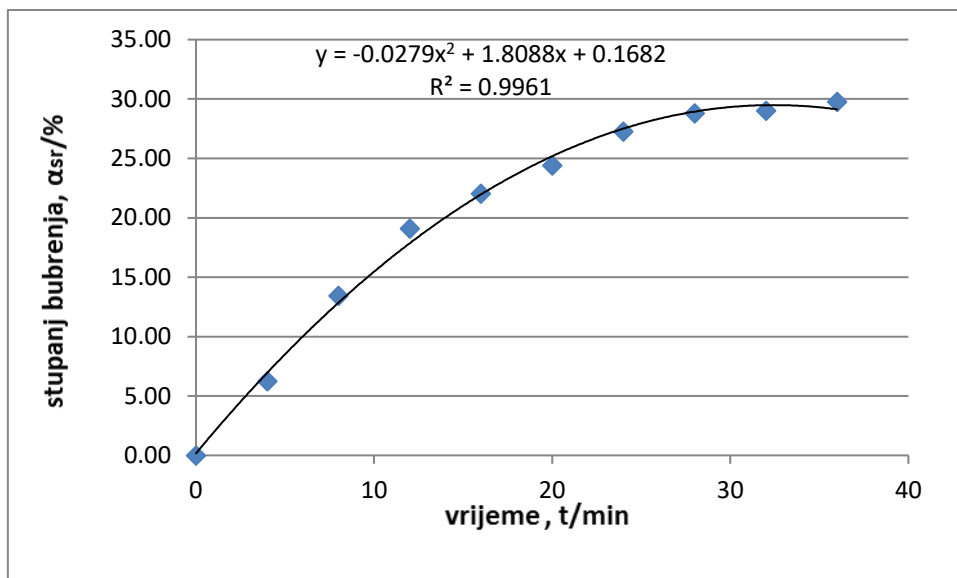
Slika 17. Ovisnost stupnja bubrenja poli(akril-amida) u otopini Substrala o vremenu



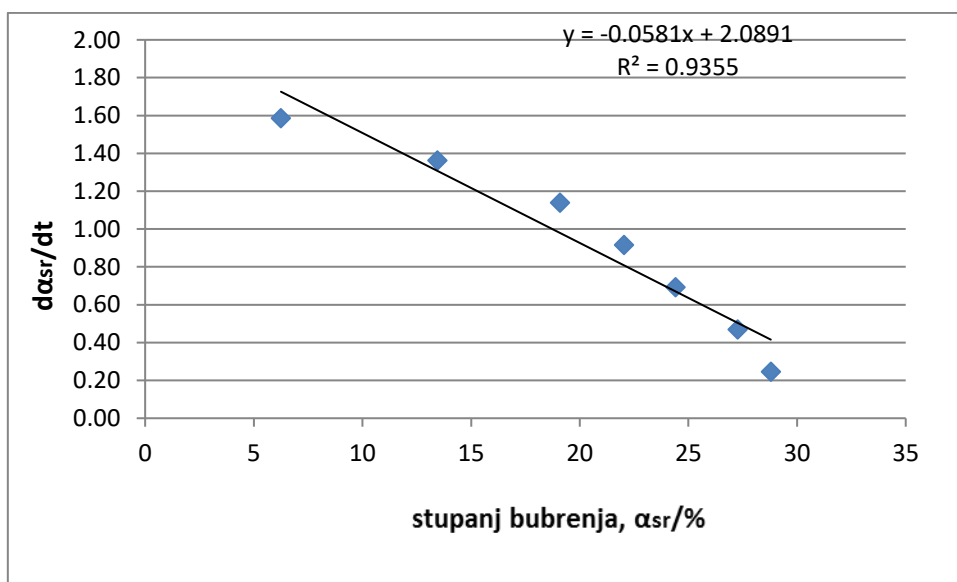
Slika 18. Kinetika bubrenja poli(akril-amida) u otopini Substrala

Tablica 4. Bubrenje poli(akril-amida) u ekstraktu vrtnje zemlje

| Suspenzija zemlje | | | | | | |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------|
| t/min | m₁/g | m₂/g | α_1 | α_2 | α_{sr} | da/dt |
| 0 | 0,05 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,81 |
| 4 | 0,43 | 0,30 | 7,56 | 4,94 | 6,25 | 1,59 |
| 8 | 0,82 | 0,63 | 15,28 | 11,61 | 13,44 | 1,36 |
| 12 | 1,12 | 0,90 | 21,29 | 16,89 | 19,09 | 1,14 |
| 16 | 1,24 | 1,07 | 23,70 | 20,35 | 22,03 | 0,92 |
| 20 | 1,40 | 1,16 | 26,73 | 22,06 | 24,40 | 0,69 |
| 24 | 1,47 | 1,37 | 28,23 | 26,30 | 27,26 | 0,47 |
| 28 | 1,50 | 1,50 | 28,74 | 28,84 | 28,79 | 0,25 |
| 32 | 1,51 | 1,52 | 28,91 | 29,12 | 29,02 | 0,02 |
| 36 | 1,53 | 1,57 | 29,39 | 30,15 | 29,77 | -0,20 |
| 40 | 1,55 | 1,60 | 29,77 | 30,72 | 30,24 | -0,42 |
| 44 | 1,56 | 1,61 | 29,91 | 31,06 | 30,48 | -0,65 |
| 48 | 1,64 | 1,68 | 31,53 | 32,36 | 31,94 | -0,87 |
| 52 | 1,70 | 1,70 | 32,81 | 32,78 | 32,79 | -1,09 |
| 56 | 1,72 | 1,70 | 33,05 | 32,84 | 32,95 | -1,32 |
| 60 | 1,72 | 1,71 | 33,15 | 33,05 | 33,10 | -1,54 |



Slika 19. Ovisnost stupnja bubrenja poli(akril-amida) u ekstraktu vrtne zemlje o vremenu



Slika 20. Kinetika bubrenja poli(akril-amida) u ekstraktu vrtne zemlje

Vrijednosti α_∞ i A su izračunate iz parametara pravaca, prikazanih na slikama (slika 15, 17, 19 i 21) te su njihove vrijednosti prikazane u tablici 5.

1. Vrijednosti α_∞ i A za destiliranu vodu:

$$d\alpha/dt = A\alpha_\infty - A\alpha_t$$

$$A = 0,02 \text{ min}^{-1}$$

$$A\alpha_\infty = 2,36\% \text{ min}^{-1}$$

$$\alpha_\infty = \frac{2,36}{0,02} = 126,09\%$$

2. Vrijednosti α_∞ i A za vodovodnu vodu:

$$d\alpha/dt = A\alpha_\infty - A\alpha_t$$

$$A = 0,03 \text{ min}^{-1}$$

$$A\alpha_\infty = 2,59\% \text{ min}^{-1}$$

$$\alpha_\infty = \frac{2,59}{0,03} = 77,30\%$$

3. Vrijednosti α_∞ i A za Substral-otopinu:

$$d\alpha/dt = A\alpha_\infty - A\alpha_t$$

$$A = 0,03 \text{ min}^{-1}$$

$$A\alpha_\infty = 1,47\% \text{ min}^{-1}$$

$$\alpha_\infty = \frac{1,47}{0,03} = 53,34\%$$

4. Vrijednosti α_∞ i A za suspenziju vrtne zemlje:

$$d\alpha/dt = A\alpha_\infty - A\alpha_t$$

$$A = 0,06 \text{ min}^{-1}$$

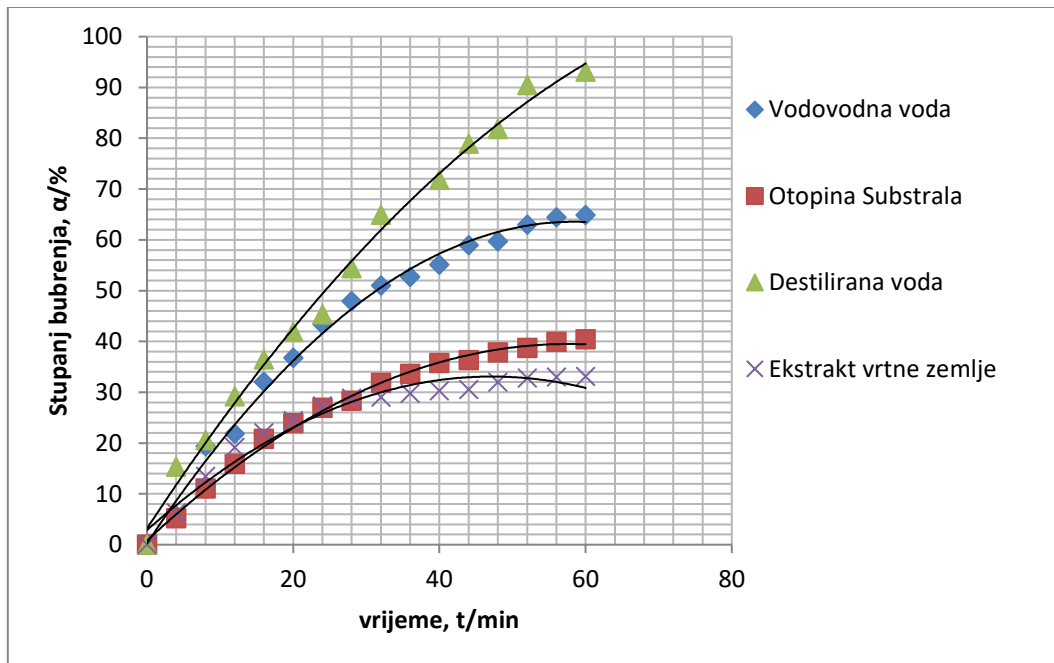
$$A\alpha_\infty = 2,09\% \text{ min}^{-1}$$

$$\alpha_\infty = \frac{2,09}{0,06} = 35,96\%$$

Tablica 5. Ravnotežni stupanj bubrena (α_∞) i konstanta A za PAM

| Kapljevina | A/min⁻¹ | α_∞ / % |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| Destilirana voda | 0,02 | 126,09 |
| Vodovodna voda | 0,03 | 77,30 |
| Otopina Substrala | 0,03 | 53,34 |
| Ekstrakt vrtne zemlje | 0,06 | 35,96 |

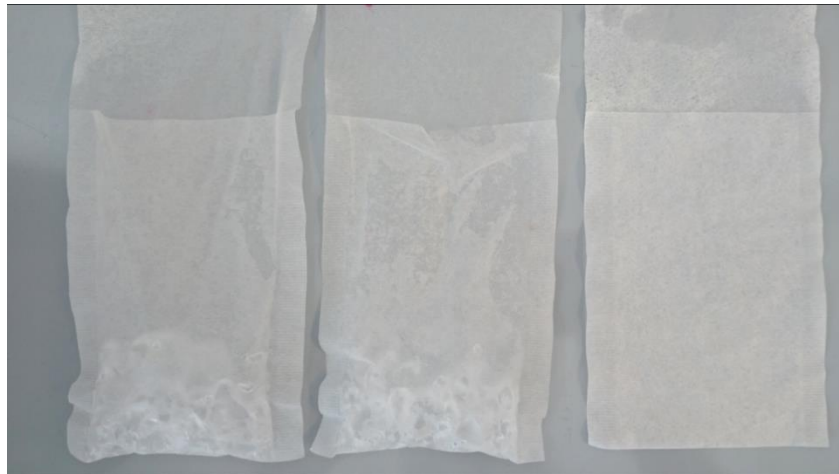
Usporedni prikaz promjene stupnja bubrenja s vremenom za uzorak PAM-a u sve četiri različite kapljevine, vidljiv je na slici 21.



Slika 21. Promjena stupnja bubrenja poli(akril-amida) u različitim kapljevina

4. RASPRAVA

Provedena su ispitivanja bubrenja poli(akril-amida) u destiliranoj vodi, vodovodnoj vodi, otopini mineralnog gnojiva Substral te ekstraktu vrtne zemlje. Temperatura u laboratoriju je bila 25 ± 2 °C. Razlika u temperaturi vjerojatno je imala utjecaj na vrijednost stupnja bubrenja. Poli(akril-amid) najbrže je bubrio u destiliranoj vodi i dosegao najveći ravnotežni stupanj bubrenja od 126%, tablica 5, slika 22. S obzirom na činjenicu da se radi o potpuno čistoj vodi, koja je imala pH vrijednost 7 i ne sadrži nikakve otopljene soli, njihove katione i anione, očekivano je da hidrogel ima najveću moć apsorpcije destilirane vode. Naime, porastom koncentracije otopljenih soli u vodi stupanj bubrenja opada.^{1,2}



Slika 22. Nabubreni uzorci PAM-a u filter vrećicama za čaj

PAM u vodi stvara polikation te polimerni lanac zbog odbijanja istoimenih naboja postaje maksimalno ispružen i ima mogućnost apsorpcije velike količine vode.⁸ Stupanj bubrenja dalje se snižava u nizu: vodovodna voda (77 %) - otopina Substrala (53 %) - ekstrakt vrtne zemlje (36 %). Brzina dostizanja ravnotežnog stupnja bubrenja izražena preko konstante *A* ima suprotan trend. Vodovodna voda sadrži određenu količinu otopljenih soli, čiji ioni neutraliziraju dio naboja te polimerni lanac postaje manje ispružen pa je bubrenje usporeno u odnosu na uzorke u destiliranoj vodi. Otopina Substrala i ekstrakt vrtne zemlje imaju još više otopljenih tvari u odnosu na vodovodnu vodu te je stoga i stupanj bubrenja poli(akril-amida) u njima manji. Ipak, što je i očekivano, uzorak u otopini Substrala ima veći stupanj bubrenja nego uzorak bubren u ekstraktu vrtne zemlje. To je vjerojatno stoga

što u ekstraktu vrtne zemlje ima još više otopljenih tvari koje utječu na bubrenje polimera nego u otopini Substrala. Dakle, taj uzorak ima najniži stupanj bubrenja koji postiže relativno brzo, a rezultate ovog mjerenja možemo uzeti u obzir kao realni pokazatelj kako bi se uzorak PAM-a ponašao kada bi se stvarno našao u zemlji, u svrhu upotrebe u poljoprivredi.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih eksperimentalnih podataka može se zaključiti da poli(akril-amid) bubri ograničeno u svim ispitivanim kapljevinama. U kapljevinama u kojima poli(akril-amid) bubri ograničeno, mogu se odrediti A i α_∞ .

Ravnotežni stupanj bubrenja, α_∞ opada u nizu destilirana voda > vodovodna voda > otopina Substrala > ekstrakt vrtne zemlje. Konstanta bubrenja A daje uvid u brzinu postizanja ravnotežnog stupnja bubrenja bubrenja.

Konstanta A opada u nizu: ekstrakt vrtne zemlje > vodovodna voda > otopina Substrala > destilirana voda. Dakle, poli(akril-amid) najbrže postiže ravnotežni stupanj bubrenja u ekstraktu vrtne zemlje.

Međutim, brzina bubrenja, promatrana kao vrijeme koje je potrebno da se postigne određeni stupanj bubrenja u pravilu se smanjuje s porastom koncentracije otopljenih tvari u kapljevini.

6. LITERATURA

1. T. Melina, K. Krušić, B. Nikolić, J. M. Filipović, Semi-interpenetrirajuće mreže na bazi poliakrilamida i poli(itakonske kiseline), Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2003., str. 1-2
2. T. Petrovčić, A. Pilipović, Hidrogelovi, Polimeri; 32(2011)31-33,
URL: hrcak.srce.hr/file/101718 (02.6.2017)
3. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, 1. Dio, IX. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 387-417.
4. <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyacrylamide>, (02.6.2017.)
5. Z. Abdollahi, V. G. Gomes, Synthesis and characterization of polyacrylamide with controlled molar weight, The University of Sydney NSW, Australia, 2006., str. 1-7
URL: <https://www.researchgate.net/publication/265944574>, (16.7. 2017)
6. Struktura i svojstva polimernih materijala, str. 33-41.
URL: http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija_za_deformisanje/FiFSP/
(14.06.2017.)
7. K. Košutić, Skripta iz Fizikalne kemije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015., str.186-232.
8. B. Andričić, Polimerni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 24-25., URL: <https://www.ktf.unist.hr/index.php/knjiznica-3/repozitorij-265>, (20.8. 2017)
9. B. Andričić, Polimerni materijali, interna skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2016. str.1-18.