

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

Predmetni nastavnici: Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
Prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

PLAN IZVOĐENJA NASTAVE

Akad. god. 2024./2025.

- 2.10.2024. – 1. predavanje (8:30–)
- 9.10.2024. – 2. predavanje (8:30–)
- 16.10.2024. – 3. predavanje (8:30–)
- 23.10.2024. – pokazne vježbe (8–11) → HVU
- 30.10.2024. – kolokvij (8:30 – 10:30)
- 6.11. 2024. nastavak predavanja prof. Govorčin Bajsić

Seminari/pokazne vježbe – Lucija Fiket, mag. ing. cheming.

- 23.10. – 5 ili 6 grupa (raspored naknadno)

OCJENJIVANJE

3 KOLOKVIJA

Za svakog nastavnika:

- 5 pitanja x 6 bod - 30 bodova (60 % = **18 bodova za prolaz**)
 - Seminar+vježbe referati - 10 bodova
 - 90 bodova iz kolokvija (3x30) – **moгуće je pisati samo 1 popravni**
 - 30 bodova iz referata (3x10)
 - 9 bodova za prisutnost (9x1)
- 129 bodova**

Ocjena	Ukupno ostvareno % (kolokviji +seminar+nastava)	Bodovi
dovoljan (2)	60 – 70	77–90
dobar (3)	71 – 80	91–103
vrlo dobar (4)	81 – 90	104–116
izvrstan (5)	91 – 100	117–129

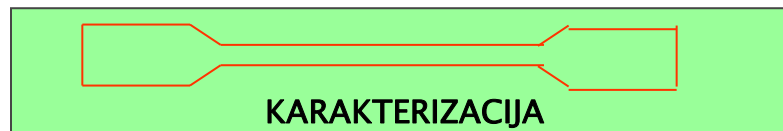
KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

- Određivanje **svojstava** te utvrđivanje **kemijskog sastava i strukture** nekog materijala naziva se **karakterizacija** materijala odnosno proizvoda
- Svojstva materijala su osnovni parametri na osnovi kojih se određuje **područje njegove primjene**, tj. **upotreba** proizvoda

materijal



Uzorak materijala



proizvod



KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA

- Kvaliteta proizvoda određuje se praćenjem svojstva, definira uvjete primjene i trajnost primjene, npr.:

Polistirenska (PS) čašica

- temperatura (vruća kava)
- zdravstvena ispravnost
- čvrstoća
- žilavost

Ambalažni film za pakiranje hrane

- temperatura (smrznuto povrće)
- čvrstoća
- žilavost, fleksibilnost
- barijerna svojstva
- zdravstvena ispravnost

Lak, boja (premaz)

- sjaj
- otpornost na topljivost (kiseline ili lužine)
- postojanost (starenje) na temperaturu i UV zračenje (atmosferski utjecaji)

Vlakna

- čvrstoća (vlačna)
- obojenost (postojanost boje)
- fleksibilnost

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA

- Utvrđivanje vrste materijala od kojeg je načinjen neki proizvod može biti vrlo zahtjevan posao
- U današnje vrijeme gotovi proizvodi vrlo su često načinjeni od kompozitnih materijala – sastoji se od dva ili više materijala, a svaki pojedini materijal nije zasebno vidljiv
- Kompozitni materijali su dva ili više materijala međusobno pomiješani i homogenizirani tako dobro da čine novi materijal s novim svojstvima
 - metalne legure
 - polimeri i punila → polimerni kompoziti



- Karakterizacija materijala nam omogućuje:
 - određivanje kvalitete materijala
 - omogućuje nam praćenje procesa proizvodnje
 - istraživanje i razvoj novih materijala
- Metode kojima se karakteriziraju materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (ISO, ASTM, DIN)
- Npr. ISO-527 – određivanje čvrstoće i istezanja. – definira: veličinu i oblik uzorka, uvjete mjerenja (temp., vlaga, brzina istezanja)
- Norme definiraju:
 - točne uvjete analize (temp. mjerenja, brzina zagrijavanja i hlađenja,..)
 - pripremu uzorka – tekući, krut, plinoviti, zatim veličina, oblik i dimezije uzorka
- Tako određena svojstva (prema standardima) – mogu se uspoređivati kad su određena u različitim laboratorijima jer se tako definira-kvaliteta proizvoda

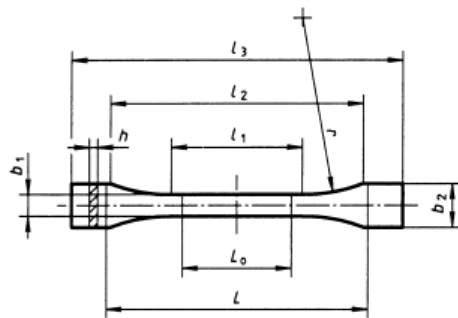
ISO-527

Plastics — Determination of tensile properties — Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics

Annex A (normative)

Small specimens

If for any reason it is not possible to use a standard type 1 test specimen, specimens of the types 1BA, 1BB (see Figure A.1), 5A or 5B (see Figure A.2) may be used, provided that the speed of testing is adjusted to the value given in 5.1.2, Table 1 of ISO 527-1:1993, which gives the nominal strain rate for the small test specimen closest to that used for the standard-sized specimen. The rate of nominal strain is the quotient of the speed of testing (see 4.2 in ISO 527-1:1993) and the initial distance between grips. Where modulus measurements are required, the test speed shall be 1 mm/min. It may be technically difficult to measure modulus on small specimens because of small gauge lengths and short testing times. Results obtained from small specimens are not comparable with those obtained from type 1 specimens.



Dimensions in millimetres

Type of specimen	1BA	1BB
l_3 Overall length	≥ 75	≥ 30
l_1 Length of narrow parallel-sided portion	$30 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$
r Radius	≥ 30	≥ 12
l_2 Distance between broad parallel-sided portions	58 ± 2	23 ± 2
b_2 Width at ends	$10 \pm 0,5$	$4 \pm 0,2$
b_1 Width of narrow portion	$5 \pm 0,5$	$2 \pm 0,2$
h Thickness	≥ 2	≥ 2
L_0 Gauge length	$25 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$
L Initial distance between grips	$l_2 + 2$ 0	$l_2 + 1$ 0

NOTE The specimen types 1BA and 1BB are proportionally scaled to type 1B with a reduction factor of 1 : 2 and 1 : 5 respectively with the exception of thickness.

Figure A.1 — Test specimen types 1BA and 1BB

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA

- Tijekom procesa proizvodnje moraju se udovoljiti zahtjevi normi prema kojima se utvrđuju;
 - Kvaliteta proizvoda – prema specifikaciji proizvoda
 - Sigurnost proizvoda – CE oznaka
- Oznaka **CE** (franc. Conformite Europeenne – Europske sukladnosti) obvezna je oznaka na mnogim proizvodima unutar jedinstvenog tržišta u Europskom gospodarskom prostoru (EEA) 
- Oznaka potvrđuje da proizvod ispunjava bitne zahtjeve za sigurnost potrošača, zdravlja ili zaštite okoliša, kao što je određeno po smjernicama, ili propisima EU
- Izdaje se specifikacija proizvoda – sadrži osnovna svojstva proizvoda: gustoća, tvrdoća, viskoznost, mikrobiološka svojstva,...

SPECIFIKACIJA PROIZVODA

SVOJSTVO	NORMA	MJERNA JEDINICA	PE80	PE100
Fizičke karakteristike				
Gustoća pri 23 °C	ISO 1172-2, ISO 1183	g/cm ³	≥0,956	≥0,959
Maseni protok taljevine 190/5	ISO 1133	g/10mln	0,30	0,25
Modul elastičnosti	DIN EN ISO 527-2	N/mm ²	1000	1100
Vlačna čvrstoća	DIN 53455	N/mm ²	28	38
Granični napon	DIN EN ISO 527-2	N/mm ²	22	25
Granična deformacija	DIN EN ISO 527-2	%	6,5-10	9
Istezanje do loma	DIN EN ISO 527-2	%	>600	>600
Otpornost prema sporom rastu pukotina	ISO 13479	h	>2000 (8 bara, 80 °C)	>1000 (9,2 bara, 80 °C)
Otpornost prema brzom širenju pukotina	ISO13477	bar	>8	>10
Točka omekšanja	DIN 53460	°C	121	127
Toplinska provodljivost pri 20 °C	DIN 52612	W/mK	0,4	0,4
Toplinski koeficijent linearnog istezanja	DN 53752	1/°C	2·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
Temperatura loma	ASTM D 746	°C	<-100	<-100
Električne karakteristike				
Dielektrična konstanta	IEC 60250	-	2,8-2,9	2,8-2,9
Električna snaga	IEC 60243	kV/mm	53	53
Specifični unutarnji otpor izolacije	IEC 60093	Ωm	1014	1014
Specifični površinski otpor izolacije	IEC 60093	Ω	1014	1014

SPECIFIKACIJA PROIZVODA

 Glazir	SPECIFIKACIJA PROIZVODA		SP301OK-85-10	
		Izdanje: 2	Datum izdanja: 19.11.2010	List/Listova: 1/1

NAZIV PROIZVODA	Smjesa za donute i krafne Gotova smjesa za priprevu krafni za industrijsku, poluindustrijsku i obrtničku uporabu	
PROIZVOĐAČ	Glazir d. o. o., Posavska cesta 59, Oborovo, Hrvatska	
SASTAV	Pšenično brašno, očvrstnute biljne masnoće, šećer, sirutka u prahu, laktoza, jaja u prahu, gluten, jodirana sol, emulgatori (E471, E472e, E322) tvari za rahljenje (E341, E500), arome, enzimi, askorbinska kiselina (E300), boje (E101, E160a). Sadrži alergene: pšenica, jaja, mlijeko.	
MIKROBIOLOŠKA SVOJSTVA	Aerobne mezofilne bakterije	<10.000 cfu/g
	Plijesni	< 1000 cfu/g
	Salmonella spp.	nije izolirana
	Enterobacteriaceae	<100 cfu/g
METALI I NEMETALI	Olovo (Pb)	0,02 mg/kg
	Kadmij (Cd)	0,04 mg/kg
	Ukupna živa	0,0005 mg/kg
	Arsen (As)	0,09 mg/kg
UPORABA	Gotova smjesa za priprevu krafni za industrijsku, poluindustrijsku i obrtničku uporabu. Uputa za upotrebu navedena na pakiranju.	
OZNAKA PROIZVODA	508	
PAKOVANJE	25/1	
SKLADIŠTENJE	Suho i hladno mjesto (do 21°C)	
ROK UPORABE	6 mjeseci od datuma proizvodnje u originalnom pakiranju	
GMO IZJAVA	Ovaj proizvod ne sadrži GMO niti se sastoji od GMO modificiranih sastojaka. GMO izjava je zasnovana na izjavi proizvođača sirovina	

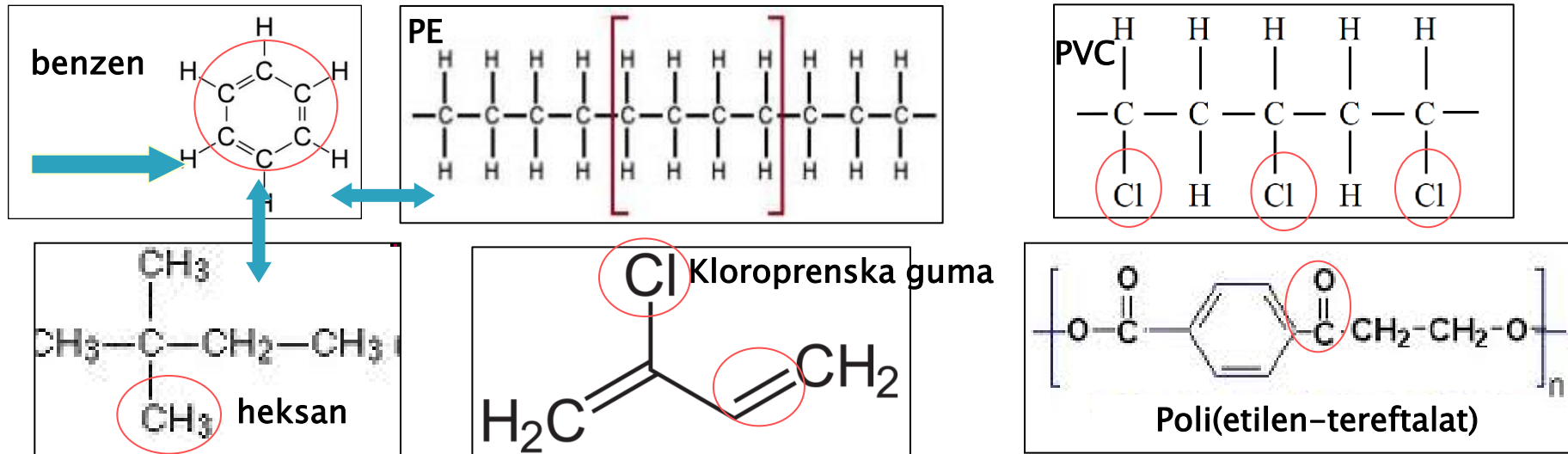
KARAKTERIZACIJA

određuje odnos strukture – svojstava

- Karakterizacija je određivanje
 - kemijskog sastava
 - veličine molekula
 - strukture molekule
 - sekundarne strukture molekule ili morfologije
 - sekundarne strukture višefaznih materijala ili morfologije
- Važno je znati:
 - poredak atoma u molekuli (–cis, – trans položaj bočnih grupa)
 - položaj segmenata molekula u prostoru (amorfni, kristalni)
- Poznavanje ovih činjenica omogućuje nam interpretaciju svojstva, na osnovi koji donosimo odluku o **prikladnosti za određenu primjenu** budući da su **svojstva posljedica svega navedenog**

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA

- **Identifikacija** materijala na molekularnom nivou zasniva se na **određivanju karakterističnih elemenata ili skupina u materijalu**
- Jednostavno ih je odrediti budući da se razlikuju od ostatka materijala: **S, N, OH, COOH, C=O, C≡N, C=C, Al, Fe...**



- Na tom principu razvile su se **tehnike za identifikaciju** materijala
- Upotrebom analitičkih kemijskih ili instrumentalnih tehnika svrha je odrediti **karakterističnu skupinu ili element** i tako prepoznati (identificirati) materijal

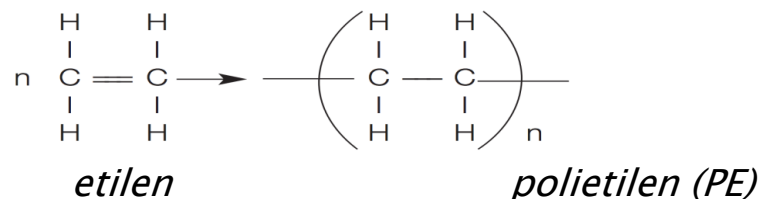
- **Identifikacija započinje – preliminarnim metodama**
 - vizualnim pregledom izgled uzorka
 - test s kemikalijama
 - test na gorenje
- **Vizualnim pregledom razvrsta se**
 - metale, keramiku, staklo, plastiku, gumu, zatim pjenaste (spužvaste) ili krute polimere
- **Test s kemikalijama**
 - kad se plastici (polimeru) koji sadrži sumpor dodaje HNO_3 nastaju tamno smeđe pare (NO_2)
- **Test na gorenje**
 - boja plamena i dima – žut s plavom podlogom, miris po vosku (PE)
 - čađavi dim (krpice čađe) (PS)
 - gorenje PVC na Cu– žici, Cl iz PVC s Cu daje zeleni plamen

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA

- Instrumentalne tehnike zamjenjuju klasične kemijske analitičke metode (titracije...)
- **preciznije, značajno kraći postupak**,...
- **značajno osjetljivije** (detektiraju niske koncentracije i procese koje nije moguće pratiti klasičnim metodama), stoga su često vrlo skupe pa onda i teže dostupne
- **Spektroskopske – NMR, FTIR, UV**
Kemijski sastav, cis–, trans– položaj
- **Toplinske – DSC, TGA, DMA**
 T_g , T_c , T_m , E' , E'' (staklište, kristalište, talište, modul elastičnosti i viskoznosti)
- **Mikroskopske – SEM, TEM**
Morfolologija, višefazni materijali
- **Mehaničke – test naprezanja, žilavosti**
Čvrstoća, istezanje (elastičnost), tvrdoća, žilavost
- **Rendgenska difrakcija – XRD**
Kristalnost, morfolologija

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA POLIMERA

Polimeri su tvari (materijali), tj. makromolekule koje nastaju sintezom monomera (niskomolekularnih tvari), različitim procesima polimerizacije gdje dolazi do kemijskog povezivanja monomera u makromolekulu polimera (polimerni "lanac")



POLIMERI (homopolimeri, kopolimeri)

➤ *podjela prema mehaničkim svojstvima*

POLIPLASTI

(plastična svojstva – **plastika**)

ELASTOMERI

(elastična svojstva – **guma**)

➤ *podjela prema toplinskim svojstvima*

TERMOPLASTI

TERMOSETI

(plastomeri)

(duromeri)

Kristalasti

Amorfni

TERMOPLASTI

TERMOSETI

ELASTOMERI

– linearni ili razgranati

– umreženi

– umreženi

- **Termoplasti ili plastomeri** (*plastika, plastične mase*)
- **Topljivi** su i mogu se **višestruko taliti**, a da pritom ne mijenjaju kemijski sastav i strukturu, tj. pritom ne mijenjaju svoja osnovna svojstva → **prerađuju** se (oblikuju) se zagrijavanjem u kalupu gdje se mekšaju i tale, a hlađenjem poprimaju oblik kalupa.
- **polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET)**
- **Termoseti ili duromeri** (*plastika, termoreaktivne plastične mase*)
- reakcija polimerizacije odvija tijekom **prerade u kalupu**, dakle istovremeno se polimeriziraju i prerađuju, pri čemu nastaju umrežene makromolekule. **Ne mogu se otapati ili taliti**, a da pritom ne mijenjaju svoj kemijski sastav i strukturu.
- **poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, epoksi te fenolne smole**
- **Elastomeri** (*gume*)
- materijali koji podnose **velike deformacije** pod utjecajem **djelovanja sile**. Pritom ne dolazi do pucanja materijala, već se materijal u potpunosti oporavlja i poprima svoj prvobitni oblik, nakon prestanka djelovanja sile. **Osnovno svojstvo im je elastičnost.**
- **poliizopren-sintetski ili prirodni kaučuk (NR), polibutadien, poliizobutilen, polikloropren, stiren-butadien, poliuretanski i silikonski kaučuk, etilen-propilen dien**

KEMIJSKI SASTAV I STRUKTURA POLIMERA

1. Kemijski sastav

- olefinski polim. (PE,PP)
- poliesteri (PET)
- poliuretani (PUR)

Svojstva su posljedica svega navedenog

2. Struktura molekule (lanca)

2. a) Molekulske mase

- niske (1 –20 tisuća)
- srednje (20– 300 tisuća)
- ultra velike (400 tis. –2 mil)

2. b) Raspodjela molekul. masa

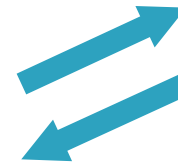
- uska
- široka

2. c) Neumreženi

linearni
razgranati
homopolimeri
kopolimeri
cijepljeni kopolimeri

Umreženi

guste mreže (duromeri)
labave mreže (gume)



- mehanička
- kemijska
- fizička
- optička
- električna

Svojstva su posljedica i:

- **strukture** – poredak atoma ili segmenata molekula u molekuli
- **morfologije** – poredak atoma ili segmenata molekula u molekuli u prostoru

struktura

razgranatost, umreženost,
amorfnost, kristalnost,
različita veličina molekul. masa

Kristalna struktura polimera

Svojstva:

- čvrst
- tvrd
- mutan
- T_c i T_m



Amorfna struktura polimera

Svojstva:

- niska čvrstoća
- niska tvrdoća
- proziran
- T_g



Kristalna struktura podrazumijeva uređen sustav, pravilan poredak atoma, molekula dok amorfna struktura podrazumijeva neuređen sustav, slučajni poredak molekula i segmenta molekula u sustavu

POLIMERNI MATERIJALI

- **POLIMER + različiti dodaci/aditivi = gotov proizvod**
- Polimerni aditivi su tvari koje se dodaju čistim polimerima i pritom im mijenjaju svojstva
- **Otežavaju identifikaciju i karakterizaciju polimera**

Omekšavala ili plastifikatori

- organski spojevi koji se dodaju plastomerima
- poboljšavaju elastičnost, smanjuju čvrstoću
- povećavaju tečenje taljevine, smanjuju staklište

Umrežavala i/ili inicijatori

- organski spojevi koji kemijski povezuju linearne makromolekule i čine umreženu strukturu
- inicijatori ili katalizatori povećavaju brzinu reakcije polimerizacije ili umreženja

POLIMERNI MATERIJALI

Punila i ojačala

- praškasti, u obliku perli ili kratkih vlakana
- poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost
- punila se dodaju polimerima u količini i do 50 %

Pigmenti

- boja i transparentnost polimera varira u velikom rasponu, od prozirnih amorfni, preko neprozirnih, bijelih i kristalnih, jantarno žutih, do tamno obojenih
- koriste se organski i anorganski pigmenti

Dodaci za smanjenje gorivosti

- polimerni materijali su organske tvari podložni nagloj razgradnji na povišenim temperaturama
- dodaci za smanjenje gorivosti dodaju se u polimerni materijal miješanjem u taljevini ili naknadnom obradom površine

Stabilizatori

- UV stabilizatori
- toplinski stabilizatori
- usporavaju starenje materijala i produžuju vijek trajanja proizvoda

KARAKTERIZACIJA POLIMERA

- opisivanje polimera i polimernih molekula (lanaca) prema
 - a) Kemijskom sastavu
 - b) Strukturnoj građi lanca
 - c) veličini i raspodjeli molekulskih masa
 - d) amorfности/ kristalnosti
 - e) Morfologiji – višefazni sustavi
- daje nam uvid u **molekulsku** i **nadmolekulsku** strukturu polimera
- **priprema uzoraka**
 - ovisi o vrsti polimernog materijala i tehnici koja se primjenjuje za karakterizaciju
 - kruti, praškasti uzorak, otopina, film...

MOLEKULSKI NIVO

➤ karakterizacija polimera na razini molekula

a) molekulske mase i njihove raspodjele

GPC – kromatografija na propusnom gelu
Viskoznost razrijeđenih otopina

b) kemijski sastav

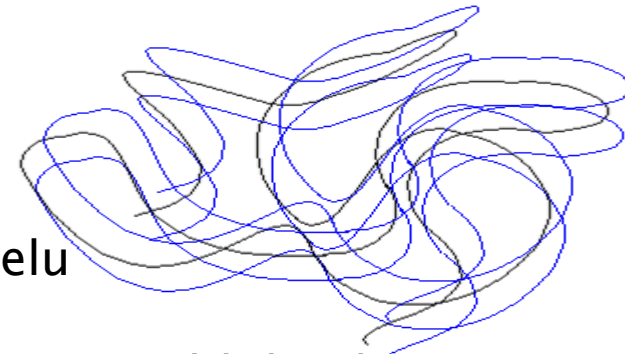
IR – Infracrvena spektrofotometrija
UV spektroskopija
Titracija funkcionalnih skupina

c) konformacije, konfiguracije – položaj u prostoru

NMR – nuklearna magnetska rezonancija
IR – Infracrvena spektrofotometrija

d) određivanje strukturne građe

GPC – kromatografija na propusnom gelu – razgranatost



Molekule polimera

➤ Priprema uzoraka – neumreženi polimeri

Čisti polimer



Gotov proizvod



Polimer + punila,
stabilizatori, ...



a) karakterizacija uzorka – čisti polimer

– određivanje kemijskog sastava, strukture, morfologije

- 1) otopina polimera – FTIR, NMR, GPC, viskoznost otopina
- 2) kruti uzorak – DSC, TGA, DMA, FTIR, viskoznost taljevine, XRD, SEM, mehanička

b) karakterizacija uzorka – gotovi proizvod

– određivanje kemijskog sastava – ponekad je potrebno izdvojiti polimer iz proizvoda budući da punila i aditivi ometaju identifikaciju kemijskog sastava

➤ Tehnike izdvajanja polimera (neumreženi polimeri):

Otapanjem u pogodnom otapalu

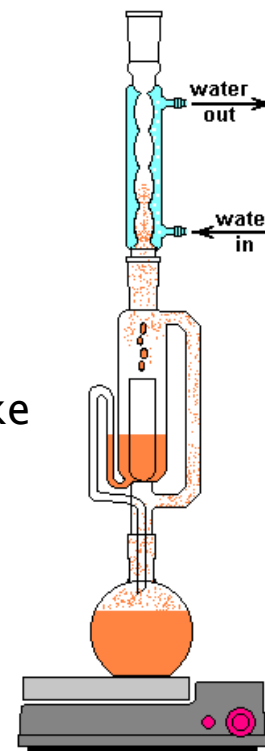


Otapa se samo polimer iz proizvoda, a zaostaju punila i aditivi

Ekstrakcija u otapalu

Soxhlet ekstrakcija

- otapalo se zagrijava, isparava, kondenzira i potom preljeva preko uzorka u filter lijevku
- za teško topljive uzorke

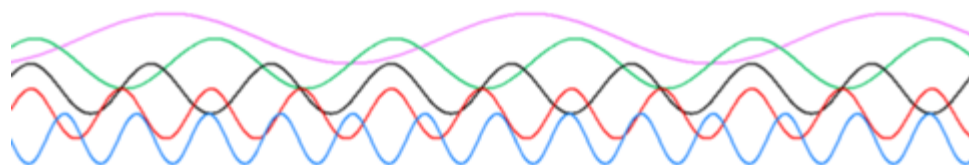
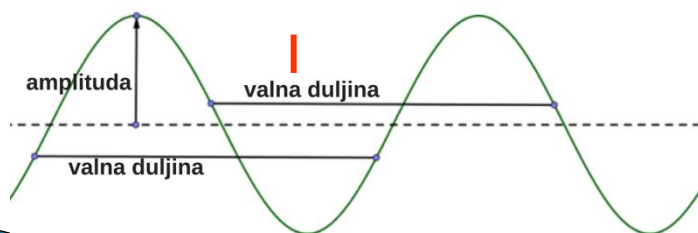


- karakterizacija **gotovog proizvoda** – nije potrebno izdvajanje polimera već se karakterizira smjesa materijala (struktura, morfologija, mehanička svojstva) za izradu proizvoda
- priprema krutih uzoraka ide prema zahtjevu metode, definirano u normama:
 - epruvete (mekanika, DMA)
 - filmovi (FTIR, mehanika, barijerna svojstva)
 - pastile (FTIR)
 - komadići uzorka (TGA, DSC, XRD)

- **Karakterizacija umreženih polimera – elastomera/termoseta**
- vrlo je zahtjevna zbog nemogućnosti pripreme uzoraka u otopini ili taljevini
- određivanje molekulskih masa mreže
 - M_c – određuje se **metodom bubrenja** u otapalu
- određivanje **mehaničkih svojstava**
 - čvrstoće, elastičnosti, žilavosti
- **Solid state NMR** – moguće analizirati uzorak u krutom stanju
- **SANS** (small angle neutron scattering) – veličina, oblik i orijentacija komponenata
- **Raman spektroskopija** – položaj atoma u molekuli

SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE

- Eksperimentalne spektroskopske tehnike – omogućuju određivanje strukturne formule organskih spojeva
- Određuju položaj i vrstu veze između atoma u molekuli budući da organske tvari uspostavljaju interakcije sa svjetlom, odnosno elektromagnetskim zračenjem (EMZ)
- EMZ je sinusoidno zračenje koje karakterizira:
 - λ – valna duljina (udaljenost dvaju maksimuma),
 - a – amplituda (visina vala)
 - c – brzina širenja vala
 - ν – frekvencija vala (broj ponavljajućih ciklusa valnog oblika u sekundi, tj. broj valnih maksimuma koji prolazi kroz 1 točku u sekundi brzinom svjetlosti)



Sinusoidni valovi različitih frekvencija, donji valovi imaju veću frekvenciju od onih iznad njih

- Brzina širenja EMZ u vakuumu iznosi 300 000 km u sekundi ($3,00 \times 10^8$ m/s), označava s **c**, a zovemo je brzinom svjetlosti
- Svjetlo se može razmatrati kao:
 - **val** i definira se kao: $c = \lambda \nu$
 - **čestica** čija se **energija** naziva **foton**, prema Planckovom zakonu:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

E = energija fotona (1 kvant)

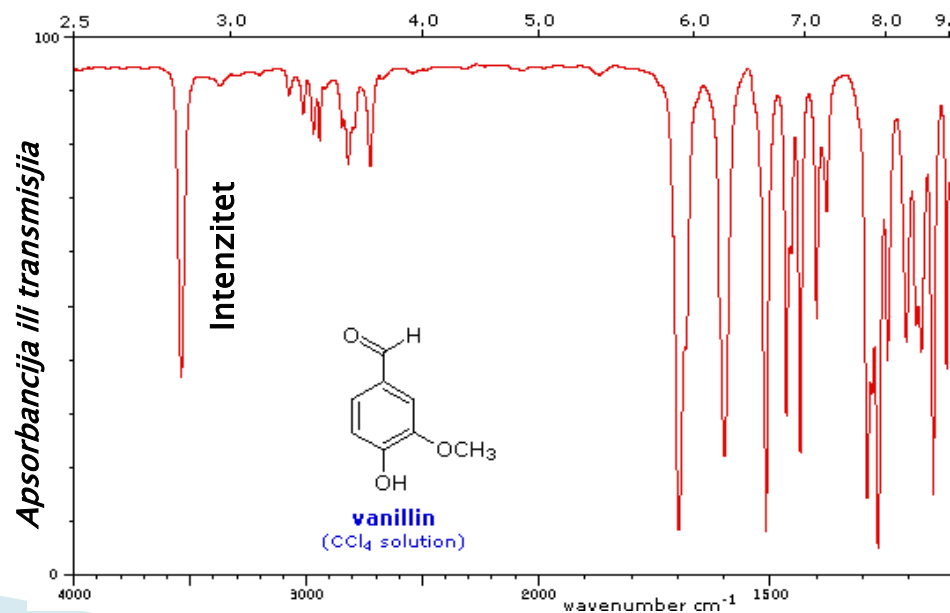
h = Planckova konstanta

λ = valna duljina (nm, mm)

ν = frekvencija (Hz)

- U dodiru svjetla i materijala uspostavljaju se **interakcije** svjetla i **materijala** (tvari) dolazi do **apsorpcije** i/ili **transmisije svjetla** od strane materijala

- **Spektroskopske tehnike** bilježe apsorbanciju ili transmitanciju svjetla na određenoj valnoj duljini što se bilježi na **spektrogramu** kao **maksimum**, tj. **pik**, ovisno o valnoj duljini na kojoj se nalazi pik, identificiramo tvari.



APSORBANCIJA

- Apsorbancija (A) je logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja (I_0) i propuštenog zračenja (I) kroz uzorak

$$A = \log(I_0/I)$$

- Apsorpcija svjetlosti kroz otopine može se matematički opisati **Lambert-Beerovim** zakonom; $A = \epsilon bc$

- gdje je:

A – apsorbancija na danoj valnoj duljini svjetlosti

ϵ – molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), svojstven svakoj molekulskoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti

b – duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm)

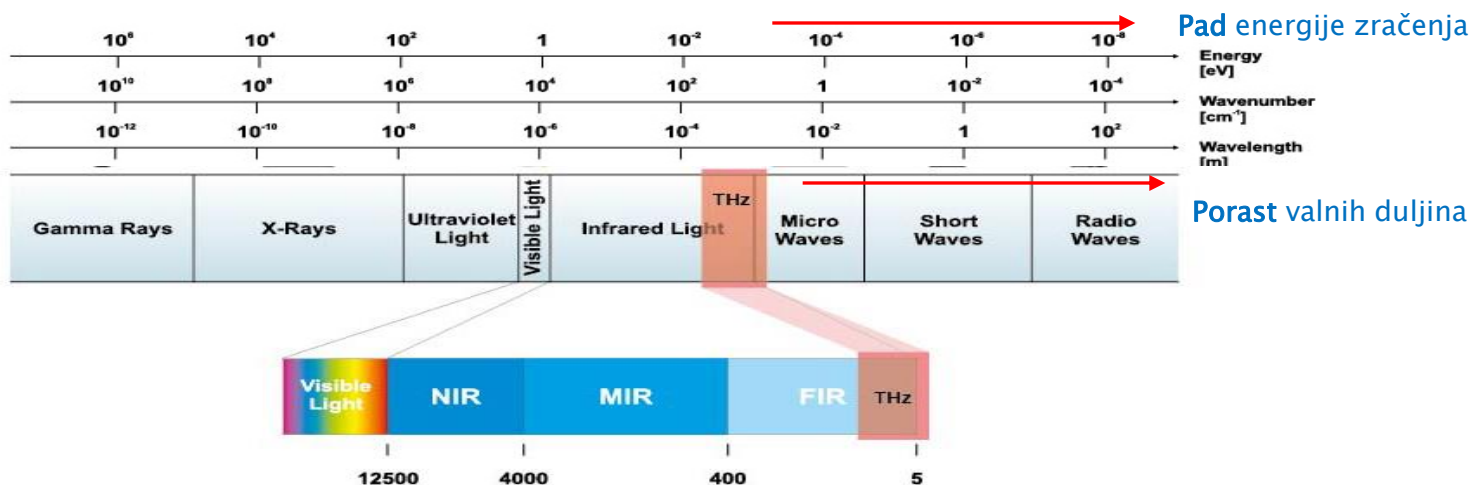
c – koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1})

$$A = \log(1/T)$$

$$T = I/I_0$$

INFRACRVENA SPEKTROFOTOMETRIJA (IR)

- **Infracrveno zračenje (IR)** – većih valnih duljina od vidljivog dijela svjetla (VIS) i manjih valnih duljina od mikrovalnog i radiovalnog zračenja. IR zračenje ima raspon valnih duljina od ~ 750 nm do 1 mm



Vrsta	Skraćenica	Valne duljine
Near-Infrared Blizu VIS	NIR	0,75–2,5 μm
Mid-Infrared Srednji IR	MIR	2,5–50 μm
Far-Infrared Blizu mikrovalovima	FIR	50–1000 μm

- Primarni izvor IR zračenja je **toplinsko zračenje** (toplina)
- IR zračenje nastaje kao posljedica gibanja atoma i molekula u materijalu uslijed apsorpcije topline, što je temperatura viša to se veći broj atoma i molekula giba i jače je infracrveno zračenje

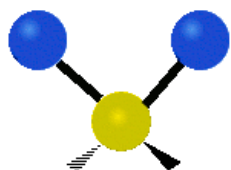
Princip IR spektroskopije

- molekule u materijalu vibriraju kao posljedica apsorpcije IR zračenja i to kada je **frekvencija infracrvenog zračenja = frekvenciji vibracija veza u molekuli**
- tj. kad je energija veze u molekuli = energiji IR zračenja
- **Svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini** u molekuli odgovara druga **frekvencija IR zračenja** (tj. energije veza im se razlikuju) i na taj način moguće ih je identificirati jer se dobiva karakteristični pik (**apsorpcijski maksimum**) za svaku skupinu ili vezu u molekuli na spektrogramu

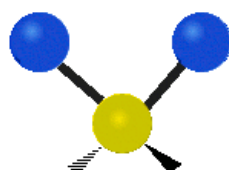
- Tipični IR spektrofotometar bilježi područja vibracija koja odgovaraju **vibracijama** veza **istezanja** (mijenja se duljina veze) i **savijanja** (mijenja se kut veze) u molekuli
- IR svjetlo i molekula uspostavljaju interakcije **samo kada se dipolni moment molekule mijenja** zbog vibracija

Vibracije veza istezanja

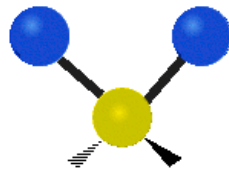
Vibracije veza savijanja/deformacije



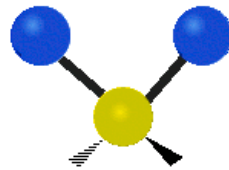
simetrično



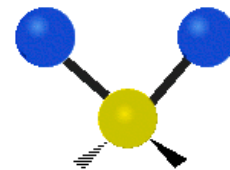
asimetrično



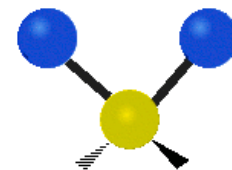
mahanje



strizanje



njihanje



uvijanje

Broj mogućih vibracija za molekule s N brojem atoma

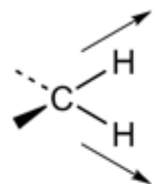
- linearne molekule: $3N-5$
- nelinearne molekule: $3N-6$



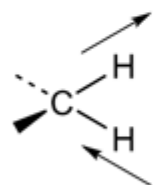
Heteronuklearne diatomske molekule (HCl, CO,...) su IR aktivne



Homonuklearne diatomske molekule (O₂, N₂,...) su IR neaktivne

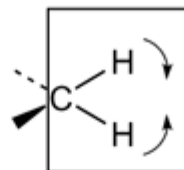


Symmetrical stretch
Simetrično istežanje

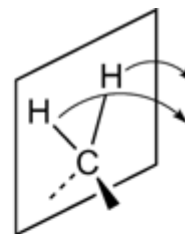


Asymmetrical stretch
Asimetrično istežanje

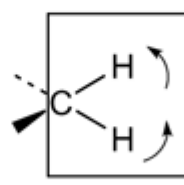
Vibracije istežanja



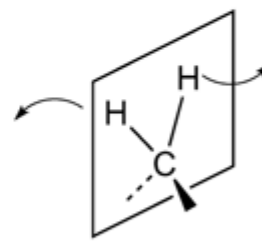
Scissoring
Strižna deformacija



Wagging
Mahanje



Rocking
Njihanje



Twisting
Uvijanje

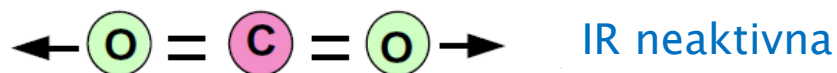
Vibracije deformacije

➤ Vibracije triatomske molekule (CO₂)

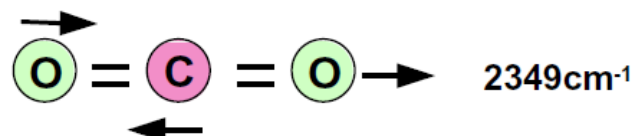
CO₂: linearna molekula (3N-5)

linearna geometrija molekule označava da je centralni atom vezan s druga dva atoma s vezom koja je pod kutom 180°

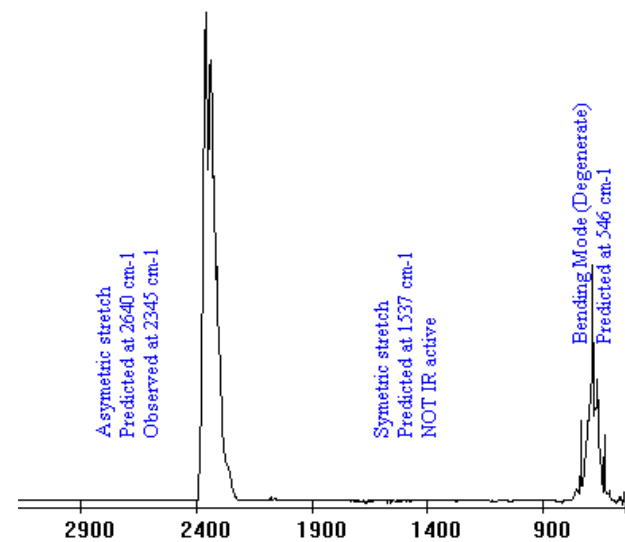
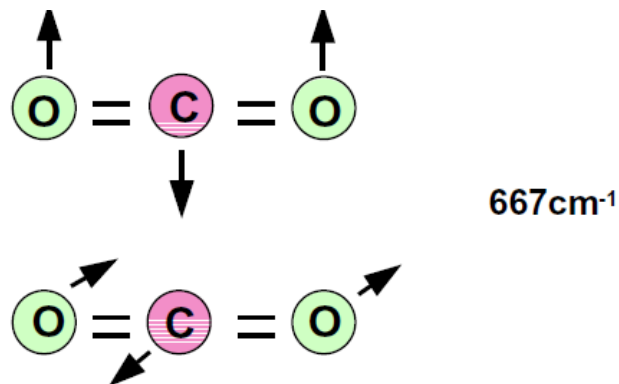
(1) Simetrično istežanje



(2) Asimetrično istežanje

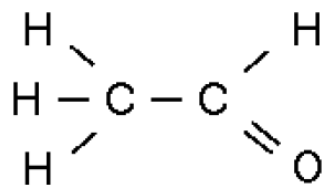


(3) Vibracija savijanjem

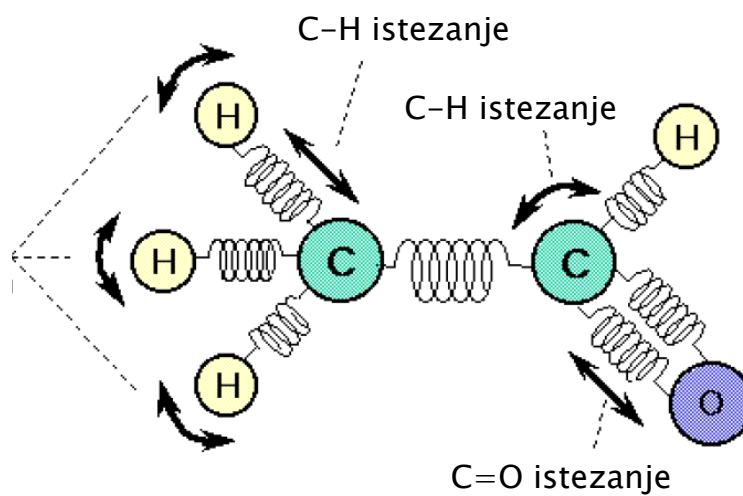


➤ Vibracije poliatomske molekule (acetaldehid)

Acetaldehid



CH₃ deformacija



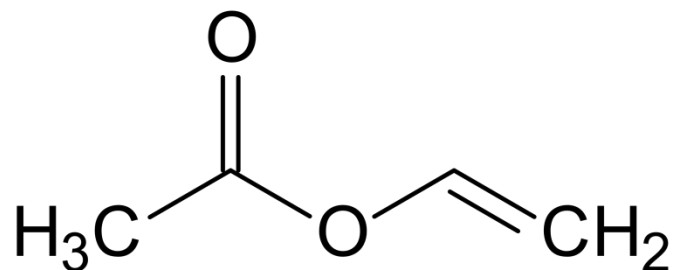
$$3 * 7 - 6 = 15$$

Koji je maksimalni broj vibracija sljedećih molekula?

Nelinearne: $3N-6$

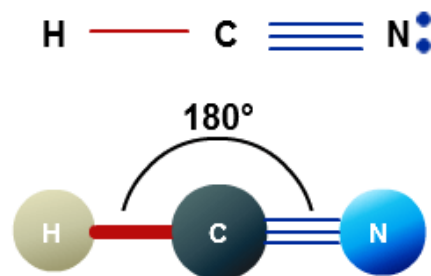
Linearne: $3N-5$

Vinil acetat



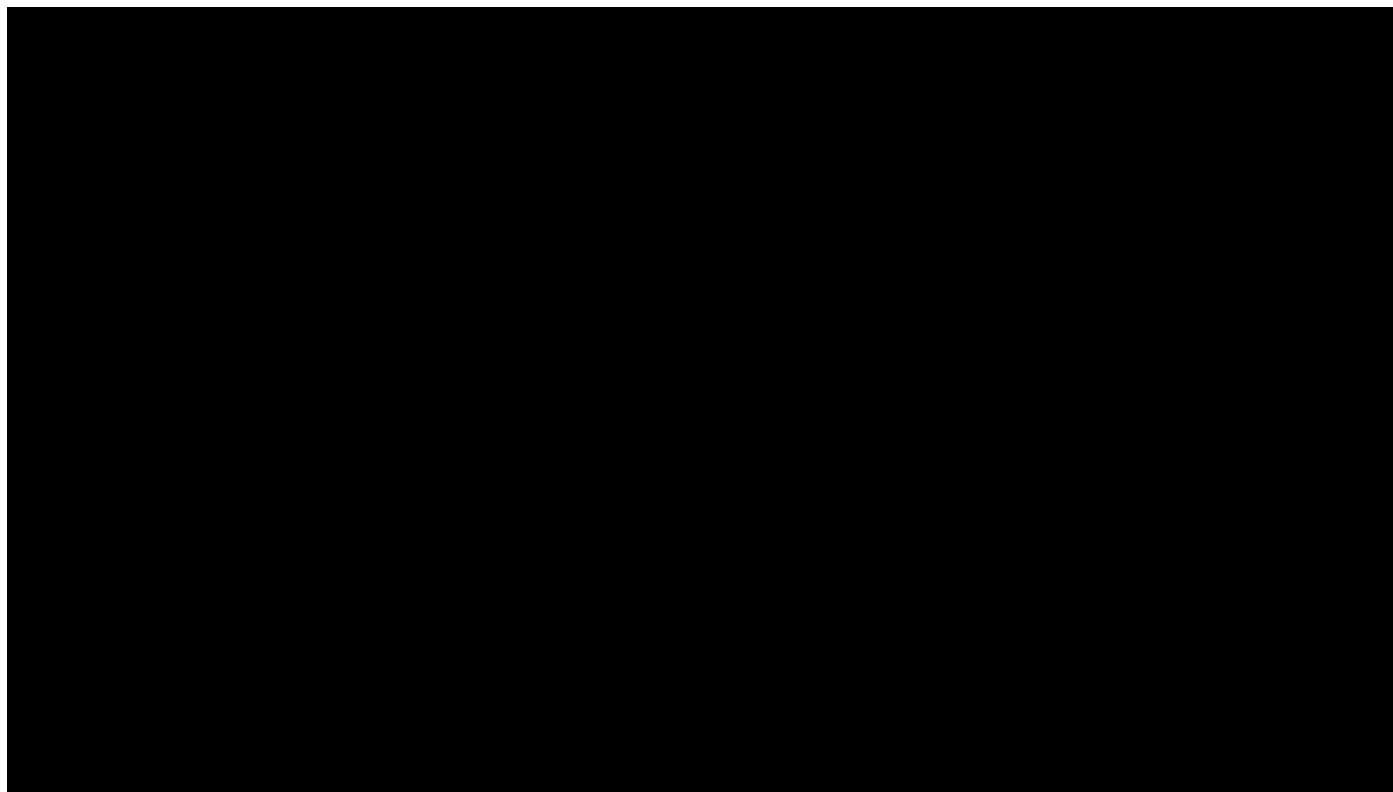
$$3 * 12 - 6 = 30$$

Cijanovodik



$$3 * 3 - 5 = 4$$

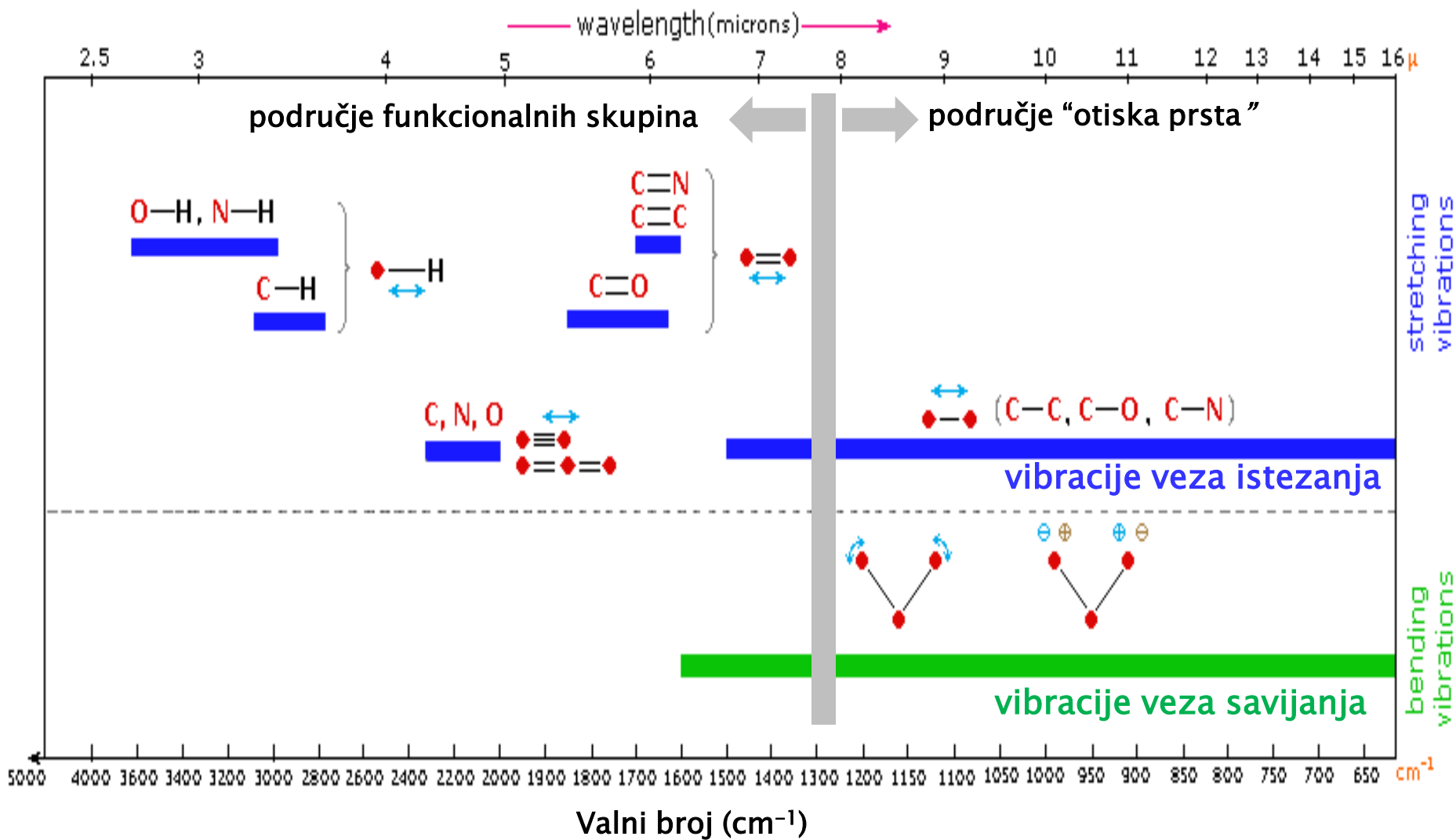
➤ Vibracije benzenskog prstena



<https://www.youtube.com/watch?v=NA9etutSt7A>

Broj vibracija? $3N-6 = 3 * 12 - 6 = 30$

Podjela IR spektrograma



- Veze istežanja su na većim valnim brojevima
- Veze s H su na većim valnim brojevima nego s težim atomima

➤ Podjela IR spektograma

a) **valne duljine** određenih **vrsta veze** s obzirom na porast **jakosti veze**:
jednostruka < dvostruka < trostruka, signali istezanja **C– veza** su u sljedećim područjima:

Vrsta veze	Područje apsorpcije
C–C, C–O, C–N	1300 – 800 cm ⁻¹
C=C, C=O, N=O, C=N	2000 – 900 cm ⁻¹
C≡C, C≡N	2300 – 2000 cm ⁻¹
C–H, O–H, N–H	3800 – 2700 cm ⁻¹

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda \quad \text{Valni broj (cm}^{-1}\text{)}$$

IR područje valnih duljina (brojeva) 4000 – 400 cm⁻¹ za organske tvari, <500 cm⁻¹ za anorganske tvari

b) Područje **valnih duljina**

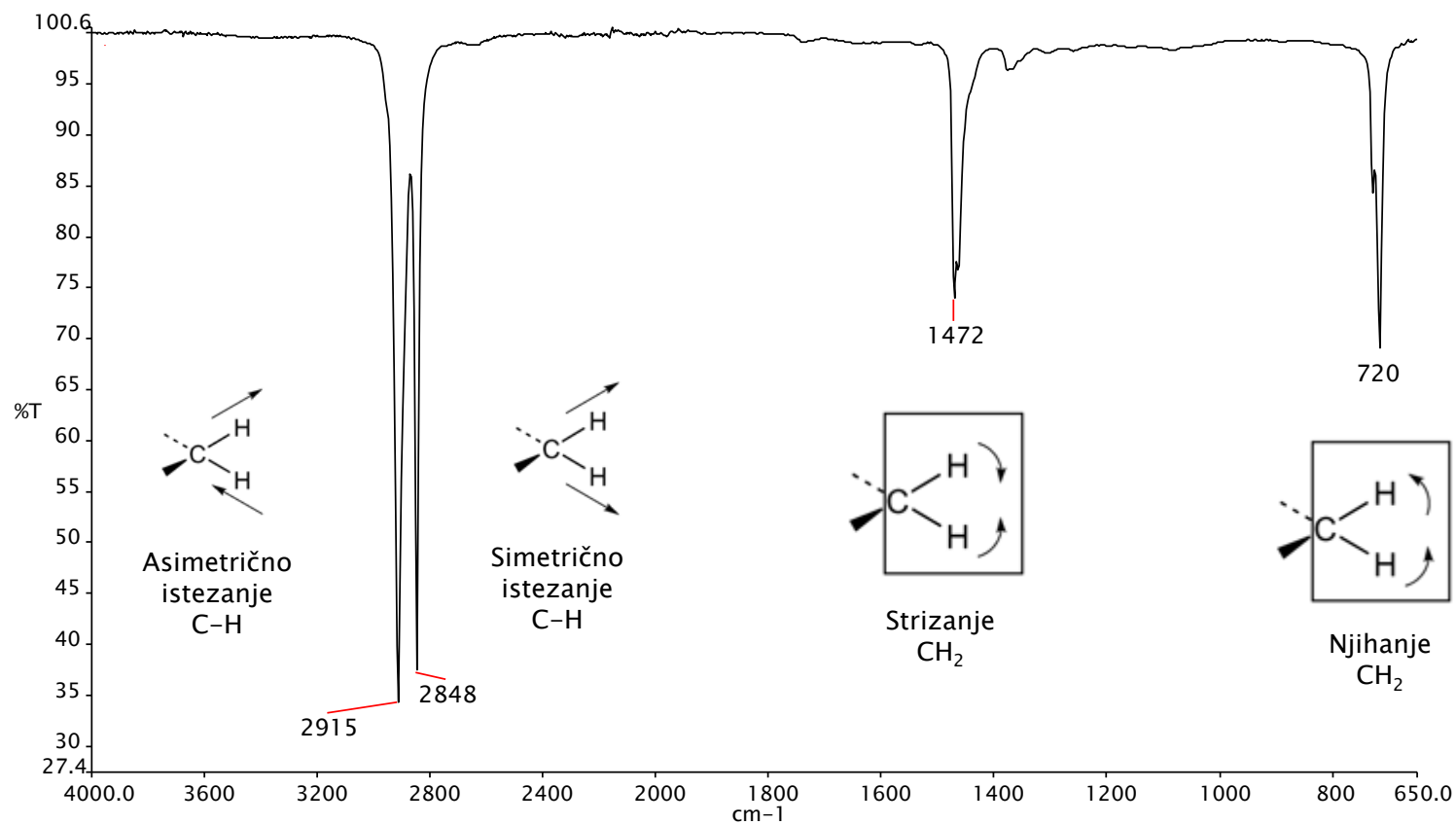
▪ funkcionalnih skupina 3600 – 1500 cm⁻¹

vrijednosti valnih duljina su gotovo fiksne (3600 cm⁻¹, 2300 cm⁻¹,...)
(identifikacija funkcionalnih skupina – OH, COOH, C=O, C≡N...)

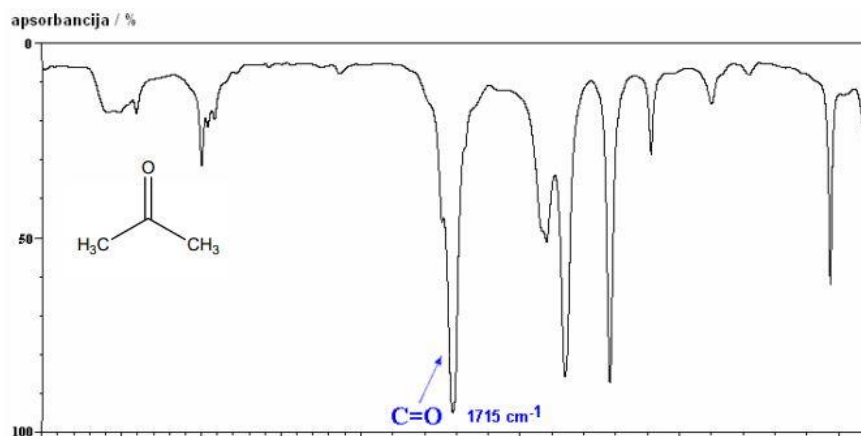
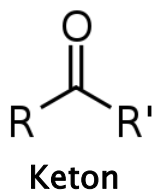
▪ “otiska prsta“ (fingerprint) 1500 – 600 cm⁻¹

Kompleksni spektri koje je teško identificirati ali su jedinstveni za spoj

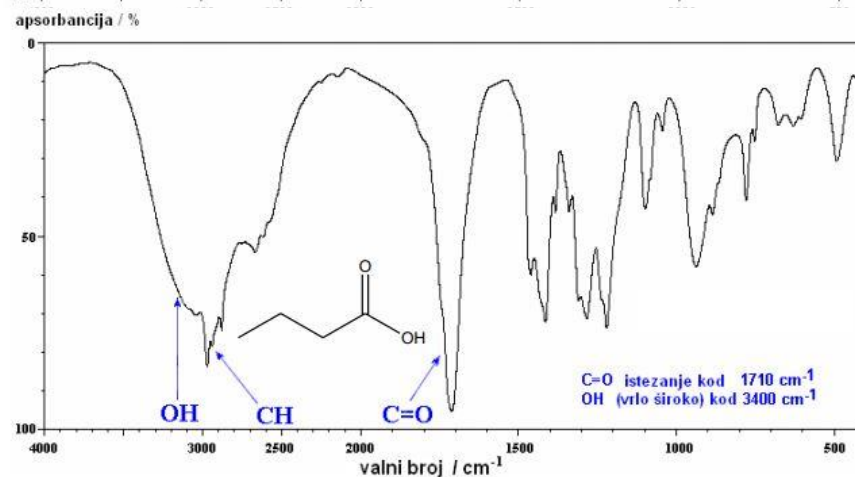
➤ Vibracije polimera (polietilen)



- Način vibracije ovisi o **vrsti veze i okolini** – različita okolina utječe na vibracije i njihovu energiju što se očituje kao blagi pomak maksimuma
- Karbonilna skupina (C=O) ukoliko je iz ketona onda je na 1715 cm^{-1} ukoliko je iz karboksilne skupine pomiče se i do 1710 cm^{-1}



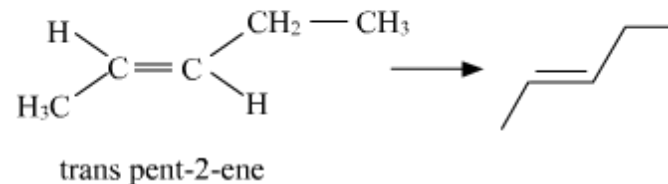
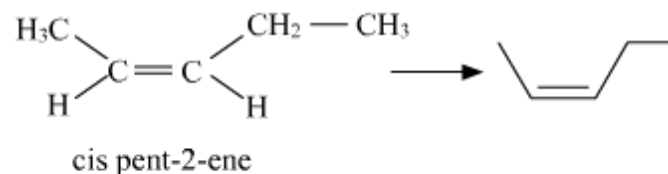
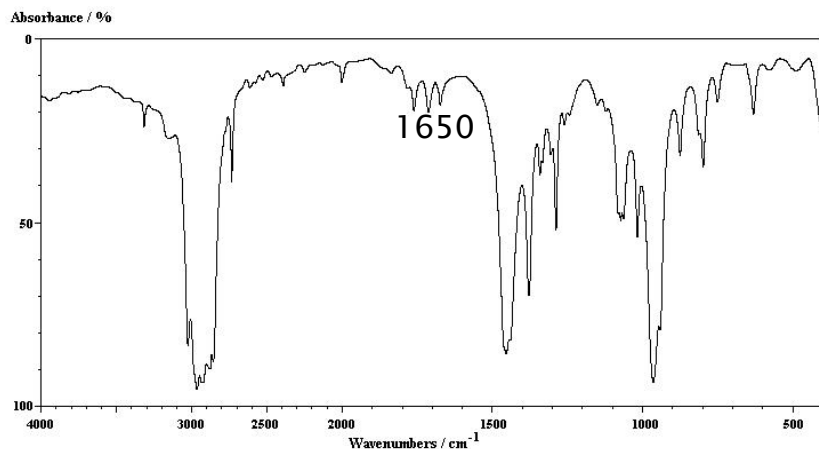
Aceton



Butanska kiselina

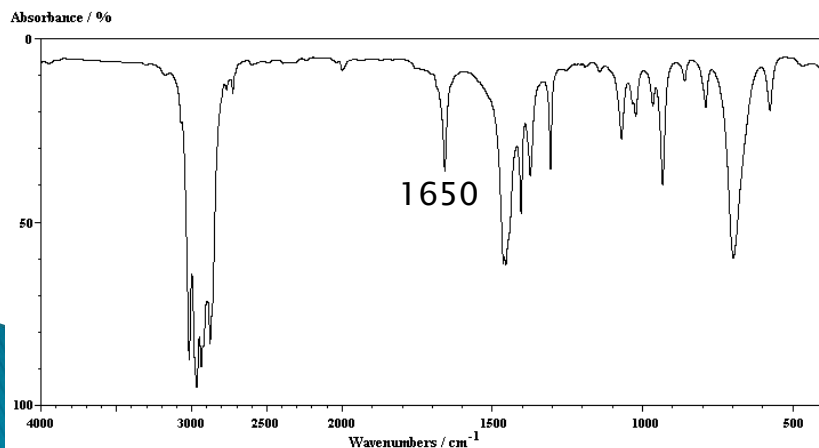
Cis – trans razlike

trans-pent-2-ene



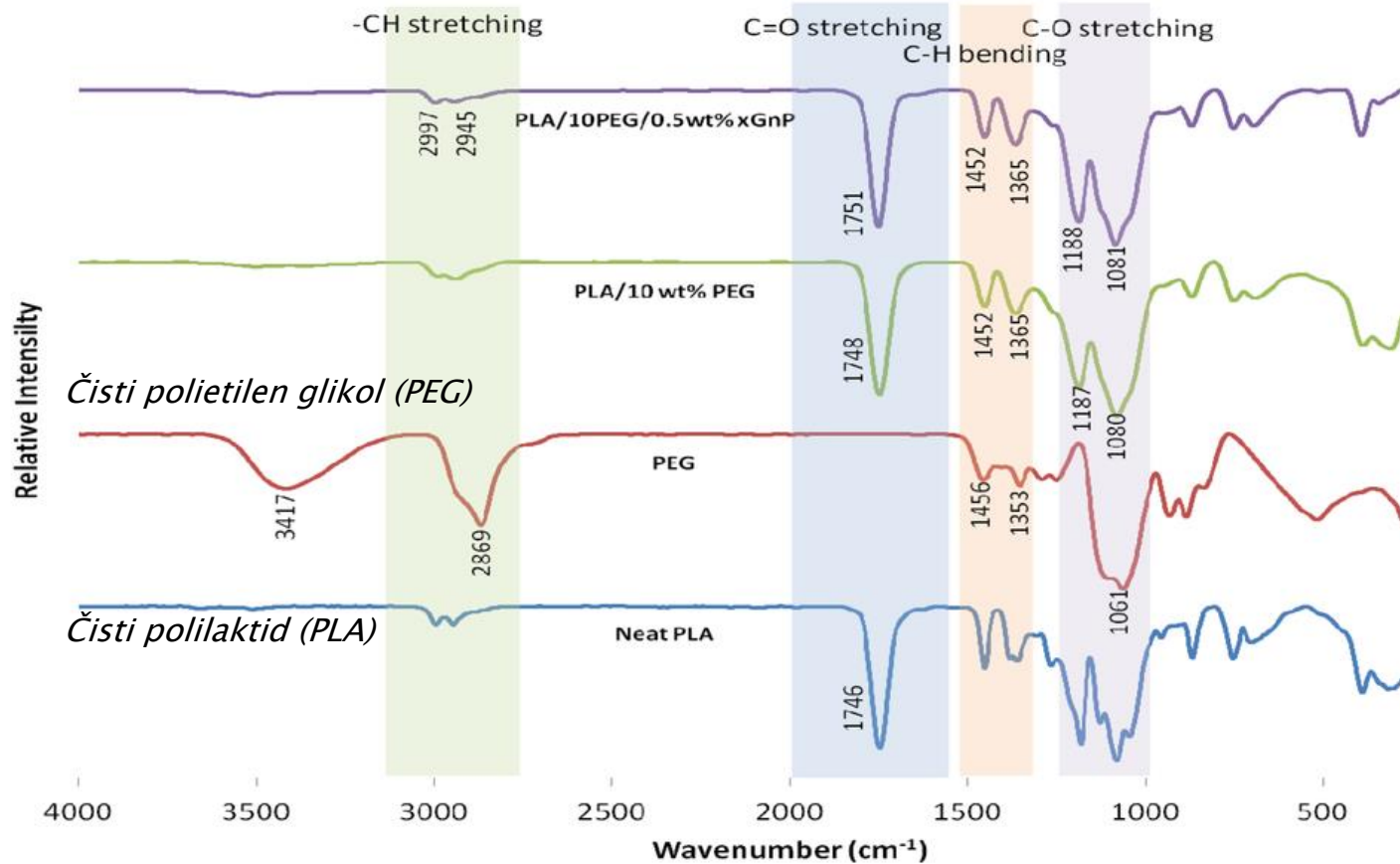
Velika simetričnost trans-alkena znači minimalni dipolni moment pa je C=C vibracija (1650 cm^{-1}) vrlo slaba

cis-pent-2-ene



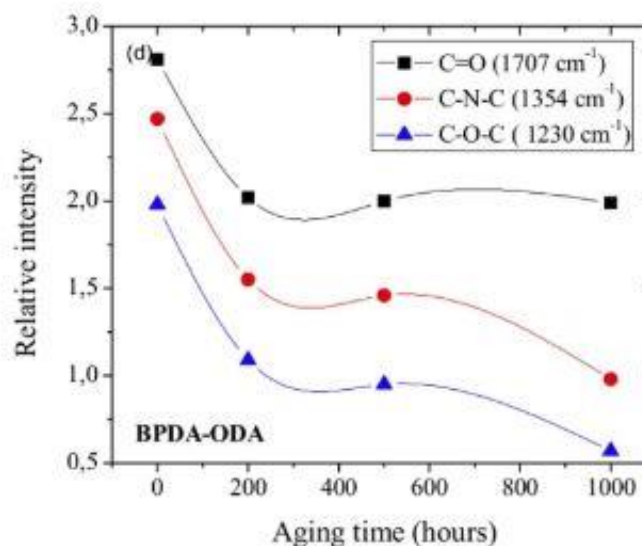
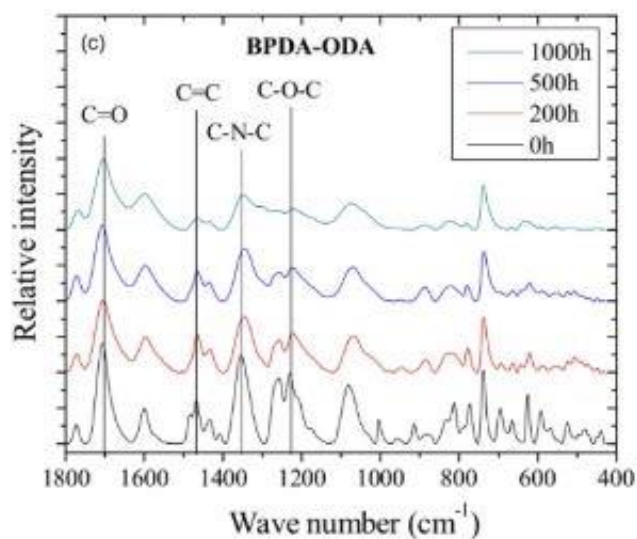
cis-alken ima snažniji dipolni moment, te time izraženiju C=C vibraciju kod 1650 cm^{-1}

IR spektri mješavine dvaju polimera



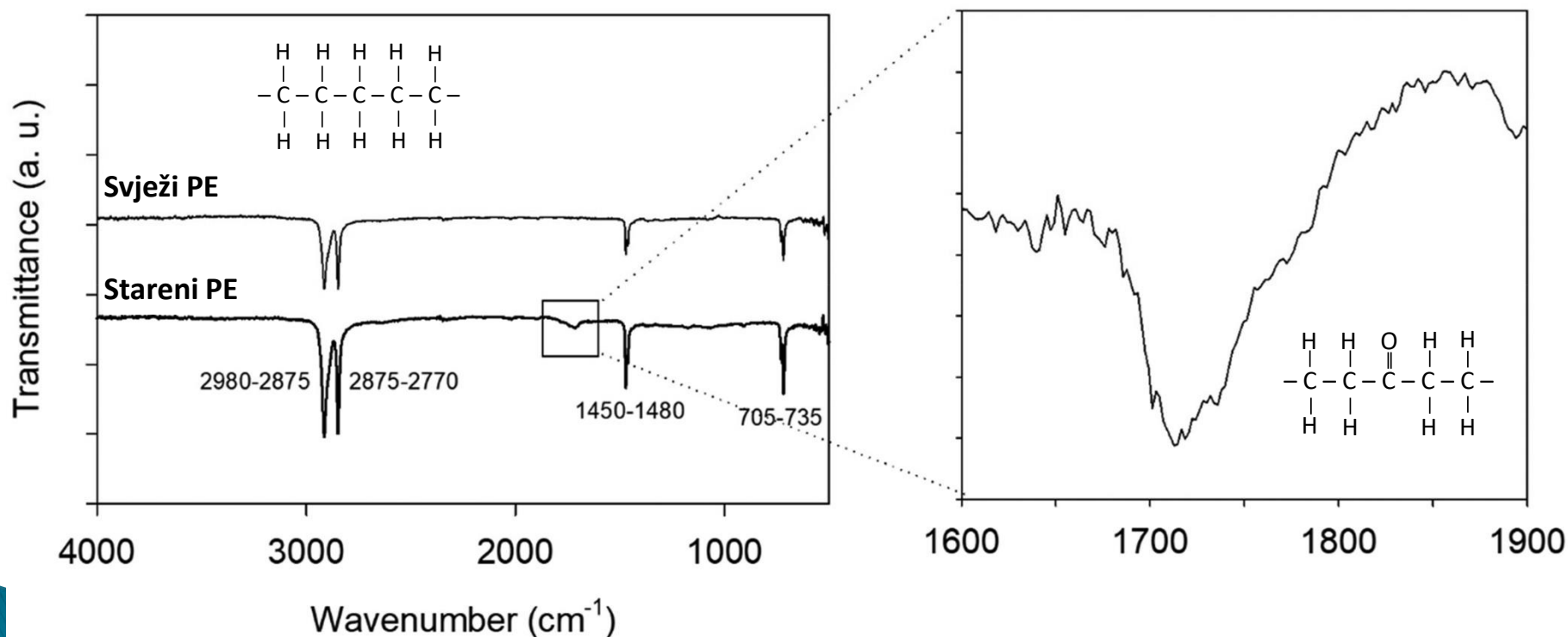
Praćenje procesa starenja materijala

- prati se intenzitet apsorbancije nakon određenog broja sati UV zračenja
- materijal starenjem (degradacijom) gubi pojedine veze i/ili nastaju nove

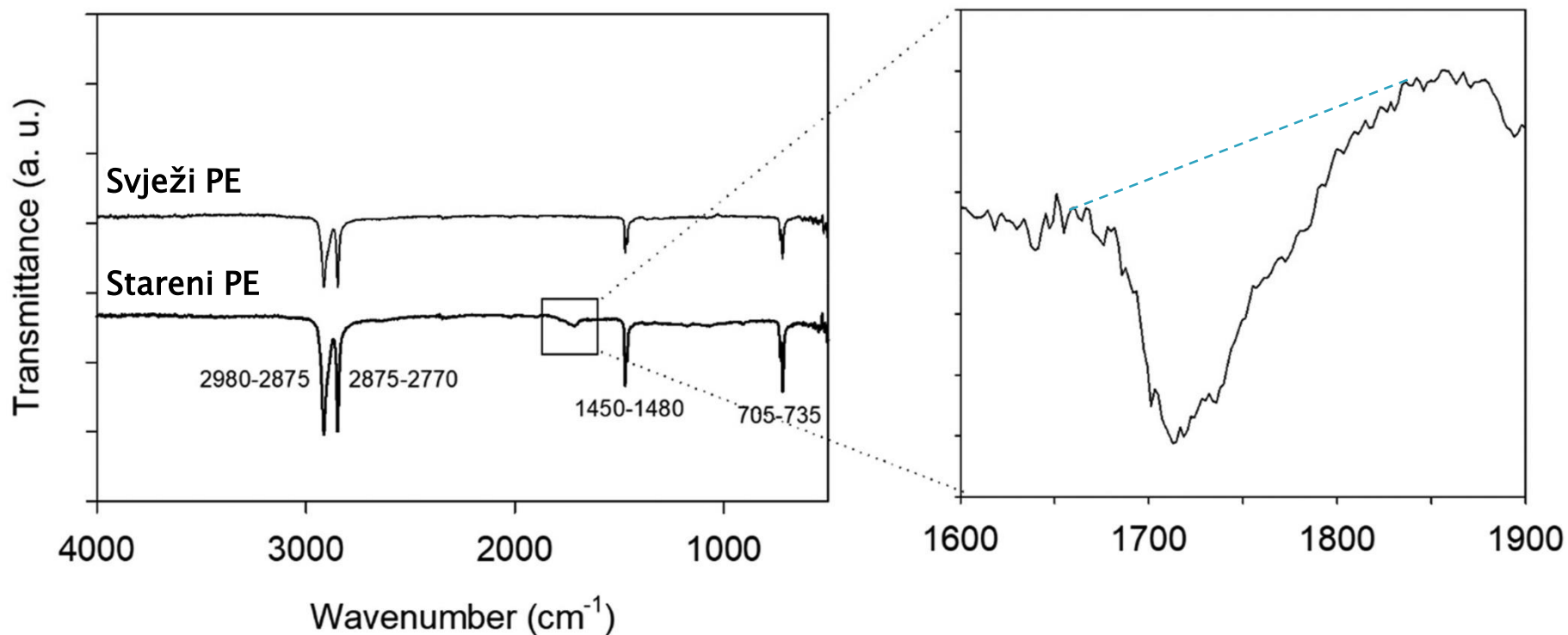


Praćenje procesa starenja materijala

- **Karbonilni indeks** (CI – carbonyl index) – praćenje degradacije poliolefina (PE, PP)
- foto-oksidativnim i termo-oksidativnim starenjem dolazi do oksidacije polimernog lanca, nastajanje esterskih C=O veza (oko 1725 cm^{-1})



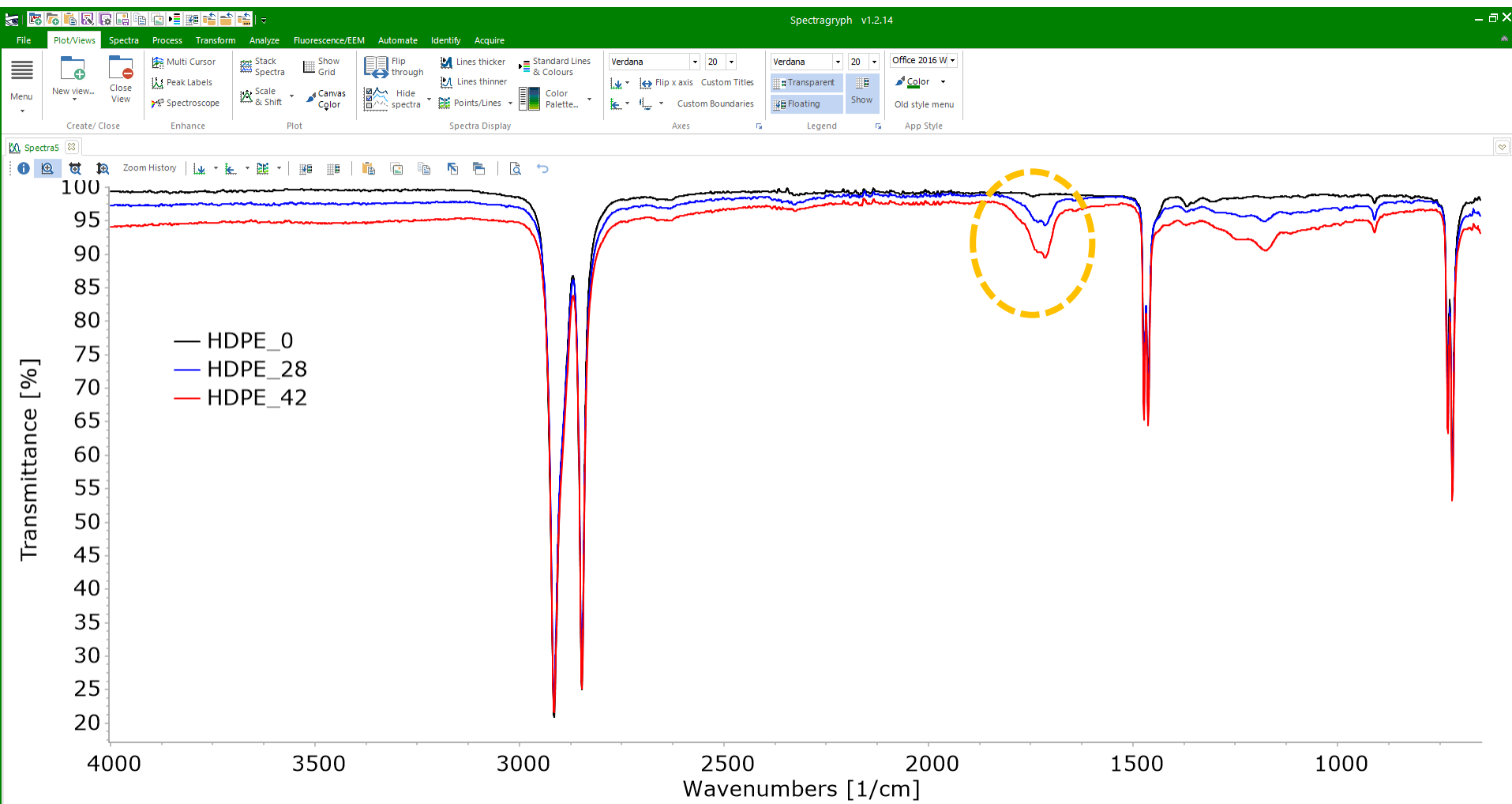
Praćenje procesa starenja materijala

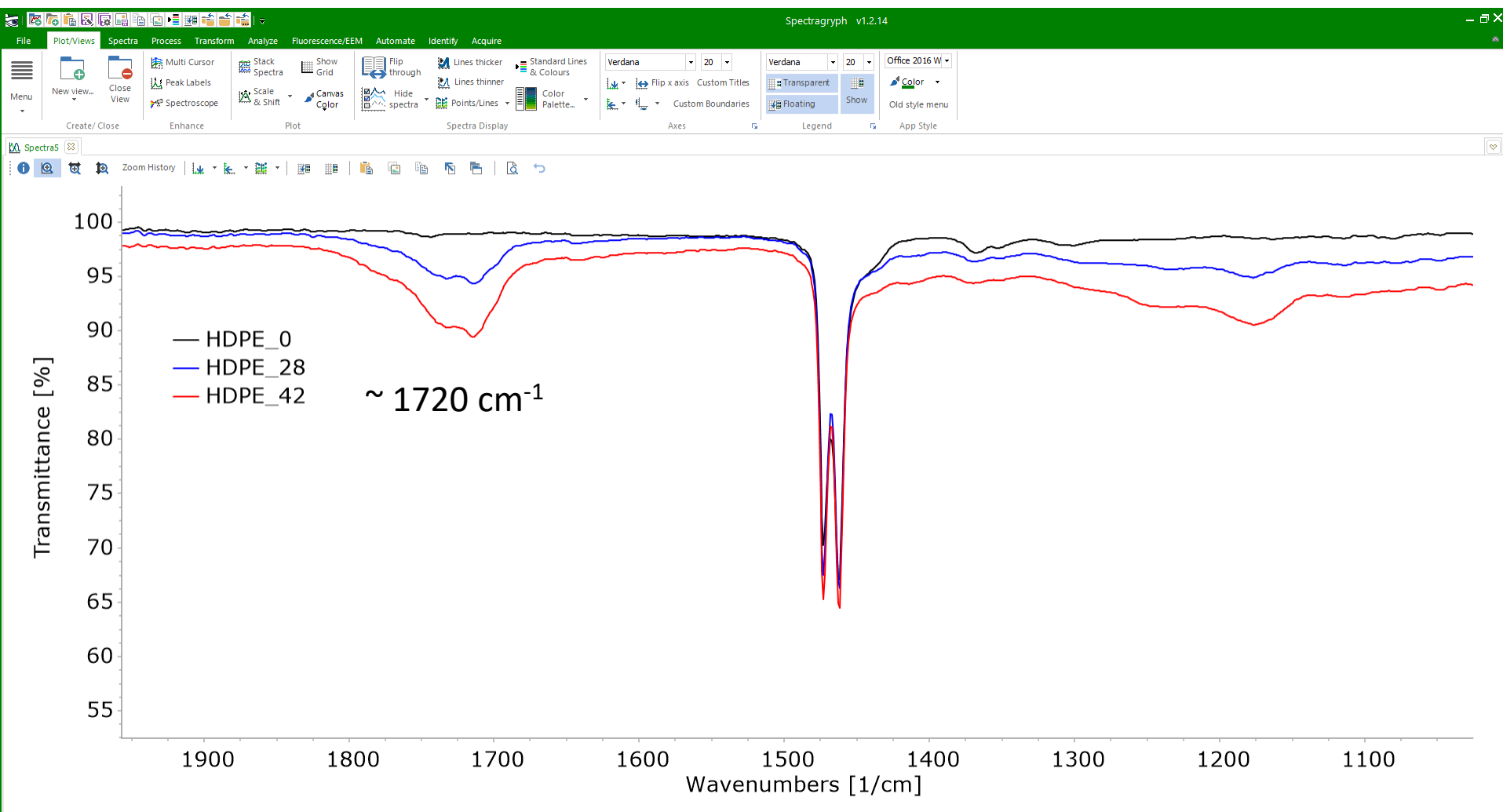


$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{CH_2}}$$

← Površina ispod vibracije C=O veze

← Površina ispod referentne vibracije strizanja CH₂ veze



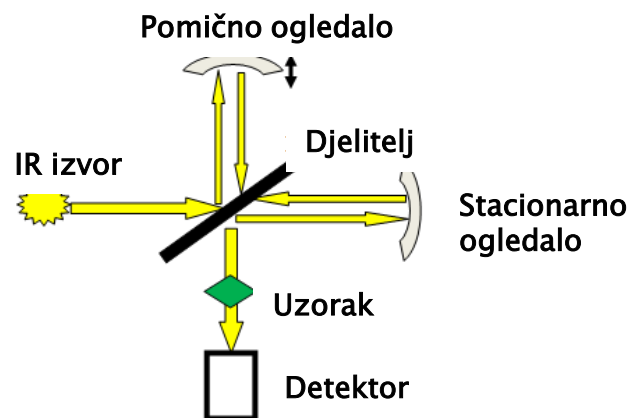


Princip rada IR spektrometra

- Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar i detektor
- Izvor zračenja uglavnom je globar → termički izvor zračenja za IR spektrometre. Sastoji se od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale, te se zagrijava do oko 1500 K
- Interferometar dijeli upadno IR zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne

- 1) IR zraka iz izvora pada na djelitelj
 - 2) Pola upadnog svjetla se propušta, pola odbija
 - 3) Propušteni dio pada na stacionarno zrcalo prešavši put L
 - 4) Na stacionarnom zrcalu se ponovno odbija i vraća se na djelitelj prešavši ukupni put $2L$
 - 5) Odbijeni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi naprijed i natrag za korak x
 - 6) Ovaj dio svjetlosti se vraća na djelitelj prešavši ukupni put $2(L+x)$
- Kako je put jedne zrake fiksiran, a druge se konstantno mijenja zbog pomaka zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake – naziva se **interferogram**

Interferometar



Dobiveni interferogram se primjenom **Fourierove transformacije** matematički obradi i dobije se spektrogram

Prednosti FTIR tehnike:

a) kratkoća postupka

(cijeli IR-spektar simultano prolazi kroz uzorak)

b) visoka rezolucija $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$

c) kvalitetni spektri

(s nekoliko skeniranja izbjegava se šum)

d) mala količina uzorka

(može se kombinirati s GC, HPLC, TGA metodama)

npr. uzorak se razgradi na TGA, a produkti razgradnje se detektiraju na IR

e) računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala

usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira se nepoznati uzorak

Prednosti FTIR tehnike:

SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-001 u CHCl3.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.902 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER 0.896 hu5081 TYRIL 767 0.888 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)	Date: Thu Nov 04 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-002 u CHCl3.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.826 hu5081 TYRIL 767 0.820 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER 0.819 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)	Date: Fri Nov 05 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-003 u CHCl3.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.808 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER 0.805 hu5081 TYRIL 767 0.798 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)	Date: Mon Nov 08 2021

e) računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala
usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira
se nepoznati uzorak

IR Tehnike mjerenja

A) Transmisijska tehnika – temelji se na transmisiji IR zrake kroz uzorak

- Uzorak za snimanje – tekući, kruti (pastile, film)
- Kruti uzorci se samelju u prah i pomiješaju s prahom kalijeveg bromida (KBr). Dobivena smjesa se preša u pastilu, koja se stavlja u spektrofotometar

Kalup za prešu i izradu pastila



Evacuatable KBr Die

- Tekući uzorci se nanose između dviju pločica kalijeveg bromida ili natrijevog klorida u obliku tankog filma

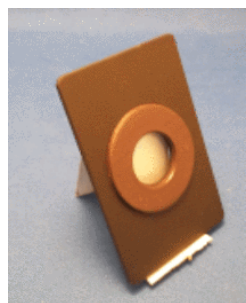
- Vodene otopine se nikad ne koriste jer voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi su topljivi u vodi



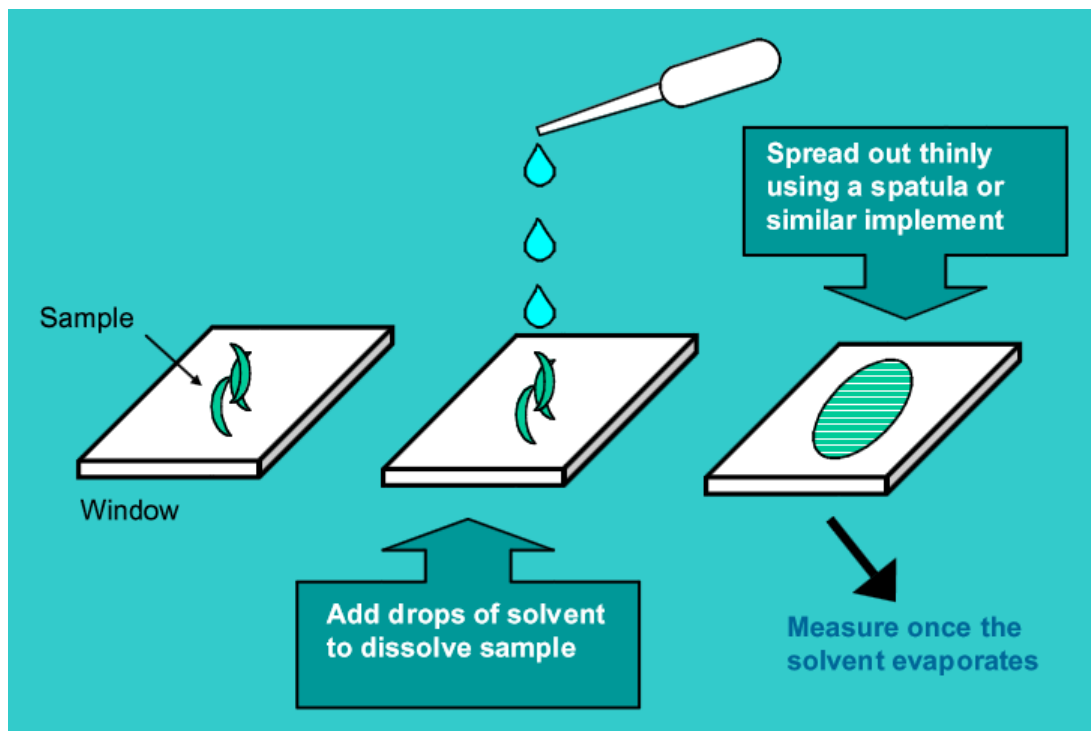
Nosači pločica⁵³

IR Tehnike mjerenja

- **Tanki film** – uzorak se priprema otapanjem, a otopina se izlije na staklo ili posudicu, otapalo ishlapi i nastaje film koji se stavlja na nosač filmova



nosač
filma

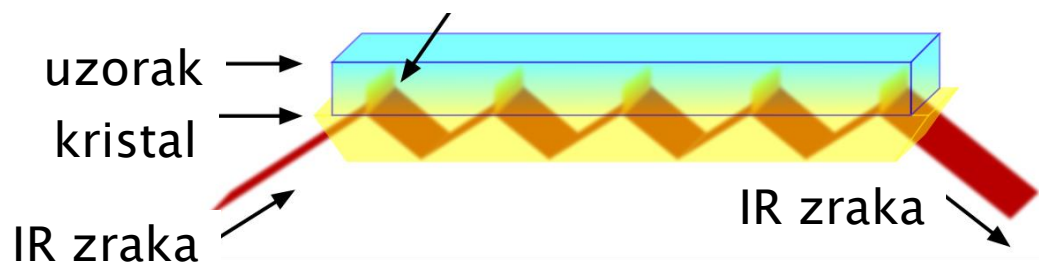


- **Uzorci se pripremaju u vrlo niskim koncentracijama** (razrijeđene otopine, tanke pastile i filmovi), npr. za pastile uzorak:KBr = 1:100–150

IR Tehnike mjerenja

B) Refleksijska tehnika

- Prigušena totalna refleksija (engl. Attenuated Total Reflectance, ATR)



- IR zraka prolazi kroz ATR kristal tako da se više puta reflektira kroz kristal u kontaktu s uzorkom
- **Prednosti:** Nedestruktivna metoda, nije potrebna priprema uzorka (kruti, tekući) pa je analiza znatno ubrzana
- **Nedostaci:** Potreban je dobar kontakt između uzorka i kristala pa kod uzoraka koji nemaju glatku površinu nije moguće dobiti kvalitetan spektar

Materijali koji se koriste u IR elementima

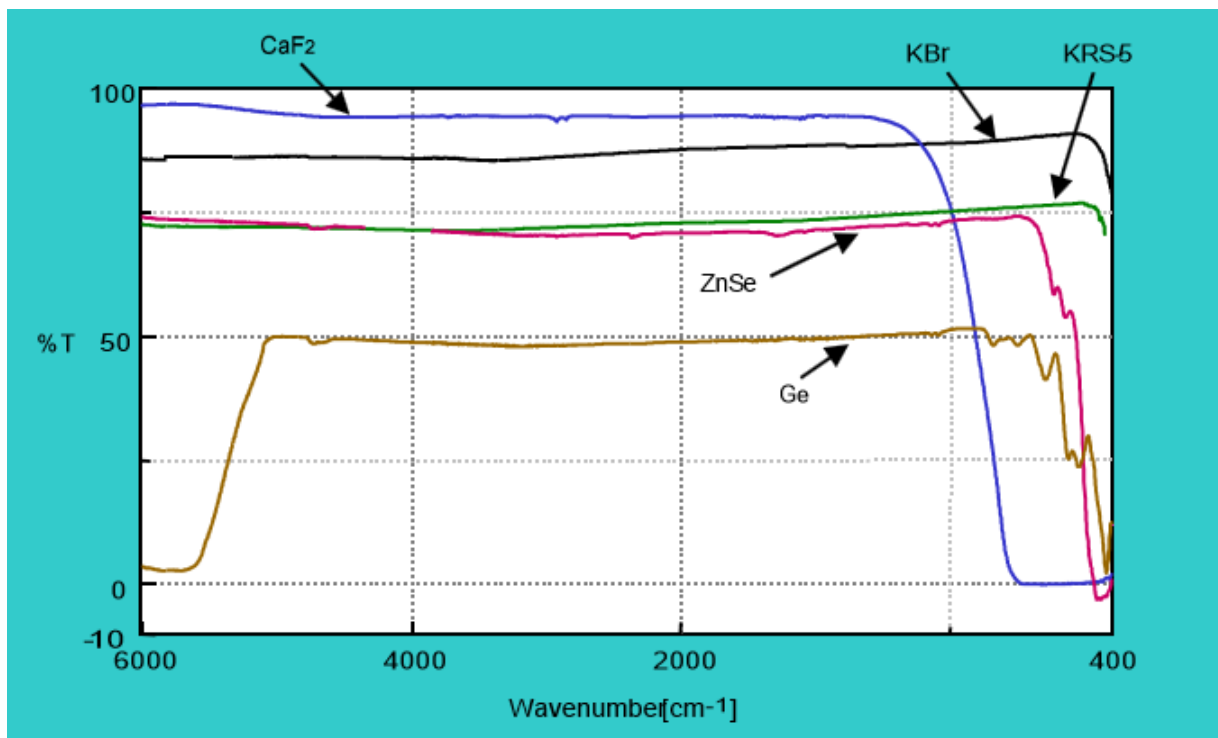
CaF₂: 6000 – 1100 cm⁻¹

KBr: 6000 – 450 cm⁻¹

ZnSe: 6000 – 600 cm⁻¹

KRS-5 (talijev bromojodid): 6000 – 400 cm⁻¹

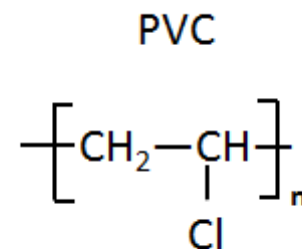
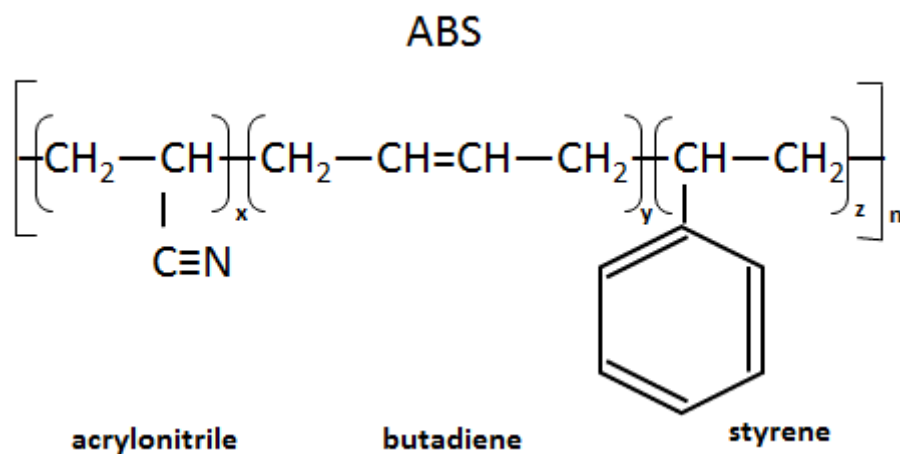
Dijamant: 4000–400 cm⁻¹



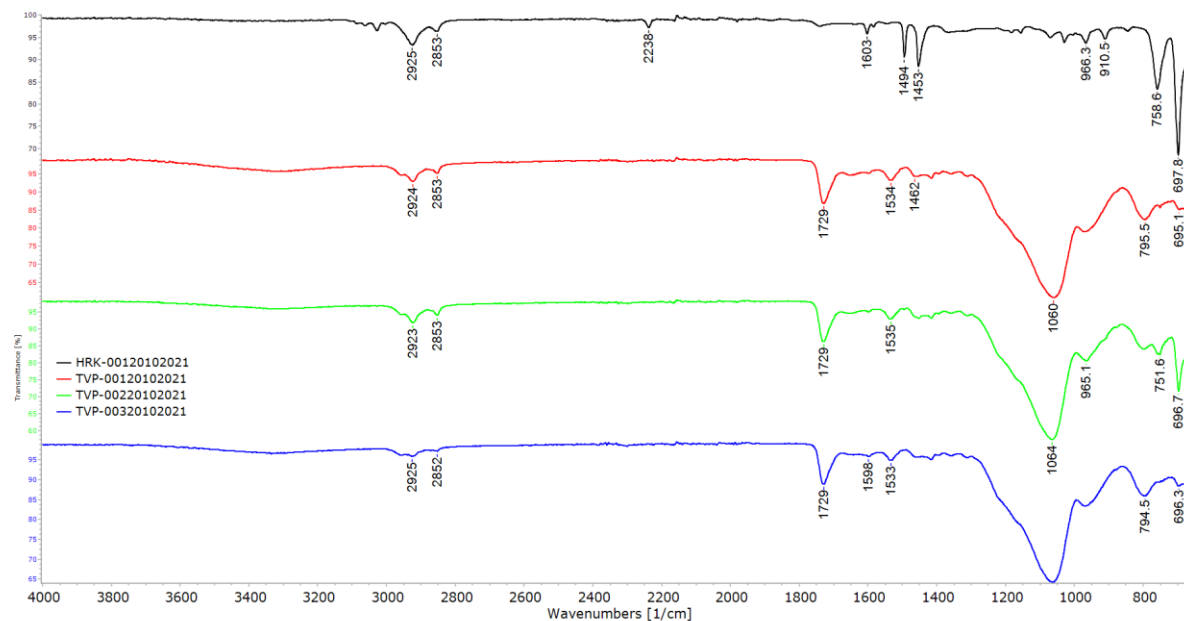
Materijal ne smije apsorbirati IR zračenje

Primjer realne analize pomoću FTIR spektroskopije

- Tvrtka je isporučila četiri uzorka polimernog materijala (oznake HRK-00120102021, TVP-00120102021, TVP-00220102021 i TVP-00320102021) te želi ispitati od kojeg je osnovnog polimera materijal izrađen; akrilonitril–butadien–stirena (ABS) ili poli(vinil-klorida) (PVC)*
- Proizvodi za opremanje dječjeg igrališta – mora dokazati da je od ABS-a, ne PVC-a*



- U refleksijskom (ATR) načinu rada uzorci su snimljeni uz ZnSe kristal u mjernom području $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ bez prethodne obrade



- Spektar uzorka HRK-001 značajno se razlikuje od ostalih uzoraka i pokazuje tipične vibracijske vrpce prisutne u ABS polimeru
- Na 2925 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} nalaze se signali istezanja C–H veza, na 2238 cm^{-1} istezanje $\text{C}\equiv\text{N}$ veze, na 1494 cm^{-1} i 1603 cm^{-1} nalazi se vibracija benzenskog prstena, na 1453 cm^{-1} savijanje CH_2 grupe, na 911 cm^{-1} je savijanje C–H veze u polibutadienu

- Dodatno je uzorak uspoređen s bazom spektara Hummel Polymer and Additives FT-IR Spectral Library gdje su dobiveni sljedeći rezultati slaganja za uzorak HRK-001

SEARCH REPORT

Date: Wed Nov 03 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\HRK-00120102021.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

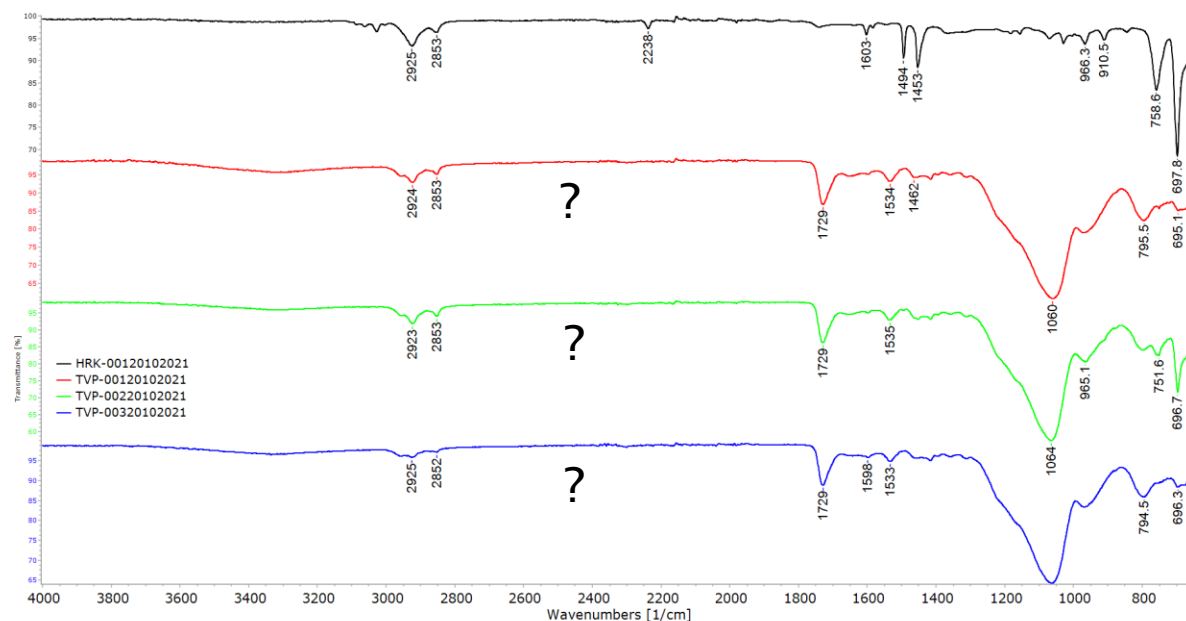
0.923 hu5084 PICCOFLEX 100

0.908 hu5075 ISOTACTIC POLYSTYRENE

0.904 hu1973 STYRON 700 (SAMPLE FROM 1955)

- Postotak slaganja iznosi preko 90 % s ABS polimerima dostupnima u bazi iz čega je dodatno potvrđeno da je uzorak HRK-00120102021 akrilonitril-butadien-stiren

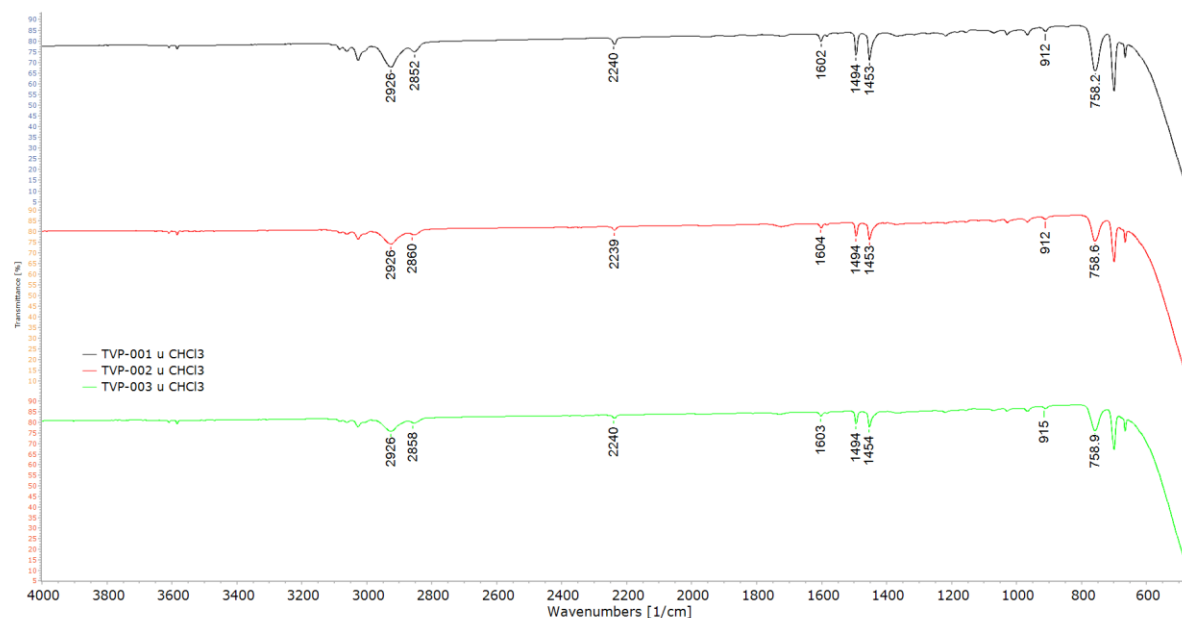
- Preostala tri uzorka nisu pokazivali karakteristične vibracije niti za ABS niti PVC polimer
- Kod svih uzoraka bio je prisutan široki signal na oko 1060 cm^{-1} koji uobičajeno potječe od C-O veze, te signal na 1729 cm^{-1} koji ukazuje na prisutnost C=O veze
- Kako niti jedna od tih veza nije prisutna u ABS-u i PVC-u može se pretpostaviti da potječu od različitih dodanih aditiva čiji signali prekrivaju signale osnovnog polimera



- Usporedba s Hummel bazom također je dala vrlo nizak postotak slaganja od tek 51 do 57 % što nije bilo dovoljno za sigurnu identifikaciju

SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-00120102021.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.557 hu2811 LAMINAT IX33-CY160+SL+92626 0.493 hu2512 ESTANE T 1013 0.483 hu3165 ESTANE 5702	Date: Wed Nov 03 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-00220102021.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.566 hu5077 PICCOLASTIC C 100 0.540 hu2689 PLIOLITE VTAC 0.528 hu5078 TEST PRODUCT LR 8123 X	Date: Wed Nov 03 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-00320102021.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.507 hu2811 LAMINAT IX33-CY160+SL+92626 0.487 hu1719 SILICON DIOXIDE, GRAFTED WITH PHENYL GROUPS 0.484 hu2512 ESTANE T 1013	Date: Wed Nov 03 2021

- Kako refleksijska tehnika nije dala pouzdane rezultate, TVP uzorci otopljeni su u otapalima tetrahidrofuranu (THF) i kloroformu (CHCl_3)
- Otapala su izabrana jer se ABS dobro otapa u CHCl_3 , a PVC je dobro topljiv u THF-u
- Nakon otapanja snimljeni su FT-IR spektri uzoraka u oba otapala, a kako su jači signali bili prisutni kod uzorka otopljenog u CHCl_3 ti rezultati su prikazani



- U ovom slučaju sva tri uzorka su pokazala sve karakteristične signale za ABS polimer, ponovo je provedena usporedba spektara s Hummel bazom
- Za sva tri uzorka podudarnost s ABS polimerima iz baze iznosila između 81 i 90 % iz čega se može zaključiti da su i uzorci TVP-00120102021, TVP-00220102021 i TVP-00320102021 također akrilonitril-butadien-stiren