



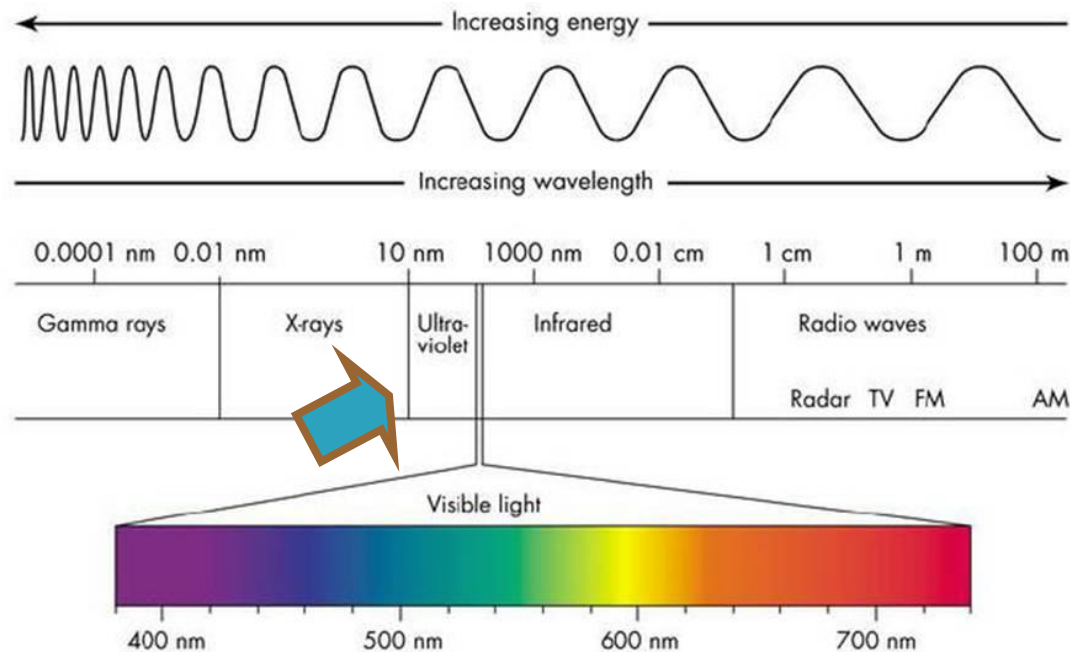
# Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

# KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

**Predmetni nastavnici:** Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić  
Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovac

# UV/VIS SPEKTROSKOPIJA

- UV/VIS spektroskopija je instrumentalna metoda karakterizacije koja kao medij koristi **ultraljubičasti i vidljivi dio spektra** elektromagnetskog zračenje
- Ultraljubičasto zračenje (engl.ultraviolet, UV) obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama **manjim** od onih koje ima **vidljiva svjetlosti**, ali **većim** od onih koje imaju **X-zrake**
- UV zračenje u području valnih duljina 200 – 400 nm
- VIS dio spektra u području valnih duljina 400 – 800 nm
- UV zračenje počinje već na 10 nm, ali u spektroskopiji se koristi područje od 200 nm

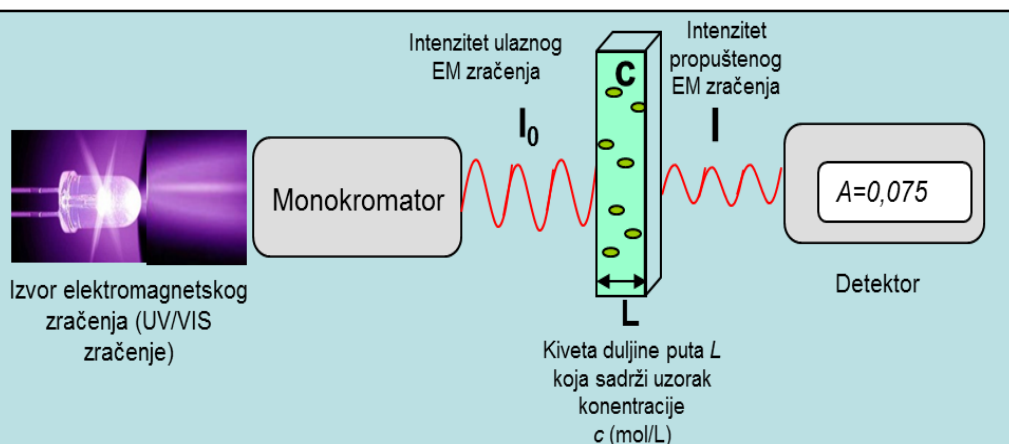


- UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak ( $I$ ) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ )
- Širenjem elektromagnetnoga zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije dijela svjetla, u homogenim optičkim medijima (plinovi, kapljevine)
- Uzorak će **apsorbirati zračenje samo** određene frekvencije, tj. koje **odgovara energiji točno određene veze u spoju** dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta
- Apsorpcijski spektri pokazuju najčešće apsorbanciju

**Lamber–Beerov zakon**  $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$

$$A = \log(1/T) \times 100\%$$

- Izvor zračenja – Deuterijska ( $D_2$ ) lampa (UV dio), W lampa (VIS dio)



$A$  – apsorbancija

$I_0$  – intenzitet upadnog svjetla

$I$  – intenzitet propuštenog svjetla

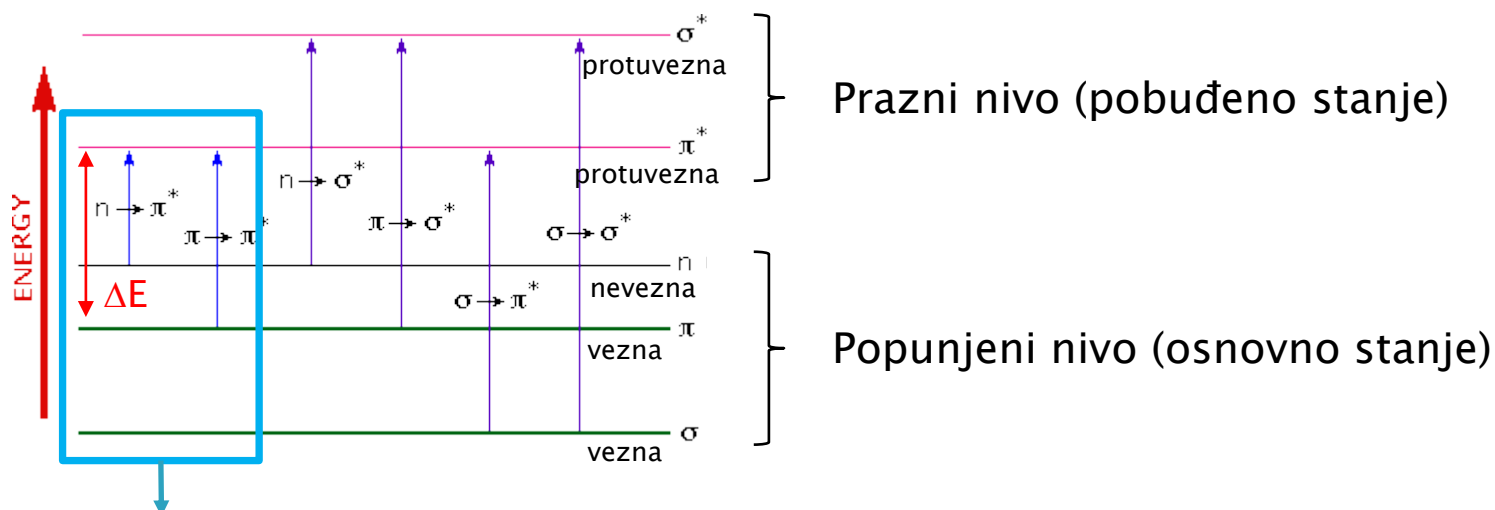
$\epsilon$  – molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), karakterističan za svaku pojedinu molekulsku vrstu i ovisan je o valnoj duljini svjetlosti

$c$  – konc. uzorka u otopini ( $mol/L$ )

$b$  – duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlo ( $cm$ )

# UV/VIS spektroskopija

- Elektronska energija molekule mijenja se zbog apsorbirane energije u UV području, a rezultat su prijelazi elektrona, tj. pobuđivanje elektrona i prelasci iz nižih u više orbitale
- $\Delta E$  predstavlja razliku energija između popunjene orbitale (vezne – osnovno stanje) i prazne orbitale (protuvezne – pobuđeno stanje). Kada energija dolazećeg fotona odgovara  $\Delta E$ , apsorbira se foton i elektron iz popunjenog nivoa prelazi iz svog osnovnog stanja u pobuđeno stanje



- UV zračenje ima energiju dovoljnu samo da izazove prijelaz između najbližih orbitala ( $n \rightarrow \pi^*$   $\pi \rightarrow \pi^*$ )
- Ovi prijelazi događaju se iz najviše popunjene molekulske orbitale (**HOMO**) u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (**LUMO**)

# UV/VIS spektroskopija

## ➤ Tri vrste elektronskih prijelaza



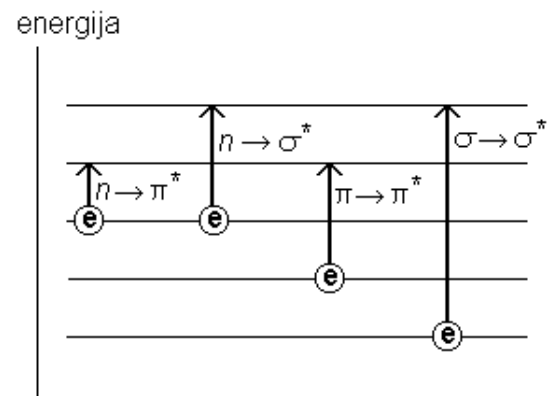
Potrebna je velika energija. Takvi prijelazi se odvijaju u dalekom UV području pa se ne vide na UV/VIS spektrometrima (200–800 nm). Npr. metan ima samo C–H veze, i time samo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  prijelaze, apsorpcijski maksimum kod 125 nm



Zasićeni spojevi koji sadrže atome sa slobodnim elektronskim parovima (nevezni elektroni) sposobni su za  $n$  prijelaze, no takvih je organskih spojeva malo. Za ovakve prijelaze potrebno je manje energije nego za  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  prijelaze. Oni mogu biti inicirani zračenjem valnih duljina 150 – 250 nm



Organski spojevi s nezasićenim skupinama u molekuli imaju najviše prijelaza  $n$  ili  $\pi$  elektrona u pobuđeno stanje



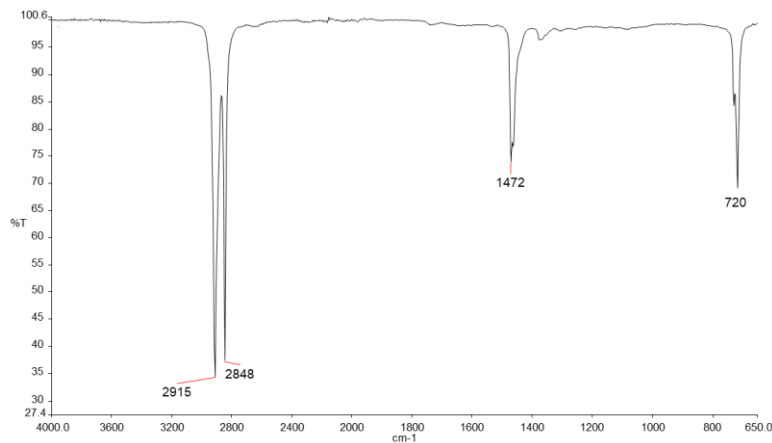
# Apsorpcijski maksimumi

- $\lambda_{\max}$  i  $\epsilon$  **povećava se sa povećanjem broja konjugiranih dvostrukih veza** organskih spojeva

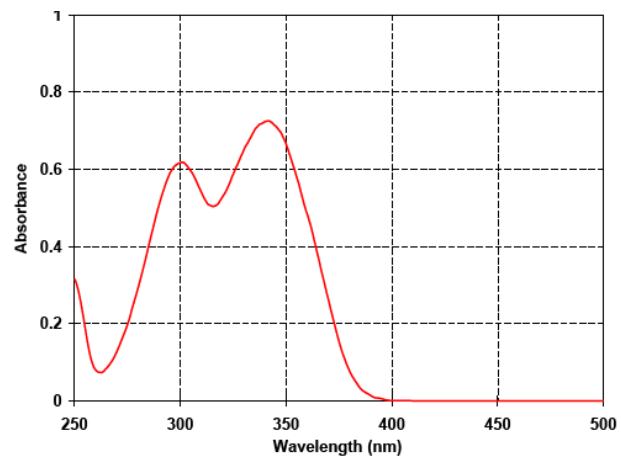
| Table 8.3 Values of $\lambda_{\max}$ and $\epsilon$ for Ethylene and Conjugated Dienes |                       |                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
| Compound                                                                               | $\lambda_{\max}$ (nm) | Molarna $\epsilon$ apsortivnost (L/(mol cm)) |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$                                                       | 165                   | 15,000                                       |
|       | 217                   | 21,000                                       |
|       | 256                   | 50,000                                       |
|       | 290                   | 85,000                                       |
|       | 334                   | 125,000                                      |
|       | 364                   | 138,000                                      |

- Skupine odgovorne za apsorpciju UV zračenja su **kromofori** budući da sadrže nezasićene veze kao na primjer:  
 $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  i druge
- **Kromofori** su funkcionalne skupine ili dijelovi molekula (s dvostrukim i trostrukim vezama) koji apsorbiraju elektromagnetsko zračenje

# IR spektri vs. UV/VIS spektri

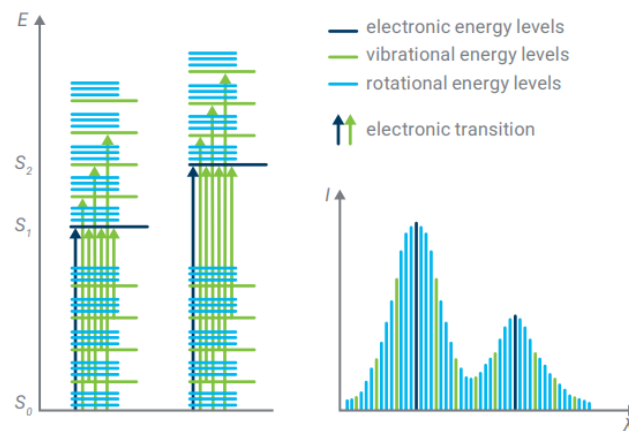


Uski pikovi



Široki pikovi

- Atomi u molekuli mogu rotirati i vibrirati, vibracije i rotacije također imaju određene energijske nivoe
- Nivoi su zato superponirani, kao posljedica se javljaju široki pikovi

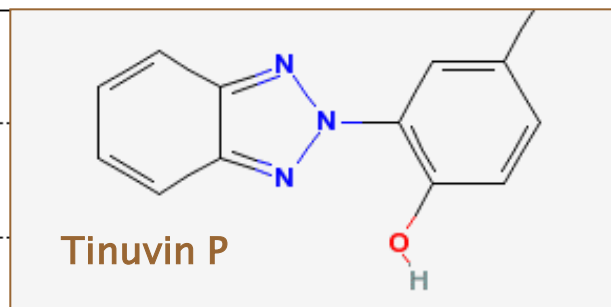
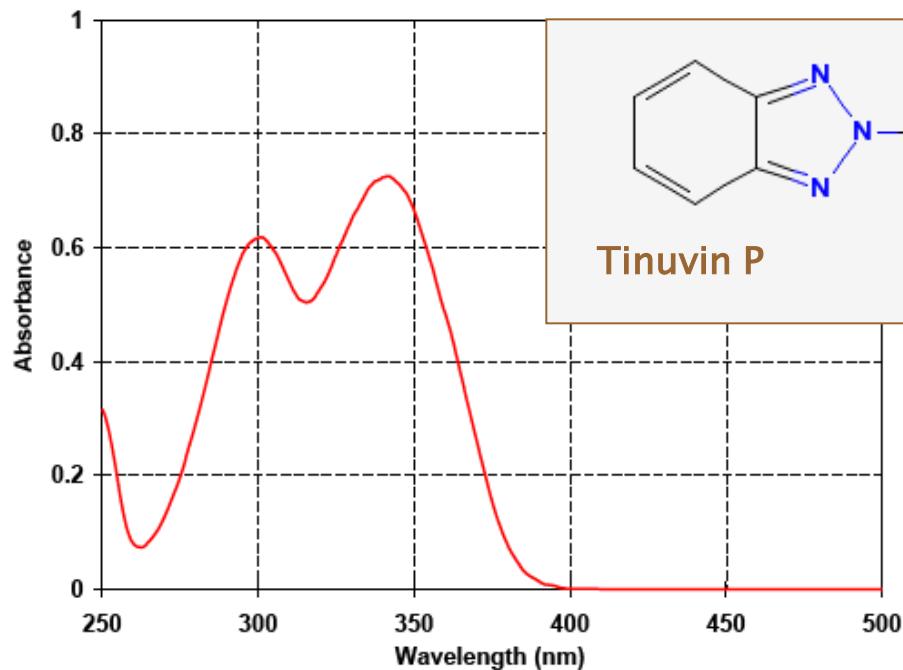


# Spektralni apsorpcijski dijagrami – primjer

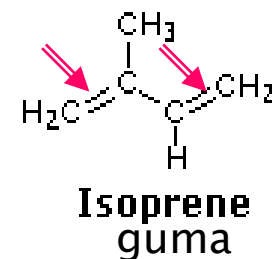
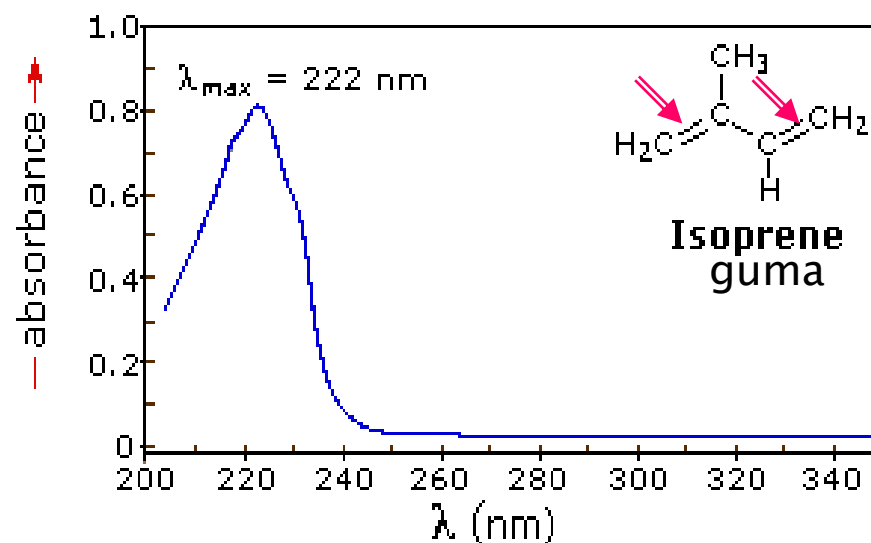
## UV stabilizator

2-Hydroxy-4-Methoxy Benzophenone  
(Benzophenone-3) (Tinuvin® P)

**Absorption Spectrum (10 mg/l, Chloroform)**

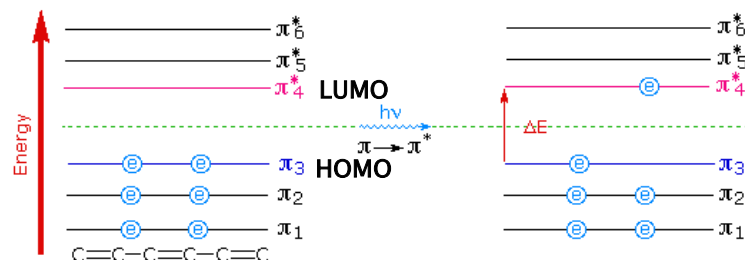
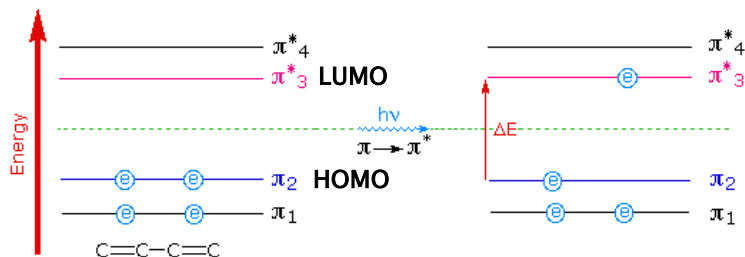
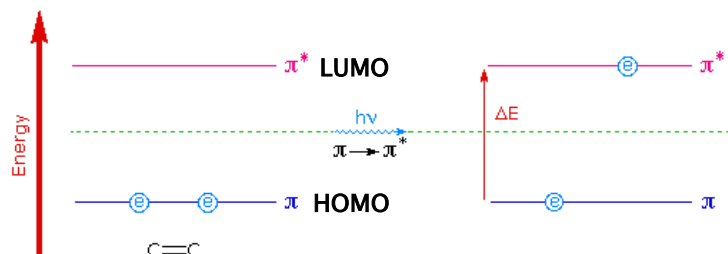


®TINUVIN P exhibits strong absorbance in the 300-400 nm region and minimal absorbance in the visible region (> 400 nm) of the spectrum. The absorption maxima are at 301 nm and 341 nm ( $\epsilon = 16150 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ ) in chloroform solution.

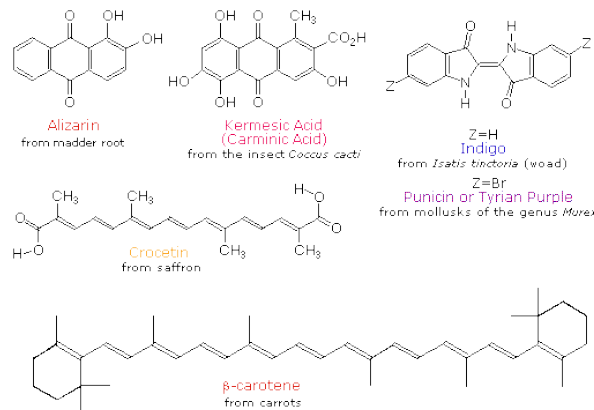




# UV/VIS spektroskopija



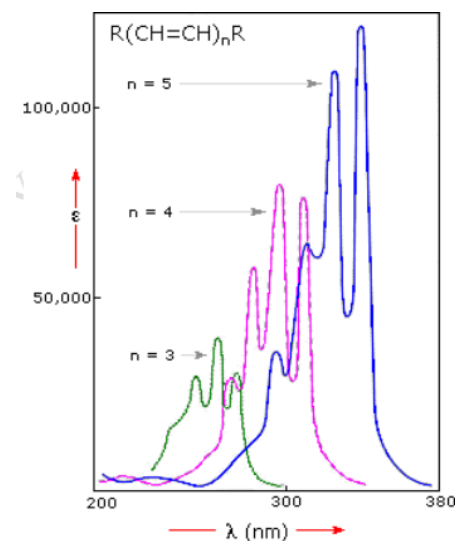
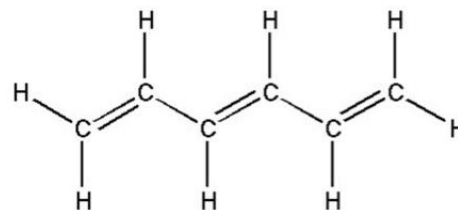
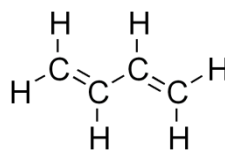
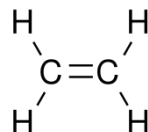
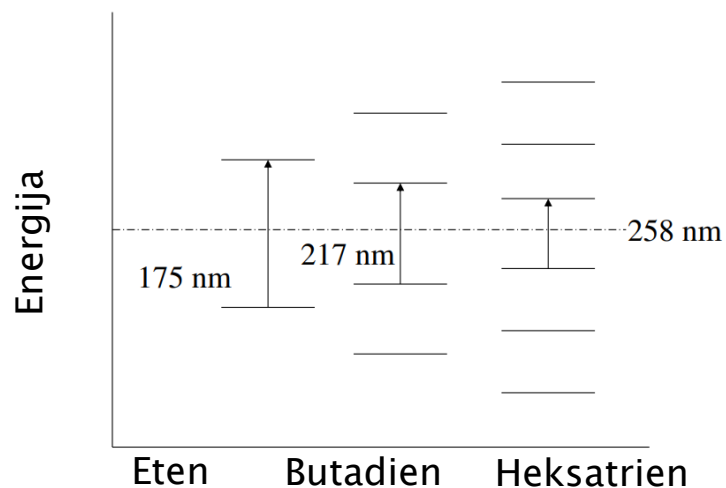
- Povećanje konjugacije (broja dvostrukih veza) smanjuje razliku energije HOMO\* i LUMO\*\* orbitala
- Za pobuđivanje elektrona potrebno manje energije → vidljivo zračenje
- Organski pigmenti apsorbiraju vidljivo zračenje jer imaju veliki broj konjugiranih veza



\* Highest Occupied Molecular Orbital  
 \*\* Lowest Unoccupied Molecular Orbital

# UV/VIS spektroskopija

## Utjecaj konjugacije



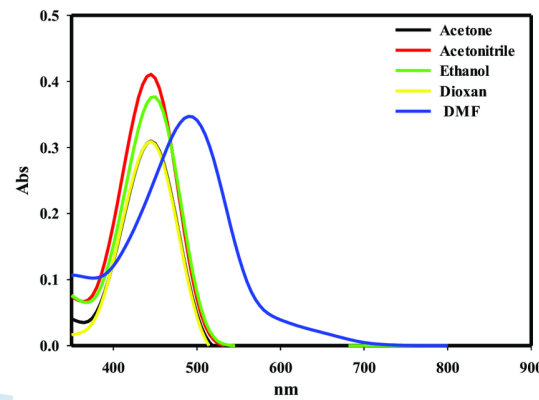
- **Batokromni pomak** – pomicanje apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (**crveni pomak**)

# UV/VIS spektroskopija

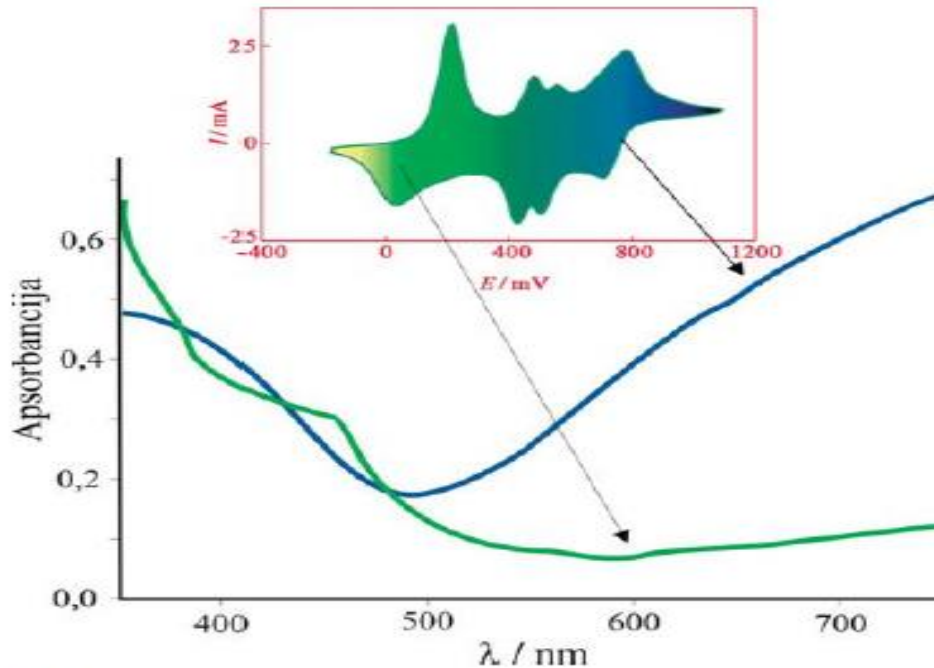
## Utjecaj otapala

- Otapalo ne bi trebalo apsorbirati UV u području u kojem i uzorak čiji se spektar snima (obično ne utječe na spektar)
- Kako se **povećava polarnost otapala**, pikovi koji su rezultat  $n \rightarrow \pi^*$  prijelaza pomaknuti su prema **kraćim** valnim duljinama (**hipsokromni – plavi pomak**), zbog slobodnog elektronskog para, koji snižava energiju n orbitale
- Kako se **povećava polarnost otapala**, pikovi koji su rezultat  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelaza su često pomaknuti na **veće** valne duljine (**batokromni – crveni pomak**), zbog privlačnih polarizacijskih sila između otapala i apsorbirajuće vrste, koji snižava energiju pobuđenog i nepobuđenog stanja. Kako je razlika u energiji između pobuđenog i nepobuđenog stanja smanjena – rezultat je mali crveni pomak
- Ovaj efekt također utječe na  $n \rightarrow \pi^*$  prijelaze, ali je prekriven plavim pomakom koji je rezultat slobodnog elektronskog para

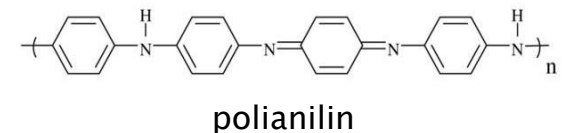
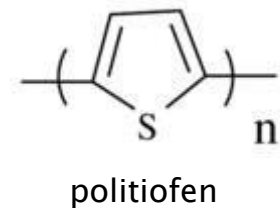
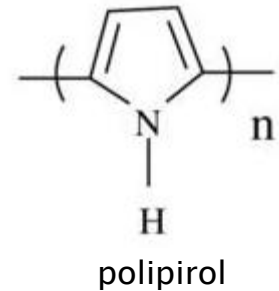
Utjecaj otapala na UV/VIS spektar



- Apsorpcija polianilina (PANI) elektrovodljivog polimera u VIS području zračenja



Elektrovodljivi polimeri apsorbiraju u vidljivom području zbog konjugirane strukture



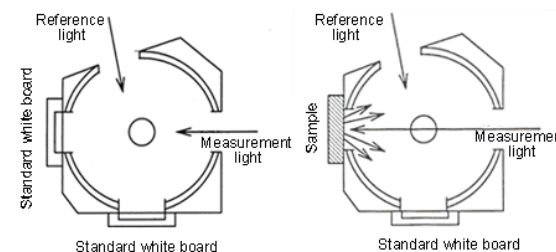
UV-Vis spektar polianilina u ovisnosti o oksidacijskom stanju

- Različito oksidacijsko stanje PANI polimera  
Neutralni emeraldin → zelen  
Oksidirani Pernigranilin → plavo-ljubičast
- Apsorpcije zračenja različite valne duljine u VIS području

- UV/VIS spektroskopija je analitička metoda za kvantitativnu identifikaciju različitih tvari kao na primjer visoko **konjugiranih** organskih tvari i **bioloških** makromolekula
- Uzorci za mjerenja pripremaju se kao otopine, ali su moguća mjerenja i praškastih uzoraka (difuzna reflektancijska spektroskopija, DRS)
- tehnika koja se često ne primjenjuje u karakterizaciji polimera budući da samo pojedine kemijske veze u molekuli polimera imaju energiju veze koja odgovara valnim duljina UV zračenja (= veze)



kiveta

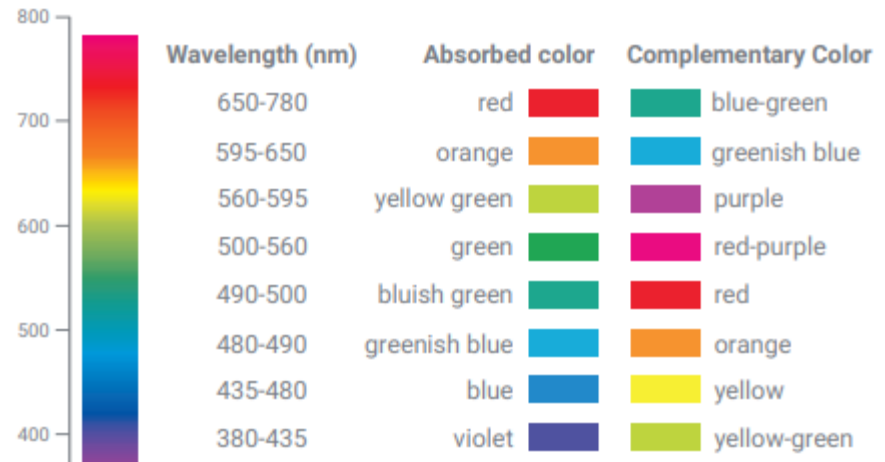
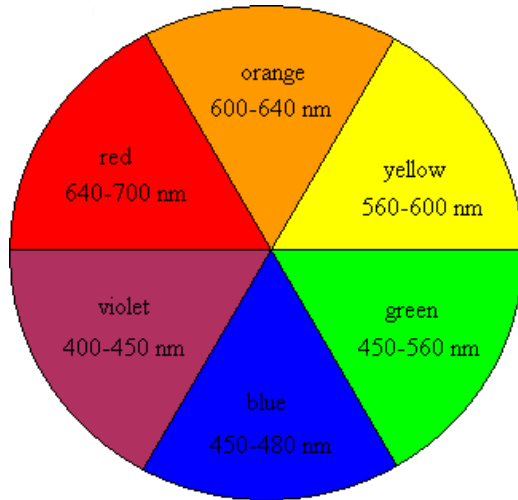


Integrirajuća sfera

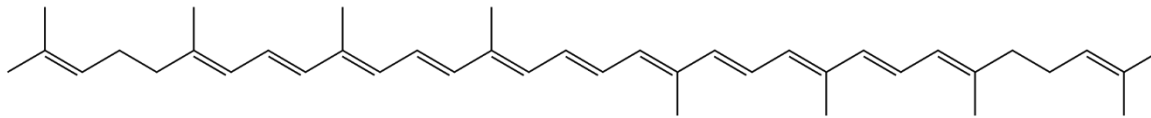
## PRIMJENA

- identifikacija nepoznatih komponenata u uzorku
- koristi za praćenje procesa **degradacije polimera**, određivanje **aditiva** i **stabilizatora**
- Određivanje koncentracije određene molekule u otopini
- Karakterizacija refleksijskih svojstava površine i mjerenje boje materijala

## Boja materijala



- Boja materijala odgovara valnoj duljini koju površina reflektira



Likopen, 11 konjugacija,  $\lambda=502$  nm

## Boja?



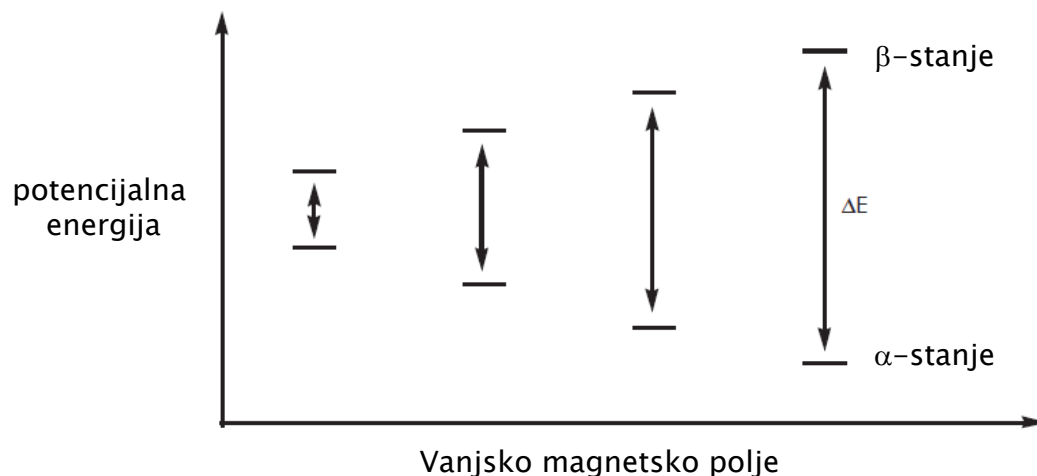
# NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA (NMR)

- Spektroskopska tehnika koja se temelji na reorijentaciji **atomskih jezgri s nuklearnim spinovima različitim od nule** u vanjskom magnetskom polju
- Ova se reorijentacija događa s **apsorpcijom EM zračenja** u **radiofrekvencijskom području od otprilike 4 do 900 MHz**
- Jezgre određenih atoma s neparnim atomskim brojem ponašaju se kao rotirajući naboji
- Jezgra je središte pozitivnog naboja, a rotirajući naboj stvara malo magnetsko polje, označeno kao vektor s veličinom i smjerom
- Ako se kemijski uzorak koji sadrži takve atome stavi unutar magnetskog polja (vanjsko ili primijenjeno polje), **nuklearni magnetski moment** može imati samo **konačan broj orijentacija**
- Prema načelima kvantne mehanike za proton ( $^1\text{H}$ ) i za ugljik-13 ( $^{13}\text{C}$ ) broj mogućih usmjerenja je dva: **paralelan s poljem** ili **antiparalelan**
- Kada je **jezgra paralelna s poljem** za nju se kaže da je u  $\alpha$ -stanju
- Kada je **antiparalelna**, ona je u  $\beta$ -stanju
- Takvi atomi tada se nazivaju magnetski aktivni, a time i NMR aktivni

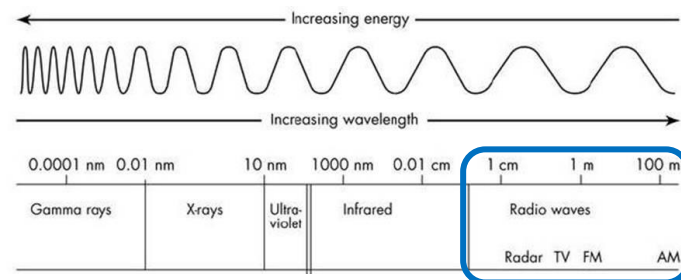


# Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Potencijalna energija povezana s ova dva stanja nije ista
- $\alpha$ -stanje ima nižu potencijalnu energiju od  $\beta$ -stanja
- Energetska razlika između dva stanja raste kako se povećava jakost vanjskog magnetskog polja



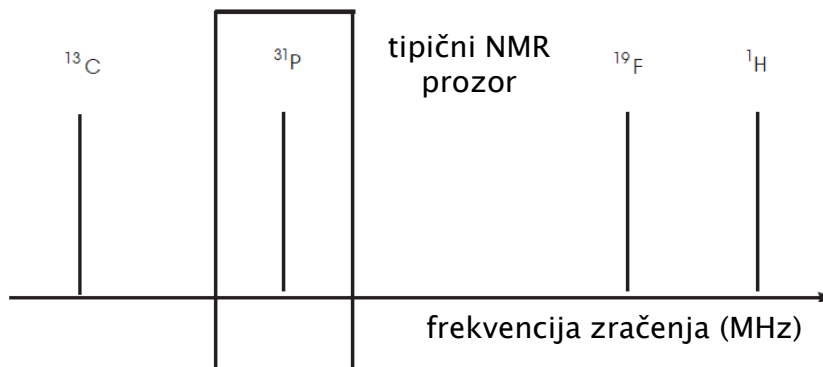
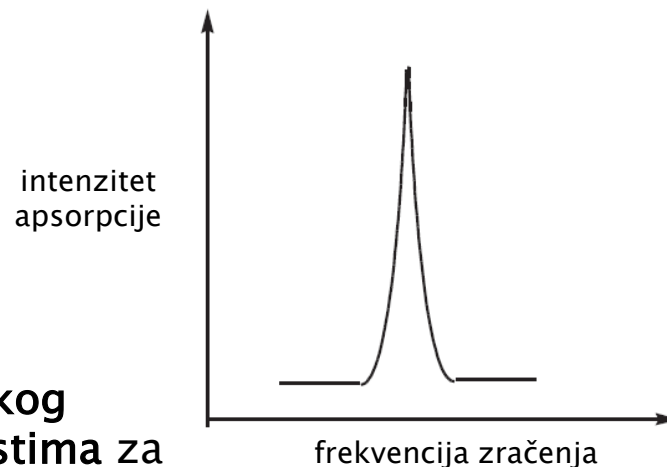
- Moguće je pobuditi nuklearni magnetski moment iz  $\alpha$ -stanja u  $\beta$ -stanje premošćivanjem razlike energije
- To se postiže EM zračenjem točne frekvencije (energije)
- Takav izvor zračenja nalazi se u području radiofrekventnog (RF) zračenja niske energije





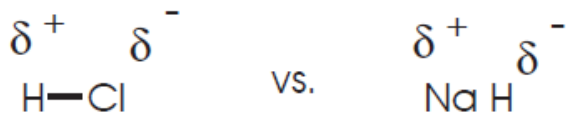
# Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Kada dođe do apsorpcije energije, RF signal se inducira u zavojnici detektora koja se nalazi u sondi za uzorkovanje
- Instrument bilježi ovu frekventijsku apsorpciju kao rezonantni signal
- Budući da  $\Delta E$  ovisi o jakosti vanjskog magnetskog polja, signal se javlja pri različitim RF vrijednostima za različite magnete
- Nuklearni spin je svojstvo specifično za jezgru, različiti elementi imaju različite raspone apsorpcije. Obično se ne miješaju jedni s drugima osim ako su im apsorpcijski rasponi vrlo blizu, što je rijetkost
- Npr. pri jakosti magnetskog polja od 1 T, frekvencija apsorpcije za jezgru  $^1\text{H}$  je približno 43 MHz. Pri istoj jakosti polja,  $^{13}\text{C}$  apsorbira na 10,7 MHz,  $^{31}\text{P}$  na 17,2 MHz, a  $^{19}\text{F}$  na 40 MHz



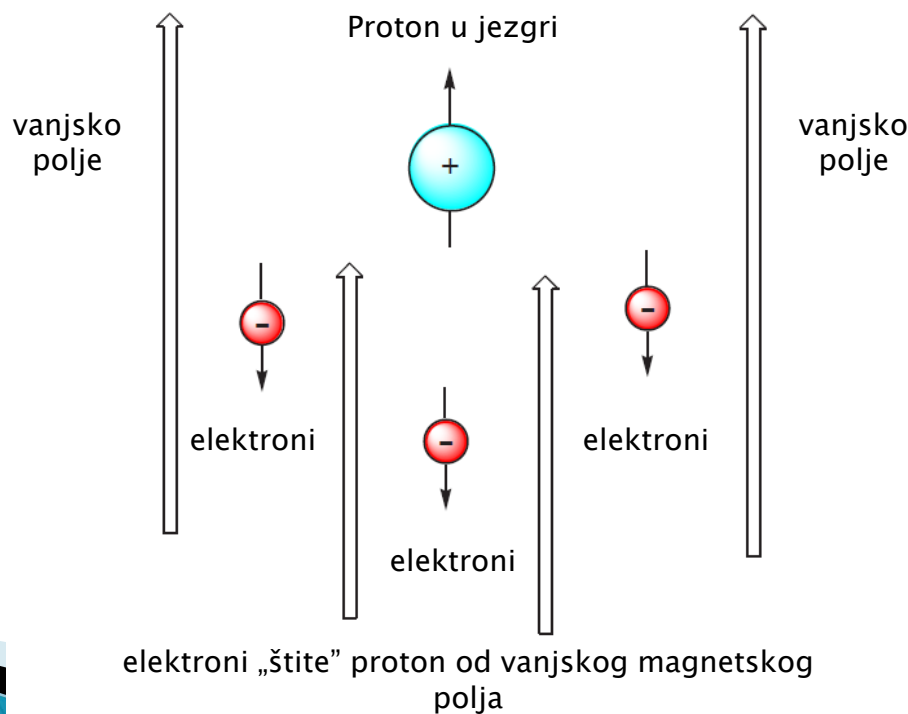
# Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Informacije sadržane u uobičajenom NMR spektru spadaju u četiri kategorije
  - broj prisutnih signala
  - **kemijski pomak** (položaj signala na frekvencijskoj osi)
  - relativni intenzitet signala
  - multiplicitet signala
- **Kemijski pomak**
  - Promatrana jezgra obično je dio molekule
  - To znači da **gustoća elektrona oko različitih jezgri nije ista**
  - Npr. "kiseli protoni" (vezani za visoko elektronegativne atome) imaju manju gustoću elektrona nego protoni vezani za ugljik
  - Vodik vezan na metale (hidrid) nosi djelomično negativni naboj i stoga ima visok stupanj gustoće elektrona



## Kemijski pomak

- Elektroni koji okružuju jezgru također su magnetski aktivni i stvaraju vlastite male magnetske vektore
- **U prisutnosti vanjskog polja** ovi elektronski vektori suprotstavljeni su nuklearnom vektoru te **elektroni štite jezgru od punog učinka vanjskog polja**
- Što je veća gustoća elektrona, to je jezgra više "zaštićena" iz vanjskog polja
- Npr. kad bi HCl i NaH bili stavljeni pod isto magnetsko polje, jezgre vodika u ovim spojevi ne bi iskusile jakost polja u istoj mjeri. Vodik u NaH bio bi više zaštićen od vodika u HCl zbog svoje veće gustoće elektrona

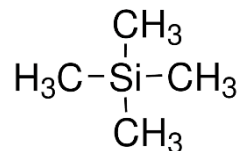


## Kemijski pomak

- Vodik, ili proton, **najopsežnije je proučavana jezgra** zbog velike zastupljenosti u prirodi i raširene prisutnosti u organskim molekulama
- U određenoj molekuli **različite vrste protona okružene su različitim stupnjevima gustoće elektrona** i stoga doživljavaju različite stupnjeve "zaštite" elektrona u NMR eksperimentu
- **Protoni koji se nalaze u područjima visoke gustoće elektrona**, kao što je atom vodika u NaH, **bolje su zaštićeni**, oni će iskusiti slabije vanjsko magnetsko polje u odnosu na protone koji su u područjima niske gustoće elektrona (i stoga manje štice) kao što je atom vodika u HCl
- Kao rezultat toga, protonu u NaH će biti potrebna energija niže frekvencije da bi se postigla rezonancija nego proton u HCl, koji je izložen punoj snazi vanjskog magnetskog polja
- **Razlika u rezonantnoj frekvenciji između kemijski različitih tipova protona čini osnovu za njihovo razlikovanje i naziva se kemijski pomak**
- Skala kemijskog pomaka doživjela je nekoliko promjena tijekom godina. Većina promjena je osmišljena kako bi se standardizirali rezultati NMR eksperimenata izvedenih s različitim magnetima pod različitim uvjetima
- Na ovaj način dana molekula će imati iste vrijednosti kemijskog pomaka bez obzira na to je li eksperiment izveden na različitim instrumentima ili pri različitim uvjetima

## Kemijski pomak

- Trenutno korištena skala kemijskog pomaka naziva se  $\delta$  skala
- U ovoj skali x-os predstavlja kemijski pomak protona koji se promatra u odnosu na standard tetrametilsilan (TMS)

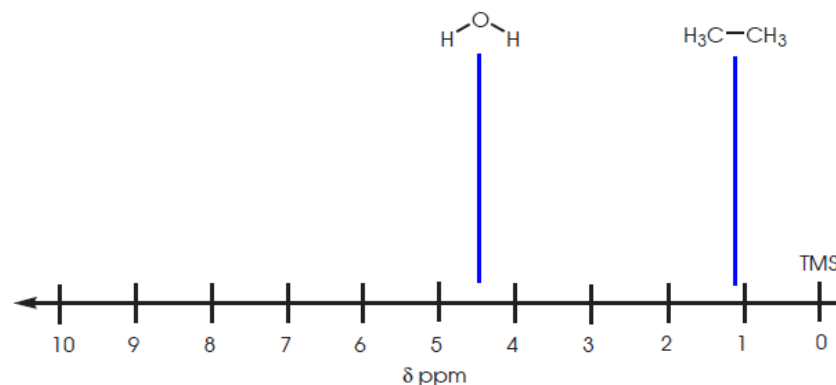


- Vrijednost kemijskog pomaka izražena je u dijelovima na milijun (ppm)
- Apsorpciji protona za TMS uvijek se dodjeljuje vrijednost od 0 ppm
- Svi ostali protoni u spektru se zatim se referenciraju na TMS
- $\delta$ -skala se povećava s desna na lijevo i ima tipičan raspon od oko 10–12 ppm za većinu uobičajenih organskih spojeva
- y-os na  $\delta$ -ljestvici predstavlja intenzitet apsorpcije

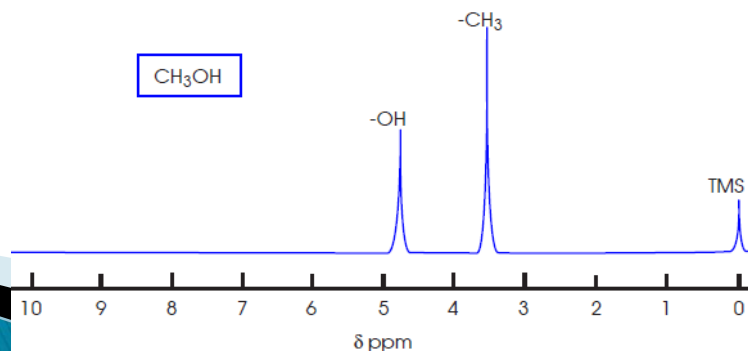


## Kemijski pomak

- Na  $\delta$ -skali jače zaštićeni protoni pojavljuju se pri nižim  $\delta$  vrijednostima, dok se relativno nezaštićeni protoni pojavljuju pri većim  $\delta$  vrijednostima
- Stoga će protoni vezani za ugljik, koji je manje elektronegativan od kisika, biti više zaštićeni i obično se pojavljuju oko 1 ppm
- Protoni vezani za kisik ili oni koji su relativno blizu elektronegativnijim atomima, bit će nezaštićeni i pojavit će se na višim vrijednostima  $\delta$



- NMR spektar metanola pokazuje ovaj učinak u jednoj molekuli. Protoni vezani za ugljik proizvode signal na nižim  $\delta$  vrijednost od protona vezanog za kisik

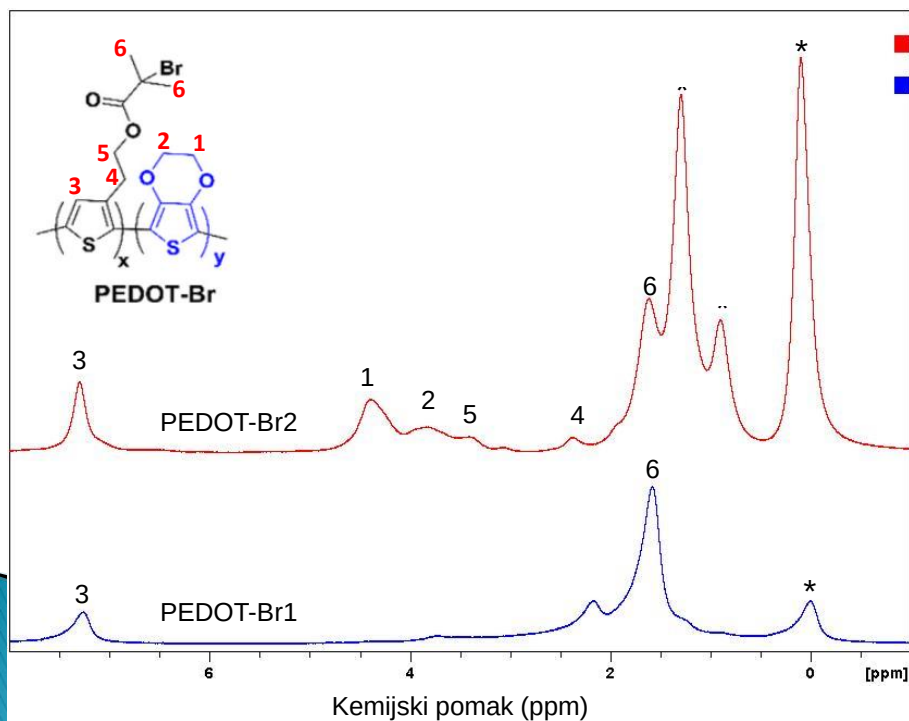


# Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Budući da rezonantna frekvencija svake NMR-aktivne jezgre ovisi o njenom kemijskom okruženju, kao rezultat, **NMR spektri daju informacije o pojedinačnim funkcionalnim skupinama prisutnim u uzorku, kao i o vezama između obližnjih jezgri u istoj molekuli**
- NMR spektri su jedinstveni i vrlo karakteristični za pojedinačne spojeve i funkcionalne skupine
- NMR spektroskopija je jedna od najvažnijih metoda za identifikaciju molekularnih struktura, posebice organskih spojeva
- Osim identifikacije, NMR spektroskopija pruža detaljne podatke o strukturi, dinamici, reakcijskom stanju i kemijskom okruženju molekula
- **Najčešći tipovi NMR su protonska ( $^1\text{H}$ ) i ugljik-13 ( $^{13}\text{C}$ ) spektroskopija, ali je primjenjiva na bilo koju vrstu uzorka koji sadrži jezgre sa spinom ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ )**
- Najznačajniji **nedostatak NMR spektroskopije je njena slaba osjetljivost** (u usporedbi s drugim analitičkim metodama, poput masene spektrometrije)
- Obično je potrebno 2–50 mg tvari za snimanje dobrog NMR spektra
- Metoda je nedestruktivna, za dobivanje spektra visoke razlučivosti krute tvari obično se otapaju kako bi se dobile tekuće otopine, iako je moguća i NMR spektroskopija čvrstog stanja (eng. solid state, ssNMR)

# Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Velika većina molekula u otopini su molekule otapala, a većina uobičajenih otapala su ugljikovodici i stoga sadrže NMR-aktivne jezgre vodika 1
- Kako bi se izbjeglo da signali iz atoma vodika u otapalu ometaju analizu otopljenog analita, koriste se deuterirana otapala gdje je 99+% protona zamijenjeno deuterijem (vodik-2)
- Najčešće korišteno deuterirano otapalo je deuterirani kloroform ( $\text{CDCl}_3$ )
- Kemijski pomaci molekule će se neznatno promijeniti između otapala, i stoga je potrebno navesti korišteno otapalo s vrijednostima kemijskog pomaka



*Dijeljenjem dvostruke površine signala 1 i signala 3 (1 ima dva protona, dok 3 ima jedan proton) dobije se omjer 2,6 dok se dijeljenjem površine signala 1 i trećine površine signala 6 (1 ima dva protona, dok 6 ima šest protona) dobije omjer 1,5 iz čega se može zaključiti da je prosječni omjer EDOT-a i ThBr-a približno 2*



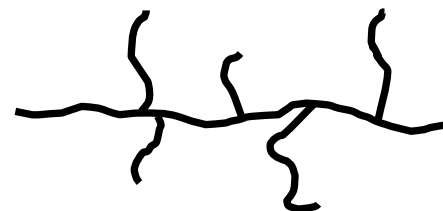
# MOLEKULSKE MASE I RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA

- **Molekulska masa** – jednoznačna karakteristika niskomolekularnih spojeva
- **Sintetski polimeri** – **smjese** makromolekula
  - to je posljedica različitog stupnja polimerizacije (DP), odnosno statistički raspoređenog **različitog broja monomernih jedinica (n)** u molekuli polimera
    - $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n -$
  - to svojstvo polimera naziva se **disperznost** ili **neuniformnost**
- **Neuniformnost podrazumijeva:**
  - različitu **duljinu** polimernog lanca
  - različiti **stupanj** razgranatosti
  - različit **broj konformacija**
  - različitu **raspodjelu** ponavljanih jedinica u kopolimerima

linearna molekula polimera



razgranata molekula polimera



- **Neuniformnost** (disperznost) sustava karakterizira se s dva statistička parametra:
  - **prosječnom molekulskom masom**
  - **raspodjelom molekulskih masa**
  
- **Prosječna molekulska masa određuje se:**
  - **Kromatografijom na poroznom gelu (GPC)**
  - **Viskozimetrijskom metodom razrijeđenih otopina**
  - **Bubrenjem ili testom naprezanje–istezanje** (molekulske mase mreže –umreženi polimeri)

➤ **Vrste prosjeka molarnih masa:**

➤ **brojčani prosjek molekulskih masa ( $\bar{M}_n$ )**

- odredi se masa ukupnog uzorka i broj molekula te se izračuna molarni udio
- $n_i$  molovi,  $M_i$  molekulska masa svake molekule

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

➤ **maseni prosjek molekulskih masa ( $\bar{M}_w$ )**

- odredi se masa ukupnog uzorka i broj molekula i izračuna se maseni udio ( $w_i$ ) polimera

$$\bar{M}_w = \frac{n_1 M_1}{\sum n_i M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2 M_2}{\sum n_i M_i} \cdot M_2 + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

Što zapravo predstavljaju Mn i Mw?

Koja je prosječna veličina grada?

Brojčani prosjek je aritmetička sredina broja stanovnika

Zagreb 663.592 stanovnika

Đakovo 16.875 stanovnika

Pazin 8.279 stanovnika

Senj 5.973 stanovnika

$$Pros_j. = \frac{663.592 + 16.875 + 8.279 + 5.973}{4} = \frac{694.719}{4} = \mathbf{173.680}$$

U gradu koje veličine živi prosječna osoba unutar populacije?

Maseni prosjek uzima u obzir da u Zagrebu živi više stanovnika nego u ostalim gradovima

$$Zagreb = \frac{663.592}{694.719} = 0,9552 * 663.592 = 633.863$$

$$Đakovo = \frac{16.875}{694.719} * 16.875 = 410$$

$$Pazin = \frac{8.279}{694.719} * 8.279 = 99$$

$$Senj = \frac{5.973}{694.719} * 5.973 = 51$$

---

**634.423**

- **viskozni prosjek molekulskih masa ( $\bar{M}_v$ )**

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/a}$$

- **Z – prosjek molekulskih masa ( $\bar{M}_z$ )**

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

z – zentrifugen (njem.)

Određena sedimentacijom u ultracentrifugi

$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

- **Disperznost ( $\bar{D}$ ) –  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  – definira raspodjelu molekulskih masa polimera (stari naziv indeks polidisperznosti – PDI)**

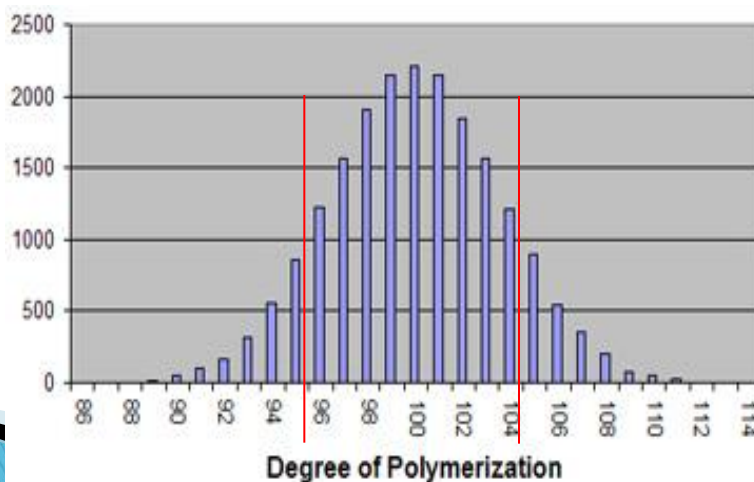
|                    |                                                             |
|--------------------|-------------------------------------------------------------|
| $M_w/M_n=1$        | monodisperzni sustav                                        |
| $M_w/M_n \leq 1,5$ | kontrolirane radikalske polimerizacije                      |
| $M_w/M_n=1,5$      | lančana polimerizacija, reakcija terminacije rekombinacijom |
| $M_w/M_n=2$        | polimeri dobiveni stupnjevitom ili lančanom polimerizacijom |
| $M_w/M_n=2-5$      | polimeri dobiveni lančanom polimera s visokom konverzijom   |
| $M_w/M_n=10-50$    | polimeri s razgranatim molekulama                           |

Raspodjela: – široka →  $M_w/M_n$  disperznost velika  
 – uska →  $M_w/M_n$  disperznost mala

- **Raspodjela molekulskih masa**
- Opisuje učestalost pojavljivanja molekula pojedinog određenog stupnja polimerizacije (DP) u uzorku
- **Raspodjela molekulskih masa** polimernog uzorka opisuje se **distribucijskim funkcijama**, kao molarni,  $x_i$  ili maseni,  $w_i$  udio molekula molekulne mase  $M_i$ , odnosno DP
- Molarni udio povezan je s masenim udjelom izrazom

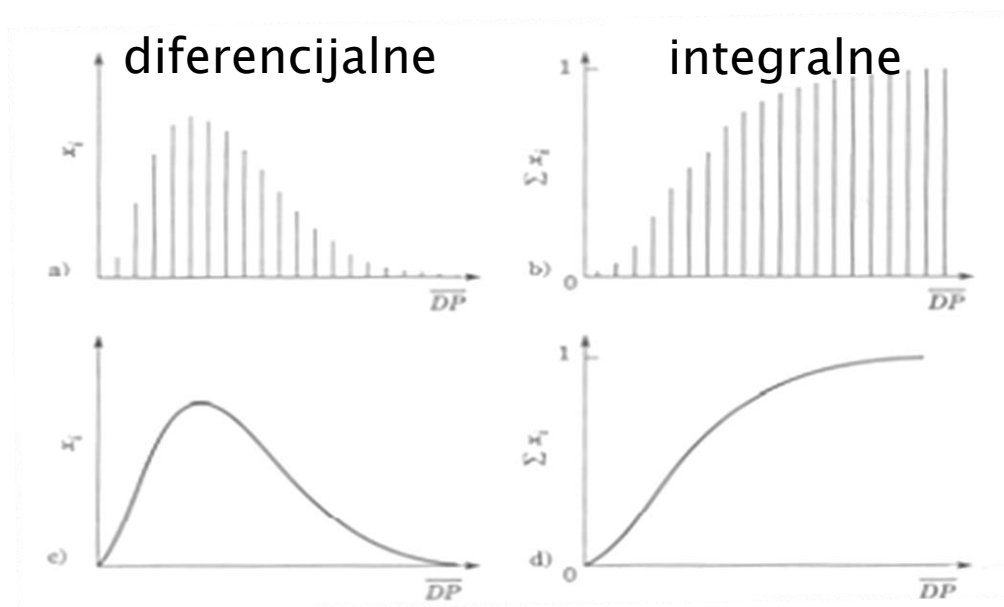
$$w_i = x_i [(DP_n)_i / \overline{DP_n}]$$

- **sve su raspodjele molekulskih masa diskontinuirane**



moгу se u potpunosti zamijeniti s **kontinuiranom** krivuljom

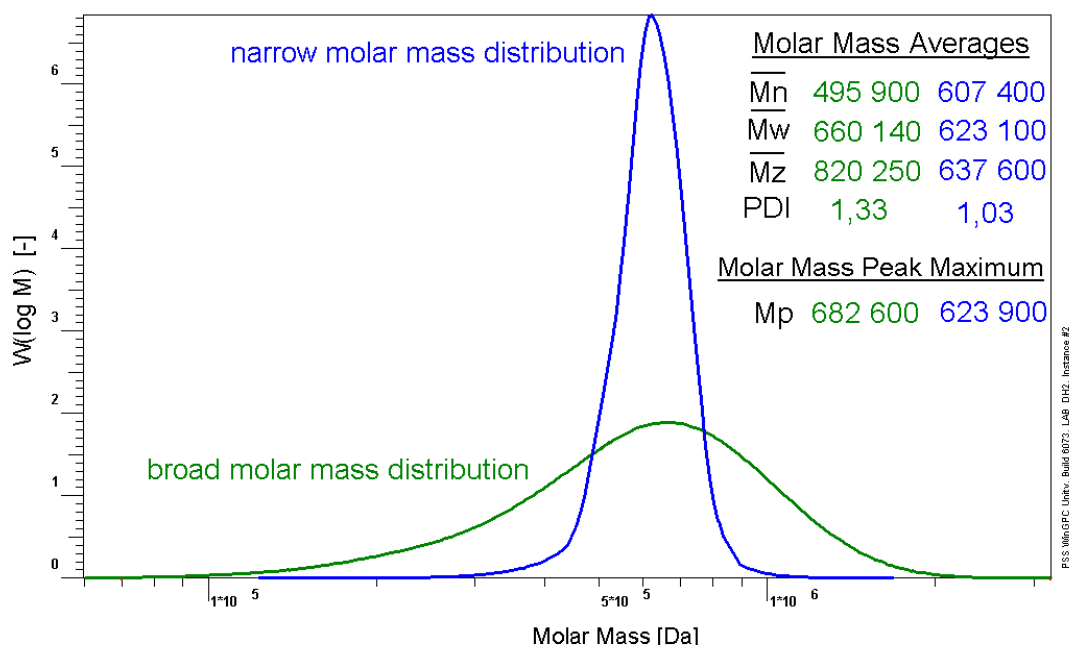
- **Dobivene krivulje molekulskih masa su diskontinuirane jer opisuju polidisperzni sustav, prevode se u kontinuirane – diferencijalne ili integralne krivulje**



diskontinuirane

kontinuirane

- Široka raspodjela molekulskih masa podrazumijeva **malu učestalost pojavljivanja** molekula sličnog stupnja polimerizacije (DP) u uzorku
- Uska raspodjela molekulskih masa podrazumijeva **veliku učestalost pojavljivanja** molekula sličnog stupnja polimerizacije (DP) u uzorku



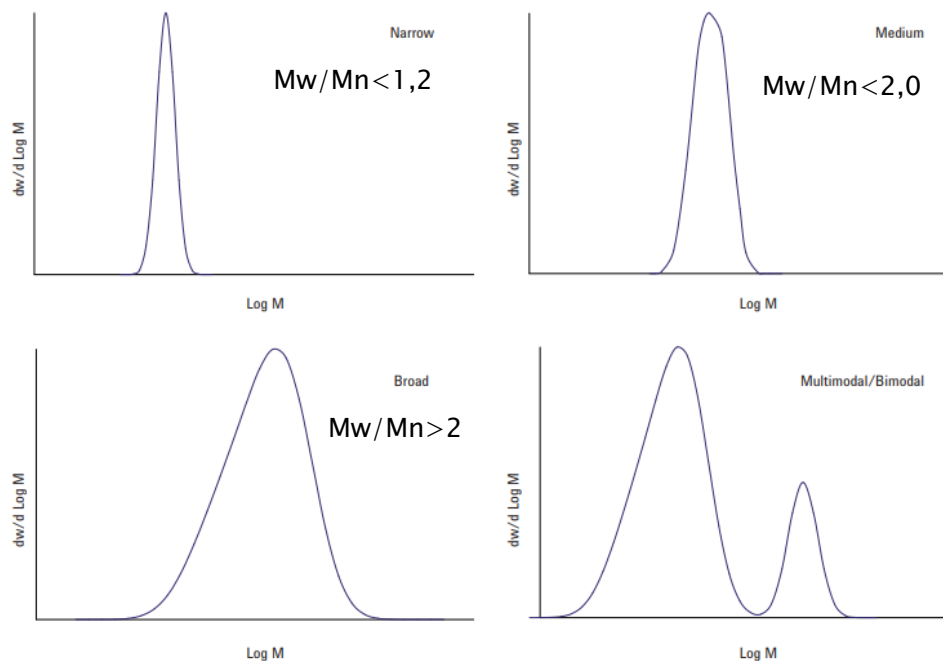
### Uska raspodjela – svojstva

polimer tvrd, veće viskoznosti, sporo teče, teško preradljiv

### Široka raspodjela – svojstva

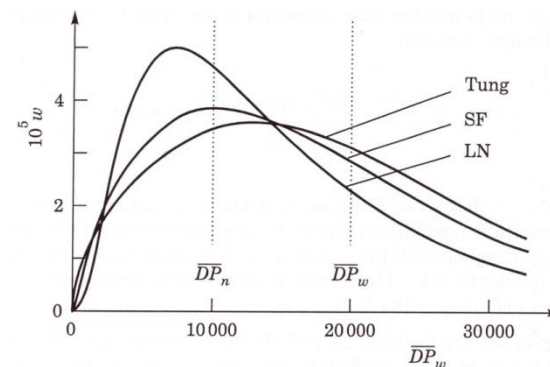
polimer elastičan, manje viskozan, lakše teče, lakše preradljiv





➤ Krivulje raspodjele mogu biti Gausove ili s pomakom prema višim ili nižim molekulskim masama, opisuju se jednačbama tih krivulja:

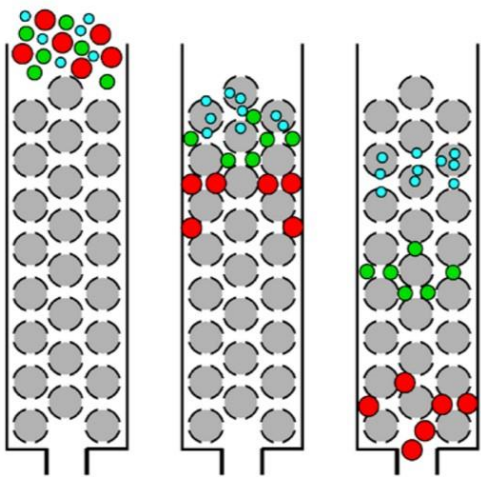
- Schulz–Floryieva (SF) ili najvjerojatnija raspodjela
- Poissonova raspodjela
- Kubinova raspodjela
- Tungova raspodjela (Tung)
- Logaritam normalna (LN)



# Kromatografija na propusnom gelu (GPC) ili Kromatografija isključivanja po veličini (SEC)

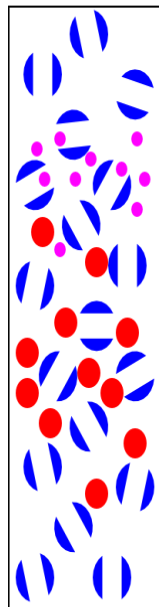
(GPC – Gel permeation chromatography, SEC – Size exclusion chromatography)

- Instrumentalna tehnika razdvajanja molekula polimera po veličini, kojom se određuju molekulske mase i raspodjela molekulskih masa polimera
- Kromatografska je tehnika razdvajanja molekula polimera po veličini, na principu različitog hidrodinamičkog volumena makromolekula u otopini
- Metoda se temelji na ulasku molekula analita (otopine–mobilna faza) u pore stacionarne faze (gel) i različitom vremenu zadržavanja
- Metoda se naziva **gel filtracija** kada je stacionarna faza hidrofilna, a **mobilna faza je vodena**, a **gel–permeacijska kromatografija** kada je stacionarna faza hidrofobna, a **mobilna faza organsko otapalo**

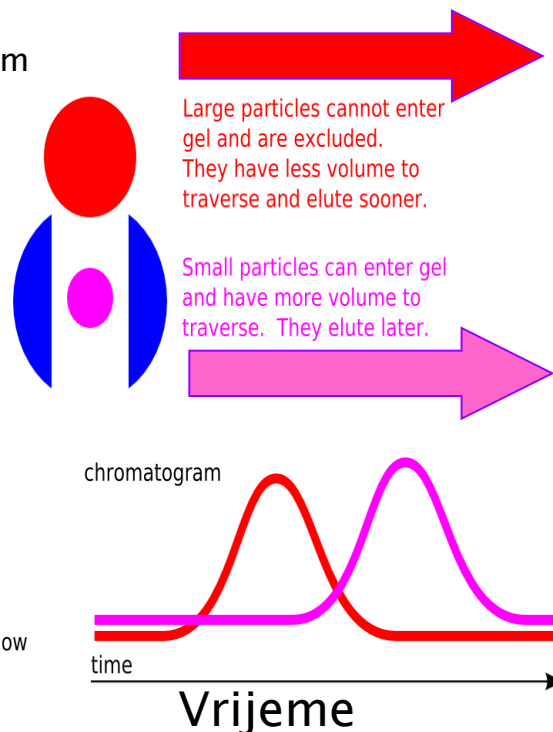


- Otopina polimera propušta se kroz kolonu kapilarnih dimenzija (ispunjenu poroznim gelom) dolazi do razdvajanja (frakcioniranja) molekula po veličini
- Veličine pora definiraju (**exclusion limit**) koje molekule prolaze kroz, a koje između pora

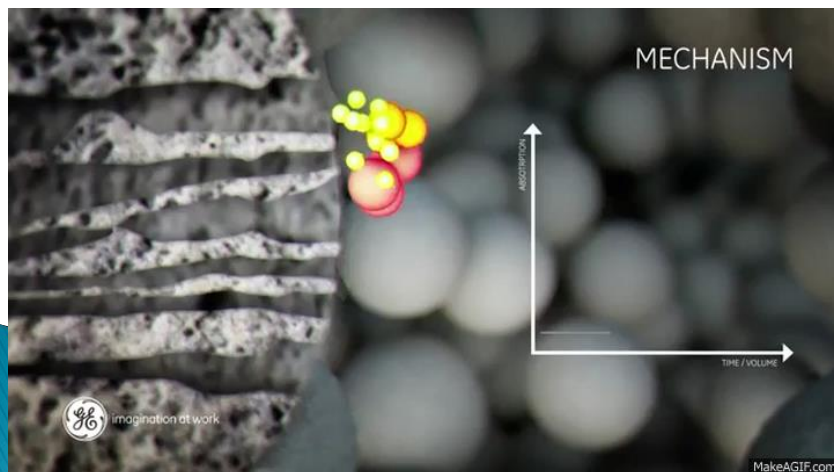
Kolona s propusnim gelom



Shema kolone



- **velike** molekule **ne mogu** ući u pore gela i isključuju se iz kolone ranije
- imaju kraći put
- veću brzinu prolaza kroz kolonu
- izlaze prve
- **male** molekule ulaze u pore gela
- imaju dulji put
- nižu brzinu protjecanja
- kasnije se isključuju iz kolone



➤ Otapalo:

- tetrahidrofuran (THF), kloroform, dimetil formamid (DMF), toluen
- mora u potpunosti otopiti uzorak (filtriranje prije injektiranja)
- koristi se mala količina uzorka (5 – 25 mg) i razrijeđena otopina (m:m = 1:75) uz male volume injektiranja (cca 300 µL)

➤ Stacionarna faza (gel):

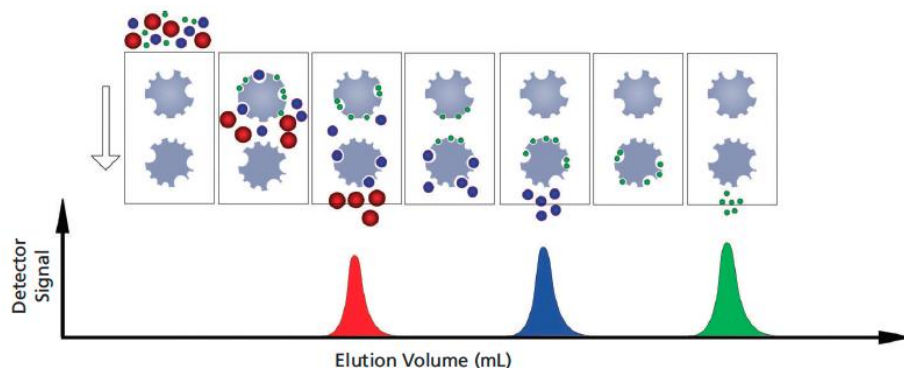
- umreženi polimer, kontrolira se gustoća umreženja kako bi se dobile pore različitih veličina za različite uzorke
- Dextran – glukozni umreženi polimer
- Poliakrilamid, poli(metil–metakrilat)

| Column                            | Effective MW Range | Part No. THF | Part No. DMF | Part No. Toluene |
|-----------------------------------|--------------------|--------------|--------------|------------------|
| Styragel HR 0.5                   | 0–1,000            | WAT044231    | WAT044232    | WAT044230        |
| Styragel HR 1                     | 100–5,000          | WAT044234    | WAT044235    | WAT044233        |
| Styragel HR 2                     | 500–20,000         | WAT044237    | WAT044238    | WAT044236        |
| Styragel HR 3                     | 500–30,000         | WAT044222    | WAT044223    | WAT044221        |
| Styragel HR 4                     | 5,000–600,000      | WAT044225    | WAT044226    | WAT044224        |
| Styragel HR 4E                    | 50–100,000         | WAT044240    | WAT044241    | WAT044239        |
| Styragel HR 5                     | 50,000–4,000,000   | WAT054460    | WAT054466    | WAT054464        |
| Styragel HR 5E                    | 2,000–4,000,000    | WAT044228    | WAT044229    | WAT044227        |
| Styragel HR 6                     | 200,000–10,000,000 | WAT054468    | WAT054474    | WAT054470        |
| Styragel Guard Column 4.6 x 30 mm | —                  | WAT054405    | WAT054415    | WAT054410        |

- HT (high–temperature) kolone za polimere koji su teško topljivi (npr. polietilen je topljiv na 120 °C u toluenu)

## ➤ Detektor

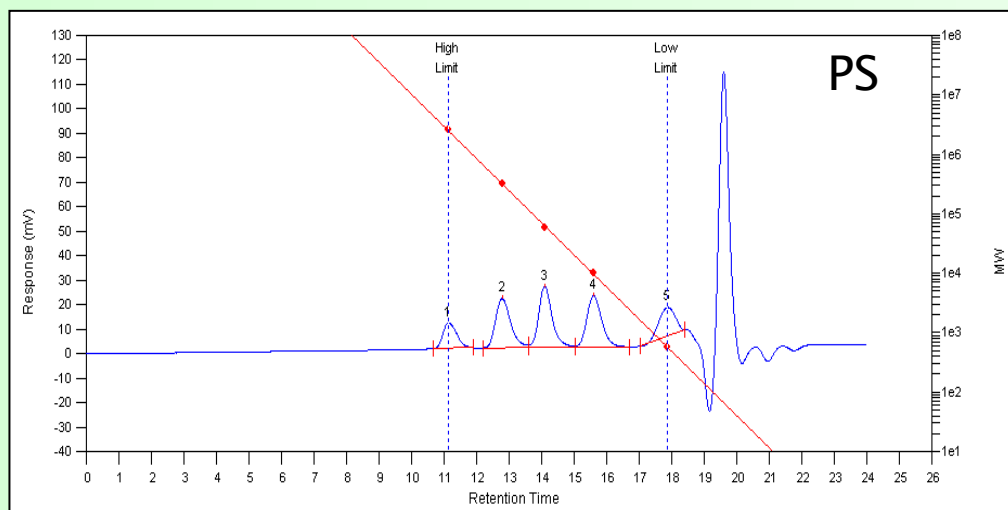
- Koncentracija molekula polimera na izlazu iz kolone određuje se najčešće mjerenjem indeksa loma svjetla



## ➤ Vrste detektora

- Refrakcijski indeks (RI) detektor – najčešći, određuje razliku indeksa loma između otapala i otopine, niska osjetljivost i stabilnost
- Ultraljubičasti (UV) apsorpcijski detektor – visoko osjetljiv i stabilan, ne može detektirati polimere koji ne apsorbiraju u UV/VIS području
- Kombinacija različitih detektora, light scattering, NMR, MS,...

- GPC kalibracija
- kalibracija s uzorkom polimera poznate i uske raspodjele molekulskih masa (PS, PMMA, PEO),  $M_w/M_n \sim 1,05$
- PS = 1–2 \$/kg, GPC standard PS = 180 \$/g



- Iz kalibracijske krivulje onda je moguće odrediti molekulske mase ispitivanog uzorka polimera

# Viskozimetrijska metoda

- Određivanja prosječni viskoznih molekulskih masa ( $M_v$ ) iz razrijeđenih otopina polimera
- Mjeri se vrijeme ( $t$ ) protjecanja određenog volumena razrijeđene otopine kroz kapilaru viskozimetra (oznaka od A do B)
  - mjerenje brzine protjecanja kroz kapilaru
  - brzina protjecanja dana je Hagen–Poiseuilleovim zakonom

$$v = \frac{\pi r^4 p t}{8 l \eta}$$

$v$  = volumen otopine koji u vremenu  $t$  proteče kroz kapilaru

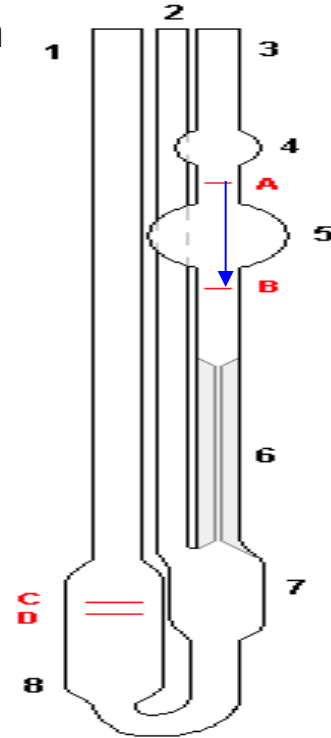
$t$  = vrijeme protjecanja

$l$  = dužina kapilare

$r$  = promjer kapilare

$p$  = hidrostatski tlak

$\eta$  = dinamička viskoznost, Pas



Viskoznost polimerne otopine

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h \rho t}{8 \nu l}$$

Viskoznost otapala

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 g h \rho_0 t_0}{8 \nu_0 l}$$

$\rho_0 = \rho$  Gustoća otapala = gustoći otopine  
Vrijedi jer je otopina polimera razrijeđena

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} = \frac{t}{t_0}$$

relativna viskoznost ( $\eta_{rel}$ )

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1$$

specifična viskoznost ( $\eta_{sp}$ )

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma}$$

reducirana viskoznost ( $\eta_{red}$ )

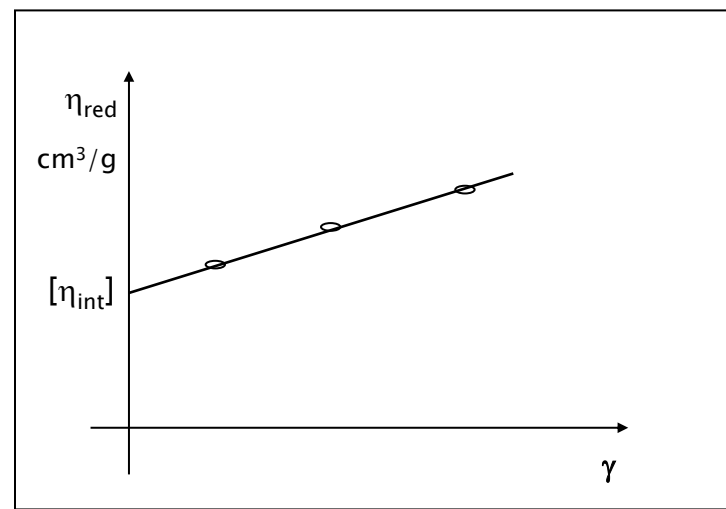
Koncentracija polim. otopine

$[\eta_{int}]$  – intrinzička viskoznost tj. granični viskozni broj

↳ Ekstrapolacija  $\eta_{red}$  na  $\gamma = 0$

Intrinzička viskoznost i molekulska masa polimera povezane su Mark-Houwink-ovom relacijom

$$[\eta_{int}] = K * M_v^\alpha$$

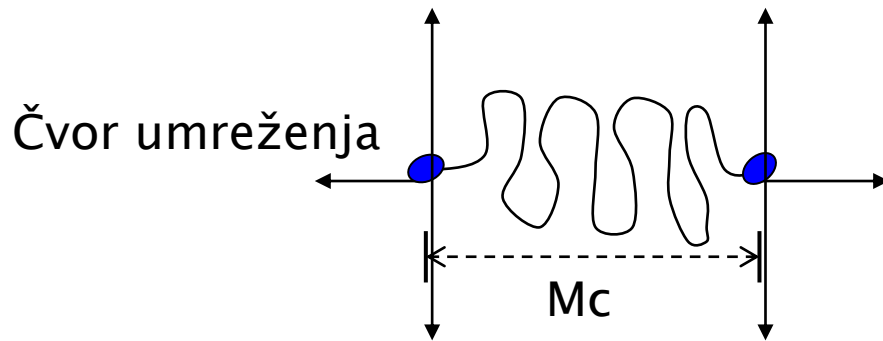


K i  $\alpha$  su konstante definirane za određen sustav otapalo-polimer



# Molekulske mase mreže (Mc) umreženih polimera

- Umrežene polimere nije moguće otopiti, pa se ne mogu mjeriti molekulske mase na GPC ili viskozimetrijski, moguće je odrediti molekulsku masu između dva čvora umreženja



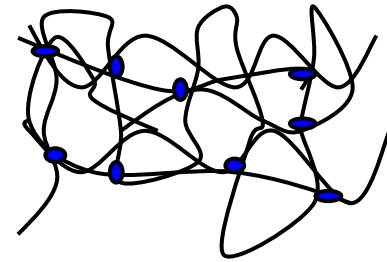
$$Mc = 1 / \nu$$

gdje je

- $\nu$  gustoća umreženja u polimeru
- $Mc$  molekulske mase mreže

$Mc$  je moguće odrediti:

mjenjem ravnotežnog bubrenja  
testom naprezanje-istezanje



Umreženi polimer-mreža

$$\nu = 2C_1RT$$

$2C_1$  – Mooney Rivlinova konstanta,  
određuje se testom naprezanja

# Seminar

|                                                                  | Grupa | Datum zadavanja<br>1. zadatka | Datum predaje<br>1. zadatka |
|------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------|-----------------------------|
| Batinić, Bićanić, Bochniček, Fućak                               | A     | 9.10.                         | 16.10.                      |
| Gorup,Hodalj, Jaklenec, Kardum,<br>Klasić                        | B     |                               |                             |
| Klišanin, Kuzmić&Kuzmić, Lerotić,<br>Lopac Škrinjar              | C     |                               |                             |
| Mateša, Mlinarević, Orešković,<br>Pavlinušić Dominković, Rapinac | D     |                               |                             |
| Vrdoljak&Vrdoljak, Vugdragović,<br>Zadavec, Zagorec              | E     |                               |                             |

Seminarski zadatak poslati na [lfiket@fkit.unizg.hr](mailto:lfiket@fkit.unizg.hr) (Lucija Fiket, mag. ing. cheming.)  
Ne pojedinačno, za cijelu grupu!

# Seminar

## ZADATAK 1: VISKOZIMETRIJSKO ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE

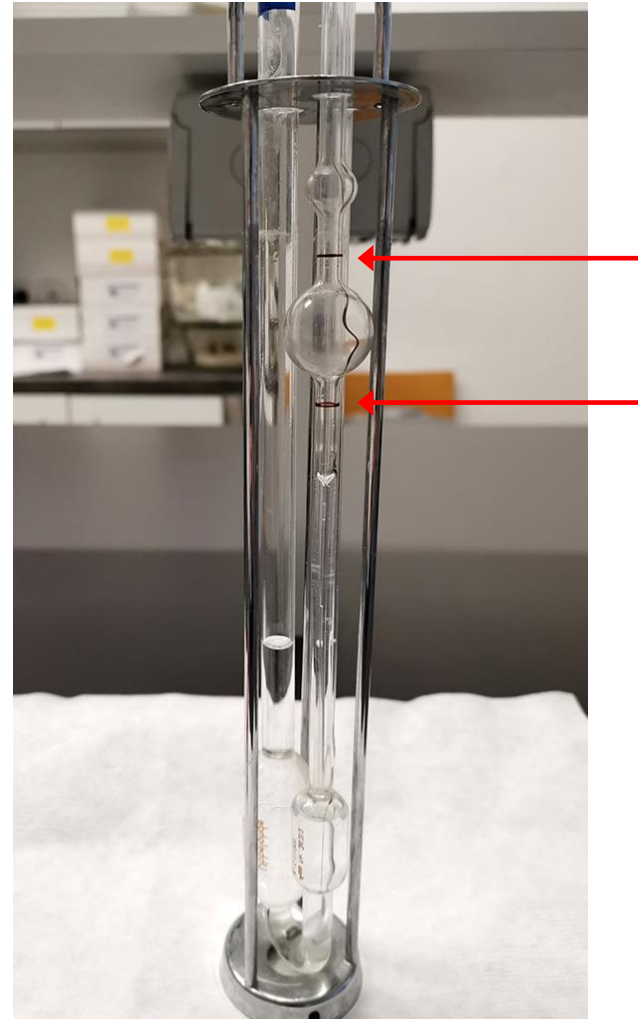
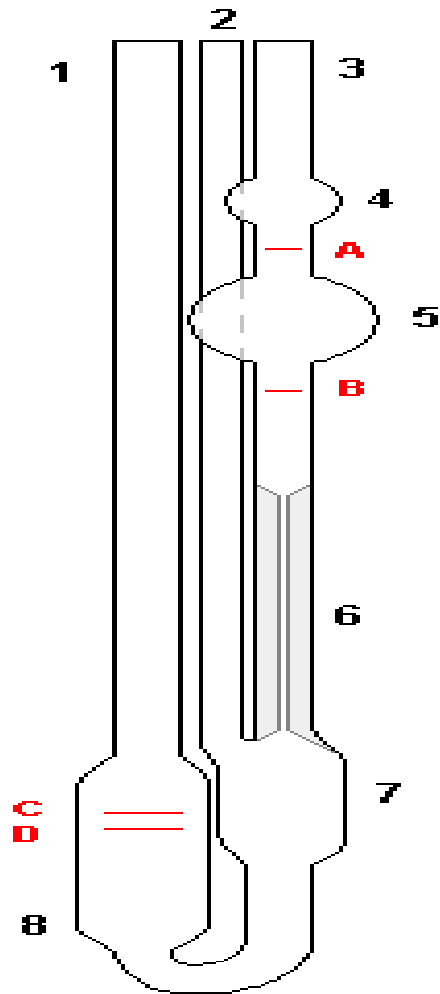
Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu **polimera** otopljenog u **otapalu** (svaka grupa različit sustav polimer–otapalo) na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

| $\gamma$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Vrijeme<br>protjecanja (s) |     |     | Srednje<br>vrijeme<br>protjecanja<br>(s) |
|-------------------------------|----------------------------|-----|-----|------------------------------------------|
|                               | 1                          | 2   | 3   |                                          |
| otapalo                       | 30                         | 28  | 28  |                                          |
| otopina konc 1                | 70                         | 71  | 70  |                                          |
| otopina konc 2                | 132                        | 129 | 131 |                                          |
| otopina konc 3                | 209                        | 213 | 212 |                                          |

| $\gamma$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\eta_{rel}$ | $\eta_{sp}$ | $\eta_{red}$ (cm <sup>3</sup> /g) |
|-------------------------------|--------------|-------------|-----------------------------------|
| otopina konc 1                |              |             |                                   |
| otopina konc 2                |              |             |                                   |
| otopina konc 3                |              |             |                                   |

- Ispuniti tablicu, dati primjer izračuna, nacrtati graf ovisnosti  $\gamma$ – $\eta_{red}$ , odrediti  $\eta_{int}$ , izračunati mol. masu  $M_v$

# Seminar



# Seminar



<https://youtu.be/aJjDoFzor-8>