



**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju**

# **KARAKTERIZACIJA MATERIJALA**

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

[katancic@fkit.hr](mailto:katancic@fkit.hr)

# Raspored

## PREDAVANJA

10 – 12 h

3.4.2024. 1. predavanje

10.4.2024. 2. predavanje

~~17.4.2024. 3. predavanje~~

24.4.2024. prof. Govorčin Bajsić

...

Sredina svibnja 2. kolokvij

## VJEŽBE

5.4., 12.4., 19.4.

11–16 h

Asistent:

Marin Božičević, mag.ing.cheming

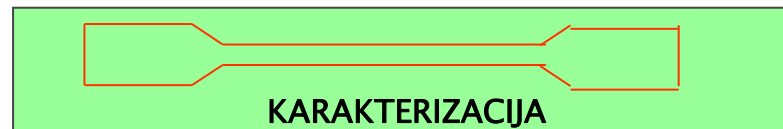
# KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

- 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



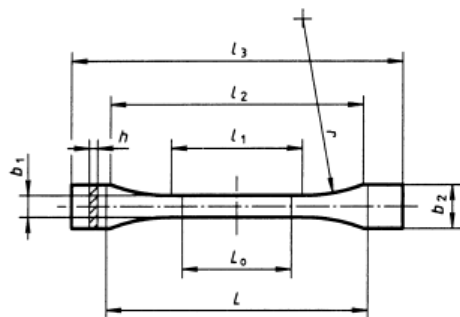
- Karakterizacija materijala nam omogućuje:
  - određivanje kvalitete materijala
  - omogućuje nam praćenje procesa proizvodnje
  - istraživanje i razvoj novih materijala
  
- Metode kojima se karakteriziraju materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (ISO, ASTM, DIN)
  
- Npr. ISO-527 – određivanje čvrstoće i istezanja. – definira: veličinu i oblik uzorka, uvjete mjerenja (temp., vlaga, brzina istezanja)
  
- Metode kojima se karakteriziraju materijali prilikom istraživanja mogu ali ne moraju zadovoljavati uvjete normi budući da nisu standardni materijali već u razvoju

# 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	$\geq 75$	$\geq 30$
$l_1$	Length of narrow parallel-sided portion	$30 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$
$r$	Radius	$\geq 30$	$\geq 12$
$l_2$	Distance between broad parallel-sided portions	$58 \pm 2$	$23 \pm 2$
$b_2$	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	$\geq 2$	$\geq 2$
$L_0$	Gauge length	$25 \pm 0,5$	$10 \pm 0,2$
$L$	Initial distance between grips	$l_2 \begin{smallmatrix} +2 \\ 0 \end{smallmatrix}$	$l_2 \begin{smallmatrix} +1 \\ 0 \end{smallmatrix}$

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.

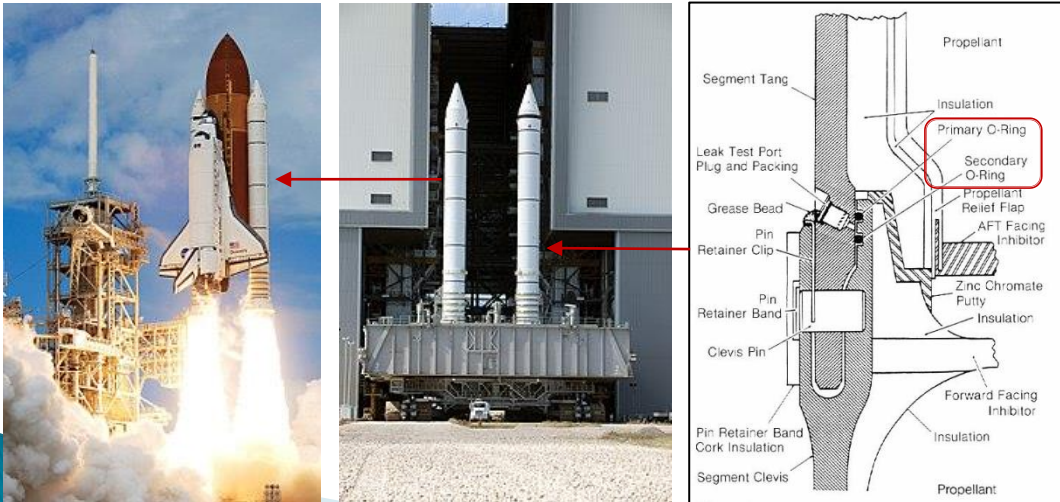
Figure A.1 — Test specimen types 1BA and 1BB

Svojstva materijala određuju područje primjene

# Primjer korištenja materijala u neprikladnim uvjetima



## 1986 Space Shuttle Challenger



*Brtve (O-rings) od Vitona®  
(Fluorouglična guma)  
Visoko temperurna otpornost  
(260 °C)*

*Najniža temperatura na ranijim  
lansiranjima 12 °C*

*28.1.1986. temp. Tijekom noći -8 °C  
Tijekom lansiranja 2 °C*

*Gubitak elastičnosti brtvi*

# Svojstva materijala određuje odnos struktura–svojstva

## 1. Kemijski sastav

- olefinski polimeri (PE,PP)
- poliesteri (PET)
- poliuretani (PUR)

## 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

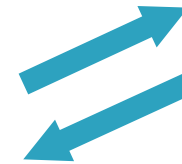
### 2. c) Neumreženi

linearni  
razgranati  
homopolimeri  
kopolimeri  
cijepljeni kopolimeri

### Umreženi

guste mreže  
(duromeri)  
labave mreže  
(gume)

Svojstva su posljedica svega navedenog

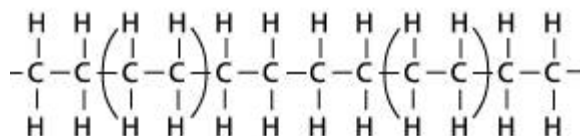
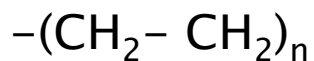


- mehanička
- kemijska
- fizikalna
- optička
- električna



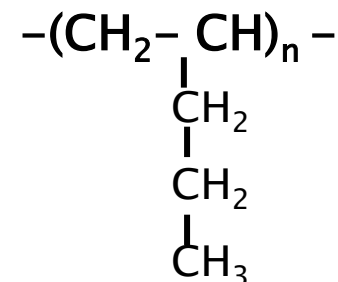
# Struktura lanca i posljedica na svojstva

## Linearni PE



Polietilen

## Razgranati PE



	LDPE	HDPE
Fleksibilnost	Niska kristalnost (~50%) Fleksibilniji	Visoka kristalnost (do 90%) Veća krutost i čvrstoća
Talište	~110 °C	~130 °C
Otpornost na habanje	Dobra	Izvrсна
Prozirnost	Visoka	Niska



# Struktura lanca i posljedica na svojstva



## Stohastički kopolimer

A i B monomerne jedinice nepravilno su poredane u nizu



## Blok kopolimer

A i B monomerne jedinice vezene u blokove

	Talište (°C)	Prekidno istežanje (%)	Modul elastičnosti (MPa)
PET/PEG stohastički	120	300	0,40
PET/PEG blok	170	200	0,55

# Molekulska masa i posljedica na svojstva



PE vosak  
5.000 – 10.000 g/mol



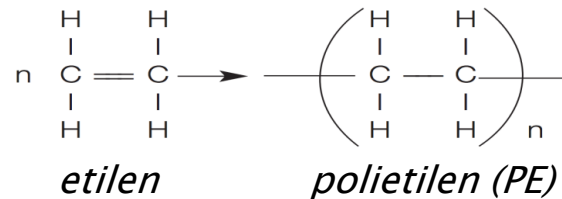
UHMWPE  
1 – 2 mil. g/mol

# KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

- 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**  
Morfologija, višefazni materijali
  
- **Mehaničke – test naprezanja, žilavosti, tvrdoće**  
Čvrstoća, istežanje (elastičnost)
  
- **Rendgenska difrakcija – XRD**  
Kristalnost, morfologija

# POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI

- 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")

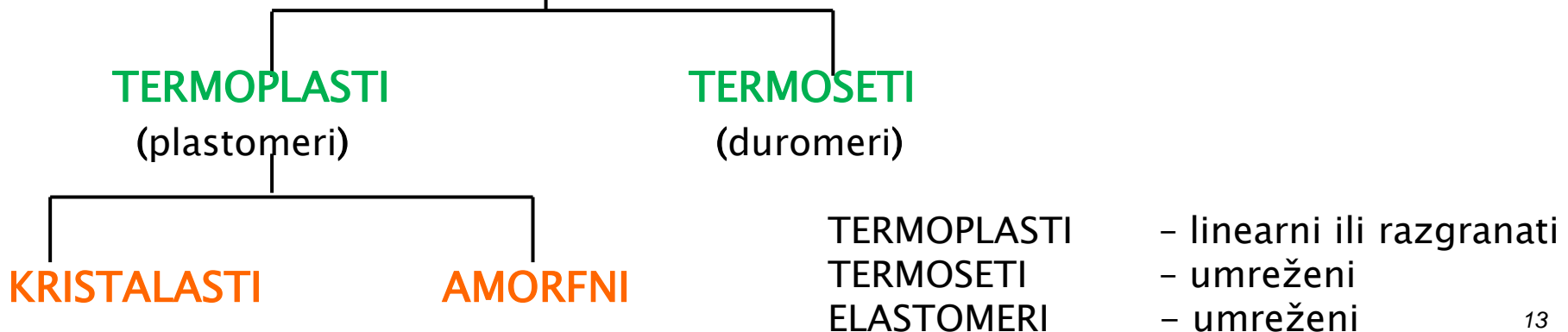


## POLIMERI (homopolimeri, kopolimeri)

- *podjela prema mehaničkim svojstvima*



- *podjela prema toplinskim svojstvima*



# 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

# PRIPREMA UZORAKA

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 svojstva

## b) karakterizacija uzorka – gotovi proizvod

– određivanje kemijskog sastava – 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

➤ karakterizacija **gotovog proizvoda** – nije potrebno izdvajanje polimera već se karakterizira smjesa materijala (struktura, morfologija, mehanička svojstva) za izradu proizvoda

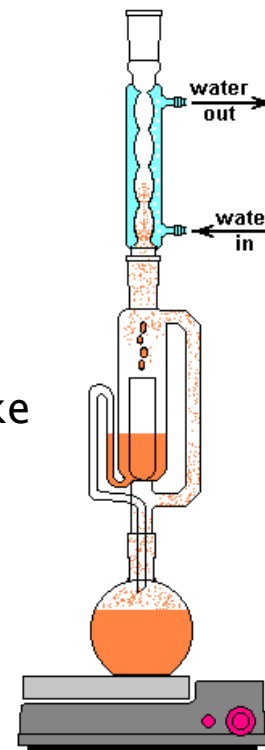
➤ priprema krutih uzoraka ide prema zahtjevu metode, definirano u normama:

- epruvete (mehanika, DMA)
- filmovi (FTIR, mehanika, barijerna svojstva)
- pastile (FTIR)
- komadići uzorka (TGA, DSC, XRD)

Ekstrakcija u otapalu

### Soxhlet ekstrakcija

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





# MOLEKULSKI NIVO

## ➤ karakterizacija polimera na razini molekula

### a) molekulske mase i njihove raspodjele

**GPC** – kromatografija na propusnom gelu  
**Viskoznost razrijeđenih otopina**

### b) kemijski sastav

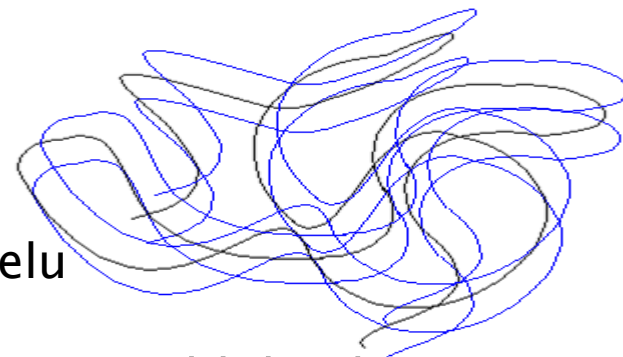
**IR** – Infracrvena spektrofotometrija  
**UV spektroskopija**  
**Titracija funkcionalnih skupina**

### c) konformacije, konfiguracije – položaj u prostoru

**NMR** – nuklearna magnetska rezonancija  
**IR** – Infracrvena spektrofotometrija

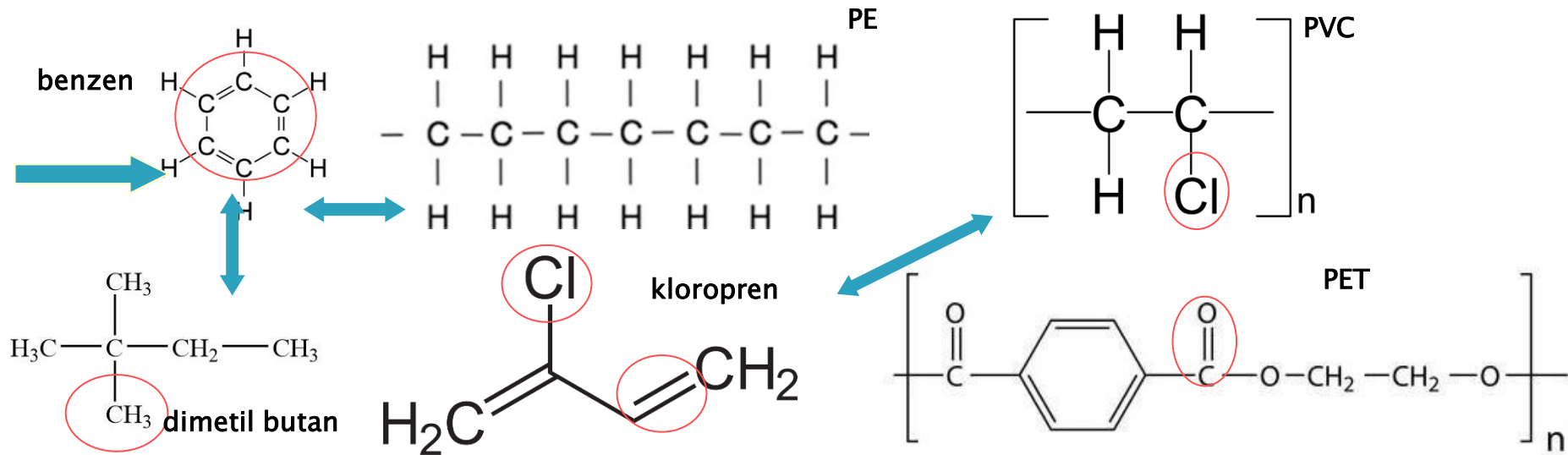
### d) određivanje strukturne građe

**GPC** – kromatografija na propusnom gelu – razgranatost



Molekule polimera

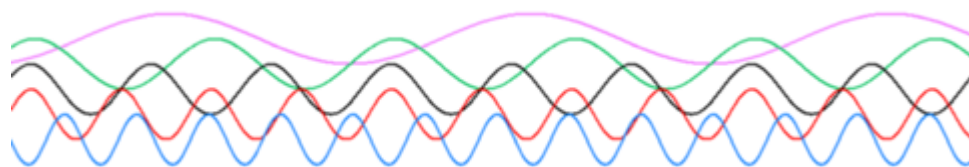
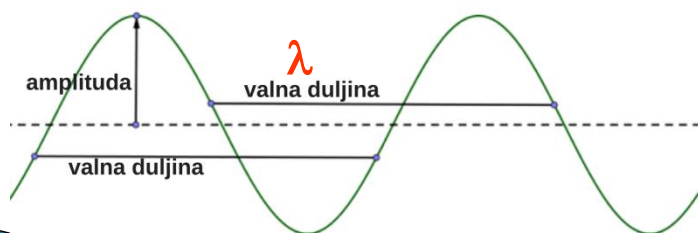
- Karakterizacija i identifikacija materijala na molekularnom nivou zasniva se na određivanju **karakterističnih elemenata ili skupina** u materijalu te njihova položaja u prostoru
- Organske tvari su ugljikovodici, a sadržaj ostalih elemenata ili skupina karakterizira taj materijal kao drukčiji, npr; **S, N, OH, COOH, C=O, C≡N, Al, Fe...**



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

# 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:
  - $\lambda$  – valna duljina (udaljenost dvaju maksimuma),
  - $a$  – amplituda (visina vala)
  - $c$  – brzina širenja vala
  - $\nu$  – 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), **c** – brzina 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)*

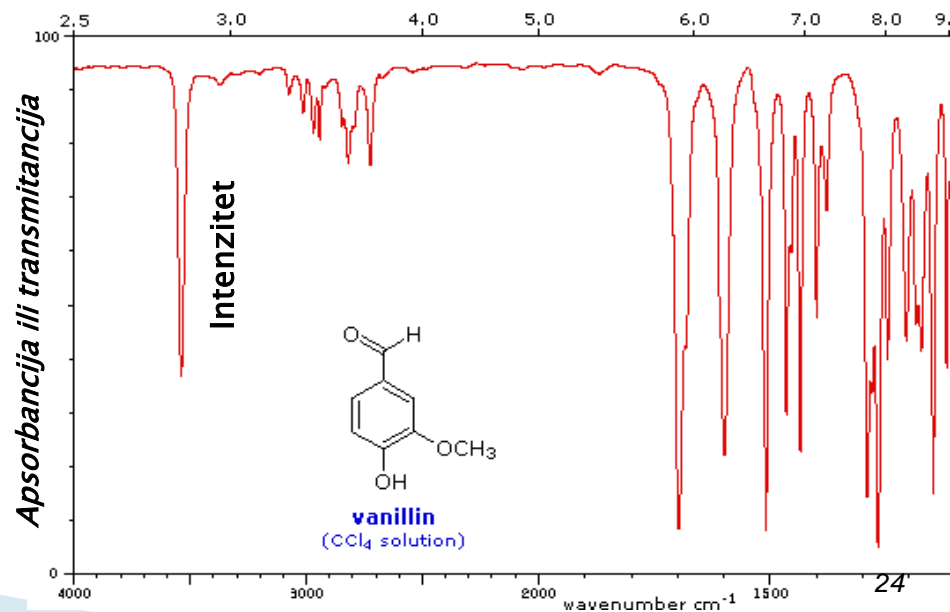
*h = Planckova konstanta*

*$\lambda$  = valna duljina (nm, mm)*

*$\nu$  = 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 apsorpciju ili transmisiju 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

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

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

- gdje je:

**A** – apsorbcija na danoj valnoj duljini svjetlosti

**$\epsilon$**  – 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 ( $\text{mol L}^{-1}$ )

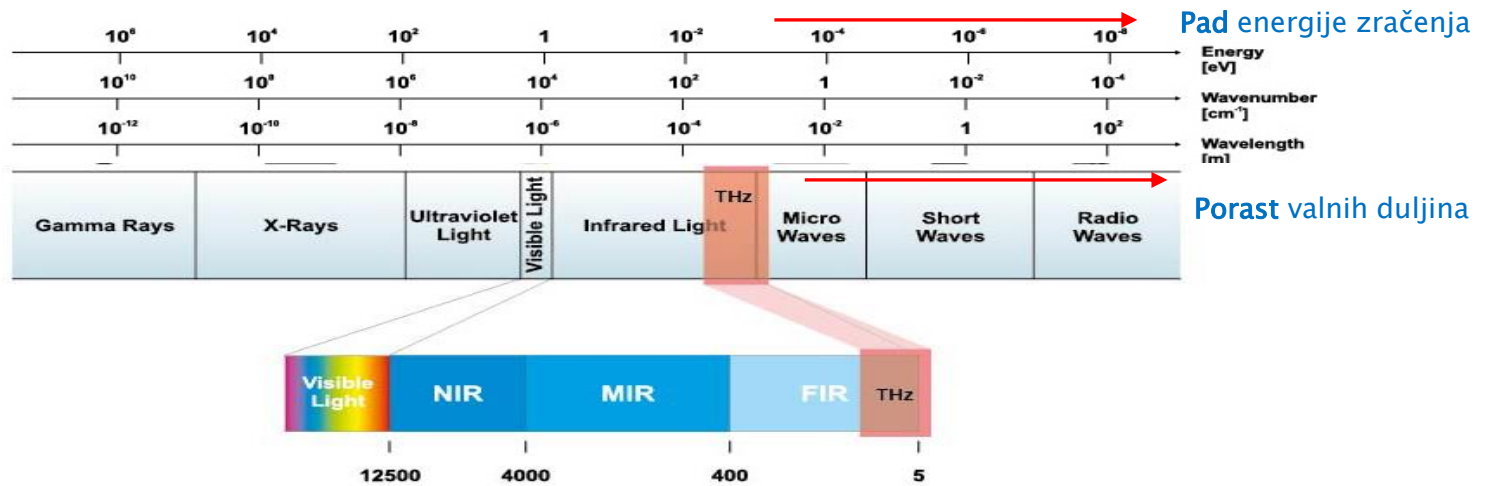
$$A = \log(1/T)$$

$$T = I/I_0$$

Transmitancija je omjer intenziteta propuštenog i upadnog zračenja

# INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (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

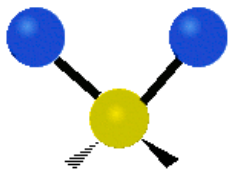
- molekule u materijalu vibriraju kao posljedica apsorpcije IR zračenja i to kada je **frekvencija infracrvenog zračenja = frekvenciji vibracija veza u molekuli**
- tj. kad je energija veze u molekuli = energiji IR zračenja
- **Svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini** u molekuli **odgovara druga frekvencija 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



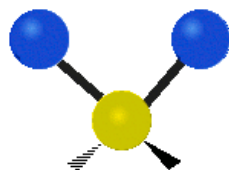
- Tipični IR spektrometar bilježi područja vibracija koja odgovaraju **vibracijama** veza **istezanja** (mijenja se duljina veze) i **savijanja** (mijenja se kut veze) u molekuli
- IR svjetlo i molekula uspostavljaju interakcije **samo kada se dipolni moment molekule mijenja** zbog vibracija

### Vibracije veza istezanja

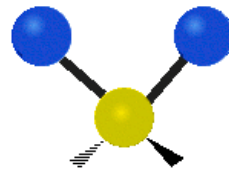
### Vibracije veza savijanja/deformacije



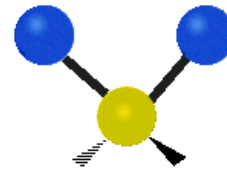
simetrično



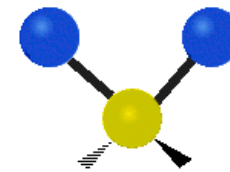
asimetrično



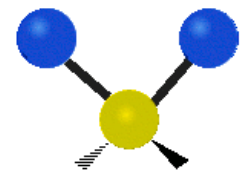
mahanje



strizanje



njihanje



uvijanje

Broj mogućih vibracija za molekule s N brojem atoma

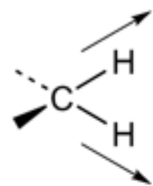
- linearne molekule:  $3N-5$
- nelinearne molekule:  $3N-6$



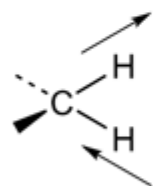
Heteronuklearne diatomske molekule (HCl, CO,...) su IR aktivne



Homonuklearne diatomske molekule (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,...) su IR neaktivne

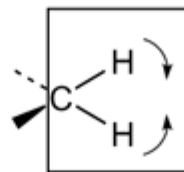


Symmetrical stretch  
Simetrično istežanje

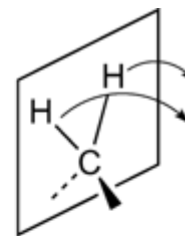


Asymmetrical stretch  
Asimetrično istežanje

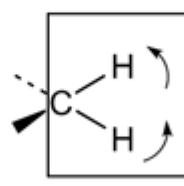
Vibracije istežanja



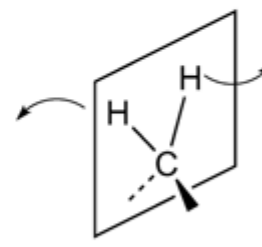
Scissoring  
Strižna deformacija



Wagging  
Mahanje



Rocking  
Njihanje



Twisting  
Uvijanje

Vibracije deformacije

## ➤ Vibracije triatomske molekule (CO<sub>2</sub>)

CO<sub>2</sub>: linearna molekula (3N-5)

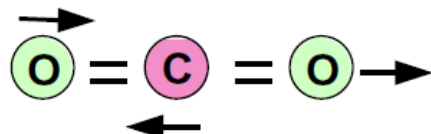
*linearna geometrija molekule označava da je centralni atom vezan s druga dva atoma s vezom koja je pod kutom 180°*

(1) Simetrično istežanje



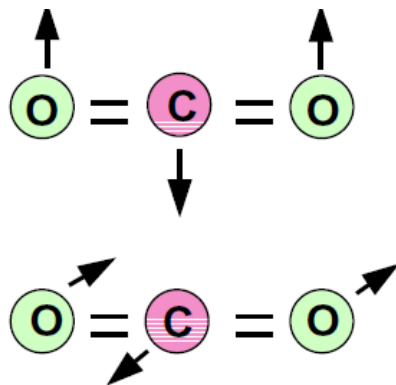
IR neaktivna

(2) Asimetrično istežanje

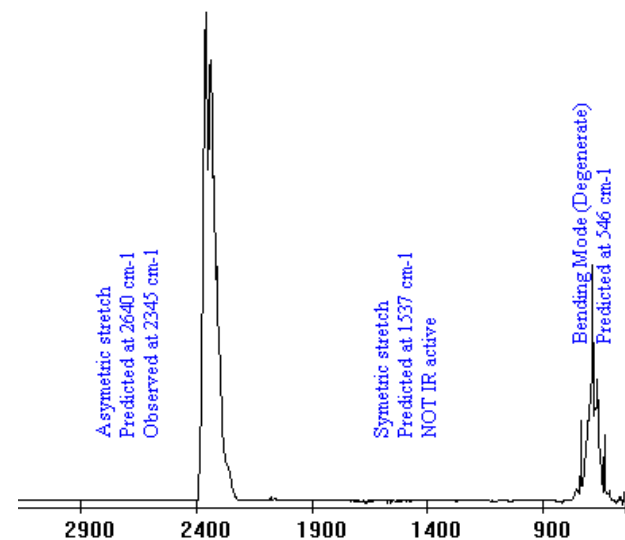


2349cm<sup>-1</sup>

(3) Vibracija savijanjem



667cm<sup>-1</sup>



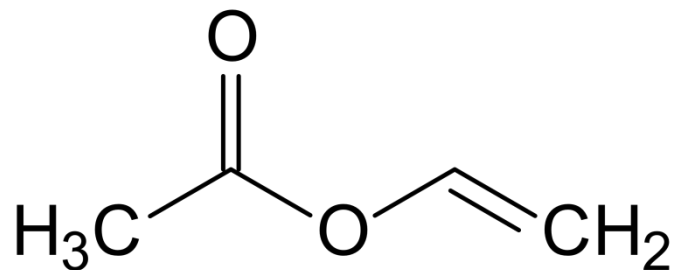


➤ Koji je maksimalni broj vibracija sljedećih molekula?

Nelinearne:  $3N-6$

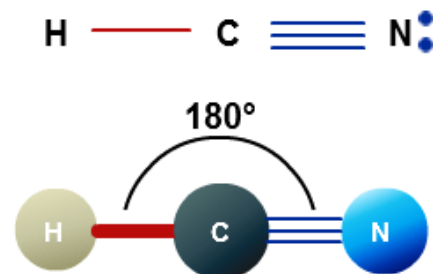
Linearne:  $3N-5$

Vinil acetat



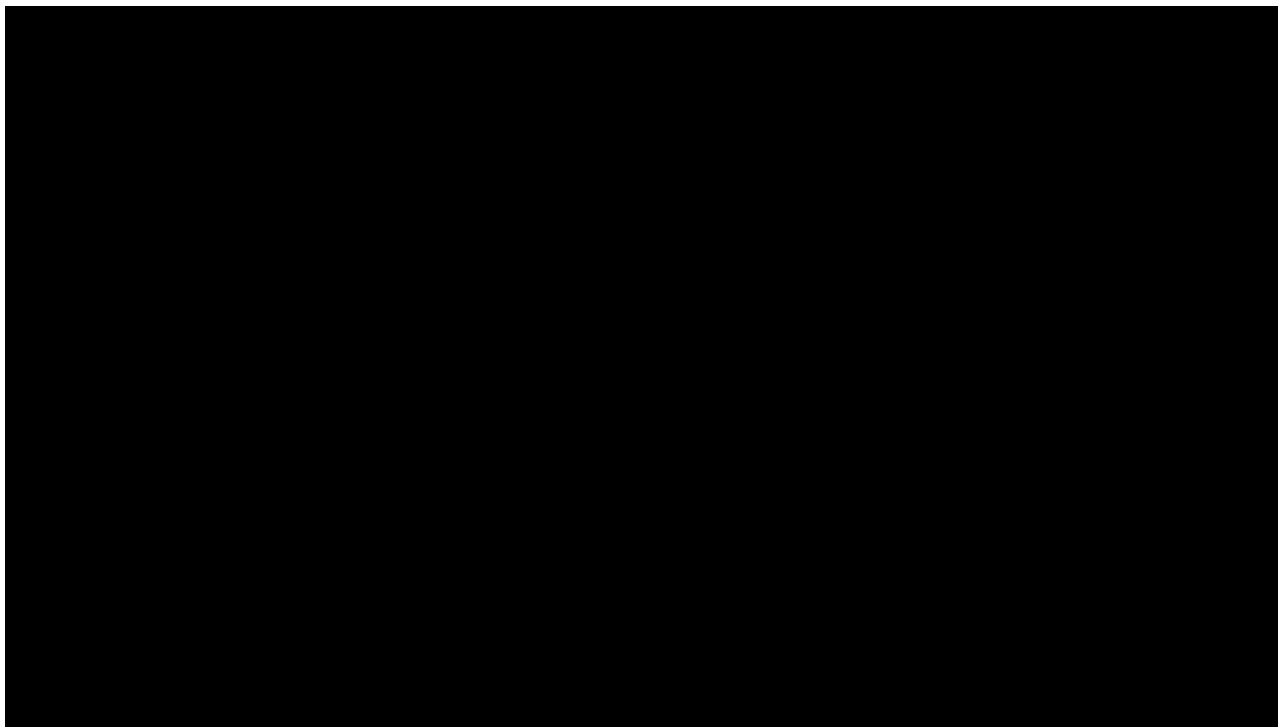
$$3 * 12 - 6 = 30$$

Cijanovodik



$$3 * 3 - 5 = 4$$

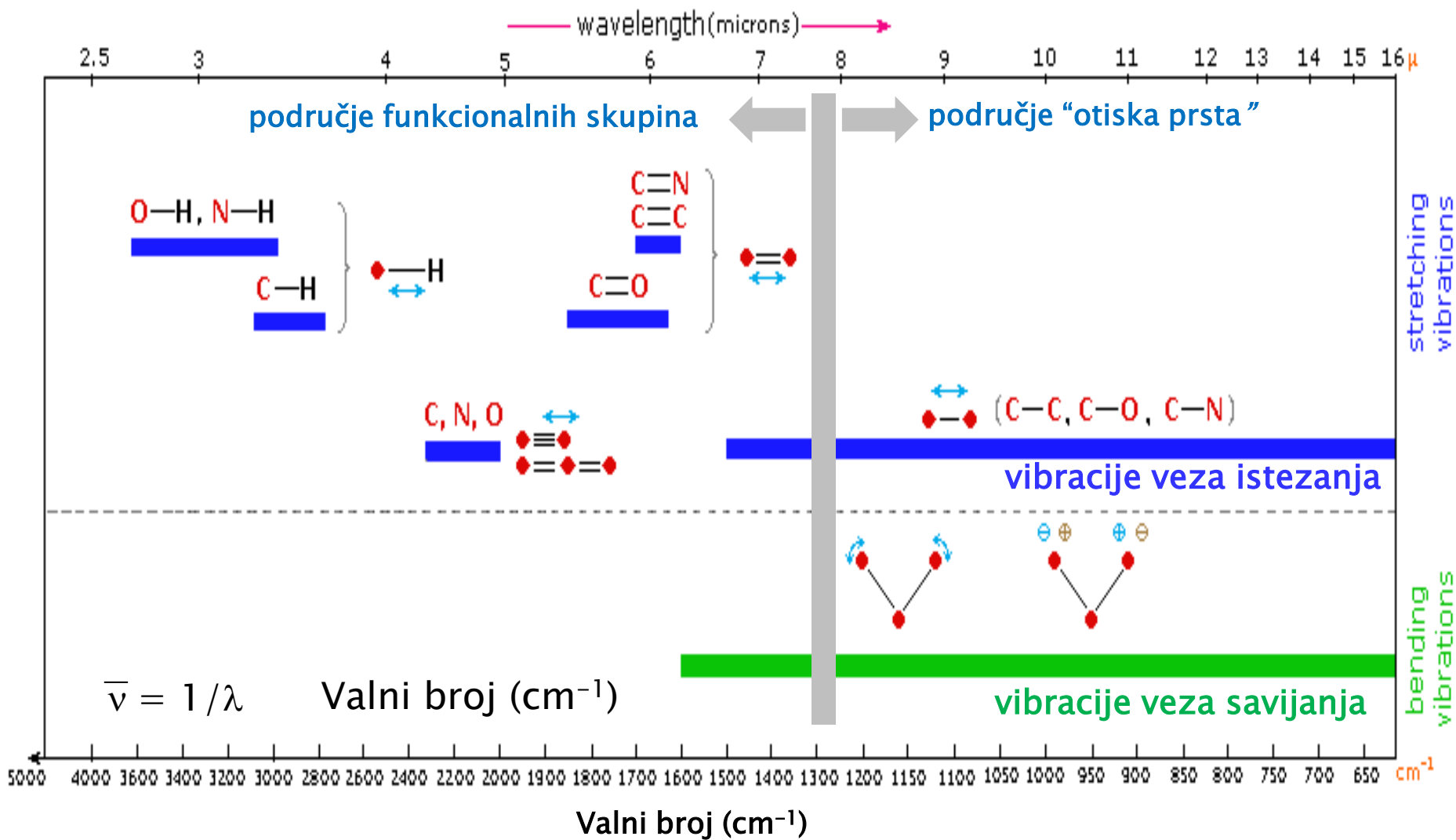
➤ Vibracije benzenskog prstena



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

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

# Podjela IR spektograma



- Veze istežanja su na većim valnim brojevima (veća energija je potrebna za istežanje veze)
- Veze s H su na većim valnim brojevima nego s težim atomima



## ➤ Podjela IR spektrograma

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

Vrsta veze	Područje apsorpcije
C–C, C–O, C–N	1300 – 800 cm <sup>-1</sup>
C=C, C=O, N=O, C=N	2000 – 900 cm <sup>-1</sup>
C≡C, C≡N	2300 – 2000 cm <sup>-1</sup>
C–H, O–H, N–H	3800 – 2700 cm <sup>-1</sup>

IR područje valnih duljina (brojeva) 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> za organske tvari, <500 cm<sup>-1</sup> za anorganske tvari

## b) Područje **valnih duljina**

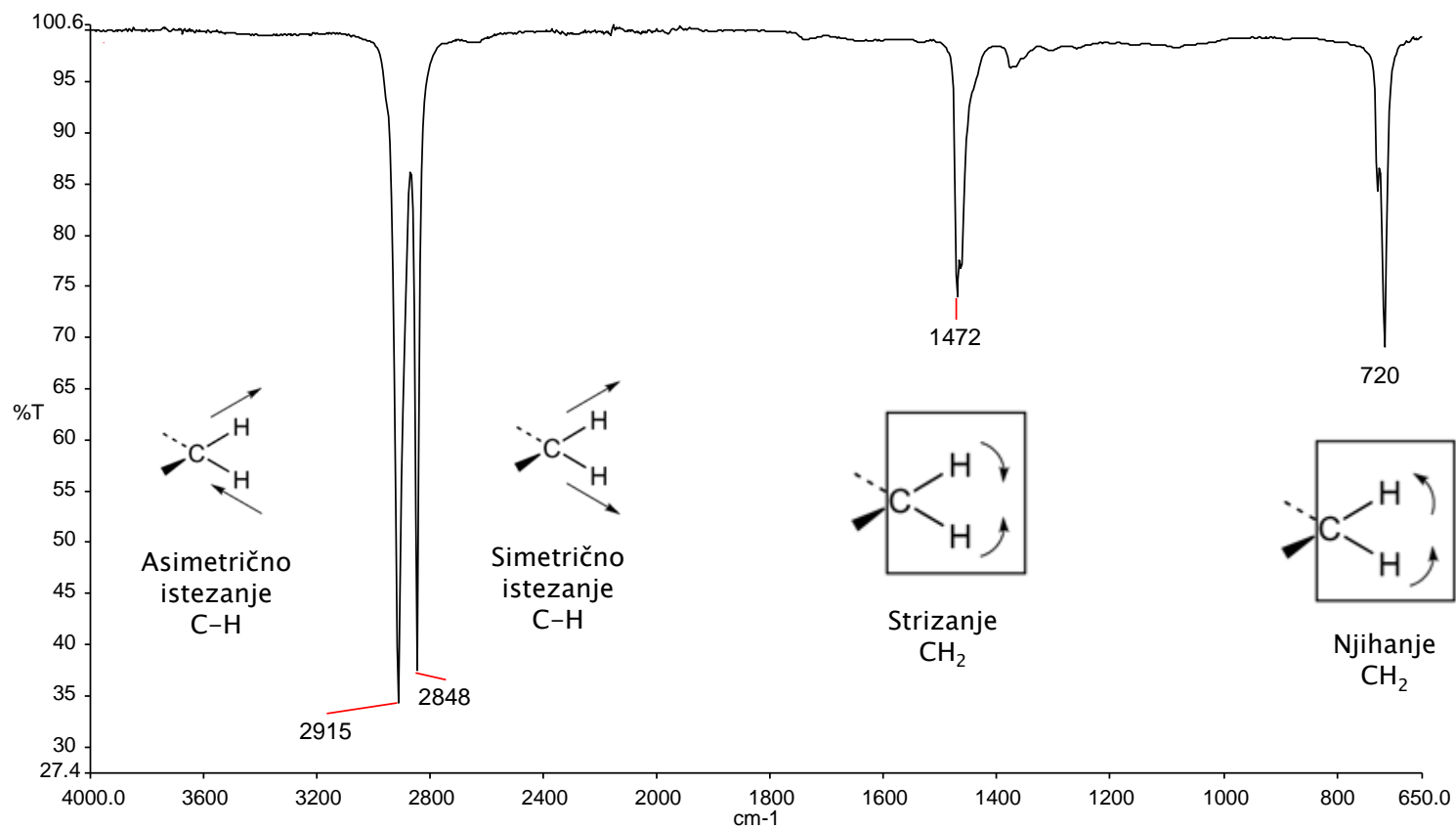
▪ funkcionalnih skupina 3600 – 1500 cm<sup>-1</sup>

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

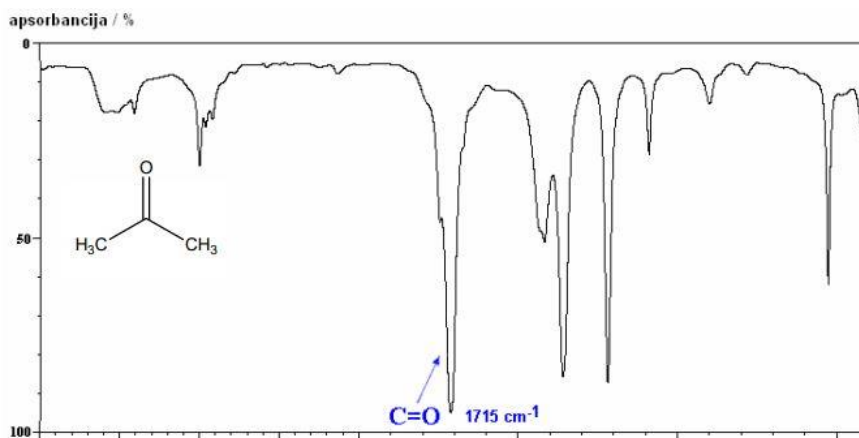
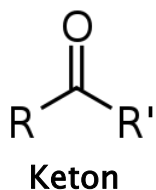
▪ “otiska prsta“ (*fingerprint*) 1500 – 600 cm<sup>-1</sup>

Kompleksni spektri koje je teško identificirati ali su jedinstveni za spoj

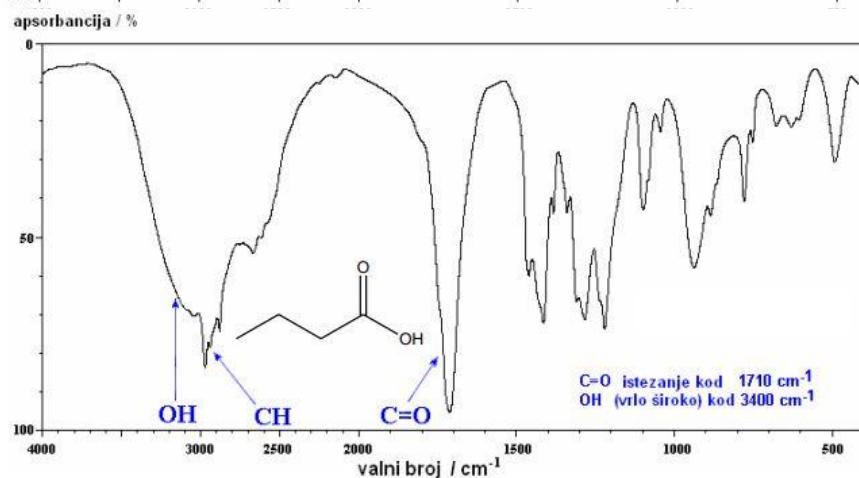
## ➤ Vibracije polimera (polietilen)



- 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  $1715\text{ cm}^{-1}$  ukoliko je iz karboksilne skupine pomiče se i do  $1710\text{ cm}^{-1}$



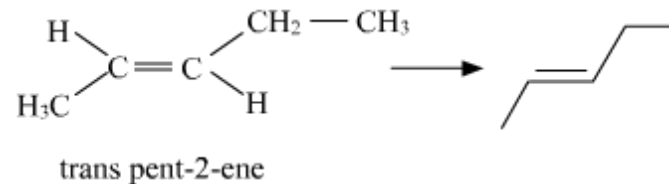
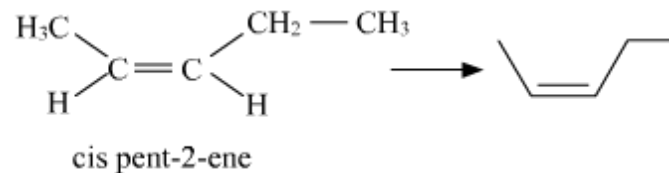
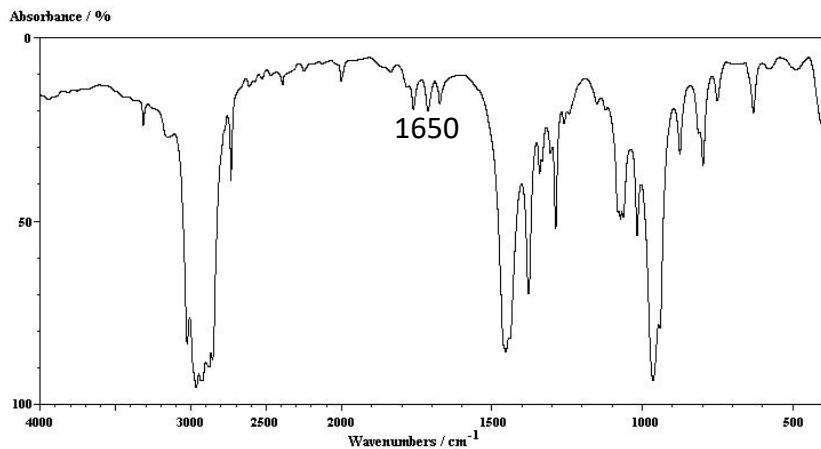
Aceton



Butanska kiselina

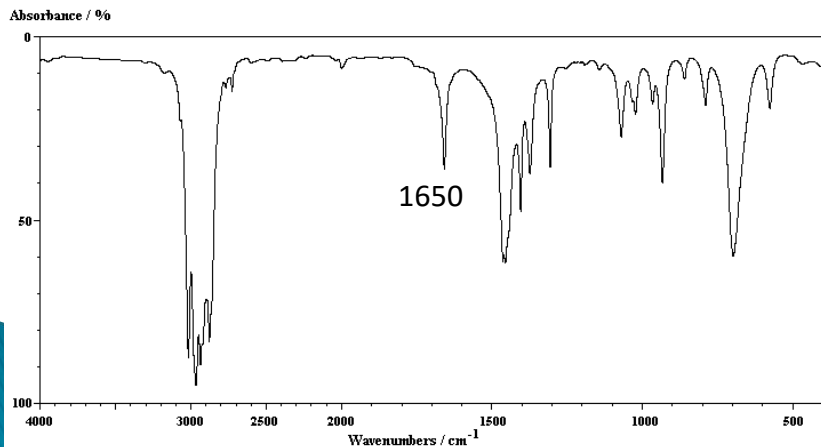
## Cis – trans razlike

### trans-pent-2-ene



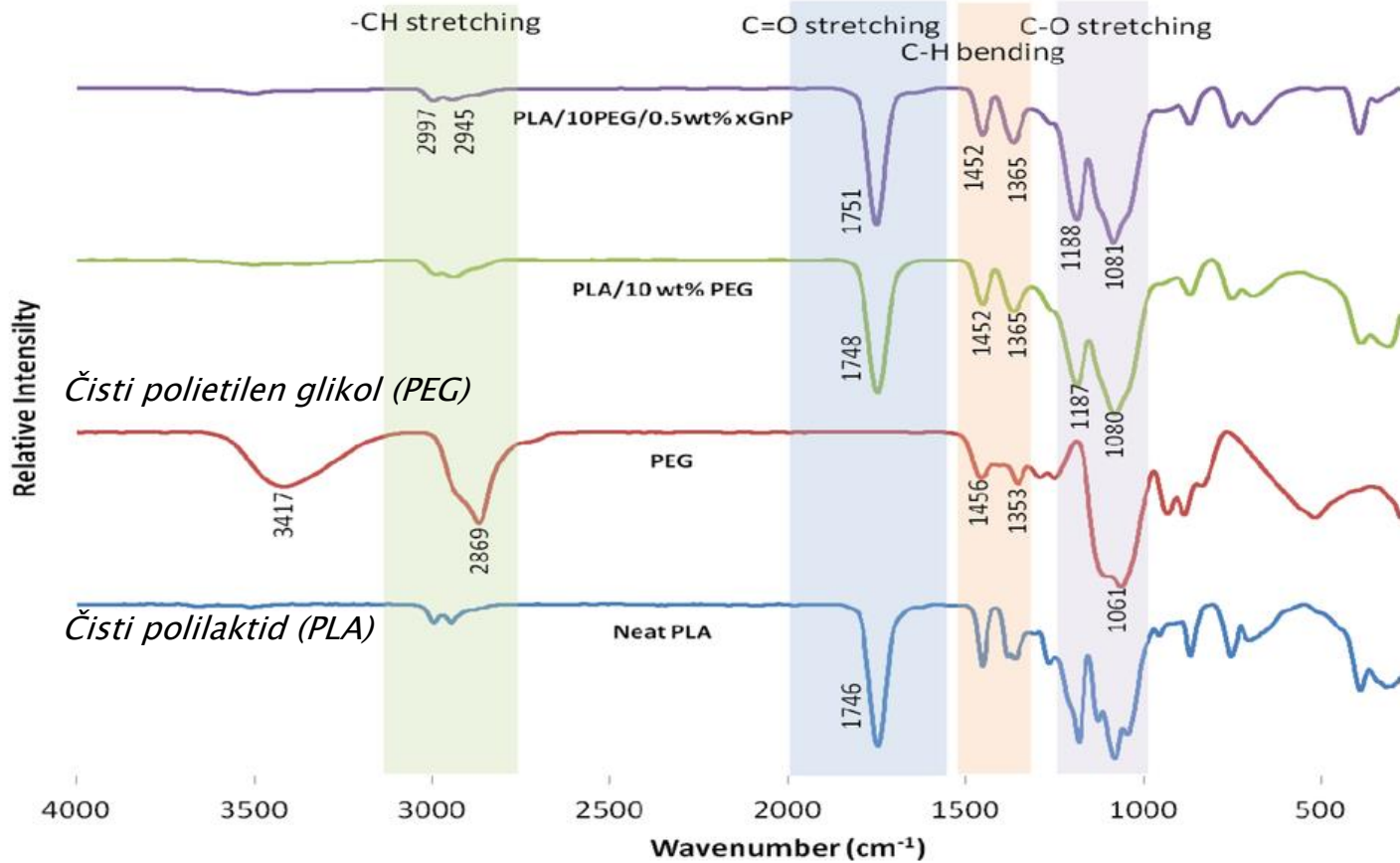
Velika simetričnost trans-alkena znači minimalni dipolni moment pa je C=C vibracija (1650 cm<sup>-1</sup>) vrlo slaba

### cis-pent-2-ene



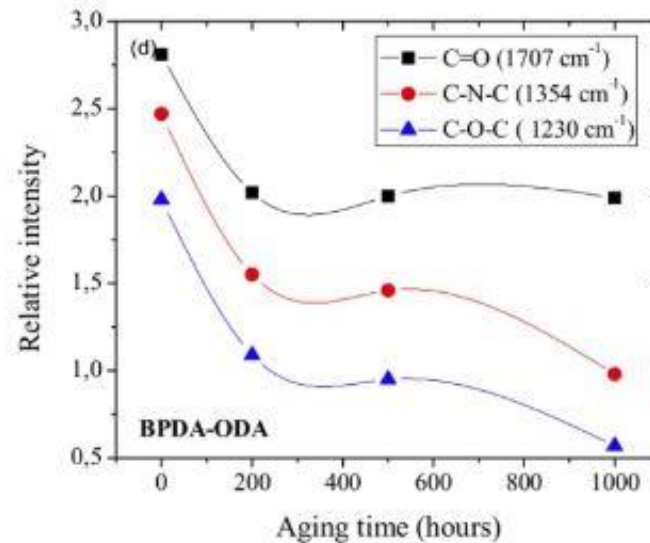
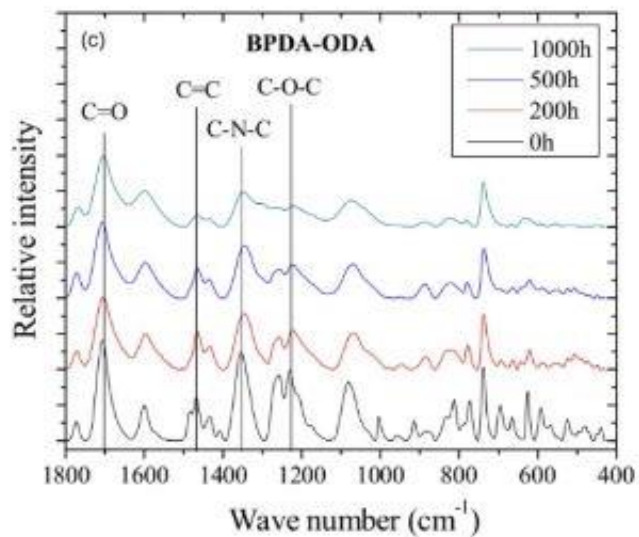
cis-alken ima snažniji dipolni moment, te time izraženiju C=C vibraciju kod 1650 cm<sup>-1</sup>

# IR spektri mješavine dvaju polimera



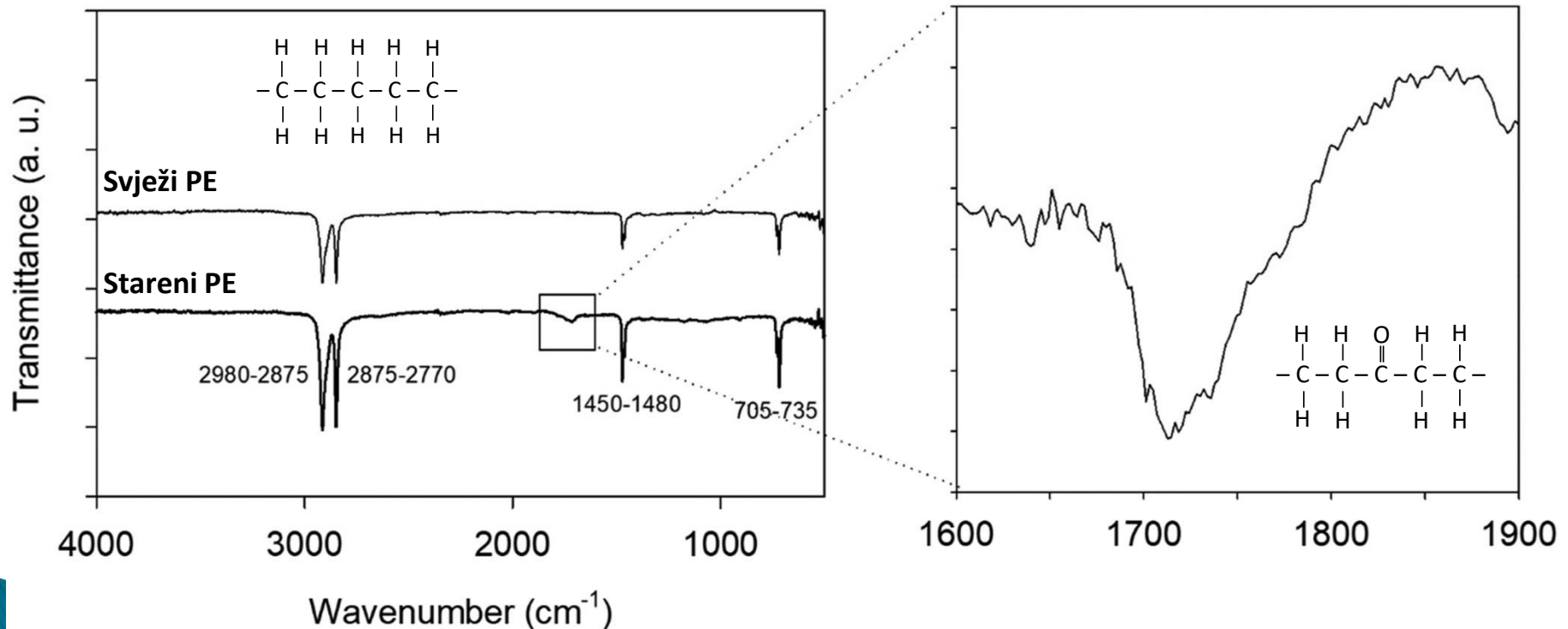
## Praćenje procesa starenja materijala

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



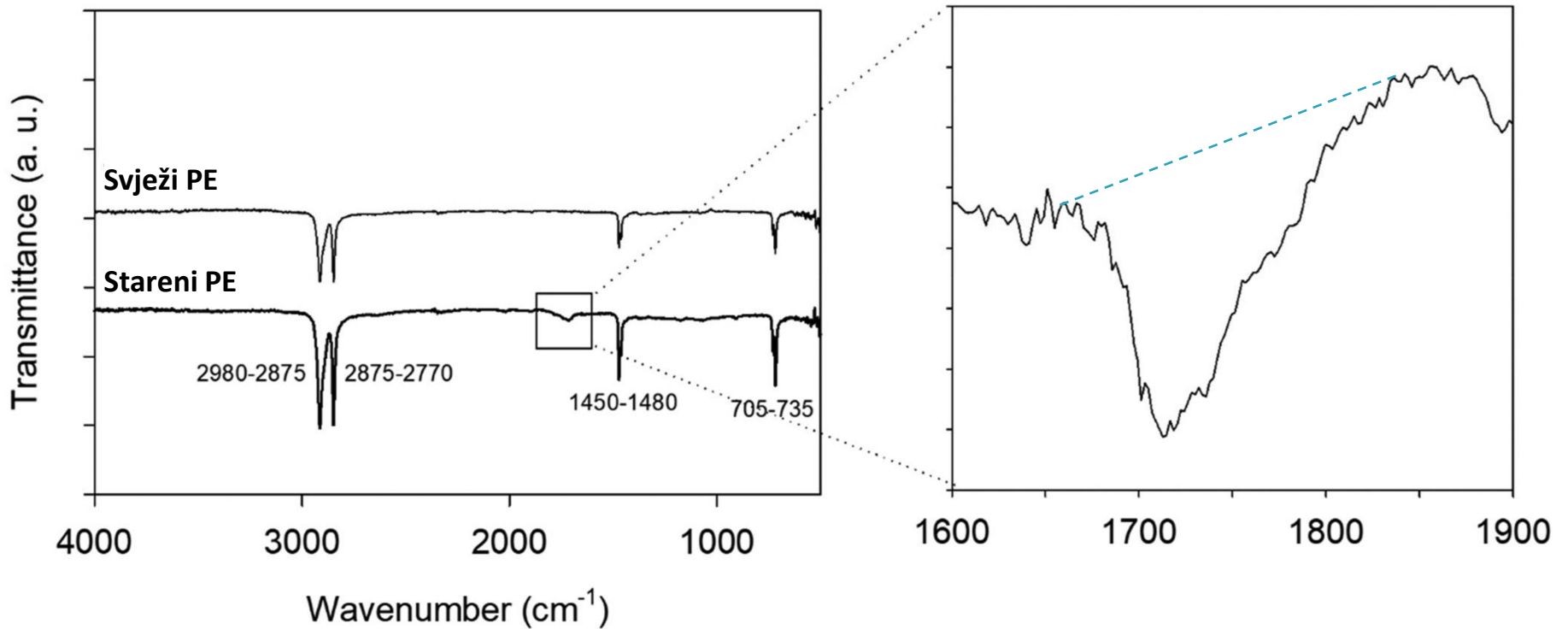
## Praćenje procesa starenja materijala

- **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  $1725\text{ cm}^{-1}$ )





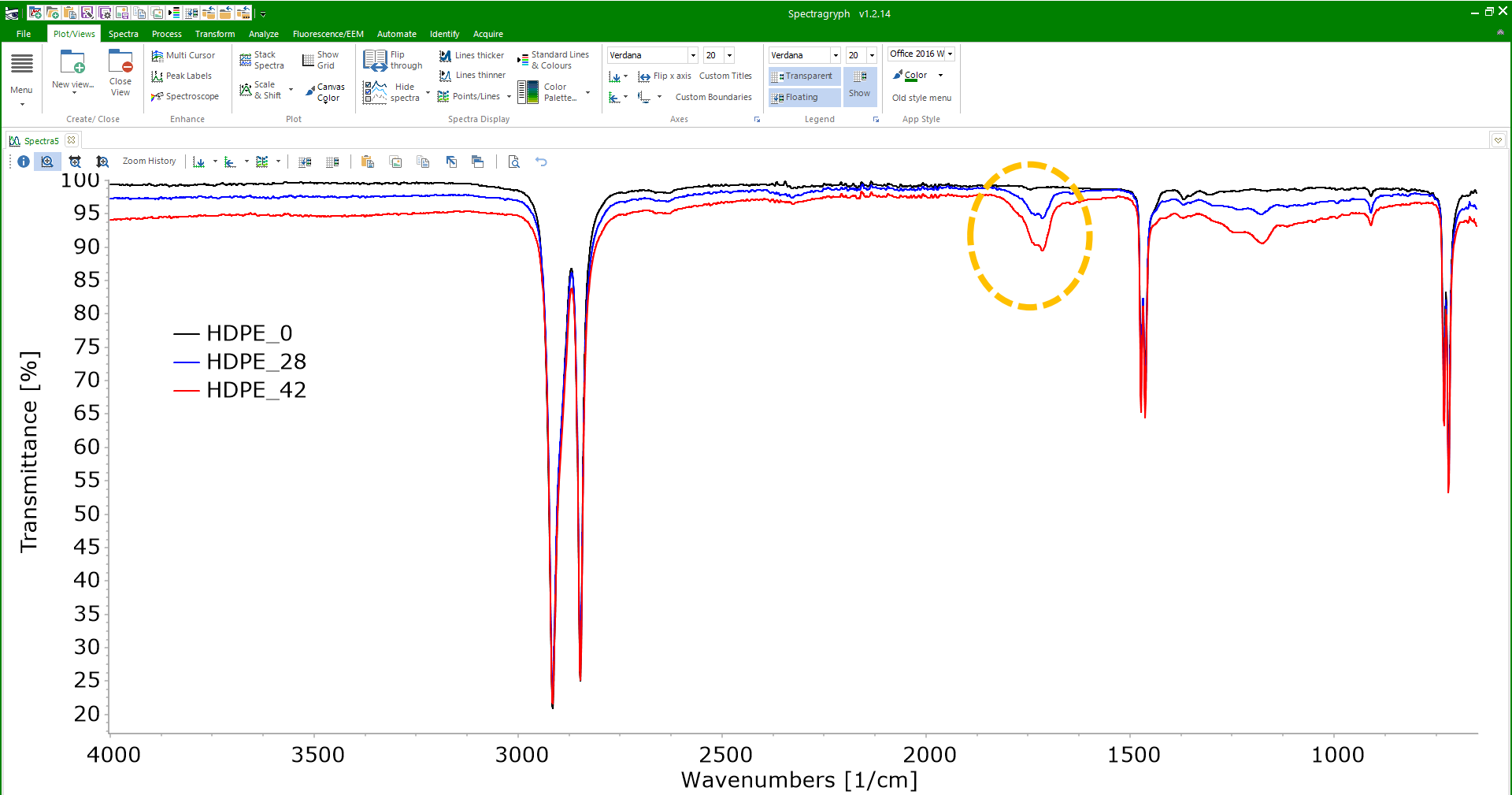
## Praćenje procesa starenja materijala



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

← Površina ispod vibracije C=O veze

← Površina ispod referentne vibracije strizanja CH<sub>2</sub> veze

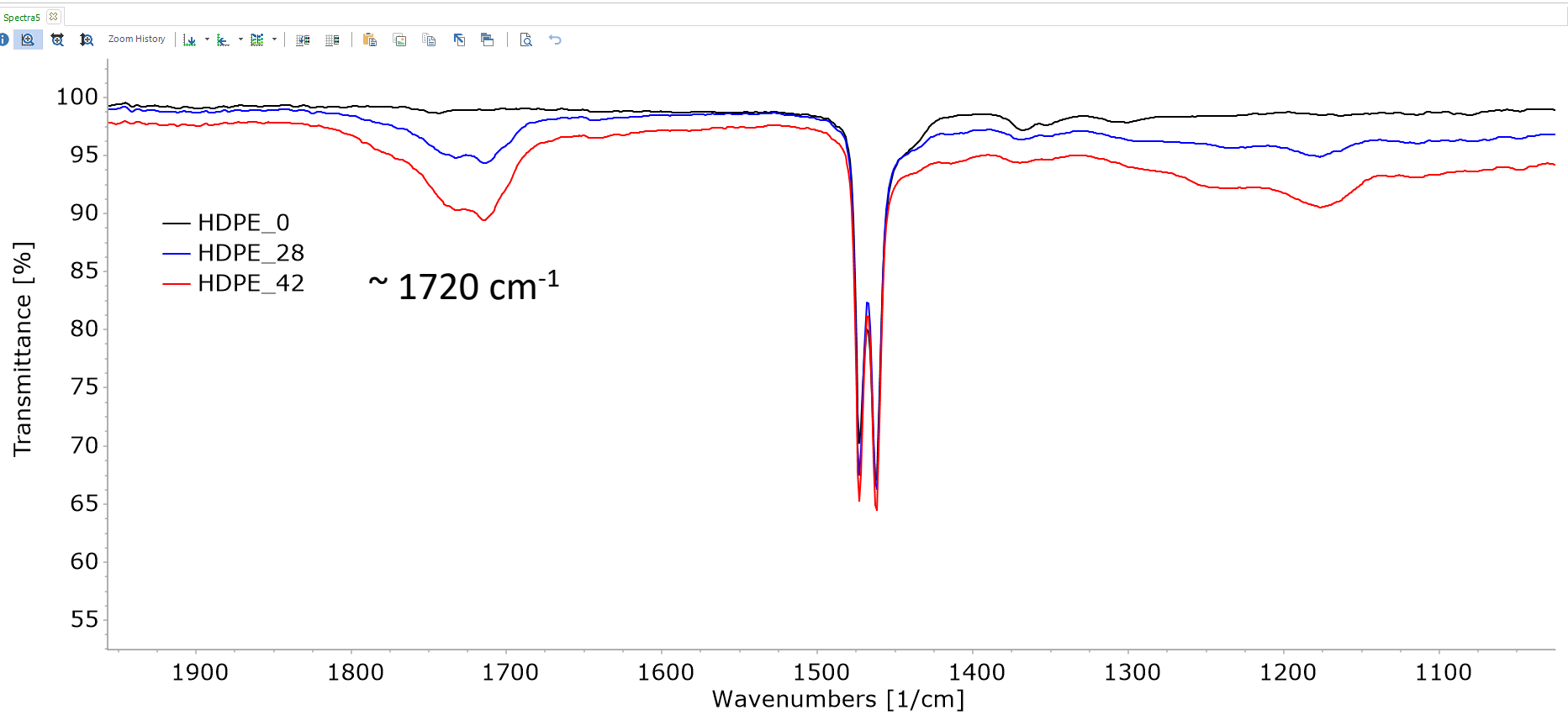


Spectragryph v1.2.14

File Plot/Views Spectra Process Transform Analyze Fluorescence/EEM Automate Identify Acquire

Menu New view... Close View Multi Cursor Stack Spectra Show Grid Flip through Lines thicker Standard Lines & Colours Verdana 20 Office 2016 W Color

Create/ Close Enhance Plot Spectra Display Axes Legend App Style



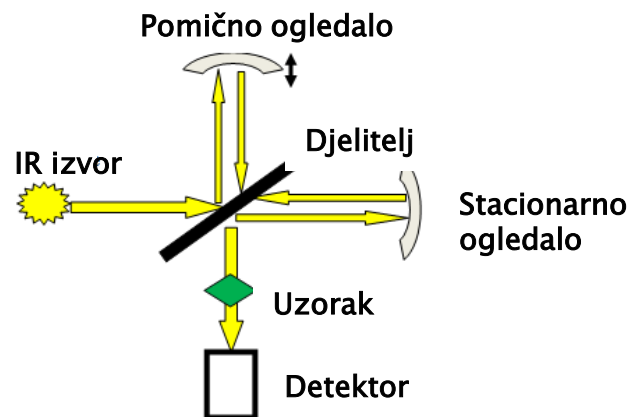
# Princip rada IR spektrometra

- 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 fiksna, a druge se konstantno mijenja zbog pomaka zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake – naziva se **interferogram** (intenzitet svjetlosti kao funkcija razlike optičkog puta zraka)

## 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:

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

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 kalijevog 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 kalijevog bromida ili natrijevog klorida u obliku tankog filma

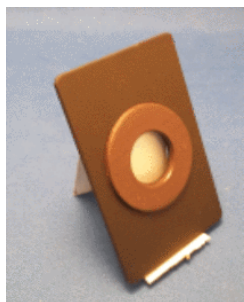
- Vodene otopine se nikad ne koriste jer voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi su topljivi u vodi



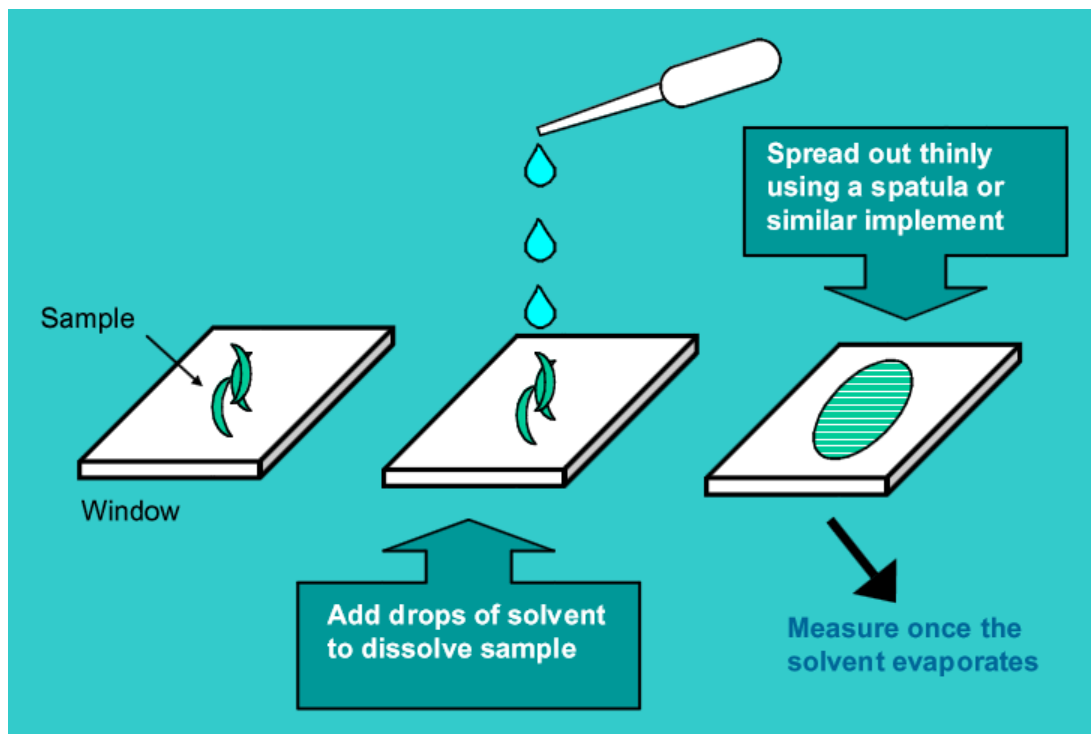
Nosači pločica 48

# 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 filмова



nosač  
filma



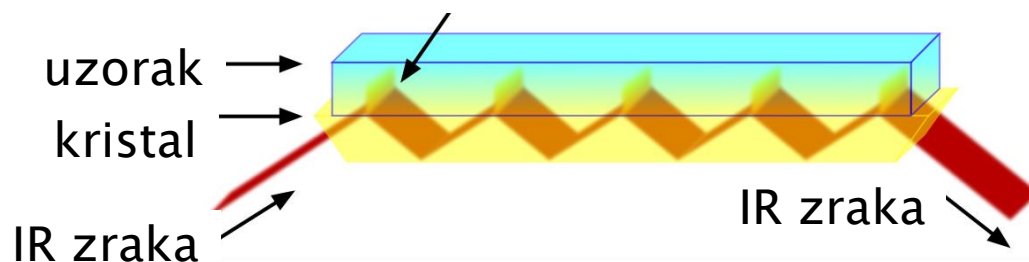
- **Uzorc**i se pripremaju u vrlo niskim koncentracijama (razrijeđene otopine, tanke pastile i filmovi), npr. za pastile uzorak:KBr = 1:100–150



# 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

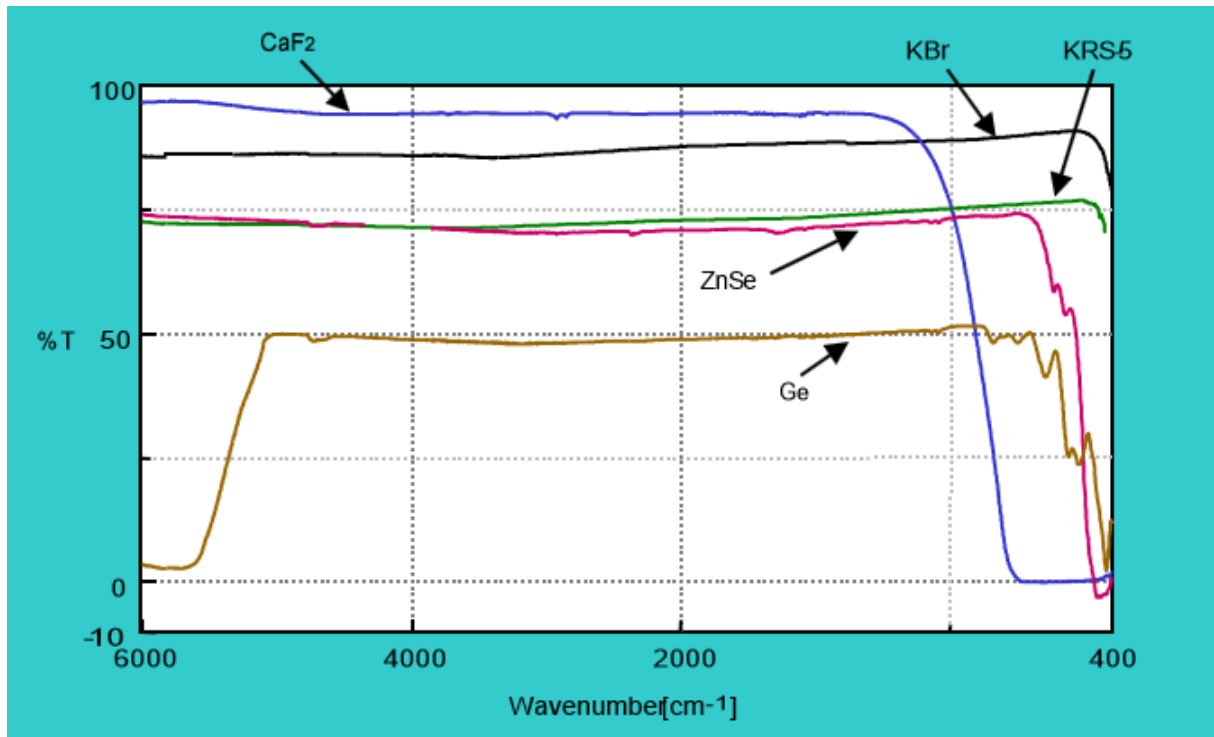
# Materijali koji se koriste u IR elementima

CaF<sub>2</sub>: 6000 – 1100 cm<sup>-1</sup>

KBr: 6000 – 450 cm<sup>-1</sup>

ZnSe: 6000 – 600 cm<sup>-1</sup>

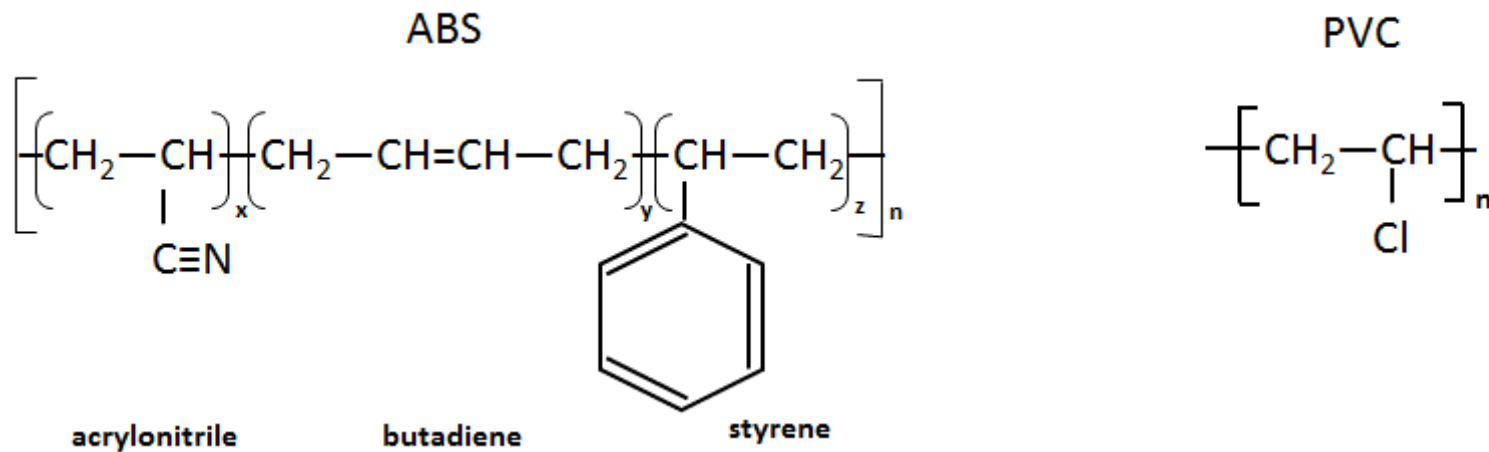
KRS-5 (talijev bromojodid): 6000 – 400 cm<sup>-1</sup>



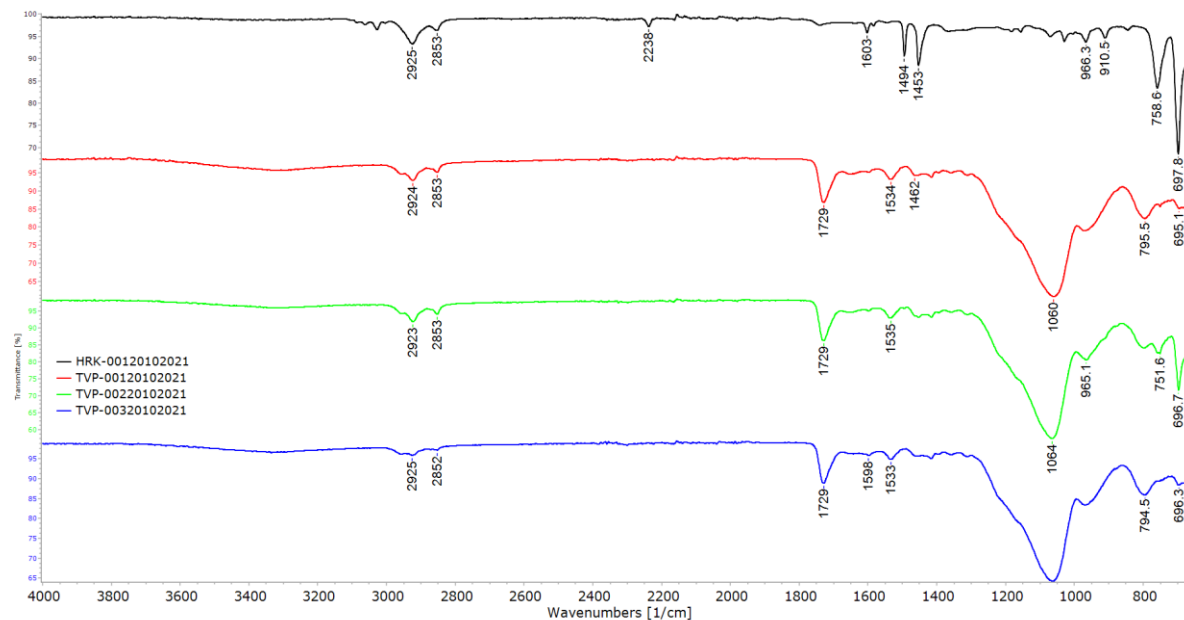
Materijal ne smije apsorbirati IR zračenje

# 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 (sjetiti se PiPP – PVC problem s omekšavalima)*



- 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  $2925\text{ cm}^{-1}$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$  nalaze se signali istezanja C–H veza, na  $2238\text{ cm}^{-1}$  istezanje  $\text{C}\equiv\text{N}$  veze, na  $1494\text{ cm}^{-1}$  i  $1603\text{ cm}^{-1}$  nalazi se vibracija benzenskog prstena, na  $1453\text{ cm}^{-1}$  savijanje  $\text{CH}_2$  grupe, na  $911\text{ cm}^{-1}$  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:

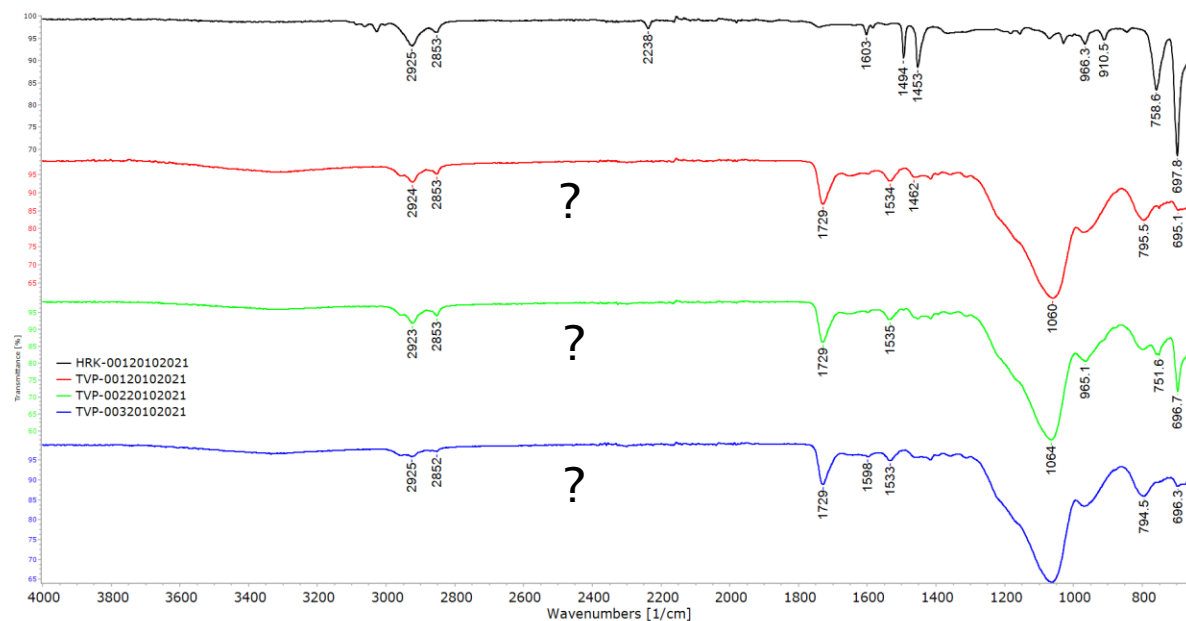
**0.923 hu5084 PICCOFLEX 100**

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

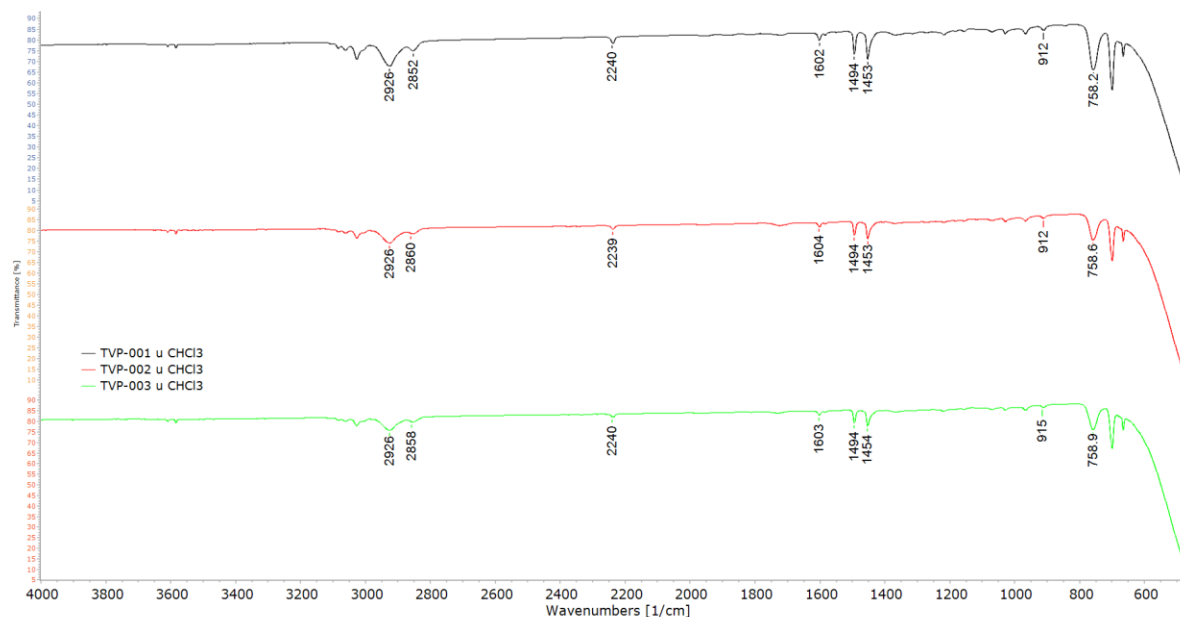
- Preostala tri uzorka nisu pokazivali karakteristične vibracije niti za ABS niti PVC polimer
- Kod svih uzoraka bio je prisutan široki signal na oko  $1060\text{ cm}^{-1}$  koji uobičajeno potječe od C–O veze, te signal na  $1729\text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na prisutnost C=O veze
- Kako niti jedna 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

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

- Kako refleksijska tehnika nije dala pouzdane rezultate, TVP uzorci otopljeni su u otapalima tetrahidrofuranu (THF) i kloroformu ( $\text{CHCl}_3$ )
- Otapala su izabrana jer se ABS dobro otapa u  $\text{CHCl}_3$ , 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  $\text{CHCl}_3$  ti rezultati su prikazani

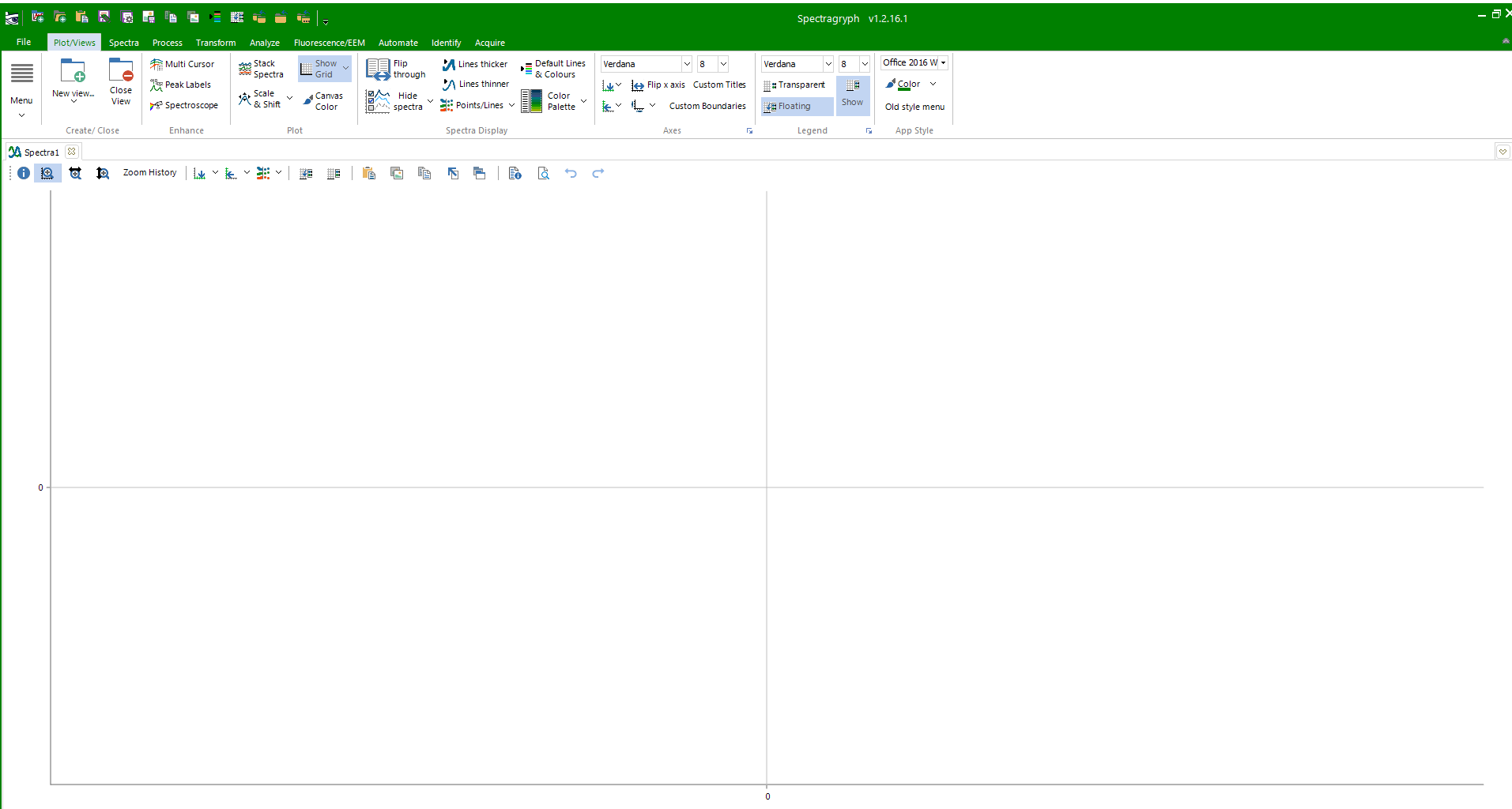


- U ovom slučaju sva tri uzorka su pokazala sve karakteristične signale za ABS polimer, ponovo je provedena usporedba spektara s Hummel bazom
- Za sva tri uzorka podudarnost s ABS polimerima iz baze iznosila između 81 i 90 % iz čega se može zaključiti da su i uzorci TVP-00120102021, TVP-00220102021 i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

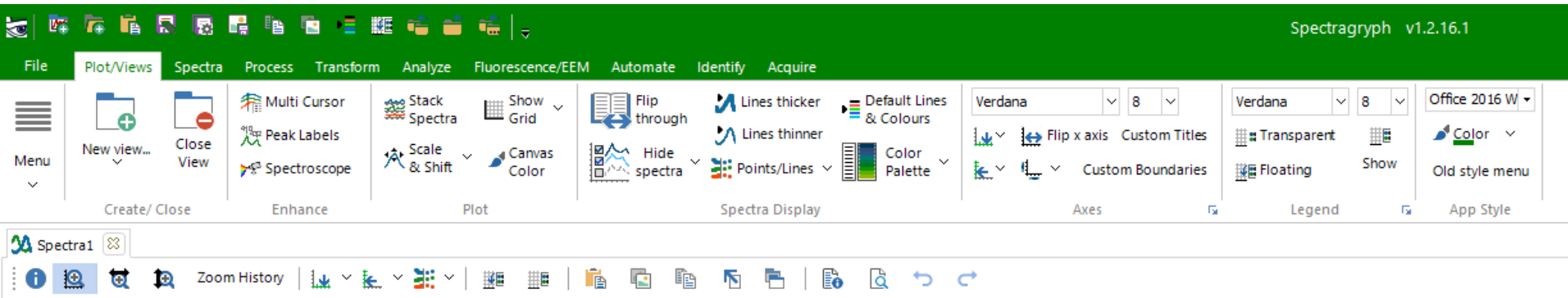


Preuzeti softver Spectragryph za obradu IR podataka i instalirati ga na računalo

<https://www.effemm2.de/spectragryph/index.html>



# Spectragryph, zadnja verzija v1.2.16.1



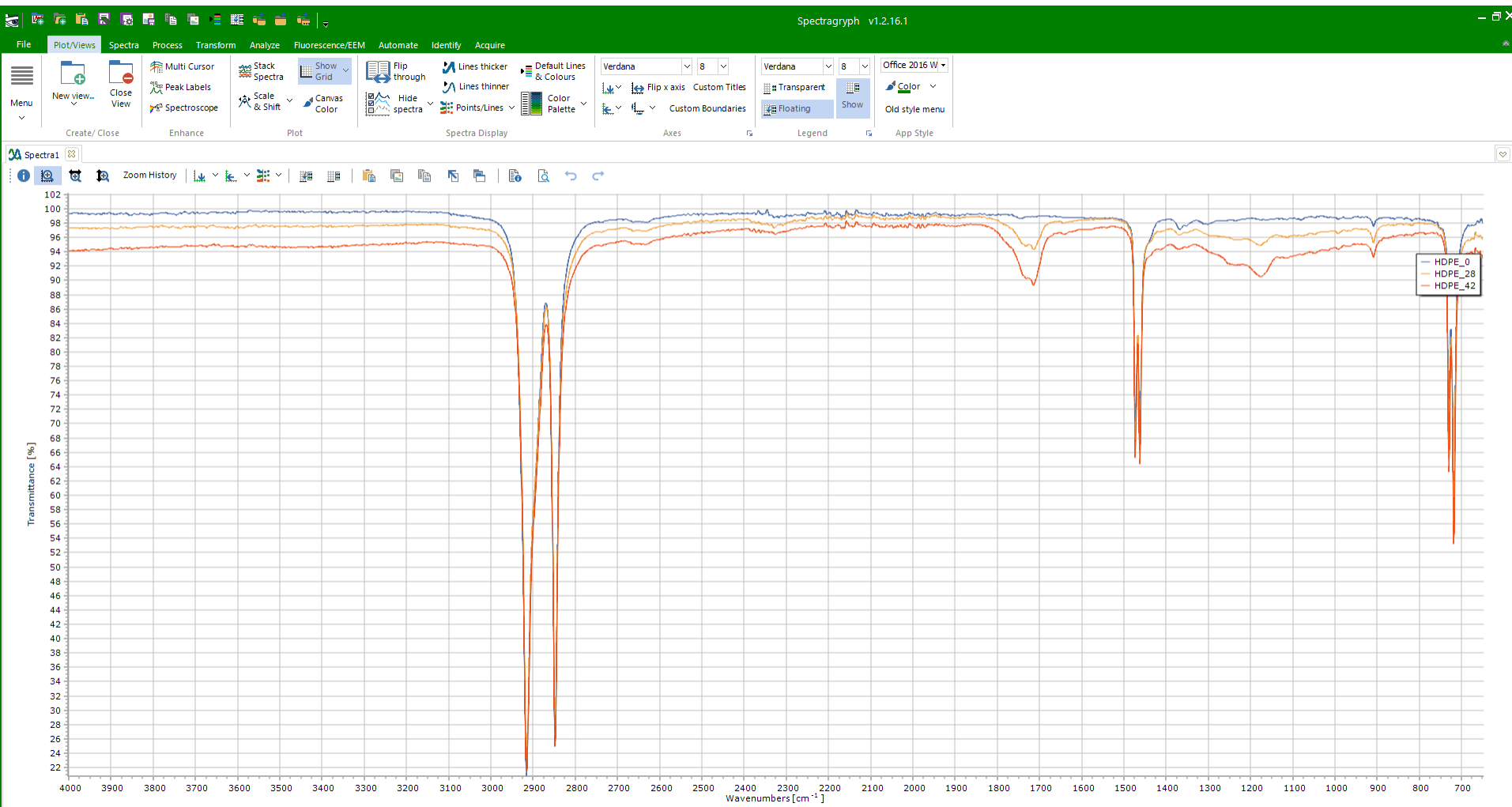
## Otvaranje dokumenata

- File – open/import data – open

## Dokumenti za preuzimanje

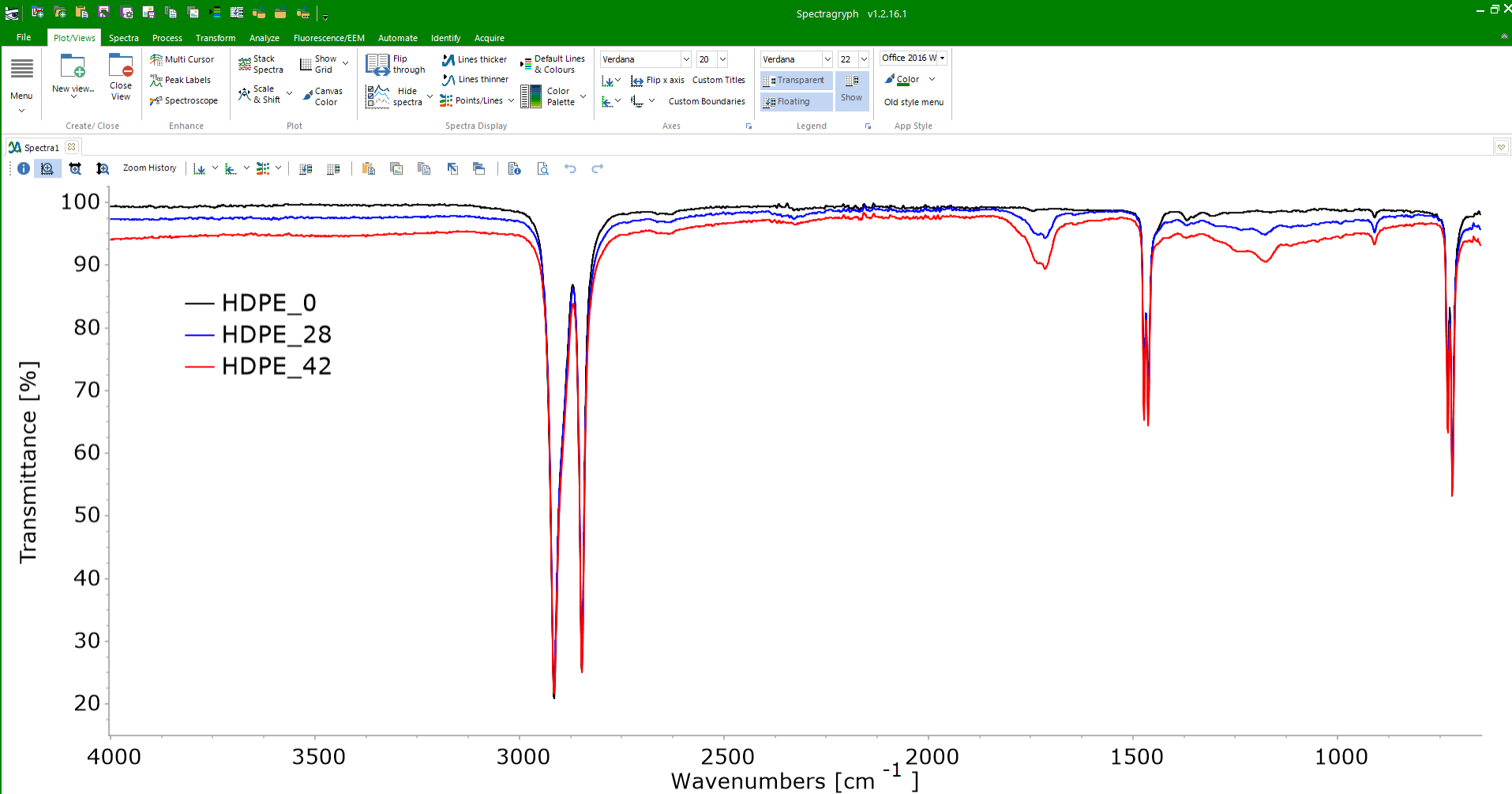
- [HDPE 0](#)
- [HDPE 28](#)
- [HDPE 42](#)

# Zadani prikaz nakon otvaranja



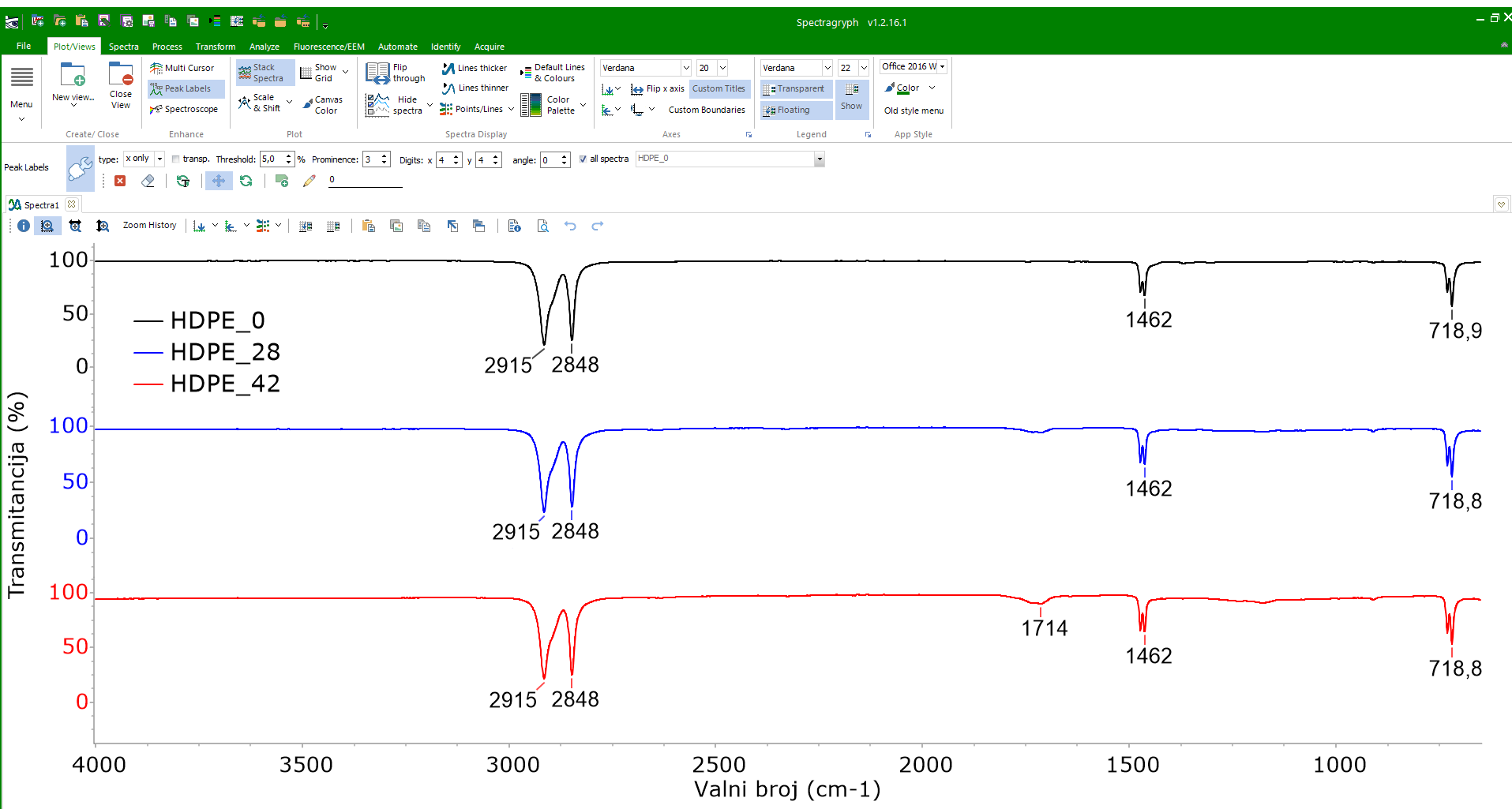
## Zadatak 1.

- Maknuti X-Y mrežu, promijeniti boje spektara, podebljati spektre
- Povećati font na osima



## Zadatak 2.

- Promijeniti prikaz na split/stack
- Postaviti opis X-Y osi na hrvatskom
- Označiti valne brojeve vibracija



### Zadatak 3.

- Izračunati CI za uzorke HDPE\_28 i HDPE\_42 (Analyze – integration with baseline)

