



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

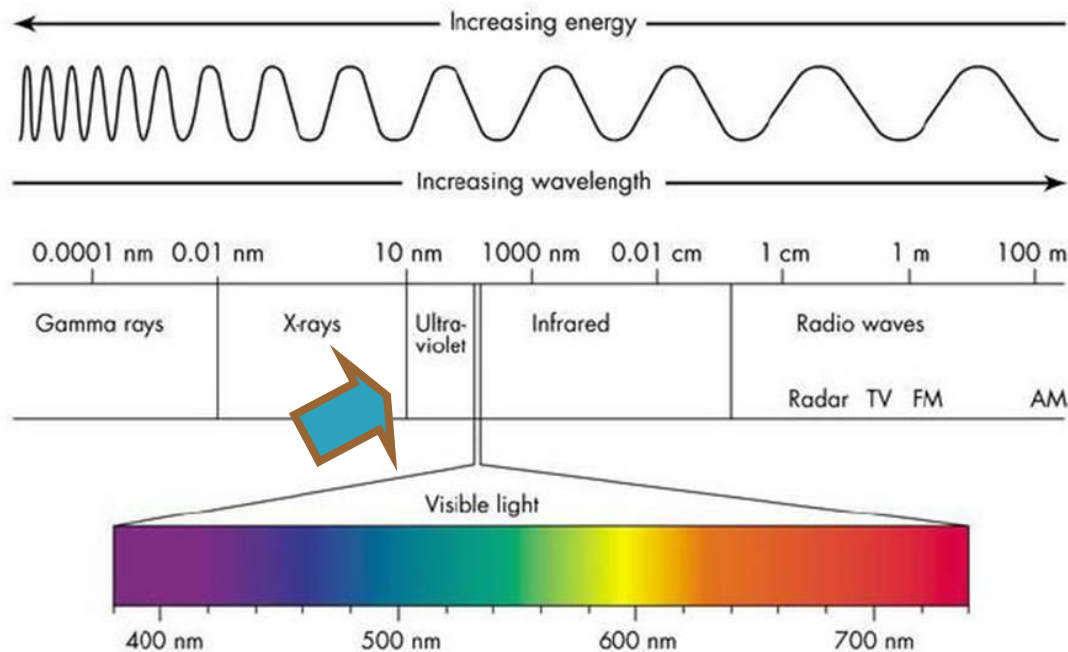
KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

katancic@fkit.hr

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

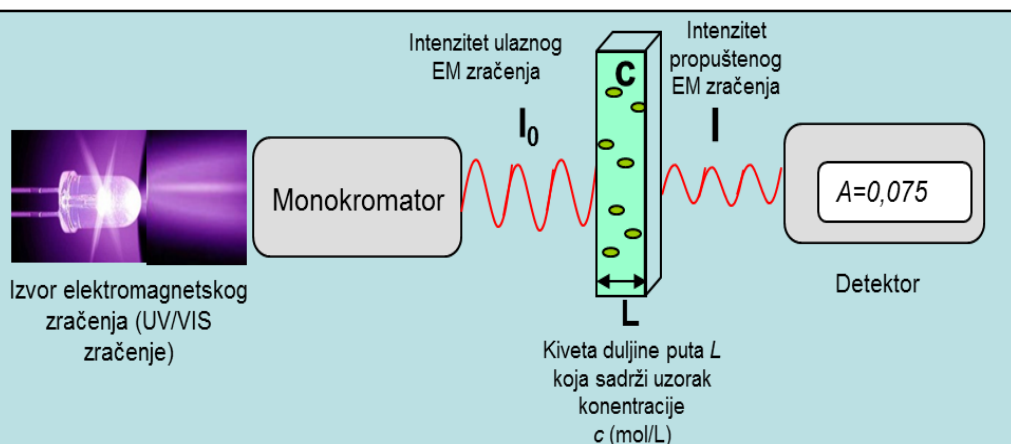


- UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0)
- Širenjem elektromagnetnoga zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije dijela svjetla, u homogenim optičkim medijima (plinovi, 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) lampa (UV dio), W lampa (VIS dio)



A – apsorbancija

I_0 – intenzitet upadnog svjetla

I – intenzitet propuštenog svjetla

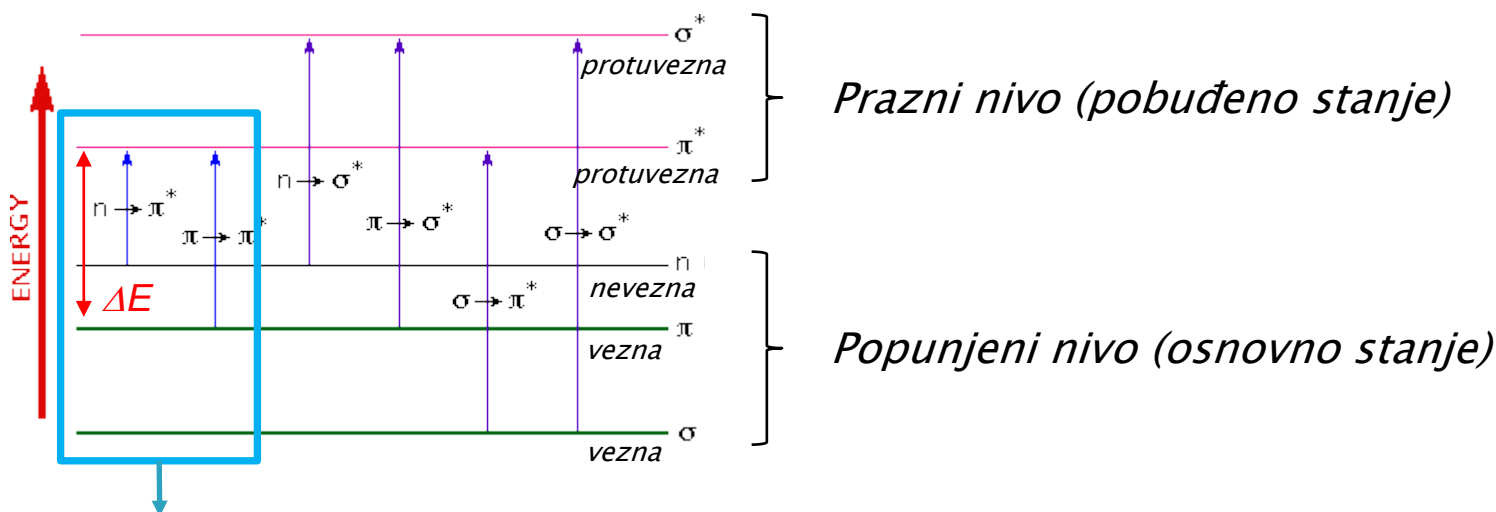
ϵ – molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), karakterističan za svaku pojedinu molekulsku vrstu i ovisan je o valnoj duljini svjetlosti

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
- ΔE predstavlja razliku energija između popunjene orbitale (vezne – osnovno stanje) i prazne orbitale (protuvezne – pobuđeno stanje). Kada energija dolazećeg fotona odgovara ΔE , apsorbira se foton i elektron iz popunjenog nivoa prelazi iz svog osnovnog stanja u pobuđeno stanje



- UV zračenje koje se koristi u spektroskopiji 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



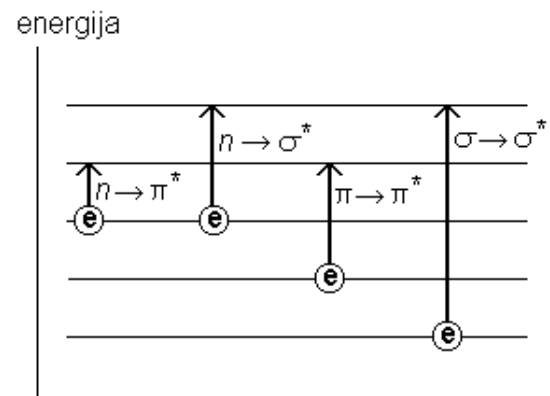
Potrebna je velika energija. Takvi prijelazi se odvijaju u dalekom UV području pa se **ne vide na UV/VIS spektrometrima** (200–800 nm). Npr. metan ima samo C–H veze, i time samo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelaze, apsorpcijski maksimum kod 125 nm



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



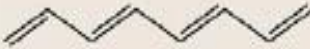




Organski spojevi s nezasićenim skupinama u molekuli imaju najviše prijelaza n ili π elektrona u pobuđeno stanje



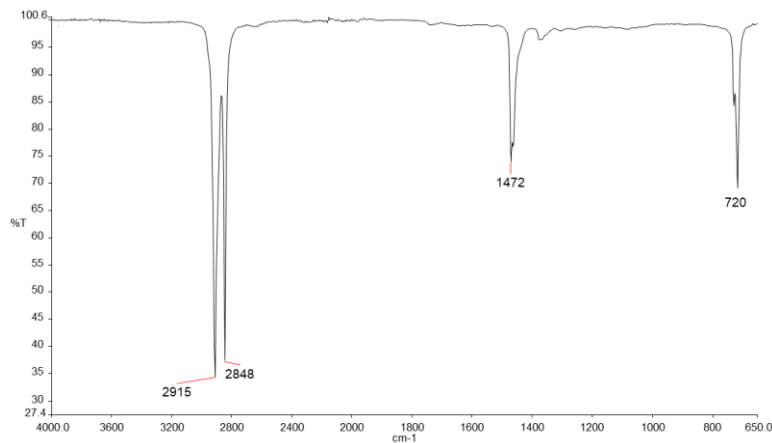
Apsorpcijski maksimumi

- λ_{\max} i ϵ **povećava se sa povećanjem broja konjugiranih dvostrukih veza** organskih spojeva

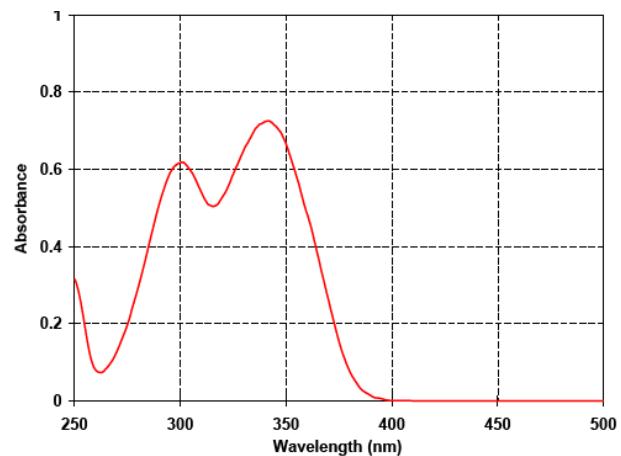
Compound	λ_{\max} (nm)	Molarna ϵ apsorptivnost (L/(mol cm))
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

- Skupine odgovorne za apsorpciju UV zračenja su **kromofori** budući da sadrže nezasićene veze kao na primjer:
-C=O, -C=C-, -N=N-, -N=O, -C≡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

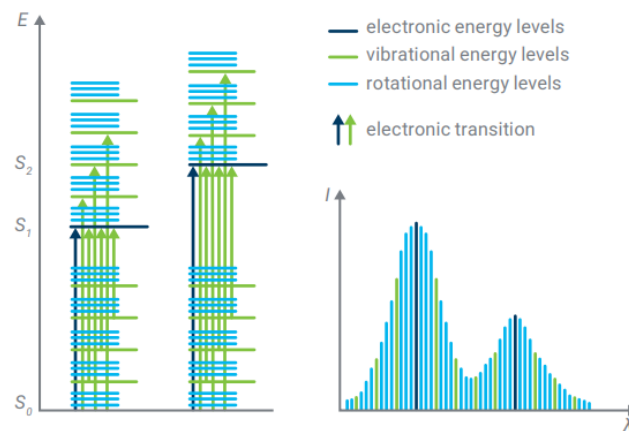


Uski pikovi

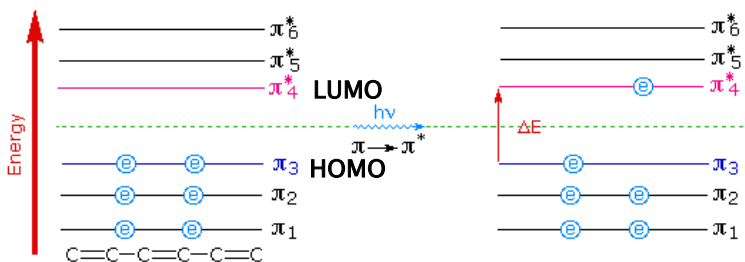
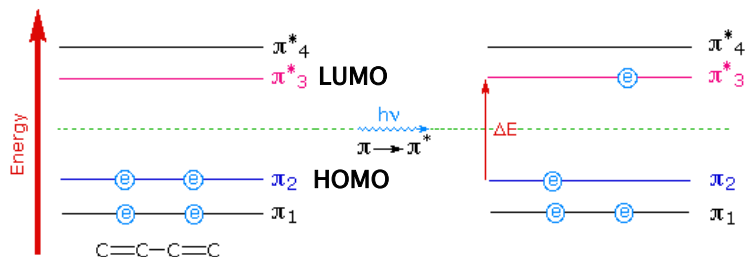
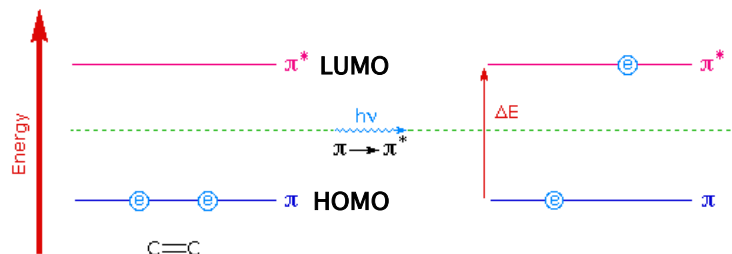


Široki pikovi

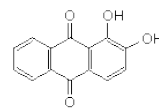
- Atomi u molekuli mogu rotirati i vibrirati, vibracije i rotacije također imaju određene energijske nivoe
- Nivoi su zato superponirani, kao posljedica se javljaju široki pikovi



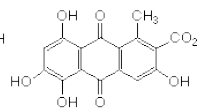
UV/VIS spektroskopija



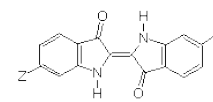
- Povećanje konjugacije (broja dvostrukih veza) smanjuje razliku energije HOMO* i LUMO** orbitala
- Za pobuđivanje elektrona potrebno manje energije → vidljivo zračenje
- Organski pigmenti apsorbiraju vidljivo zračenje jer imaju veliki broj konjugiranih veza



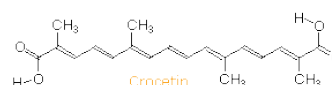
Alizarin
from madder root



Kermesic Acid
(Carminic Acid)
from the insect *Coccus cacti*

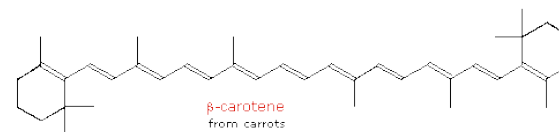


Z=H
Indigo
from *Isatis tinctoria* (woad)



Crocetin
from saffron

Z=Br
Purpurin or Tyrian Purple
from mollusks of the genus *Murex*

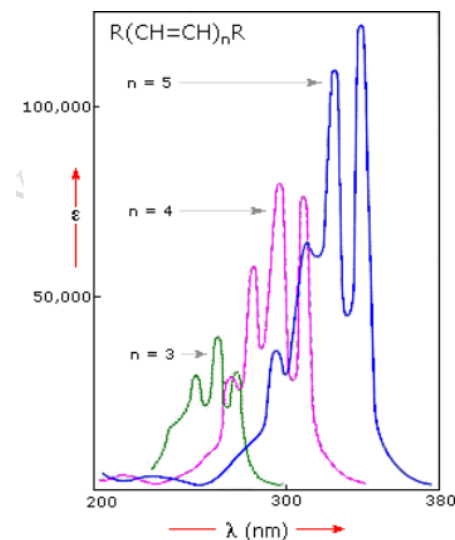
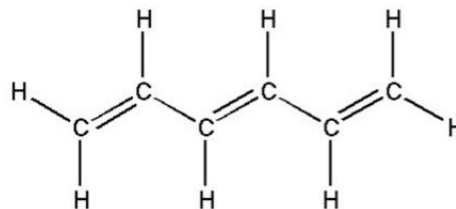
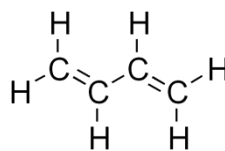
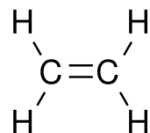
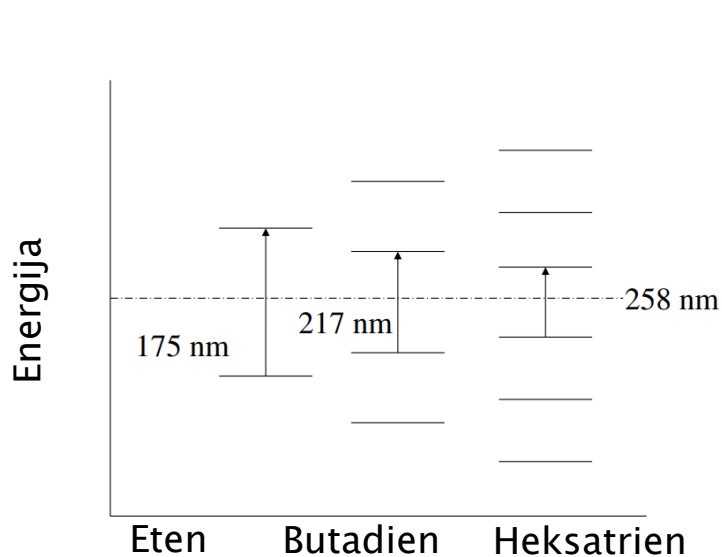


β -carotene
from carrots

* Highest Occupied Molecular Orbital
** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

UV/VIS spektroskopija

Utjecaj konjugacije



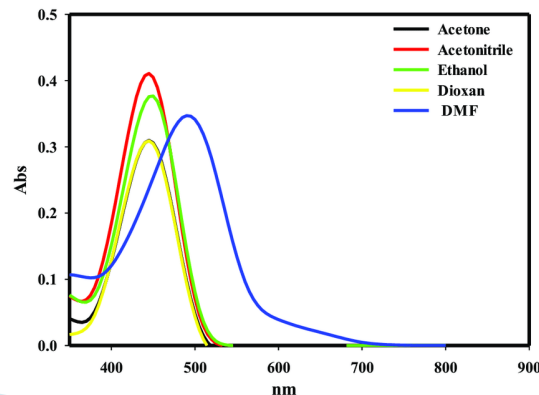
- **Batokromni pomak** – pomicanje apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (**crveni pomak**)

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

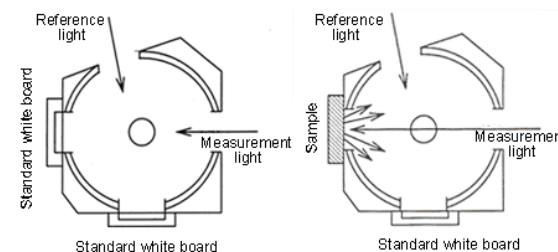


- UV/VIS spektroskopija je analitička metoda za kvantitativnu identifikaciju različitih tvari kao na primjer visoko **konjugiranih** organskih tvari i **bioloških** makromolekula
- Uzorci za mjerenja pripremaju se kao otopine, ali su moguća mjerenja i praškastih uzoraka (difuzna reflektancijska spektroskopija, 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

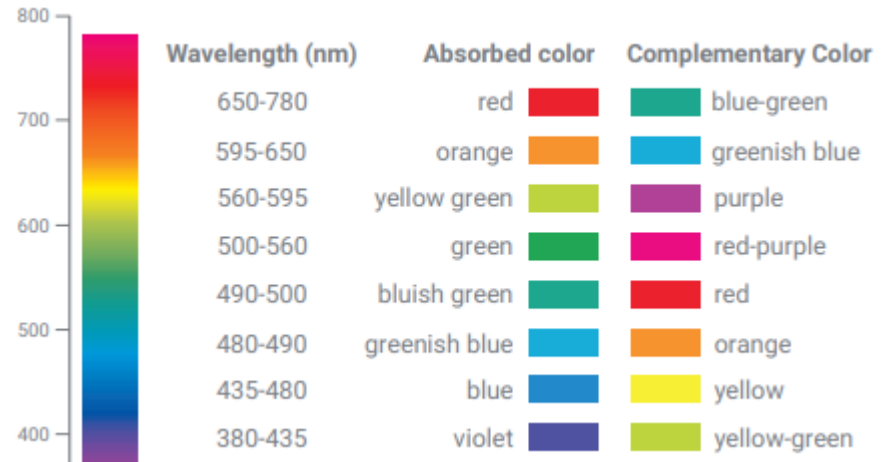
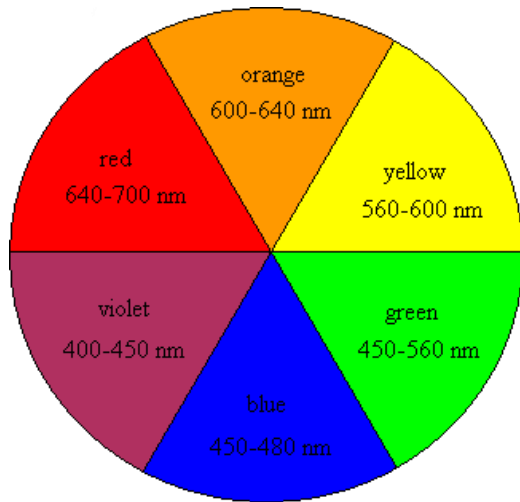


Integrirajuća sfera

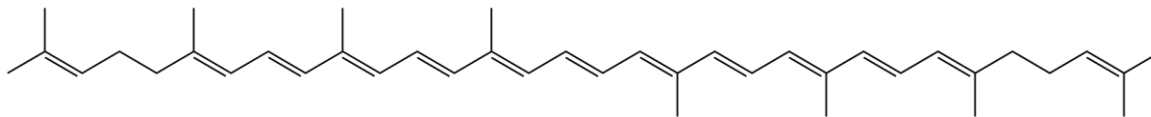
PRIMJENA

- 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?



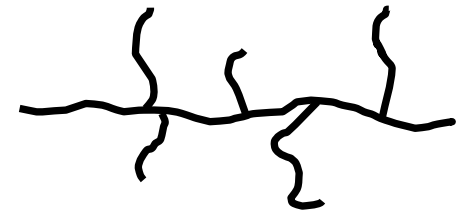
MOLEKULSKE MASE I RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA

- **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 **polidisperznost** ili **neuniformnost**
- **Neuniformnost podrazumijeva:**
 - različitu **duljinu** polimernog lanca
 - različiti **stupanj** razgranatosti
 - različiti **broj konformacija**
 - različitu **raspodjelu** ponavljanih jedinica u kopolimerima

linearna molekula polimera



razgranata molekula polimera



- Neuniformnost (polidisperznost) 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 (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 (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 790.017 stanovnika

Đakovo 27.745 stanovnika

Pazin 8.638 stanovnika

Senj 7.182 stanovnika

$$\text{Prosje.} = \frac{790.017 + 27.745 + 8.638 + 7.182}{4} = \frac{833.582}{4} = \mathbf{208.395}$$

U gradu koje veličine živi prosječna osoba unutar populacije?

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

$$\text{Zagreb} = \frac{790.017}{833.582} = 0,9477 * 790.017 = 748.728$$

$$\text{Đakovo} = \frac{27.745}{833.582} * 27.745 = 923$$

$$\text{Pazin} = \frac{8.638}{833.582} * 8.638 = 90$$

$$\text{Senj} = \frac{7.182}{833.582} * 7.182 = 62$$

749.803

- **viskozni prosjek molekulskih masa (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 (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

$$\boxed{M_n < M_v < M_w < M_z}$$

- **Disperznost (\mathfrak{D}) – M_w/M_n – definira raspodjelu molekulskih masa polimera (stari naziv indeks polidisperznosti – PDI)**

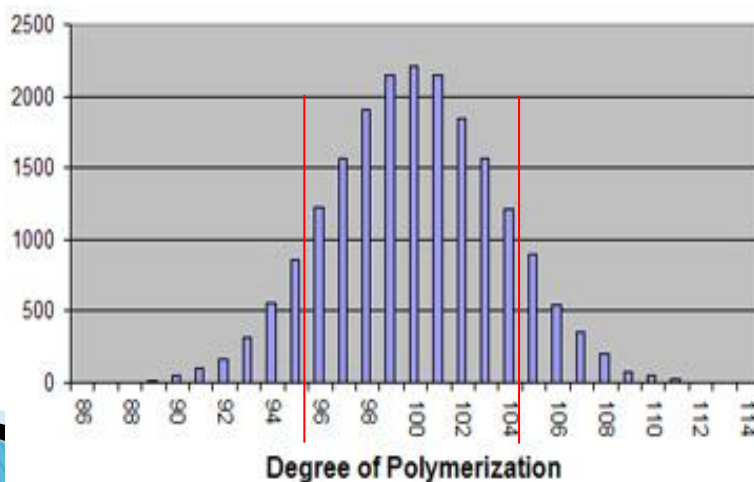
$M_w/M_n=1$	monodisperzni sustav
$M_w/M_n \leq 1,5$	kontrolirane radikalne polimerizacije
$M_w/M_n=1,5$	lančana polimerizacija, reakcija terminacije rekombinacijom
$M_w/M_n=2$	polimeri dobiveni stupnjevitom ili lančanom polimerizacijom
$M_w/M_n=2-5$	polimeri dobiveni lančanom polimera s visokom konverzijom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

- Raspodjela:
- široka → M_w/M_n omjer polidisperznosti velik
 - uska → M_w/M_n omjer polidisperznosti mali

- **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

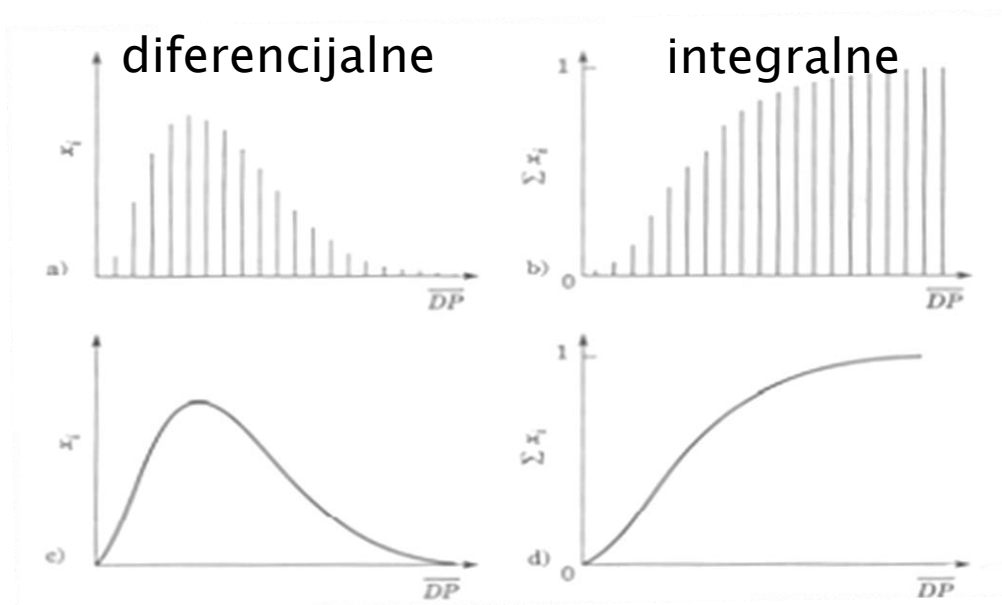
$$w_i = x_i [(DP_n)_i / \overline{DP_n}]$$

- **sve su raspodjele molekulskih masa diskontinuirane**



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

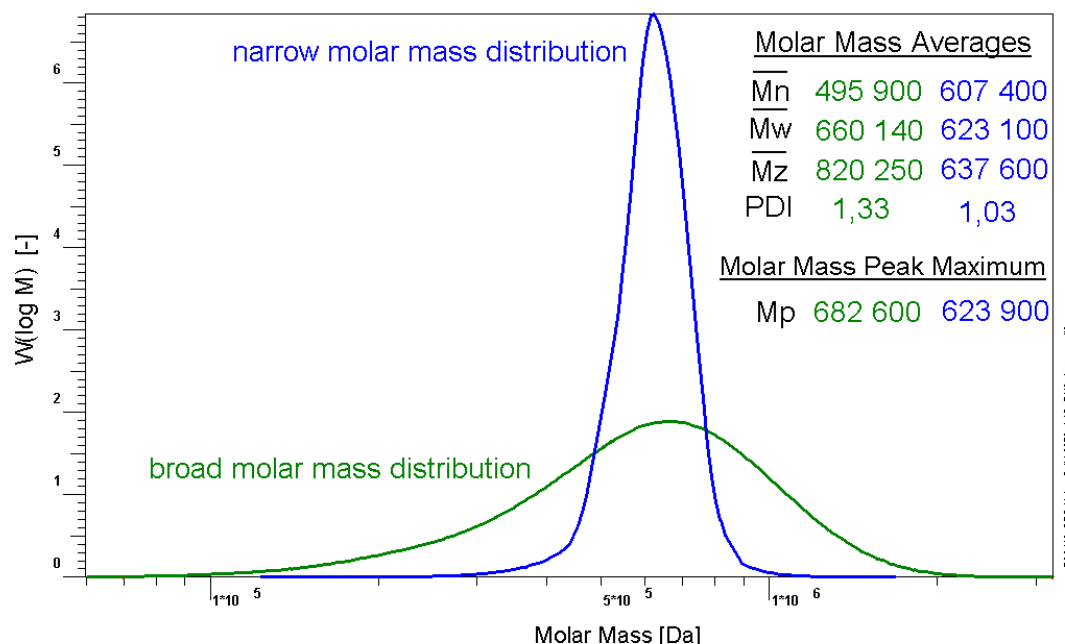
- **Dobivene krivulje molekularnih masa su diskontinuirane jer opisuju polidisperzni sustav, prevode se u kontinuirane – diferencijalne ili integralne krivulje**



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

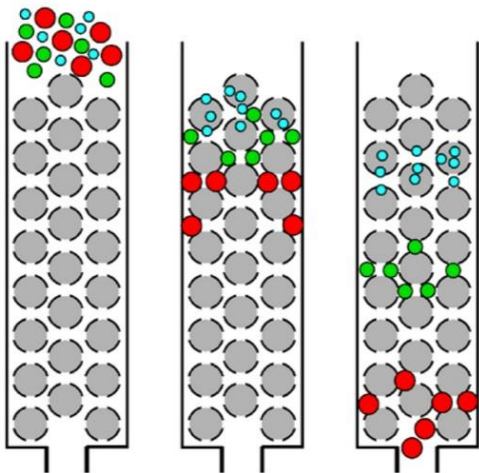
Široka raspodjela – svojstva

polimer elastičan, manje viskozan, lakše teče, lakše preradljiv

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

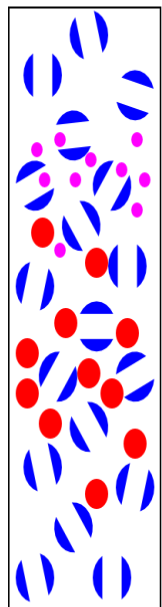
(GPC – Gel permeation chromatography, SEC – Size exclusion chromatography)

- 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

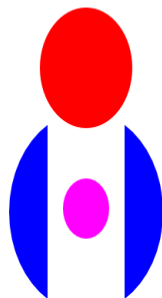
Kolona s propusnim gelom



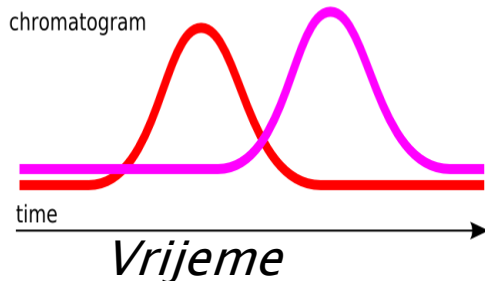
Shema kolone



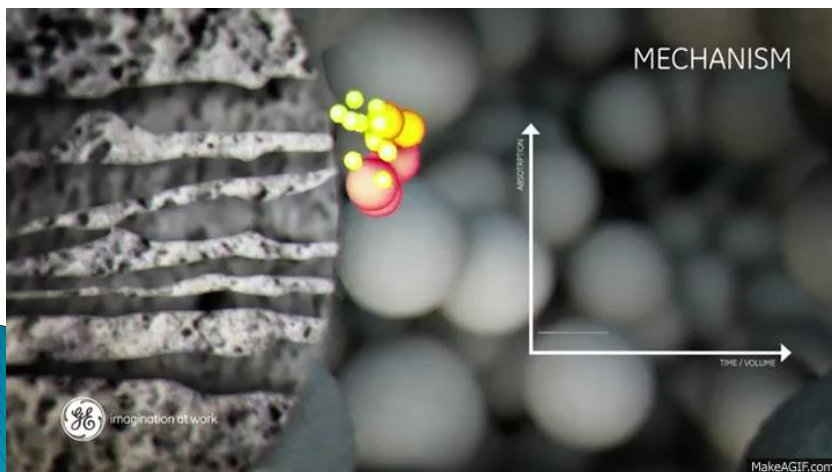
Large particles cannot enter gel and are excluded. They have less volume to traverse and elute sooner.



Small particles can enter gel and have more volume to traverse. They elute later.



- **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):

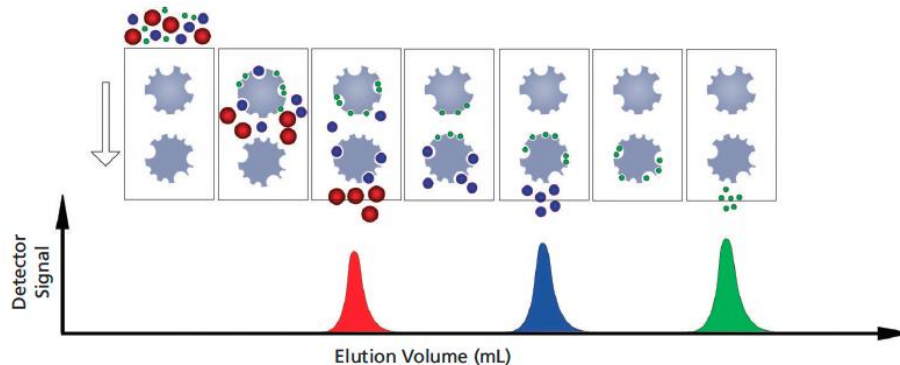
- umreženi polimer, kontrolira se gustoća umreženja kako bi se dobile pore različitih veličina za različite uzorke
- Dextran – glukozni umreženi polimer
- Poliakrilamid, poli(metil–metakrilat)

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

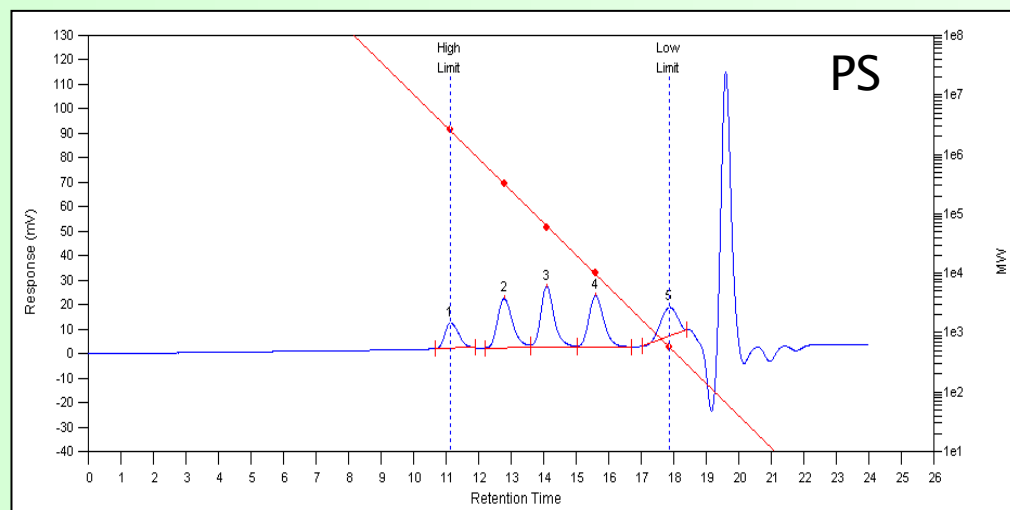


➤ Vrste detektora

- 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 viskozni molekulske 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

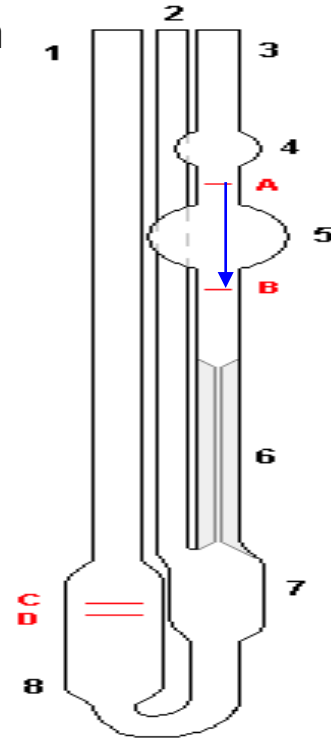
t = vrijeme protjecanja

l = dužina kapilare

r = promjer kapilare

p = hidrostatski tlak

η = 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 (η_{rel})

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

specifična viskoznost (η_{sp})

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

reducirana viskoznost (η_{red})

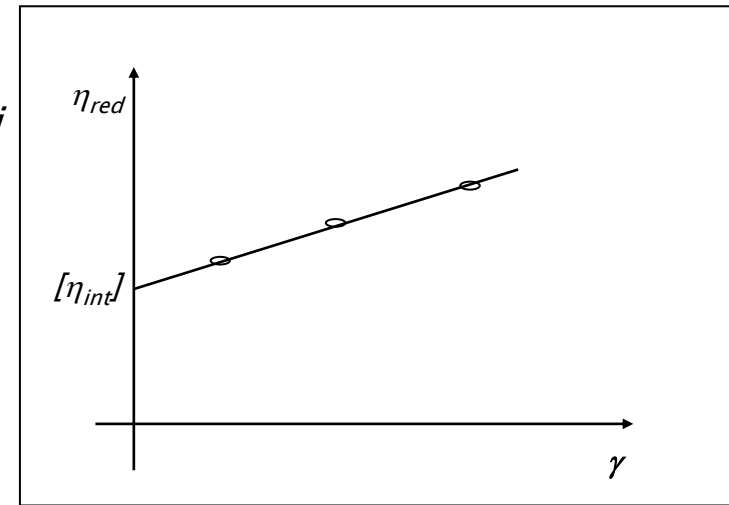
Koncentracija polim. otopine

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

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

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

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



K i α su konstante definirane za određen sustav otapalo-polimer

SVOJSTVA MATERIJALA

- svojstva su posljedica:
 - kemijskog sastava
 - strukturne građe molekula
 - veličine i raspodjele molekulskih masa
 - amorfности, kristalnosti
 - Morfologije

- **postojanost (stabilnost)**

- **topljivost**

- **gorivost**

- **optička**

POSTOJANOST

- postojanost je otpornost (stabilnost) polimernih materijala na različite utjecaje tijekom proizvodnje i primjene
 - najčešće se ispituje postojanost polimernih materijala na:
 - toplinske i atmosferske utjecaje
 - na UV-zračenje
 - kemikalije, ulja, otapala (topljivost)
 - mehanička naprezanja
- Ovi utjecaji dovode do kidanja kemijskih veza u polimernim molekulama pri čemu dolazi do promjena veličine i kem. sastava molekula, posljedica je slabljenje svojstva polimera

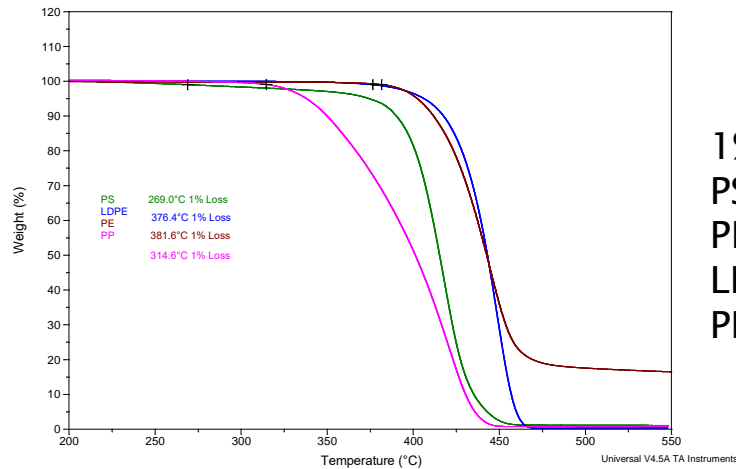
Nepoželjna razgradnja

- djelovanje različitih utjecaja – dolazi do nepovratnih kemijskih promjena na molekuli polimera – razgradnja (degradacija) ili starenje materijala, pad svojstava
- inicijatori razgradnje su toplina (termooksidativna) i zračenje (fotoooksidativna)

Poželjna razgradnja

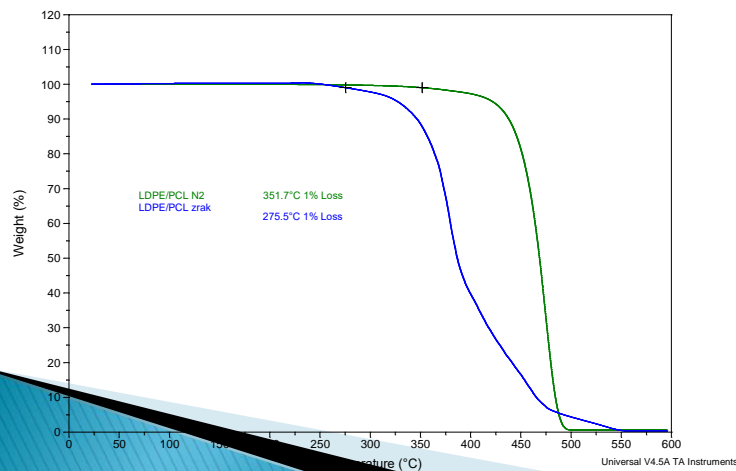
- kemijska razgradnja koristi se za recikliranje polimera pri tome se razgradnja može provesti sve do monomera (depolimerizacija) koji se ponovno koristi za sintezu polimera

- razgradnja polimera počinje većinom na 200–400 °C (toplinska razgradnja) ili apsorpcijom UV zračenja (foto–kemijska)



1% gubitka mase:
 PS 269 °C
 PP 315 °C
 LDPE 376 °C
 PET 382 °C

- toplinska razgradnja može biti pirolitička (inertna atmosfera) ili termo–oksidativna (u zraku)



1% gubitka mase mješavine LDPE/PCL:
 dušik 352 °C
 zrak 276 °C

➤ razgradnja započinje cijepanjem lanaca i nastajanjem polimernih radikala

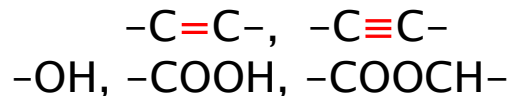
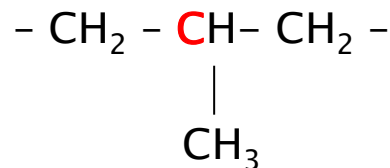
➤ osjetljiva mjesta razgradnje su:

- alilni vodik = **CH**-CH=CH-CH=CH-

- tercijarni C-atom

- dvostruke i trostruke C-C veze u lancu

- lako reaktivne funkcionalne skupine



depolimerizacija, spora promjena Mw



stohastičko β-cijepanje, brzi pad Mw



eliminacija bočnih grupa (npr. razgradnja PVC-a)



➤ Osnova fotokemijske i termooksidativne razgradnje je stvaranje slobodnih radikala u inicijacijskoj fazi, a nastali radikali s kisikom iz zraka, kao katalizatorom nastavljaju degradaciju i ubrzavaju je

➤ inicijacija često započinje na vanjskim nečistoćama (RR*) s kromofornim skupinama iz polimera ili internim nečistoćama koje apsorbiraju svjetlo ili toplinu (energiju) uslijed čega dolazi do kidanja kemijskih veza i nastajanja niskomolekulskih radikala i/ili polimernih radikala

➤ krajnji produkti razgradnje (degradacije, starenja) su niskomolekulani spojevi, monomeri i/ili oligomeri

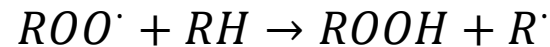
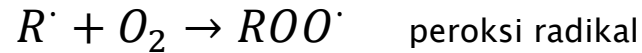
➤ oksidacijski mehanizam razgradnje

apsorpcija svjetla ili topline

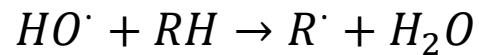
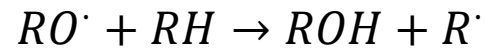
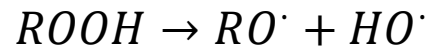
Inicijacija



Rast lanca



Grananje lanca



Terminacija

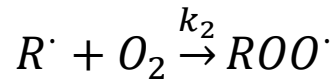
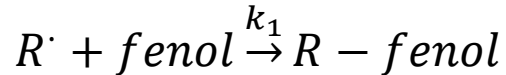
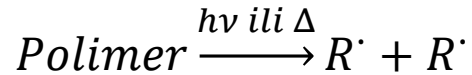


autokatalitička oksidacija polimera

Antioksidacija



antioksidansi su sterički spriječeni fenoli dodaju se u malim količinama (1–2%) u polimer da uspore proces starenja



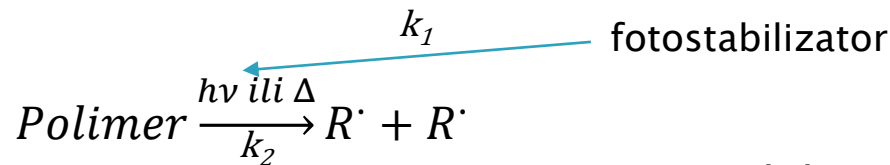
$$k_1 \gg k_2$$

Konstantna brzine reakcije radikala s fenolom je značajno veća od konstante brzine reakcije radikala s kisikom pa se time smanjuje njihova koncentracija i zaustavlja daljnja degradacija

Fotostabilizacija



sprečavanje nastajanja radikala



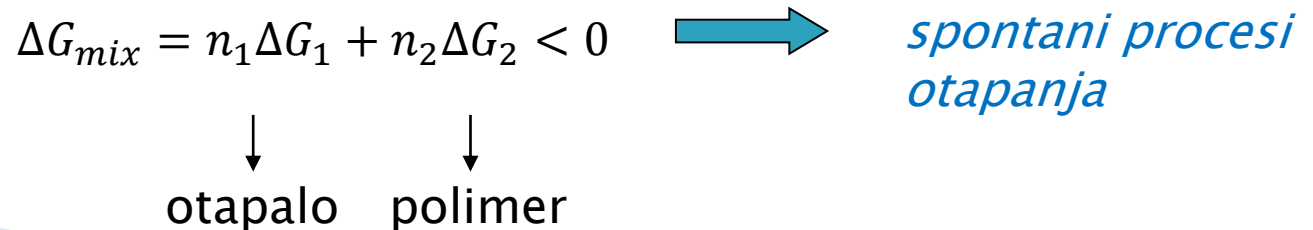
$$k_1 \gg k_2$$

Fotostabilizator brzo reagira s UV fotonom i na taj način smanjuje koncentraciju slobodnih radikala i zaustavlja degradaciju

TOPLJIVOST

- važno svojstvo u primjeni i karakterizaciji
- važna za proizvodnju nekih vrsta proizvoda
- topljivost je funkcija molekulske veličine i strukture
- **do otapanja polimera** dolazi svladavanjem kohezijskih sila između makromolekula polimera i njihovih segmenata uz djelovanje otapala
- proces otapanja polimera i svojstva polimernih otopina karakteriziraju se termodinamičkim veličinama: **hidrodinamičkim volumenom makromolekula, entalpijom i slobodnom energijom (G)**

do otapanja dolazi pri **negativnoj** razlici slobodnih energija (ΔG)



- **Flory–Hugginsova teorija polimernih otopina** matematičkim modelom opisuje termodinamiku polimernih otopina, koji pritom uzima u obzir velike razlike u veličini molekula i zato su prilagodili uobičajeni izraz za entropiju miješanja:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

- slobodna je energija polimernih otopina (ΔG_{otop}) definirana izrazom:

$$\Delta G_{otop} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi)$$

- gdje je:

φ_1 – volumni udio otapala

φ_2 – volumni udio polimera

n_1 – molovi otapala, n_2 – molovi polimera

χ – Flory–Huggins–ov interakcijski parametar

- χ je parametar koji opisuje termodinamičko svojstvo polimernih otopina, a opisuje interakcije, tj. međudjelovanja između **polimera i otapala**

Flory–Hugginsov parametar međudjelovanja , χ

- termodinamičko je svojstvo polimerne otopine, a određuje međudjelovanje polimer–otapalo

- definiran je jednadžbom

$$\chi_{1,2} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 / RT$$

- gdje je

δ_1 i δ_2 – Hildebrandov parametar topljivosti polimera i otapala

V_1 – molarni volumen otapala

- predviđa topljivost polimera u točno određenom otapalu ovisno o kritičnoj vrijednosti

$$\chi_{kri} = 0,5$$

$\chi \leq 0,5$ polimer **je** topljiv u otapalu

$\chi \geq 0,5$ polimer **nije** topljiv u otapalu

- vrijednosti χ , kao i δ mogu se naći u **priručniku**, nije ih potrebno određivati

definira se za točno određeni sustav, npr.

▪ benzen – prirodni kaučuk → $\chi = 0,45$

▪ cikloheksan – EPDM → $\chi = 0,32$

- **Hildebrandov parametar topljivosti** (δ) opisuje međudjelovanje polimera i otapala
- definiran je kao gustoća kohezijske energije (CED) – predstavlja količinu energije koja je potrebna da se jedinični volumen molekula razdvoji i prevede u plinovito stanje (idealni plin). Odnosno to je latentna toplina isparavanja neke tvari koja se podijeli s molarnim volumenom te iste tvari

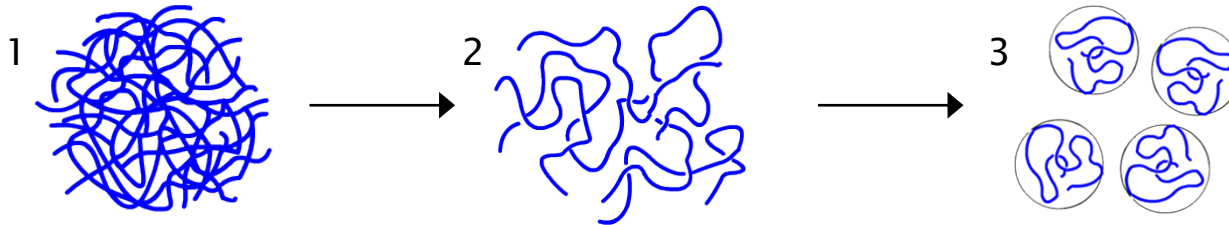
$$\delta = \sqrt{CED} = \sqrt{\frac{\Delta E^v}{V}} \quad [MPa^{1/2}]$$

- kad su parametri topljivosti otapala i polimera bliski po svojim vrijednostima dolazi do otapanja polimera u dotičnom otapalu, dakle $\delta_1 \sim \delta_2$
- na ovaj način može se predvidjeti topljivost dvaju polimera, ali i njihova mješljivost tijekom taljenja (ekstrudiranja), tj. polimeri koji imaju slične vrijednosti parametra topljivosti, mješljivi su

Stare i nove jedinice

Tvari	δ [cal ^{1/2} cm ^{-3/2}]	δ [MPa ^{1/2}]
tetrahidrofuran	9,5	19,5
voda	23,5	48,0
etanol	12,9	26,5
PVC	9,5	19,5
Nylon 6,6	13,7	28,0
PMMA	9,3	19,0

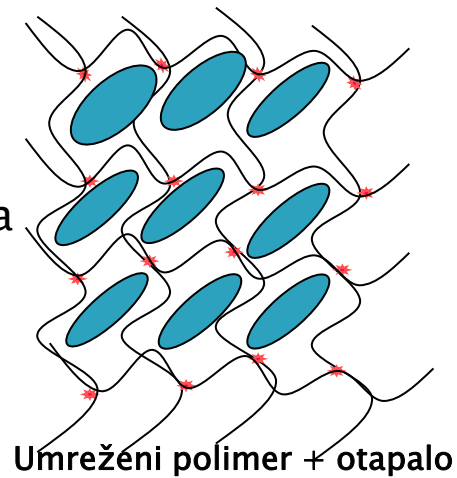
- **otapanje polimera** složeni je proces koji uključuje 3 faze:
 1. polimer u otapalu nema vidljivih znakova interakcije
 2. molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula koji **bubri** te nastaje **gel**
 3. molekule polimera prelaze u otapalo, nastaje **prava otopina** (homogena faza)



- interakcija polimera s niskomolekulskim otapalima rezultira **bubrenjem** i **otapanjem polimera**
- od velike je praktične važnosti u preradi, karakterizaciji i primjeni polimera
- npr. sintetska vlakna i filmovi proizvode se iz otopina, lakovi i ljepila su polimerne otopine/suspencije, proces omekšavanja u proizvodnji polimernih materijala temelji se na bubrenju polimera u omekšavalima
- polimerni proizvodi često su tijekom uporabe u kontaktu s različitim tekućim medijima (benzin, ulje, voda itd.) – ne smiju se otapati i reagirati s medijem

Umreženi polimeri u otapalima

1. polimer u otapalu nema vidljivih znakova interakcije
 2. molekule otapala difundiraju između polimernih makromolekula koji nabubre te nastaje **gel**
- to je **ograničeno bubrenje** – proces kod kojeg se **ne događa spontano otapanje** nabubrenog polimera zbog umreženja u polimeru gdje su polimerni lanci vezani kemijskim vezama
 - polimerni lanci se ne mogu odvojiti u potpunosti jedan od drugoga (zbog prisutnih kemijskih veza) već nastaje gel – dvofazni sustav
 - razlikuju se neograničeno bubrenje **neumreženih** i ograničeno **umreženih** polimera
 - kod neumreženih polimera interakcije polimernih lanaca veće su od sile između polimera i otapala, ali **povišenjem temperature** može se postići neograničeno bubrenje, tj. otapanje
 - lanci **umreženih polimera** neće se odijeliti niti povišenjem temperature pa su takvi polimeri netopljivi i mogu samo nabubriti tvoreći gelove



- **umreženi polimeri maksimalno bubre u termodinamički dobrom otapalu do postignuća ravnoteže** i tada se to bubrenje naziva ravnotežno bubrenje
- **neumreženi polimer se otapa u termodinamički dobrom otapalu**
- ravnotežno bubrenje je metoda za određivanje gustoće (stupnja) umreženja u polimeru (guma) prema jednadžbi:
- **Flory Rehnerova jednadžba za stanje ravnotežnog bubrenja:**

$$v = - \frac{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2}{\rho_2 V_1 (\varphi_2^{1/3} - 0,5\varphi_2)}$$

- gdje je:
 - v – gustoća umreženja u polimeru (definirana kao $v = 1/Mc$)
 - φ_2 – volumni udio umreženog polimera u nabubrenom gelu
 - V_1 – molarni volumen otapala
 - χ – Flory–Hugginsov interakcijski parametar za sistem polimer – otapalo

- **volumni udio umreženog polimera** u nabubrenom gelu (φ_2) određuje se mjerenjem stupnja bubrenja i odredi se prema izrazu:

$$\varphi_2 = \frac{m_1/\rho_2}{m_2/\rho_2 + m_1/\rho_1}$$

- gdje je

- m_1 masa uzorka prije bubrenja
- m_2 nakon bubrenja,
- ρ_1 gustoća otapala i
- ρ_2 gustoća polimera

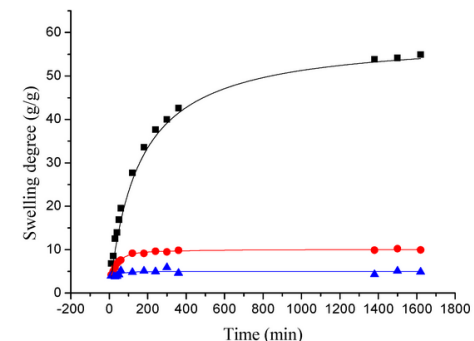
- ovakva mjerenja služe i kao metoda procjene **stupnja umreženja polimera**, jer o tome ovise svojstva i primjena umrežene gume

- stupanj bubrenja (α) ovisit će
 - o stupnju umreženja polimera
 - o interakcijama otapalo – polimer

- interakcije veće – veći je stupanj bubrenja
- veći stupanj umreženja polimera – slabije bubrenje

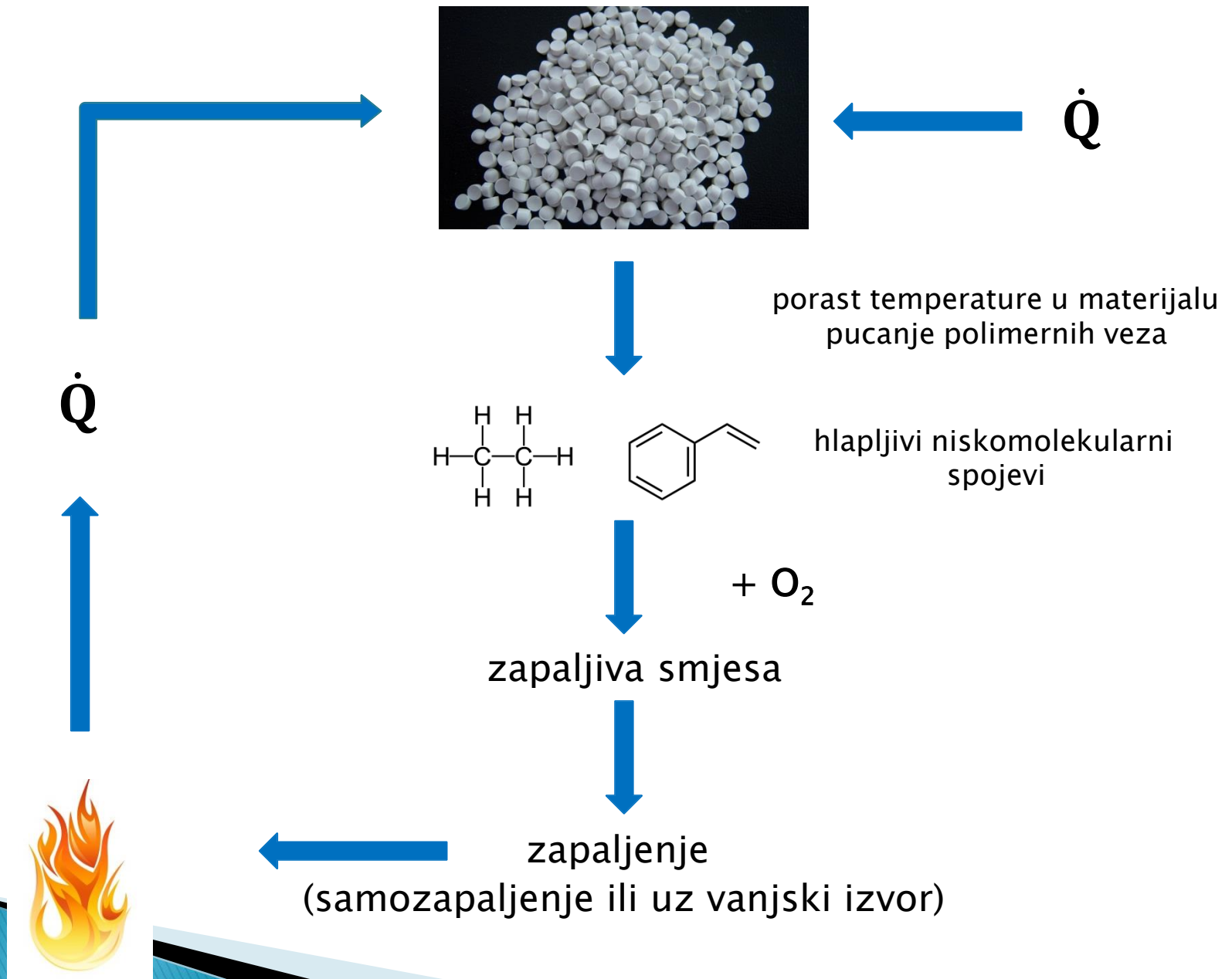
$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

m_1 – masa nakon nekog vremena bubrenja
 m_0 – početna masa

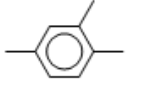
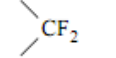


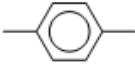
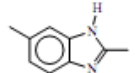


GORIVOST POLIMERA

- izlaganjem polimera struji topline dolazi do degradacije polimera i zapaljenja, pritom se oslobađa velika količina topline – polimeri su energetski visoko vrijedni materijali
- tijekom izlaganje polimera toplini (vatru) dolazi do:
 - 1) mekšanja i taljenja polimera
 - 2) toplinske dekompozicije polimera
 - 3) oslobađaju se plinoviti produkti razgradnje koji se miješaju sa zrakom i tvore smjesu gorivih plinova
 - 4) ukoliko se takva smjesa izloži izvoru energije (npr. iskra) dolazi do zapaljenja smjese – temperatura zapaljenja je najniža temperatura na kojoj polimer gori uz vanjski izvor energije
 - 5) ukoliko je temperatura dovoljno visoka dolazi do zapaljenja i bez vanjskog izvora energije – temperatura samozapaljenja
 - 6) zapaljenjem započinje proces izgaranje tj. gorenja polimera. Toplina oslobođena gorenjem uzrokuje daljnju razgradnju polimera i nastanak nove gorivih produkata razgradnje
- širenje izgaranja izvan zone zapaljenja definira se kao širenje plamena



- **gorivost** – ovisi o kemijskoj strukturi polimera– polimeri različite strukture oslobađaju različitu količinu toplinske energije, imaju različitu energetska vrijednost
- halogeni elementi oslobađaju vrlo malo topline ili čak troše energiju za degradaciju tijekom gorenja (energetski nisko vrijedni), koristili su se kao usporivači gorenja

Structural Group	Contribution (kJ/mol-K)	Structural Group	Contribution (kJ/mol-K)
	30.6		1.8
	29.5		0.1
	28.8		-8.8

temperature zapaljenja i samozapaljenja nekih značajnijih polimera

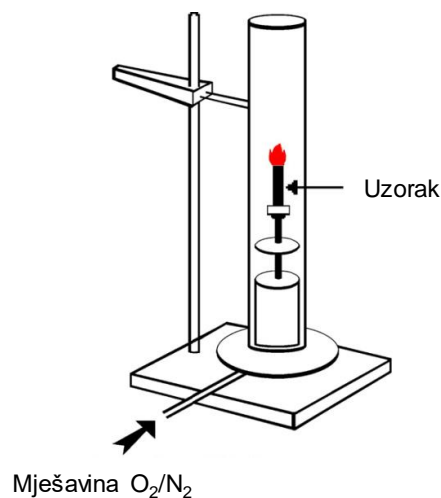
Polimer	Temperatura zapaljenja (°C)	Temperatura samozapaljenja (°C)
Polietilen	340	350
Polipropilen	320	350
Polistiren	350	490
Poli(vinil-klorid)	390	450
Poliamid 6	420	450
Poliamid 66	490	530
Poli(etilen-tereftalat)	440	480
Poli(metil-metakrilat)	300	430
Poli(tetrafluoretilen)	560	580

- **gorenje** kao svojstvo polimernih materijala ispituje se standardnim postupcima pri kojem se polimerni materijal zapali i ostavi da gori pod kontroliranim uvjetima okoline

Testovi za ispitivanje gorivosti

1) granični indeks kisika (limiting oxygen index, LOI) materijala se definira kao minimalna koncentracija kisika u mješavini kisik/dušik koja je potrebna da podrži gorenje

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} * 100$$





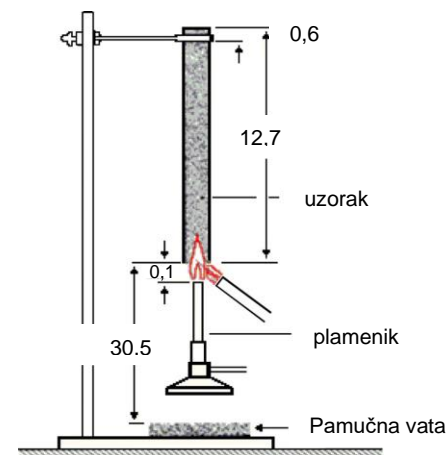
Polimer	LOI (%)
Polietilen	18
Polipropilen	18
Polistiren	18
Poli(metil-metakrilat)	18
Poliamid 66	24
Poli(vinil-klorid)	42
Poli(tetraflour-eten)	95

<https://www.youtube.com/watch?v=d5udld-dGIM>

- smjesa plinova se propušta od dna prema vrhu dimnjaka te se uzorak upali s gornje strane pomoću plamenika
- ako se uzorak ne zapali koncentracija kisika se povećá
- ako uzorak gori i nakon 3 minute od uklanjanja plamenika ili izgori više od 5 cm materijala stavlja se novi uzorak a koncentracija kisika smanjuje
- kako zrak sadrži 21 % kisika materijali koji imaju LOI vrijednost manju od 21 se označavaju kao „zapaljivi“ dok oni koji imaju preko 21 se označavaju kao „samogasivi“ jer ne gore na sobnoj temperaturi bez vanjskog izvora energije
- test je ovisan o temperaturi, tako da se LOI vrijednost smanjuje s povećanjem temperature. Zbog toga neki materijali koji su samogasivi na sobnoj temperaturi brzo gore u uvjetima stvarnog požara

2) UL (Underwriters' Laboratories) 94 test gorenja

- uključuje niz testova (horizontalni, okomiti, mali i veliki plamen), ali najčešće korišteni je UL-94V (vertikalni) koji je prihvaćen kao međunarodni standard
 - test mjeri zapaljivost i širenje plamena polimernih materijala izloženih malom plamenu, a ovisno o rezultatima polimeri se razvrstavaju u 3 kategorije: V-0, V-1 i V-2
 - pločasti plastični uzorak se postavi okomito i pričvrsti s gornje strane
 - pamučna vata postavi se ispod uzorka, te se uzorak zapali s donje strane plamenikom
- rezultat mjerenja su oznake gorivosti
- **V-0** – uzorak ne smije gorjeti više od 10 s nakon uklanjanja plamena te ne smije biti kapi koje zapale vatu, srednje vrijeme gorenja za 5 ispitaka manje od 5 s
 - **V-1** – uzorak ne smije gorjeti više od 50 s nakon uklanjanja plamena, zapaljive kapi nisu dozvoljene, srednje vrijeme gorenja za 5 ispitaka manje od 25 s
 - **V-2** – isti uvjeti kao i za V-1, ali su dopuštene zapaljive kapi

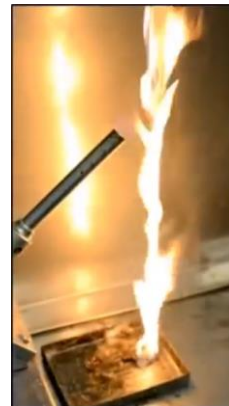


Trenutak uklanjanja
plamena

Nakon 10 s

Nakon 50 s

Čisti PP



Zapaljive kapi se pojavljuju još
za vrijeme prislanjanja
plamenika. Nakon 50 s uzorak
još uvijek gori, a izgorila je i vata

Uzorak pada na testu!

PP s usporivačem
gorenja 1



Zapaljive kapi se pojavljuju još
za vrijeme prislanjanja
plamenika. Uzorak se ugasio u
manje od 10 s od uklanjanja
plamenika, kapi su zapalile vatu

Kategorija V-2

PP s usporivačem
gorenja 2

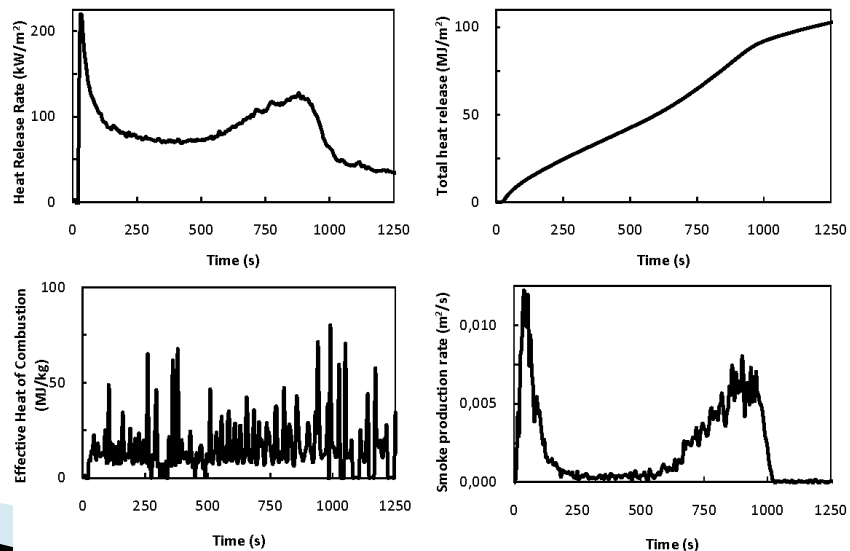


Nema zapaljivih kapi. Uzorak se
ugasio u manje od 10 s od
uklanjanja plamena

Kategorija V-0

3) Stožasti kalorimetar

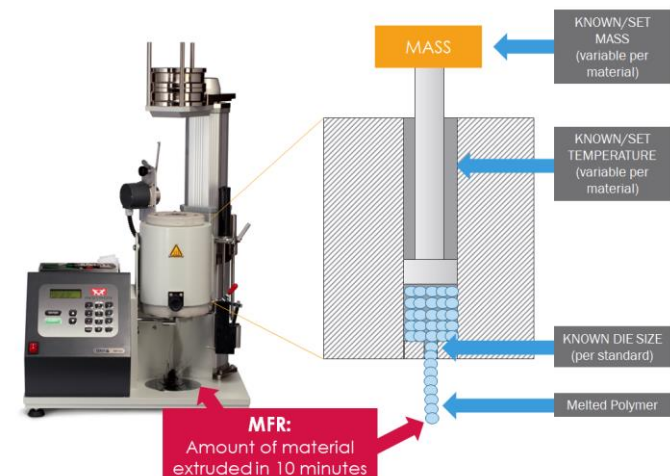
- uzorak je izložen konstantnom toplinskom toku iz izvora zračenja stožastog oblika, a zapaljenje se inicira električnom iskrom koja zapali plinove nastale zagrijavanjem uzorka
- instrument mjeri potrošnju kisika pri gorenju uzorka (100*100*10) mm, te se iz potrošnje kisika računa oslobođena toplina
- iz potrošnje kisika se izračunava brzina otpuštanja topline (Heat release rate, HRR), a iz krivulje ovisnosti HRR o vremenu se izračunavaju i ostali parametri važni za procjenu gorivosti: maksimalna brzina otpuštanja topline (Peak heat release rate, pHHR) i ukupna otpuštena toplina (Total heat released, THR)
- može se pratiti i vrijeme do zapaljenja, gubitak mase uzorka, ukupni nastali dim, količine nastalog CO i CO₂, te neki korozivni plinovi poput HCl i HBr



Maseni protok taljevine (Melt Flow Rate, MFR)

- maseni protok taljevine – mjera viskoznosti taljevine, unutarnji otpor molekula protjecanju
- važna je za preradu polimera, a posljedica je **veliĉine i raspodjele molekulskih masa** polimera. Mjeri se masa polimera koja u odreĊenom vremenu istekne kroz diznu definiranog promjera, pri odreĊenoj temperaturi, opterećena masom utega danog standardom
- **visoka viskoznost taljevine**
 - karakterizira polimer velikih molekulskih masa
 - niske je teĉljivosti, teŹe preradljiv
 - teŹe se homogenizira s aditivima, sporije teĉe i teŹe ispunjava kalup kod prerade
- obrnuto vrijedi za polimer niske vrijednosti viskoznosti
- izraŹava se u jedinici g/10 min, uz navoĊenje temperature ispitivanja i opterećenja

polimer	Masa utega i temperatura ispitivanja (ISO 1133)
PP	m = 2,16 kg, T = 230 °C
PE	m = 2,16 ili 5,0 kg, T = 190 °C
PS	m = 5,0 kg, T = 200 °C
PC	m = 1,2 kg, T = 300 °C
ABS	m = 10,0 kg, T = 220 °C



Točka mekšanja

- temperatura pri kojoj dolazi do značajnog **popuštanja sekundarnih** veza u polimernom materijalu
- iznad te T polimer **ne podnosi** nikakvo **opterećenje** i dolazi do deformacije
- važan pokazatelj za određivanje granične temperature primjene
- PET boca imaju T_{mek} 80 °C – dolazi do deformacije, zato se PET boce ne mogu sterilizirati i ponovo upotrebljavati već se recikliraju u nove PET boce
- razlika T_g i T_{mek} ? T_g označava prelazak iz staklastog u gumeno stanje, neki polimeri se koriste na temp. iznad T_g , promjena je reverzibilna. T_{mek} je nereverzibilna promjena.

Temperatura taljenja

- temperatura pri kojoj dolazi do promjene agregatnog stanja polimernog materijala, prelazi u taljevinu. Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu
- važno za preradu polimera – taljevina mora dobro popunjavati kalup da bi proizvod poprimo konačni oblik
- kod prerade kod previsokih temp. postoji opasnost od degradacije polimera

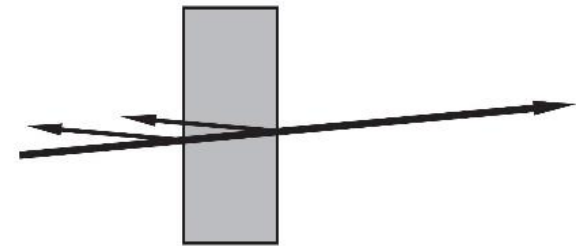
Optička svojstva

- optička svojstva polimera imaju dekorativnu i primjensku uloga

poželjna propusnost ili transparentnost
staklenici, folije, naočale, čaše

poželjna nepropusnost svjetla
Neki ambalažni materijali

- kada svjetlost pada na površinu prozirnog materijala
 - dio se reflektira na površini
 - dio se lomi unutar materijala i reflektira s druge površine
 - dio prolazi kroz materijal pod kutom određenim refrakcijskim indeksom i kutom osvjetljenja
- svjetlost koja prolazi kroz materijal može biti difuzno raspršena u odnosu na upadni kut zbog prisutnih čestica u materijalu kao što su pigmenti ili onečišćenja, površinskih nečistoća, stupnja kristalnosti materijala, površinske hrapavosti



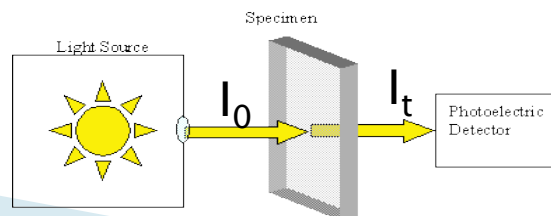
Optička svojstva

- male nepravilnosti uzrokuju difuzno raspršenje svjetlosti u svim smjerovima dok velike uzrokuju raspršenje u uskom snopu
- ova raspršenja su poznata kao **raspršenje u širokom kutu** (Wide Angle Scattering, $>2,5^\circ$) koje uzrokuje **mutnoću (Haze)** i **raspršenje u uskom kutu** (Narrow Angle Scattering, $< 2,5^\circ$) koje je mjera **jasnoće (Clarity)** tj. prozirnosti uzorka temeljene na smanjenju oštine

Test prozirnosti (clarity) ili Test propusnosti svjetla

- definira se kao **omjer** intenziteta upadnog svjetla na materijal (I_0) i intenziteta svjetla nakon prolaska kroz materijal (I_t)
- izražava se kao postotak propuštene svjetlosti ($I/\%$) kroz materijal

$$I/\% = I_0 / I_t$$

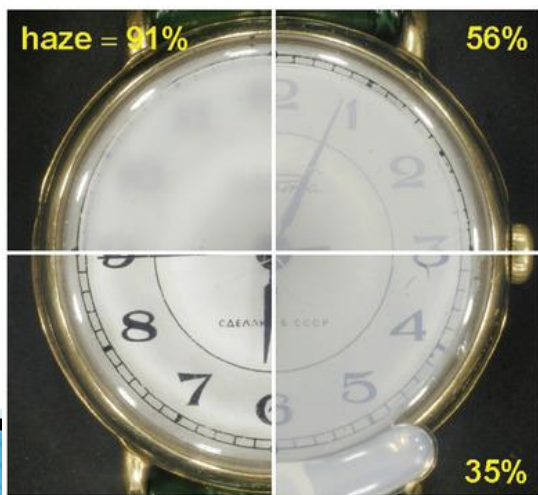
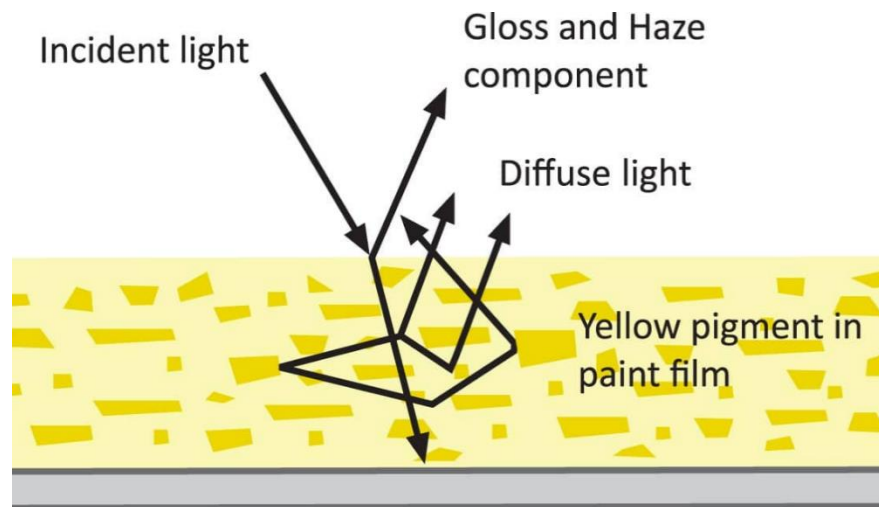


Ovisi o debljini uzorka, npr. staklo je prozirno, ali povećanjem debljine dolazi do zelenog obojenja zbog prisutnog Fe

Optička svojstva

Mutnoća (Haze) filma

- određivanje mutnoće, ASTM D1003
- zamagljenost materijala posljedica je rasipanja svjetlosti, dolazi do gubitka kontrasta
- svjetlost može biti raspršena zbog prisutnih čestica u materijalu, kao što su pigmenti ili onečišćenja, površinskih nečistoća ili zbog nepravilne (amorfne) strukture polimera

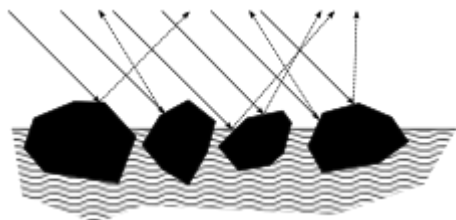
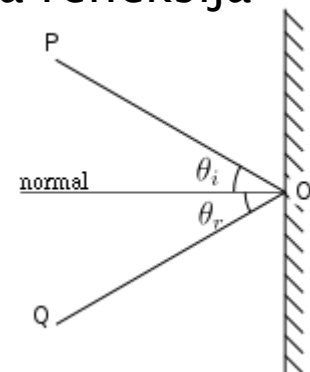


Optička svojstva

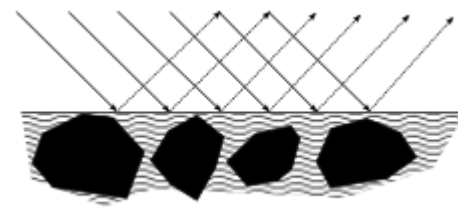
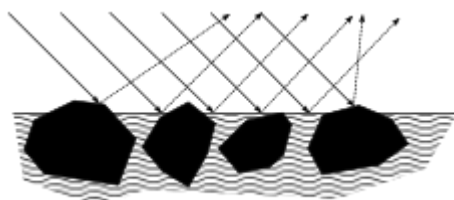
Sjaj (gloss) filma

- **sjaj boje** utječe na izgled te boje, a podrazumijeva **regularnu refleksiju**, tj. reflektira se **većina svjetla u spektru** (zrcalna refleksija) dok kod boja **bez sjaja** većina svjetlosti **raspršuje se pod različitim kutovima** (difuzna refleksija), mat boje
- mjerenja sjaja izražava se u postocima, kao postotak sjaja, % regularne refleksije svjetla
- razina sjaja je primarno određena omjerom veziva (polimeri u premazima) i pigmenta

zrcalna refleksija mirror



difuzna refleksija svjetla
Manje veziva, pigment je izložen površini



regularna refleksija svjetla
visoki sjaj
Više veziva, glatka površina

Optička svojstva

Sjaj (gloss) filma

- uobičajena imena sjaja, od najmanje sjajnih do najsjajnijih, uključuju:
 - mat Matte (<10%)
 - ljuska jajeta Eggshell (10–15%)
 - saten Satin (26–40%)
 - polu-sjaj Semi-gloss (41–69%)
 - visoki sjaj Gloss (70–90%)
- ovi pojmovi nisu standardizirani jer svi proizvođači ne koriste sve te izraze, postoje i alternativni načini izražavanja sjaja

Full gloss	85% – 100%
Gloss	60% – 84%
Semi-gloss	20% – 59%
Low sheen	5% – 19%
Flat	0% – 4%