

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

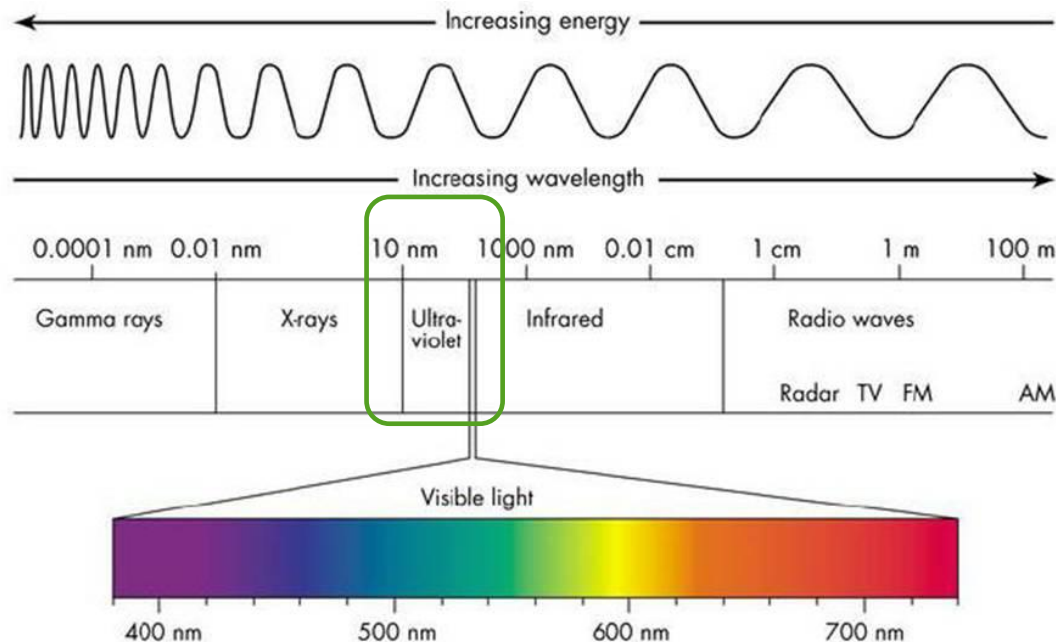
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.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 100 - 400 nm
- 100-280 nm **UV-C**, 280-320 nm **UV-B**, 320-400 nm **UV-A**
- 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



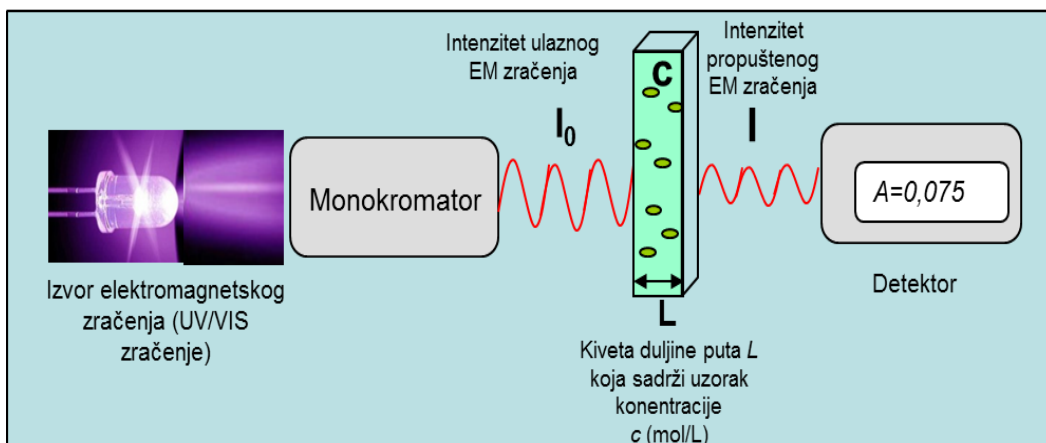
- UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0)
- Širenjem elektromagnetnoga zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije dijela svjetla, u homogenim optičkim medijima (plinovi,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

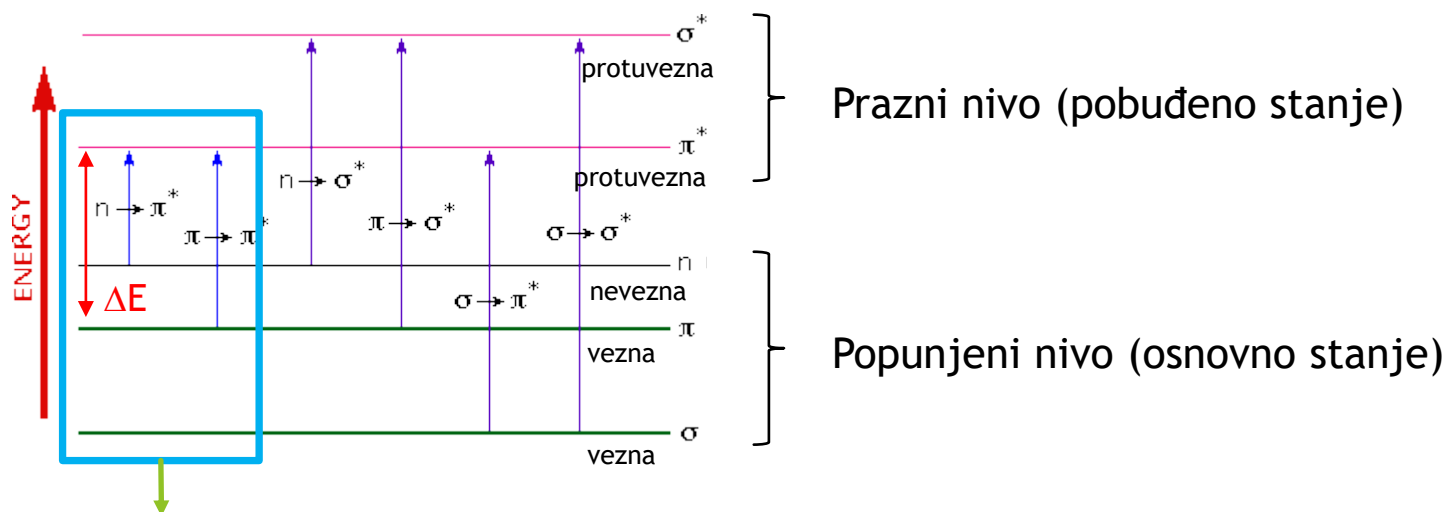
ϵ - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), karakterističan za svaku pojedinu molekulsku vrstu i ovisan je o valnoj duljini svjetlosti

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

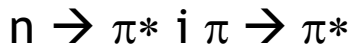
- Tri vrste elektronskih prijelaza



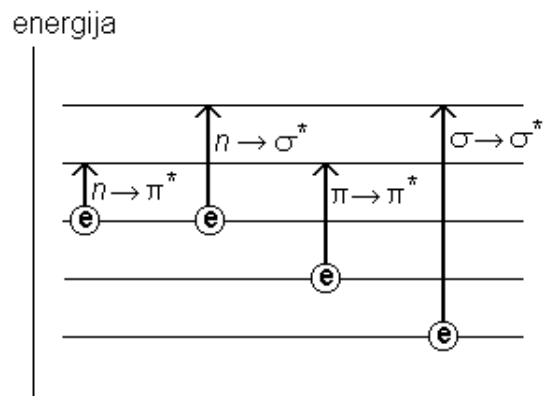
Potrebna je velika energija. Takvi prijelazi se odvijaju u dalekom UV području pa se ne vide na UV/VIS spektrometrima (200-800 nm). Npr. metan ima samo C-H veze, i time samo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelaze, apsorpcijski maksimum kod 125 nm



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



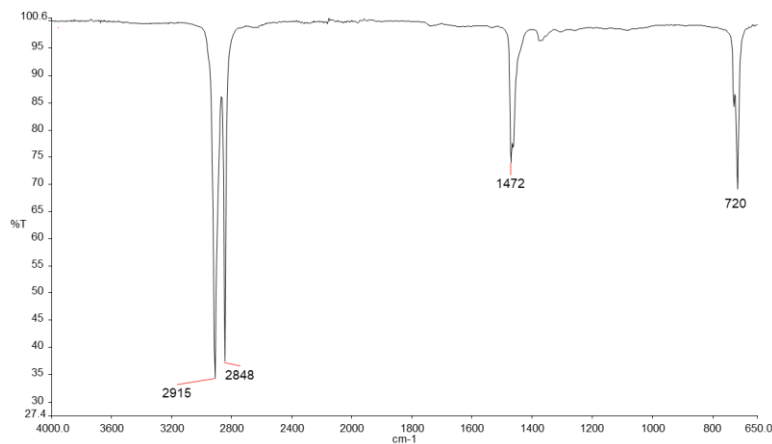
Apsorpcijski maksimumi

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

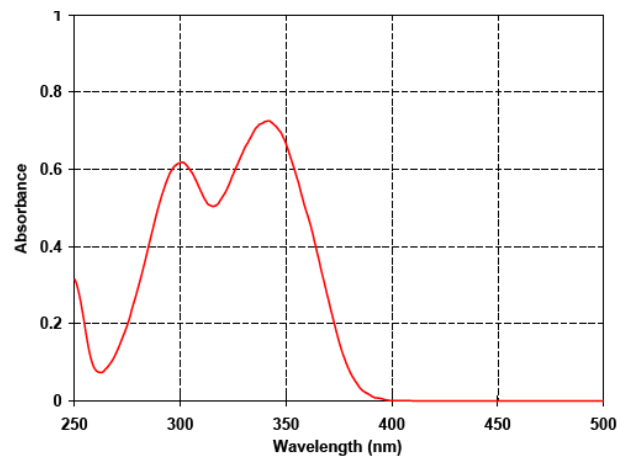
Table 8.3 Values of $\lambda_{\max}$ and ϵ for Ethylene and Conjugated Dienes		
Compound	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ Molarna apsortivnost (L/(mol cm))
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

- 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

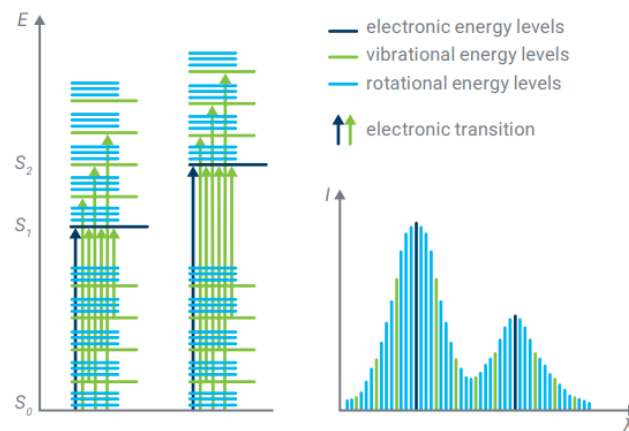


Uski pikovi



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



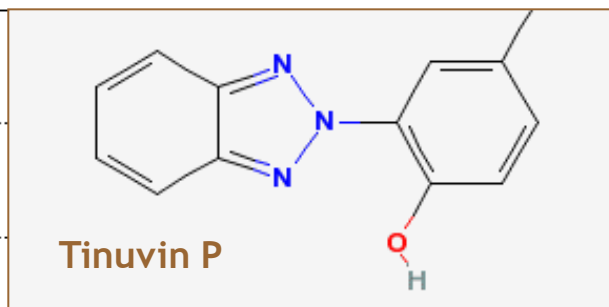
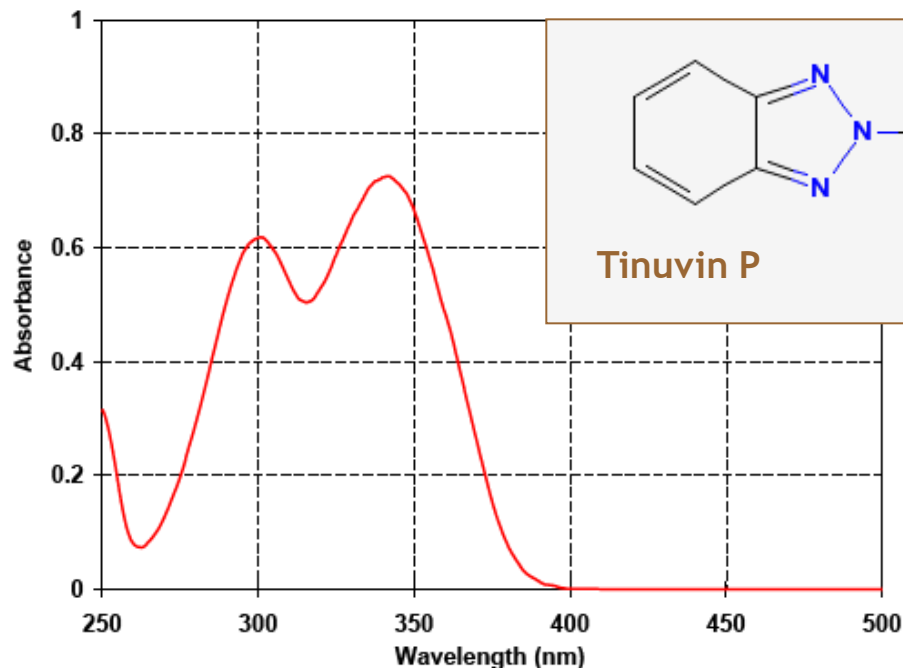
Spektralni apsorpcijski dijagrami - primjer

UV stabilizator

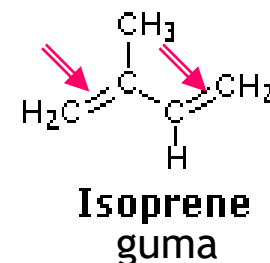
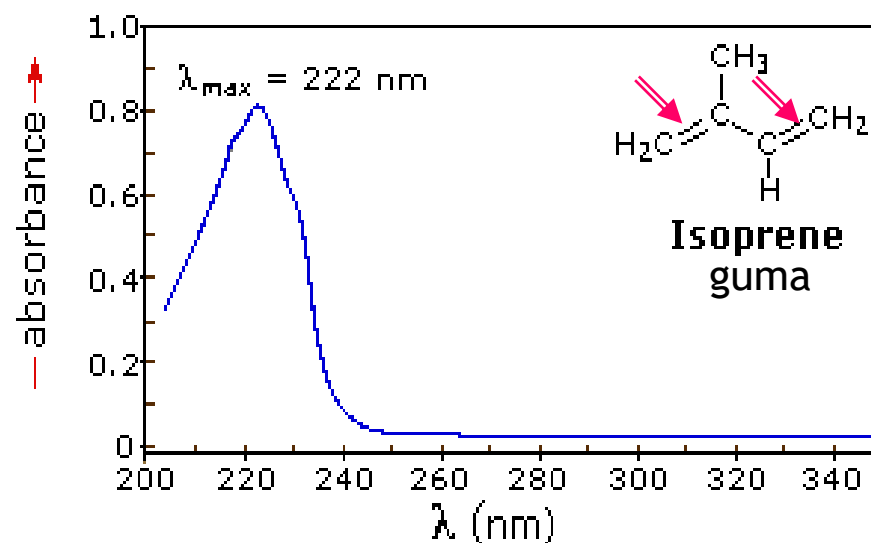
2-Hydroxy-4-Methoxy Benzophenone (Benzophenone-3)

(Tinuvin® P)

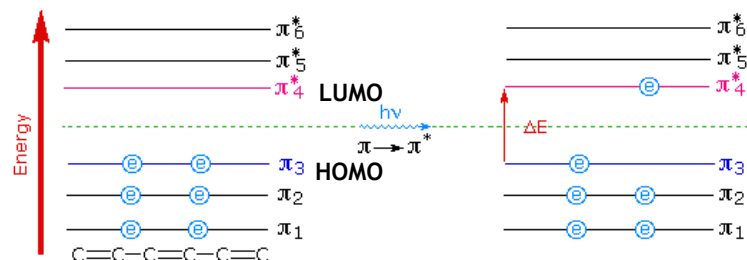
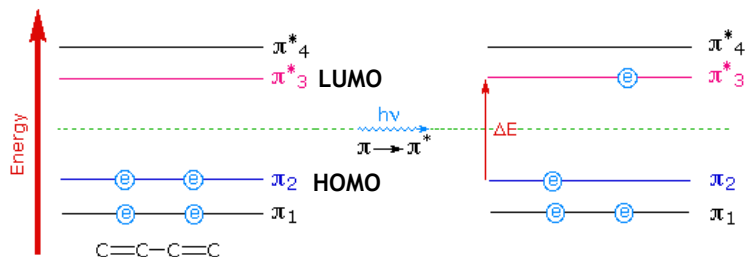
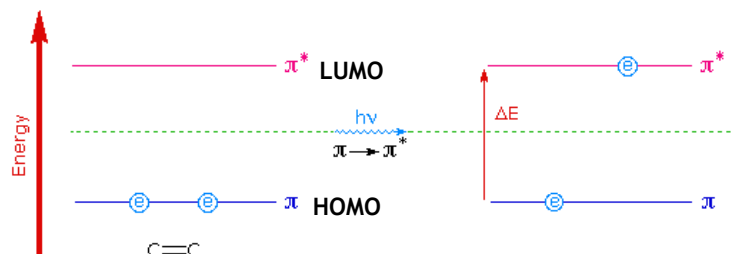
Absorption Spectrum (10 mg/l, Chloroform)



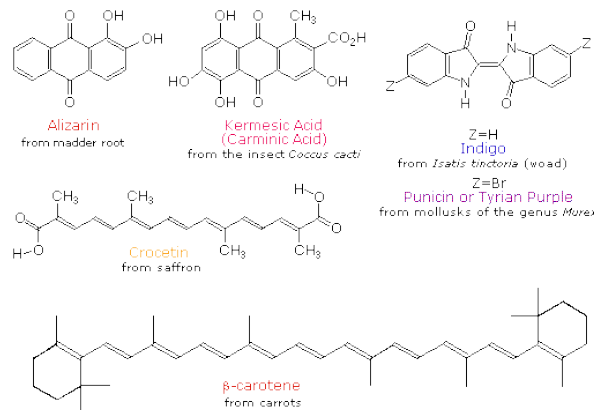
®TINUVIN P exhibits strong absorbance in the 300-400 nm region and minimal absorbance in the visible region (> 400 nm) of the spectrum. The absorption maxima are at 301 nm and 341 nm ($\epsilon = 16150 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$) in chloroform solution.



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

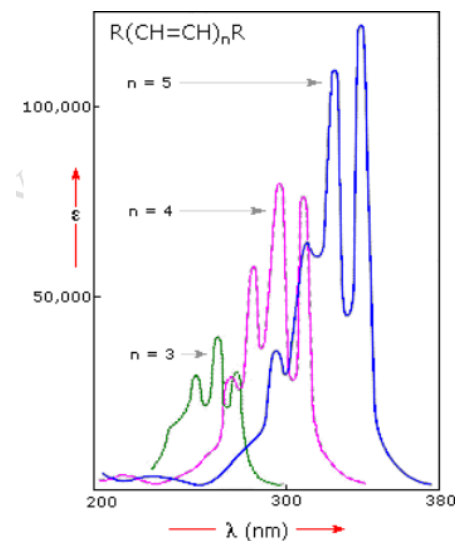
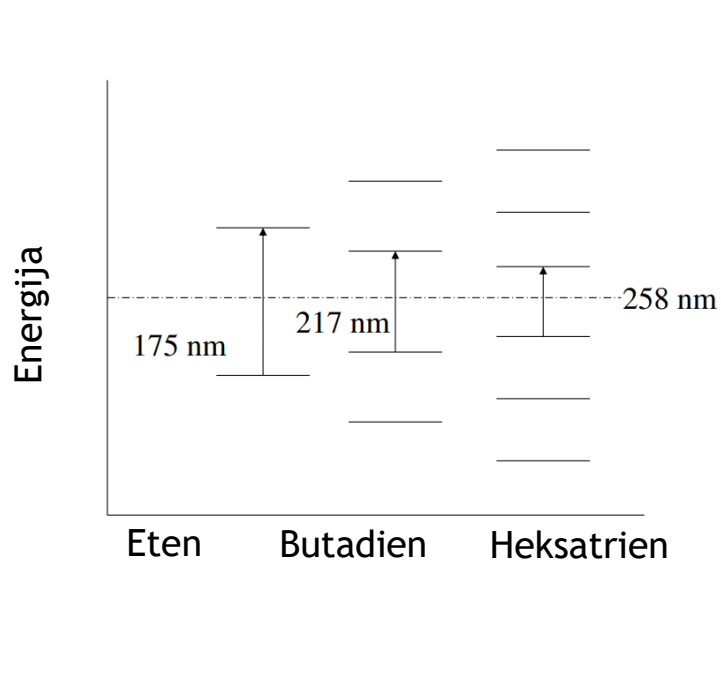


* Highest Occupied Molecular Orbital

** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

UV/VIS spektroskopija

Utjecaj konjugacije



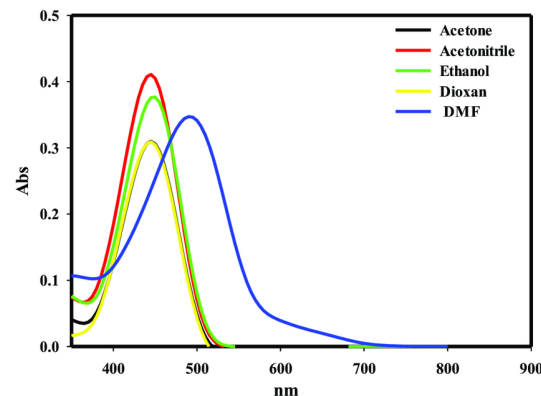
- Batokromni pomak** - pomicanje apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (**crveni pomak**)

UV/VIS spektroskopija

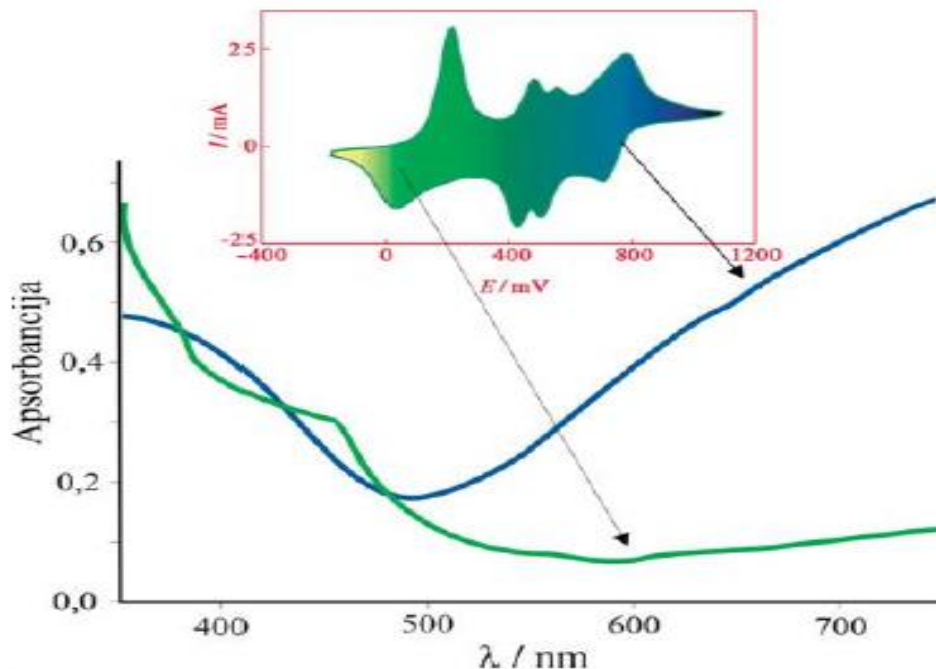
Utjecaj otapala

- 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

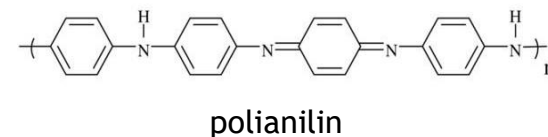
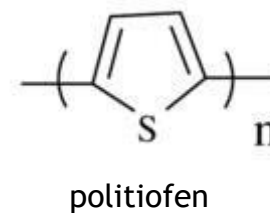
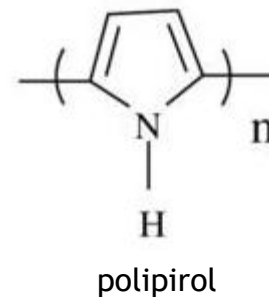


UV-Vis spektar polianilina u ovisnosti o oksidacijskom stanju

- Različito oksidacijsko stanje PANI polimera
Neutralni emeraldin → zelen
Oksidirani Pernigranilin → plavo-ljubičast

- Apsorpcije zračenja različite valne duljine u VIS području

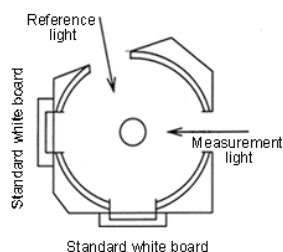
Elektrovodljivi polimeri apsorbiraju u vidljivom području zbog konjugirane strukture



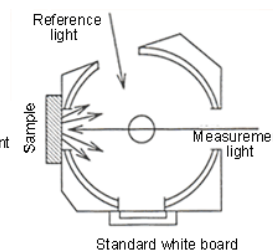
- UV/VIS spektroskopija je analitička metoda za kvantitativnu identifikaciju različitih tvari kao na primjer visoko **konjugiranih** organskih tvari i **bioloških** makromolekula
- Uzorci za mjerenja pripremaju se kao otopine, ali su moguća mjerenja i praškastih uzoraka (difuzna refleksijska spektroskopija,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



kiveta



Integrirajuća sfera

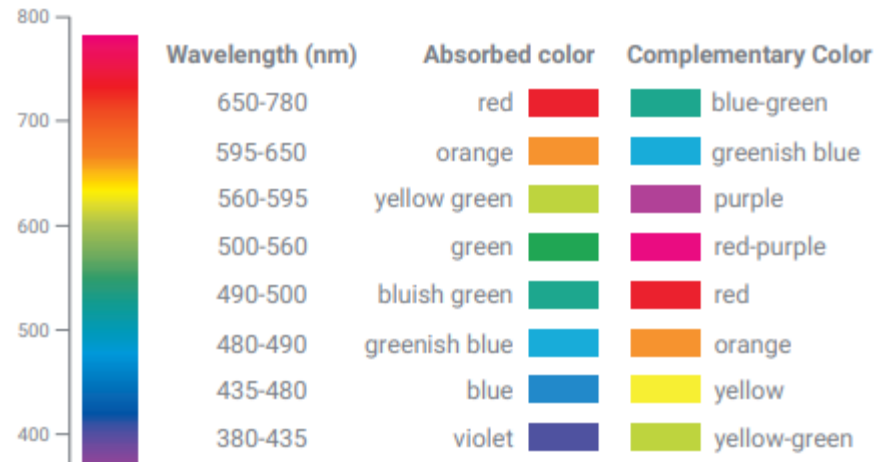
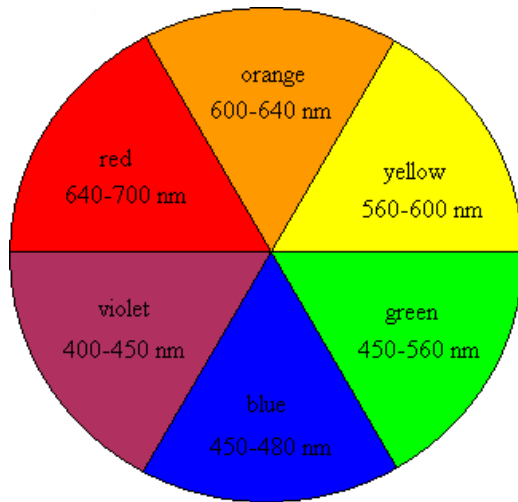


- UV/Vis je tehnika koja se često ne primjenjuje u karakterizaciji polimera budući da samo pojedine kemijske veze u molekuli polimera imaju energiju veze koja odgovara valnim duljina UV zračenja (= veze)

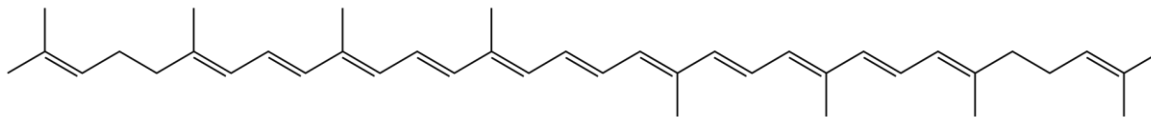
PRIMJENA

- 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, 13 konjugacija, $\lambda=502$ nm

Boja?



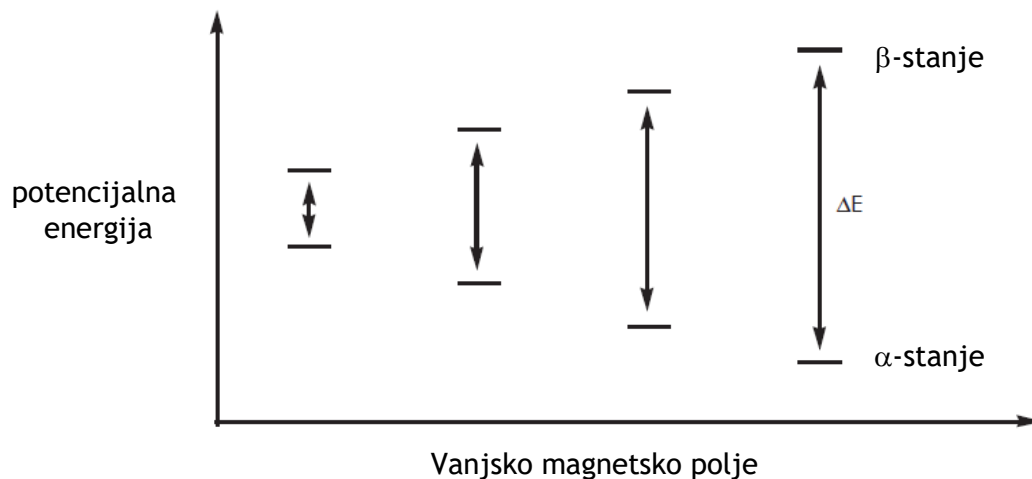
NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA (NMR)

- Spektroskopska tehnika koja se temelji na reorijentaciji **atomske jezgre 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 (75 m do 30 cm)
- 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 vanjskog magnetskog polja **nuklearni magnetski moment** može imati samo **konačan broj orijentacija**
- Prema načelima kvantne mehanike broj mogućih usmjerenja je dva: **paralelan s poljem** ili **antiparalelan**
- Kada je **jezgra paralelna s poljem** za nju se kaže da je u α -stanju
- Kada je **antiparalelna**, ona je u β -stanju
- Takvi atomi tada se nazivaju magnetski aktivni, a time i NMR aktivni

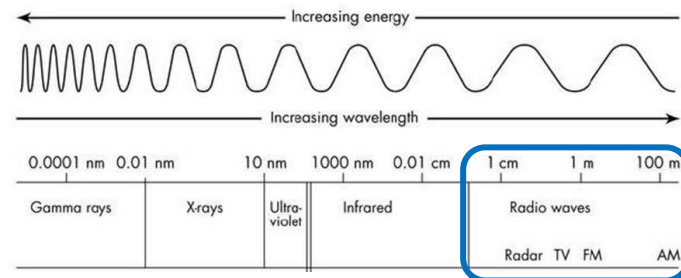


Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

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

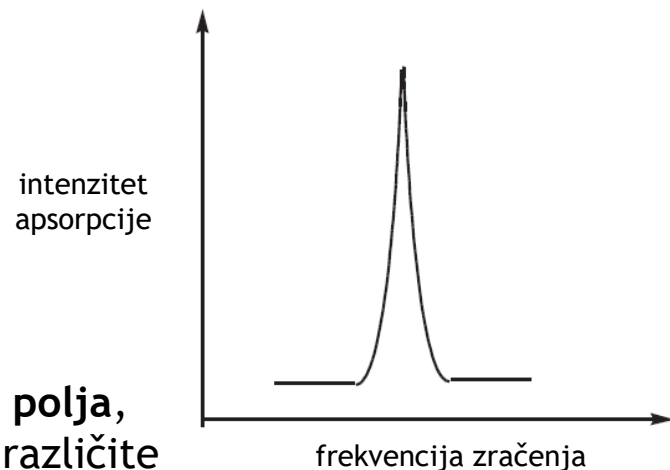


- Moguće je pobuditi nuklearni magnetski moment iz α -stanja u β -stanje premošćivanjem razlike energije
- To se postiže EM zračenjem točne frekvencije (energije)
- Takav izvor zračenja nalazi se u području radiofrekventnog (RF) zračenja niske energije



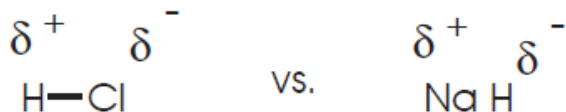
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Kada dođe do apsorpcije energije, RF signal se **inducira u zavojnici detektora** koja se nalazi u sondi za uzorkovanje
- Instrument **bilježi ovu frekvencijsku apsorpciju kao rezonantni signal**
- Budući da ΔE 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 ^1H je približno 43 MHz. Pri istoj jakosti polja, ^{13}C apsorbira na 10,7 MHz, ^{31}P na 17,2 MHz, a ^{19}F na 40 MHz



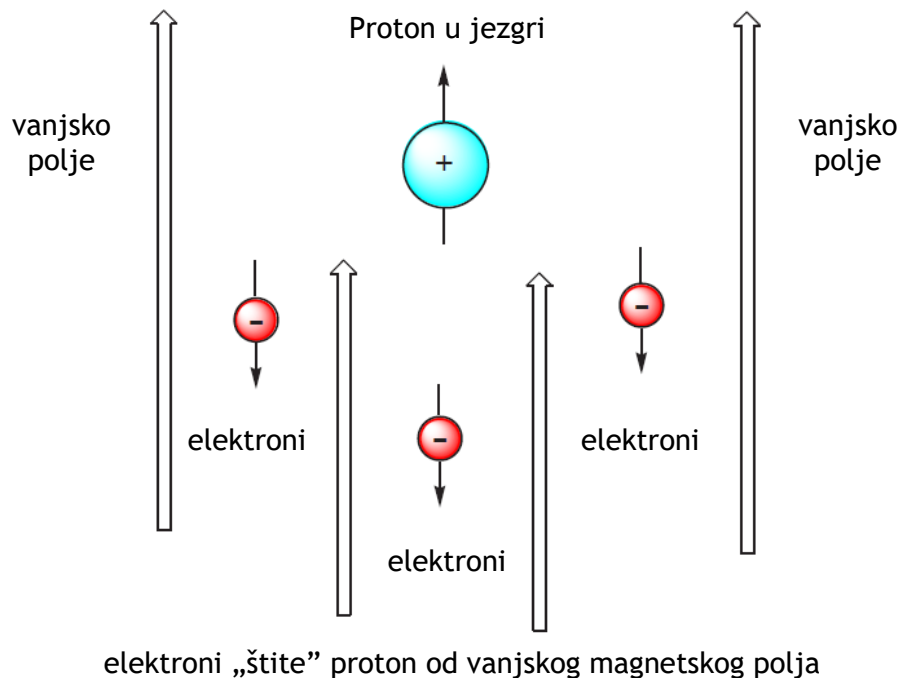
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- 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,, od vanjskog polja
- Npr. kad bi HCl i NaH bili stavljeni pod isto magnetsko polje, jezgre vodika u ovim spojevi ne bi iskusili jakost polja u istoj mjeri. Vodik u NaH bio bi više zaštićen od vodika u HCl zbog svoje veće gustoće elektrona

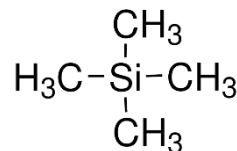


Kemijski pomak

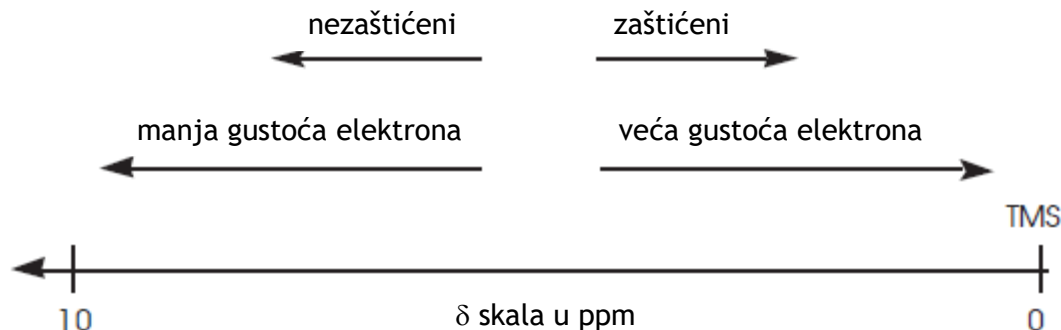
- U određenoj molekuli različite vrste protona okružene su različitim stupnjevima gustoće elektrona i stoga doživljavaju različite stupnjeve "zaštite" elektrona u NMR eksperimentu
- Protoni koji se nalaze u područjima visoke gustoće elektrona, kao što je atom vodika u NaH, bolje su zaštićeni, oni će iskusiti slabije vanjsko magnetsko polje u odnosu na protone koji su u područjima niske gustoće elektrona (i stoga manje štićeni) 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 δ skala
- U ovoj skali x-os predstavlja kemijski pomak protona koji se promatra u odnosu na standard tetrametilsilan (TMS)

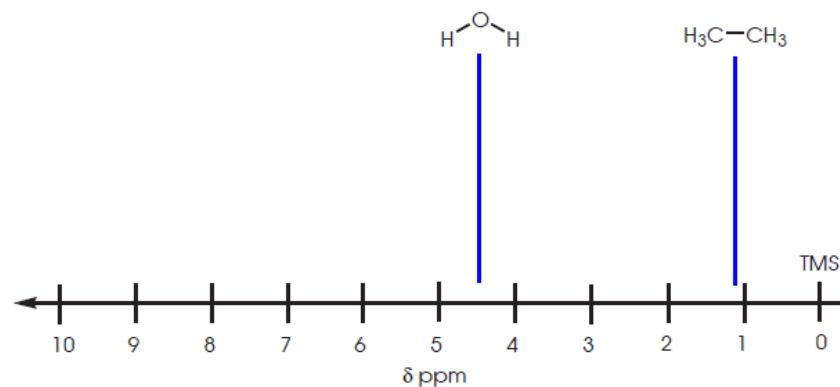


- Vrijednost kemijskog pomaka izražena je u dijelovima na milijun (ppm)
- Apsorpciji protona za TMS uvijek se dodjeljuje vrijednost od 0 ppm
- Svi ostali protoni u spektru se zatim se referenciraju na TMS
- δ -skala se povećava s desna na lijevo i ima tipičan raspon od oko 10-12 ppm za većinu uobičajenih organskih spojeva (za ^1H NMR)
- y-os na δ -ljestvici predstavlja intenzitet apsorpcije

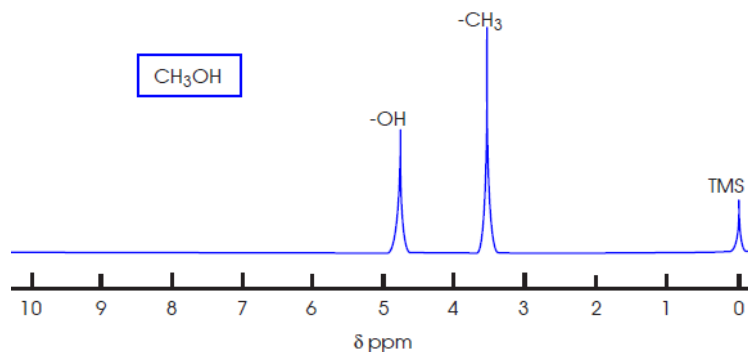


Kemijski pomak

- Na δ -skali **jače zaštićeni protoni pojavljuju se pri nižim δ vrijednostima**, dok se relativno nezaštićeni protoni pojavljuju pri većim δ 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 δ



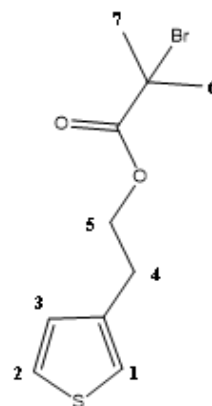
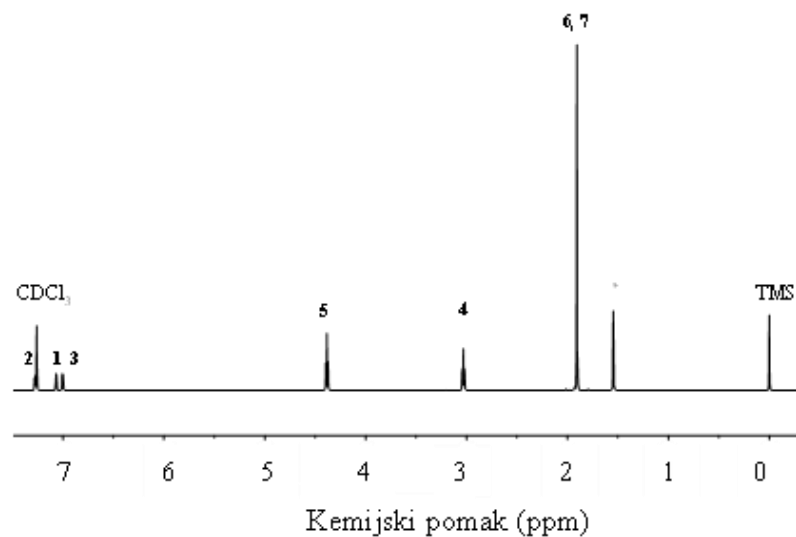
- NMR spektar metanola pokazuje ovaj učinak u jednoj molekuli. Protoni vezani za ugljik proizvode signal na nižim δ vrijednost od protona vezanog za kisik



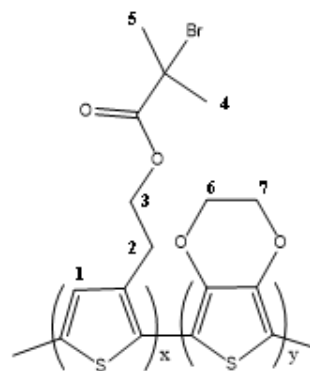
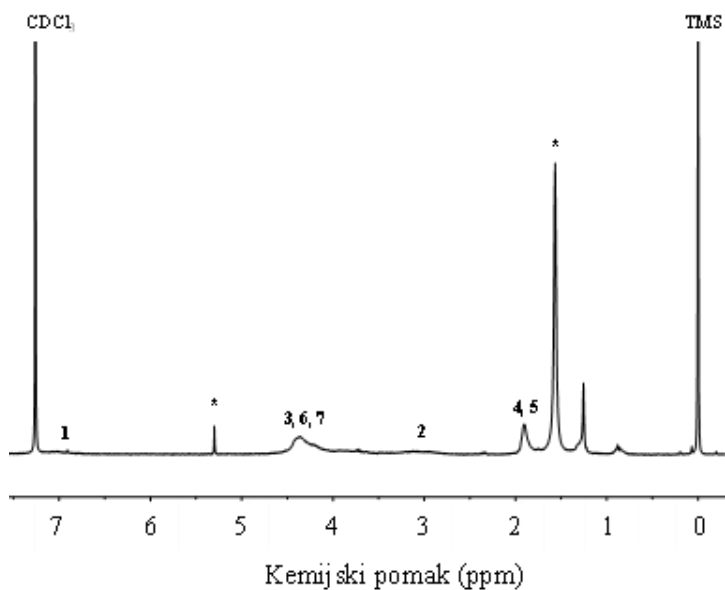
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- 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 (^1H) i ugljik-13 (^{13}C) spektroskopija, ali je primjenjiva na bilo koju vrstu uzorka koji sadrži jezgre sa spinom (^{31}P , ^{19}F)**
- 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 (CDCl_3)**

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)



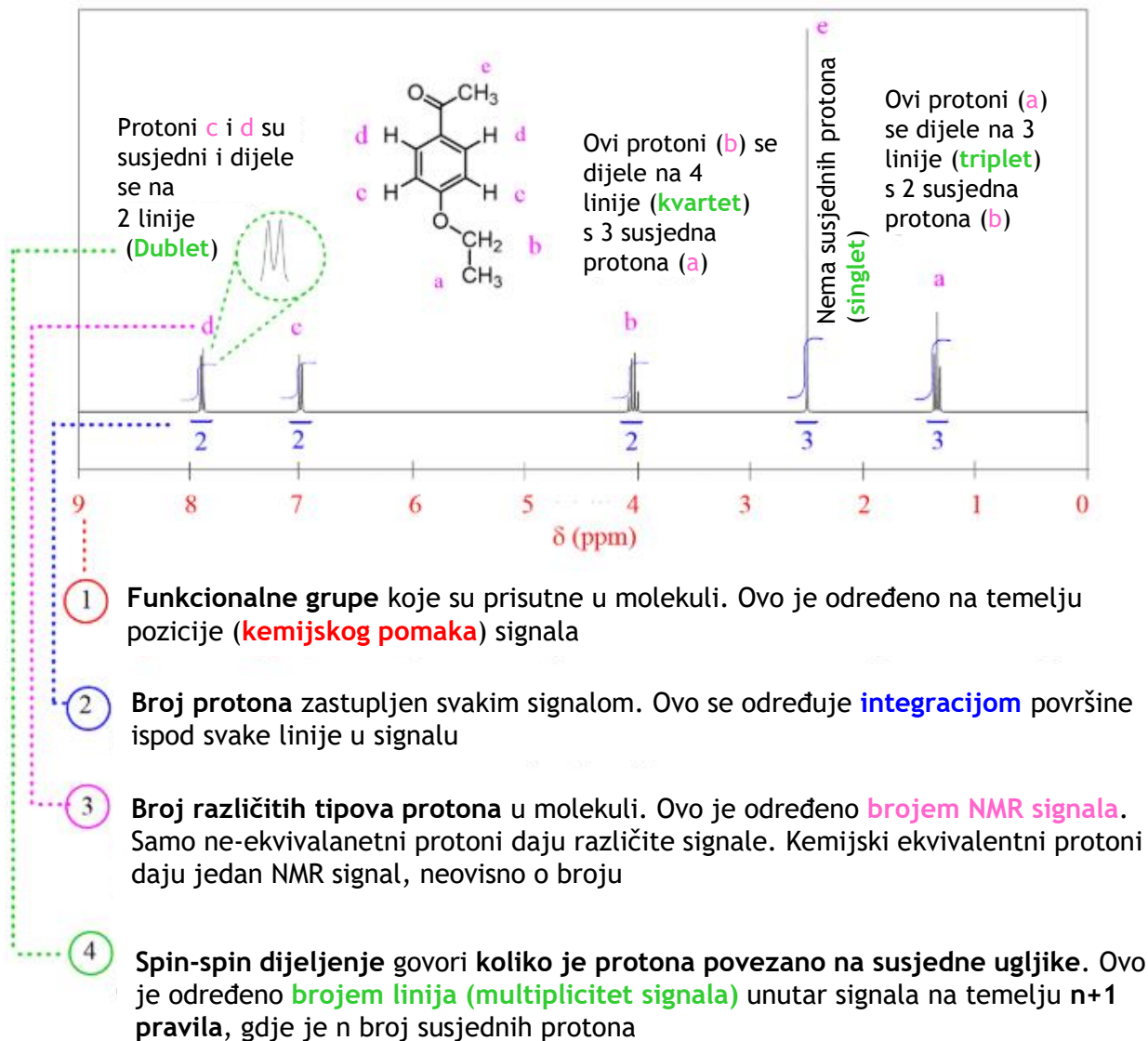
Manji spojevi -
jasno izraženi
signali



Polimeri -
širenje signala

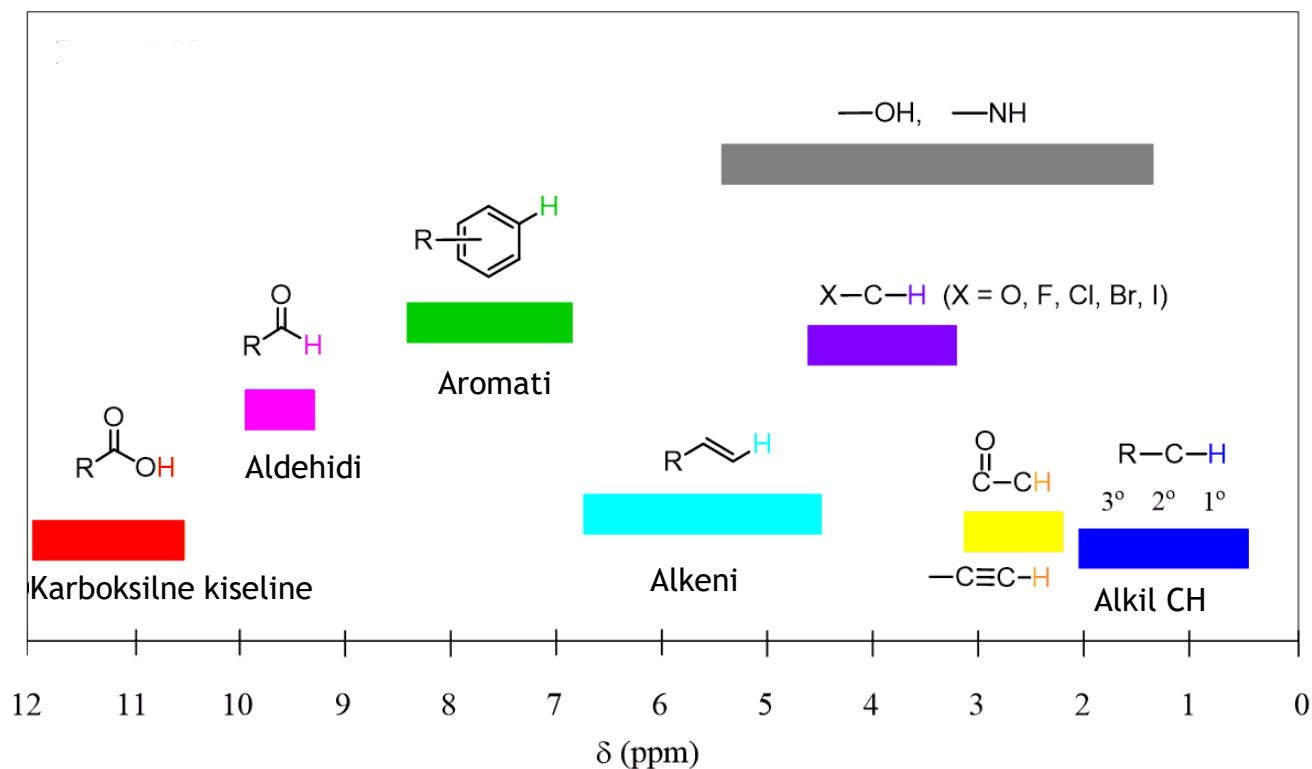
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Analiza rezultata - kako početi?



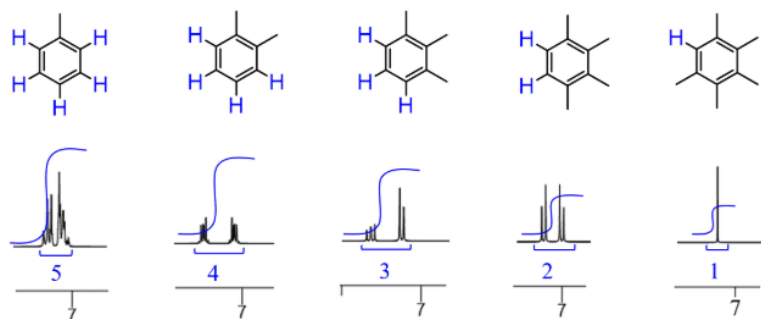
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- **Kemijski pomak**
- Različite funkcionalne grupe imaju različitu energiju za rezonantnu apsorpciju na temelju kojih se identificiraju (kao kod IR spektroskopije)
- Prvi korak u NMR analizi

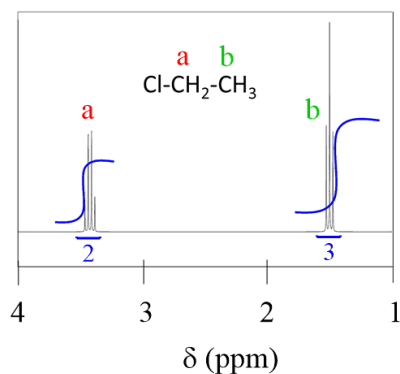


Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

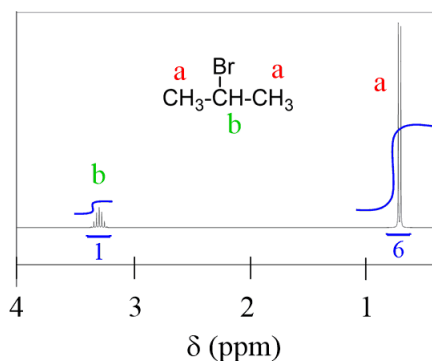
- Broj protona - NMR integrali
- NMR daje informaciju o broju protona za svaki signal
- Broj protona je proporcionalan integralu površine ispod signala



Površina signala aromata koji sadrži 5 protona je 5x veća od aromata s 1 protonom



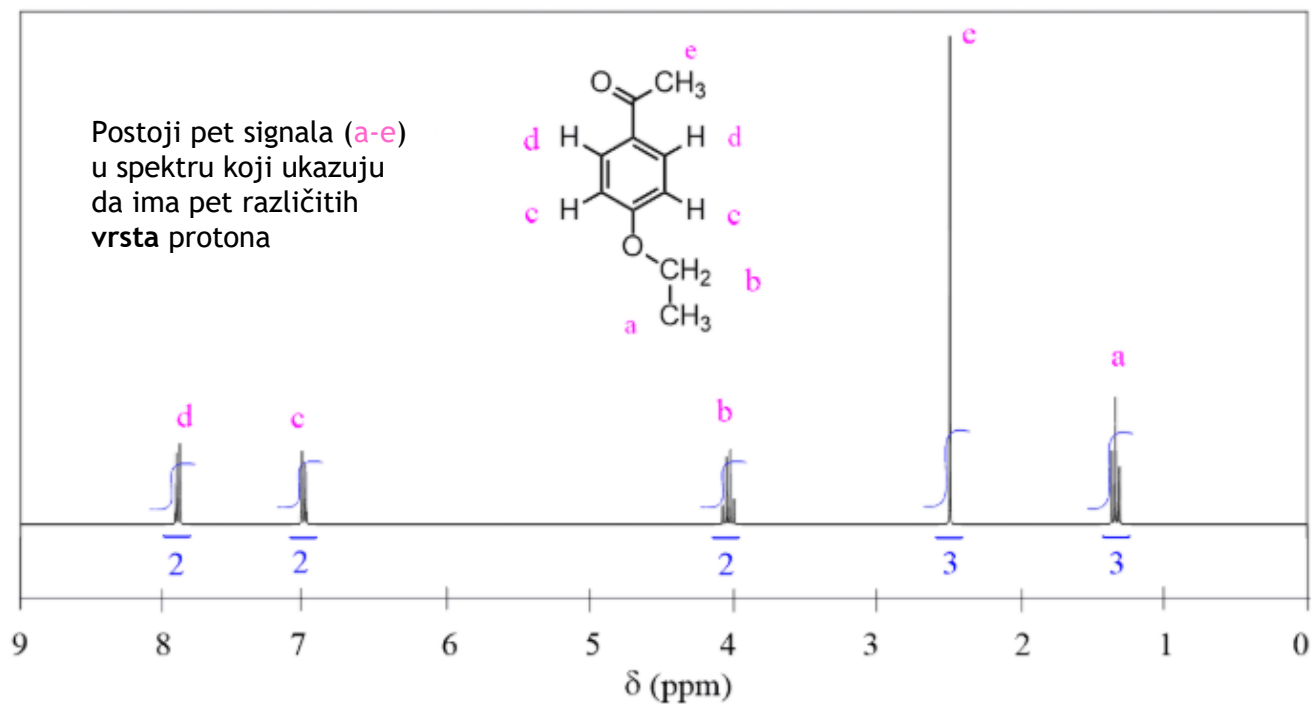
Integral signala **b** je 1,5x veći od integrala signala **a** jer je omjer protona 3:2



Integral signala **a** je 6x veći od integrala signala **b** jer je omjer protona 6:1

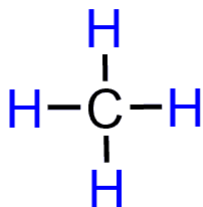
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Broj različitih protona

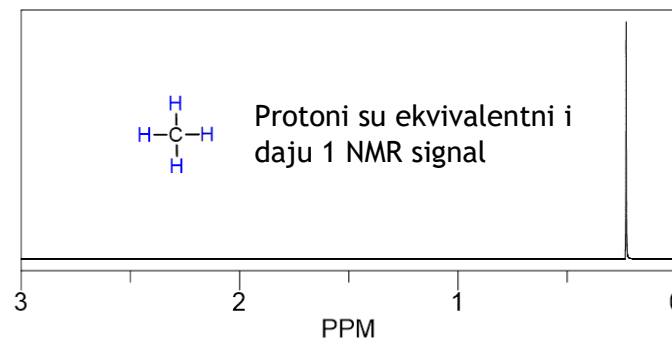


Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

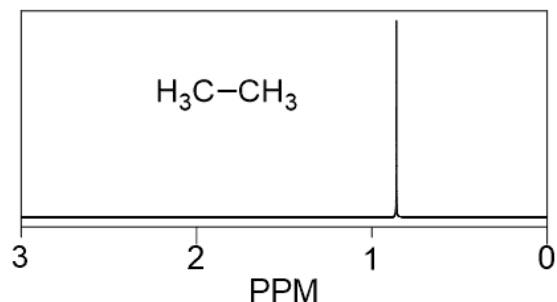
- Broj različitih protona
- Što znači vrsta protona?
- Protoni su grupirani u vrste ovisno o **okruženju**



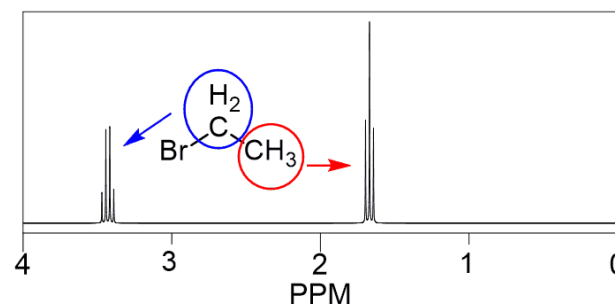
Koliko NMR signala ima metan?



Metan ima 4 protona, ali svaki proton ima istu povezanost i svi su u istom okruženju



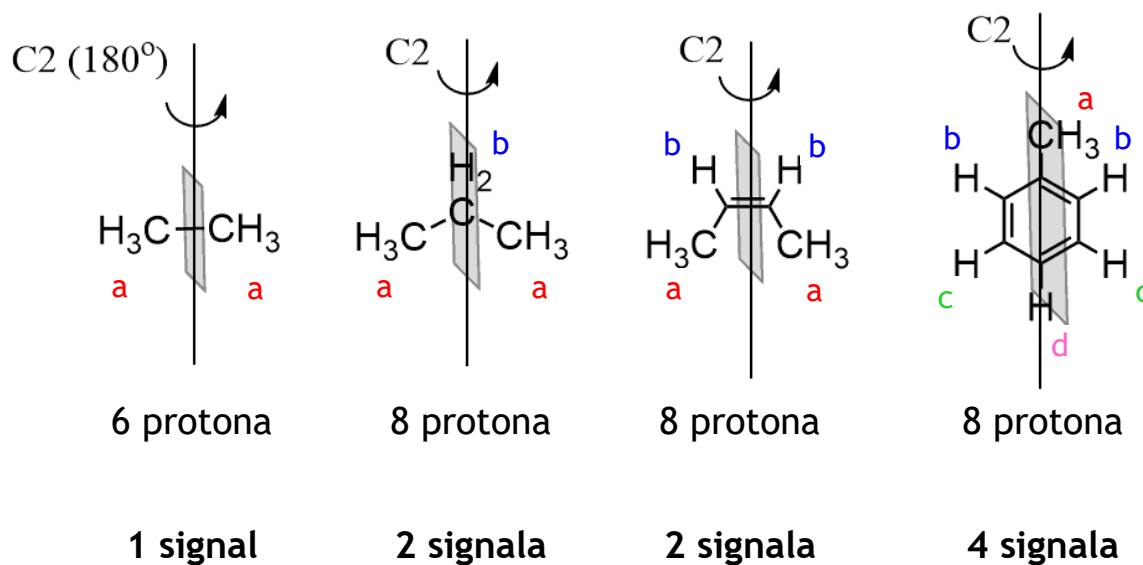
Identično za etan, 6 protona, ali su svi ekvivalentni - 1 NMR signal



Ali za bromoetan postoje 2 signala - protoni CH_2 grupe su bliže bromu i razlikuju se od protona iz CH_3 grupe

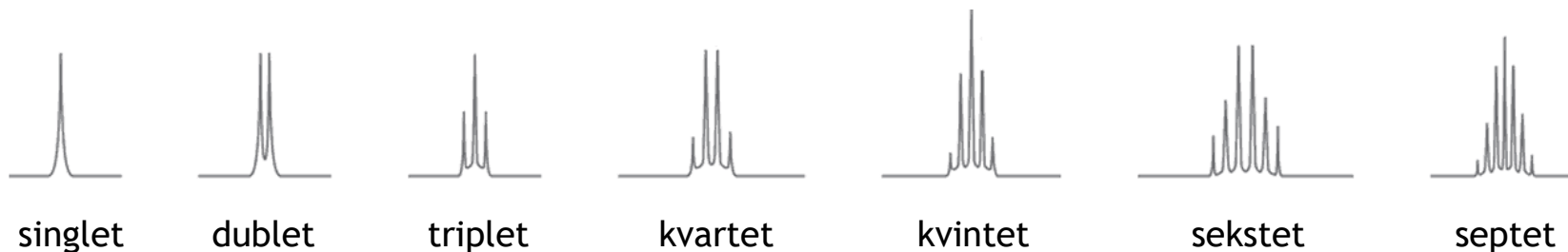
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Broj različitih protona
- Jesu li protoni identični može se relativno lako odrediti testom simetričnosti
- Ako su dva protona reflektiraju kroz ravninu simetrije ili se mogu zamijeniti osi simetrije, daju jedan signal
- Element simetrije - 1 signal, ekvivalentni protoni
- Nema elemenata simetrije - više signala, nisu ekvivalentni protoni



Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

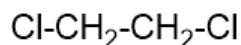
- **Multiplicitet - spin-spin dijeljenje**
- **Ovisno o broju susjednih protona**, signal proučavanog protona **dijeli se na linije**
- Najjednostavniji signal sastoji se od jedne linije (**singlet**); slijede **dublet**, **triplet** itd., signal s više od 7 linija naziva se **multiplet**



- **Broj linija se dobije pomoću N+1 pravila**, gdje je **N broj susjednih protona**
- Ako proton ima jednog susjeda, daje dublet (1+1), ako su dva, daje triplet (2+1) itd.
- **Dijeljenje se dešava samo kod ne-ekvivalentnih protona**

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

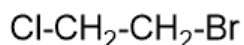
- **Multiplicitet - spin-spin dijeljenje**
- **Dijeljenje se dešava samo kod ne-ekvivalentnih protona**



a

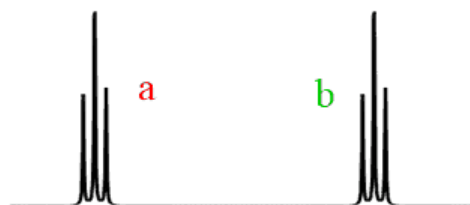


Svi protoni su ekvivalentni (**a**), nema dijeljenja, NMR signal je jedan singlet

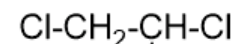


a

b

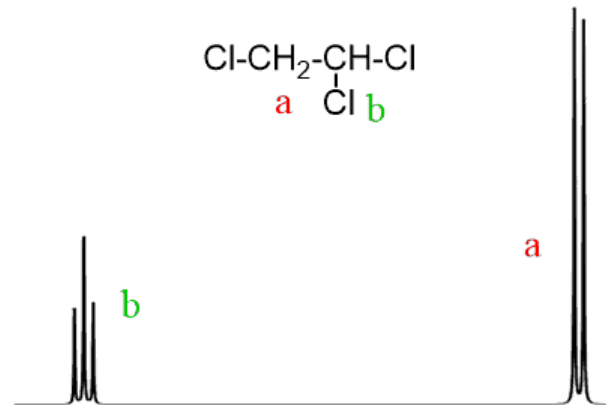


Postoje dva NMR signala. Zbog različitih halogena, **a** i **b** nisu ekvivalentni i svaki dijeli susjedni signal u triplet jer su dva **a** i **b** protona (n+1 pravilo)



a

b



Dva NMR signala potječu od dvije vrste ne-ekvivalentnih protona. Dva **a** protona dijele signal **b** u triplet, dok **b** proton dijeli **a** signal u dublet (n+1 pravilo)

MOLEKULSKE MASE I RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA

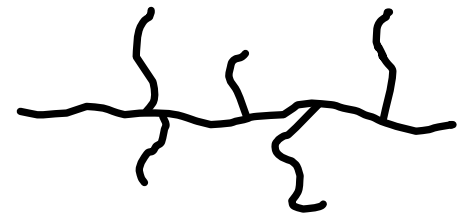
- **Molarna masa** - jednoznačna karakteristika niskomolekularnih spojeva
- **Sintetski polimeri - smjese** makromolekula
 - to je posljedica različitog stupnja polimerizacije (*degree of polymerization*, DP), odnosno statistički raspoređenog **različitog broja monomernih jedinica (n)** u molekuli polimera
 - $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$
 - to svojstvo polimera naziva se **disperznost** ili **neuniformnost**

- **Neuniformnost podrazumijeva:**
 - različitu **duljinu** polimernog lanca
 - različiti **stupanj** razgranatosti
 - različitu **raspodjelu** ponavljajućih jedinica u kopolimerima

linearna molekula polimera



razgranata molekula polimera



- **Neuniformnost** (disperznost) sustava karakterizira se s dva statistička parametra:
 - **prosječnom molarnom masom**
 - **raspodjelom molarnih 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 molarnih 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 molarnih 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 M_n i M_w ?

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

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

U gradu koje veličine živi prosječna osoba unutar populacije?

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

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

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

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

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

749.803

- **Viskozni prosjek molarnih 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 molarnih 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

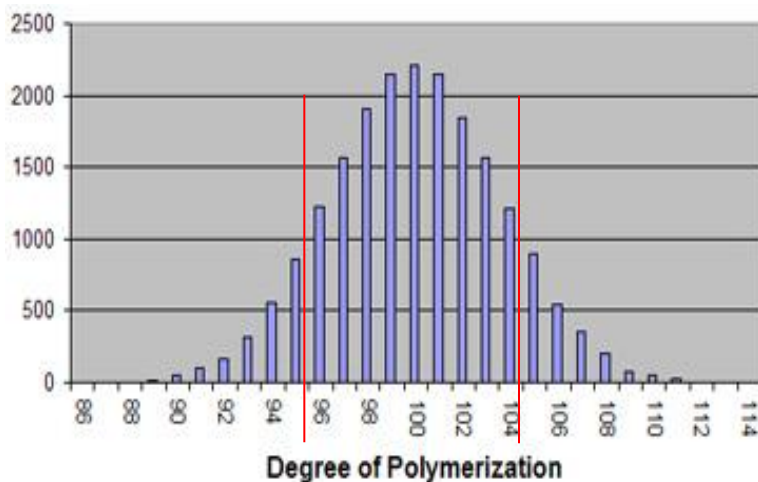
$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

- **Disperznost ($\bar{D}$) - M_w/M_n - definira raspodjelu molarnih masa polimera**

$M_w/M_n = 1$	monodisperzni sustav
$M_w/M_n \leq 1,5$	kontrolirane radikalne polimerizacije
$M_w/M_n = 1,5-2$	adicijske (lančane) i stupnjevite polimerizacije
$M_w/M_n = 2-5$	polimeri dobiveni polimerizacijama s visokom konverzijom
$M_w/M_n = 10-50$	polimeri s razgranatim molekulama

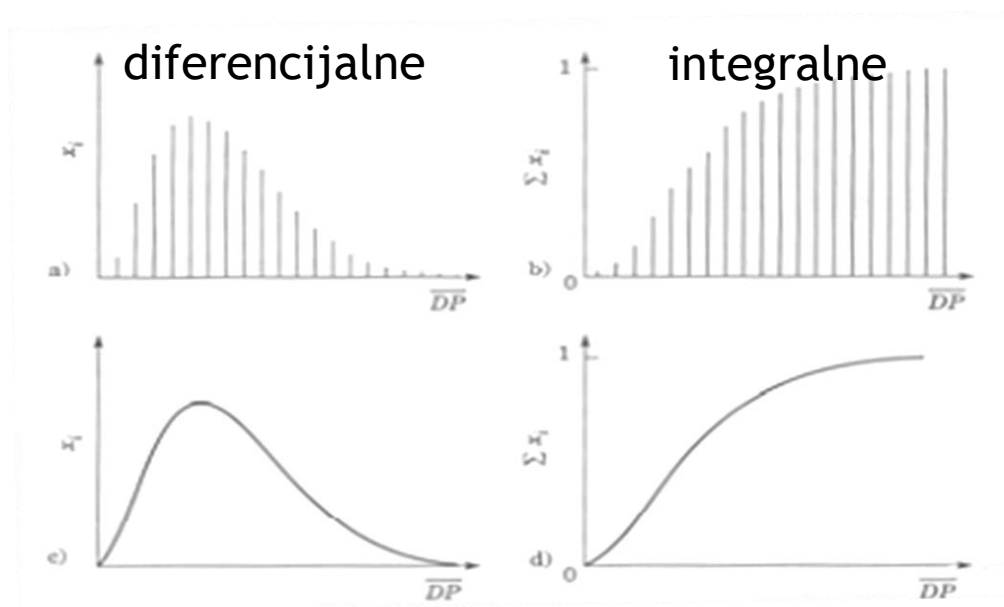
Raspodjela: široka $\rightarrow M_w/M_n$ - disperznost velika
 uska $\rightarrow M_w/M_n$ - disperznost mala

- **Raspodjela molarnih masa**
- Opisuje učestalost pojavljivanja molekula pojedinog određenog stupnja polimerizacije (DP) u uzorku
- **Raspodjela molarnih masa** polimernog uzorka opisuje se **distribucijskim funkcijama**, kao molarni, x_i ili maseni, w_i udio molekula molarne mase M_i , odnosno DP
- Sve su raspodjele molarnih masa diskontinuirane



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

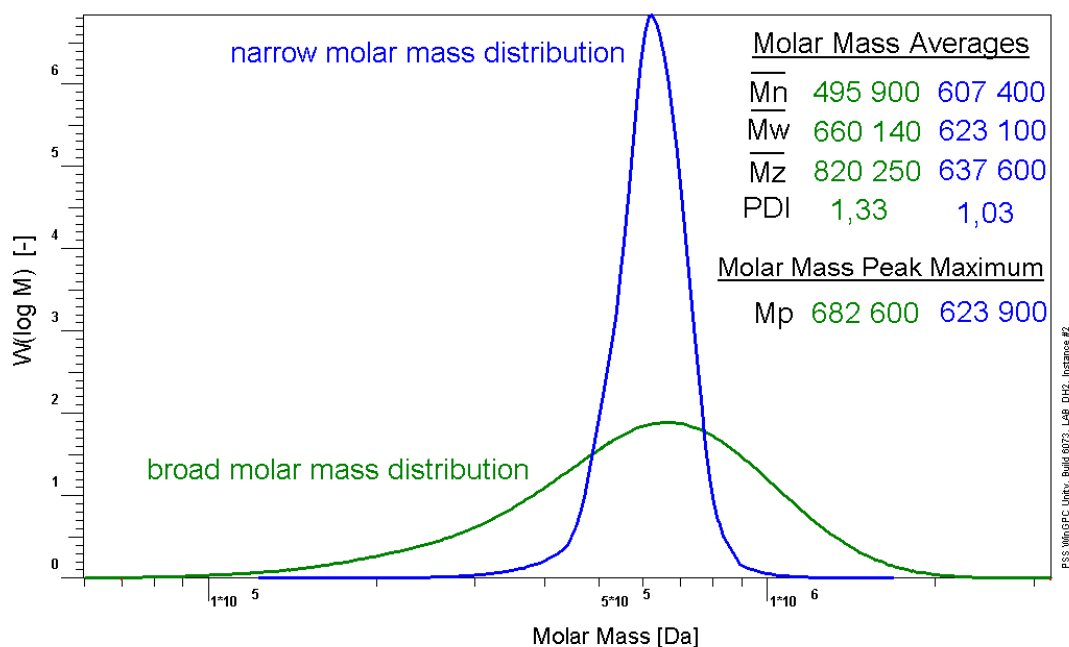
- **Dobivene krivulje molekulskih masa su diskontinuirane jer opisuju polidisperzni sustav, prevode se u kontinuirane - diferencijalne ili integralne krivulje**



diskontinuirane

kontinuirane

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

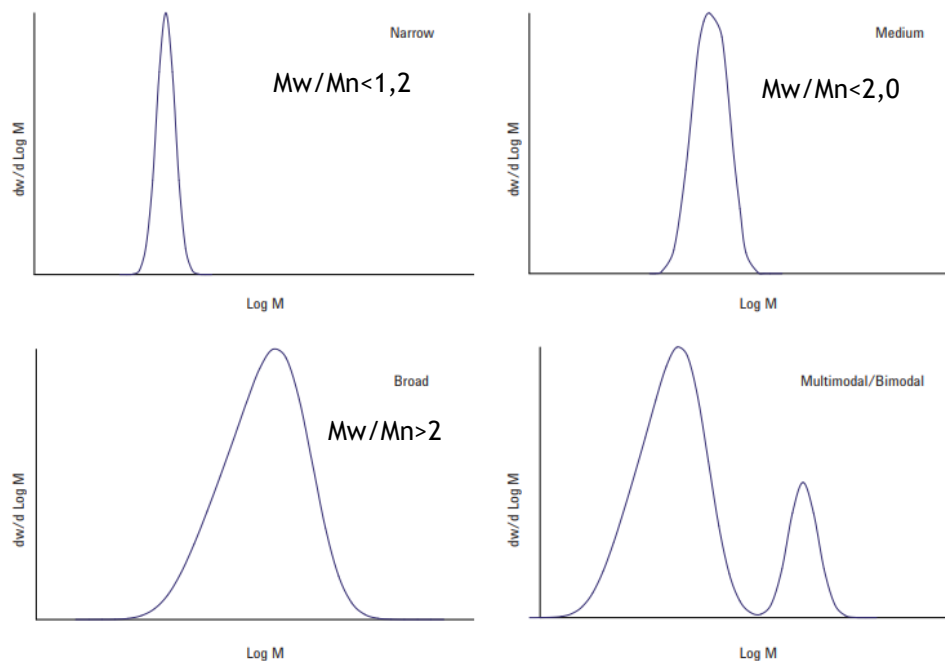


Uska raspodjela - svojstva

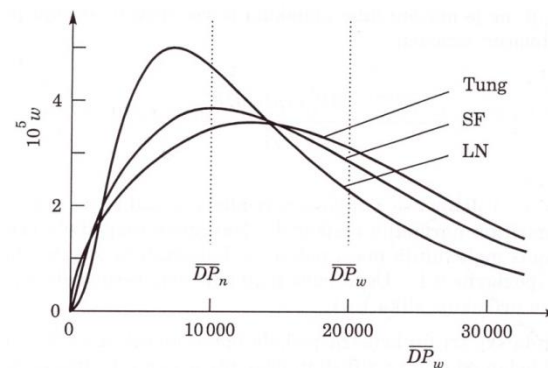
polimer tvrd, veće viskoznosti, sporo teče, teško preradljiv

Široka raspodjela - svojstva

polimer elastičan, manje viskozan, lakše teče, lakše preradljiv



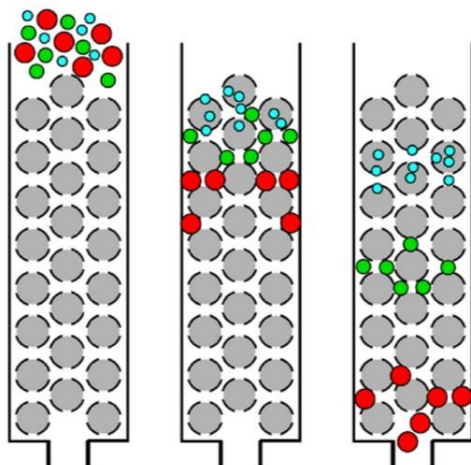
- Krivulje raspodjele mogu biti Gausove ili s pomakom prema višim ili nižim molarnim masama, opisuju se jednačbama tih krivulja:
- Schulz-Floryieva (SF) ili najvjerojatnija raspodjela
- Poissonova raspodjela
- Kubinova raspodjela
- Tungova raspodjela (Tung)
- Logaritam normalna (LN)



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

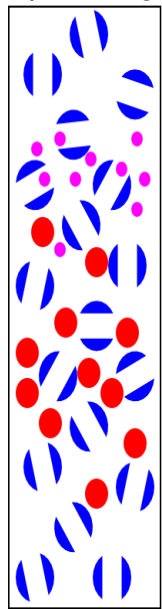
(GPC - Gel permeation chromatography, SEC - Size exclusion chromatography)

- Instrumentalna tehnika razdvajanja molekula polimera po veličini, kojom se određuju molarne mase i raspodjela molarnih 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



- 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

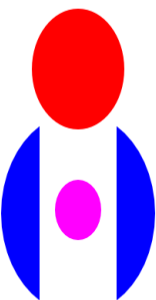
Kolona s
propusnim gelom



Shema kolone



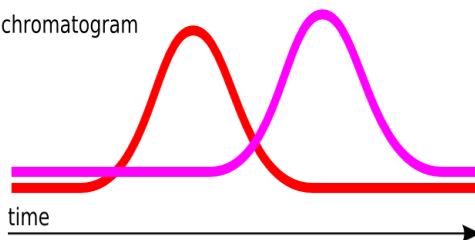
Large particles cannot enter gel and are excluded. They have less volume to traverse and elute sooner.



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

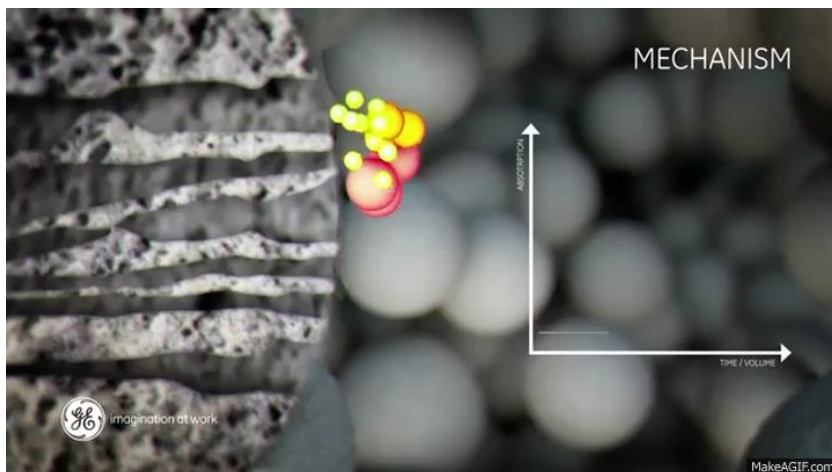


chromatogram



Vrijeme

- **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

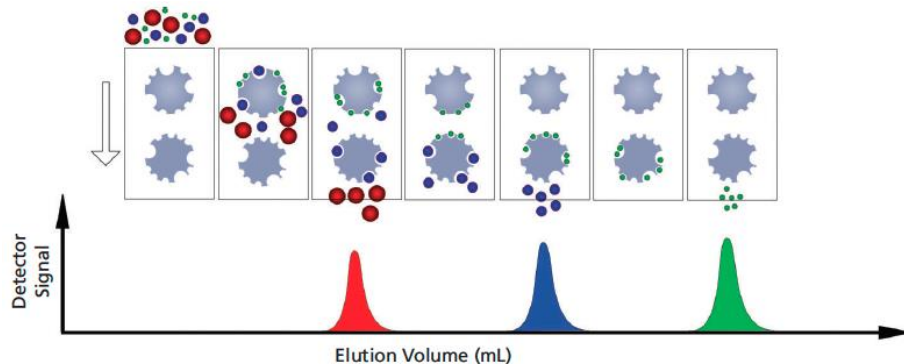


- Otapalo:
 - tetrahidrofuran (THF), kloroform, dimetil formamid (DMF), toluen
 - mora u potpunosti otopiti uzorak (filtriranje prije injektiranja)
 - koristi se mala količina uzorka (5 - 25 mg) i razrijeđena otopina (m:m = 1:75) uz male volume injektiranja (cca 300 µL)
- Stacionarna faza (gel):
 - umreženi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

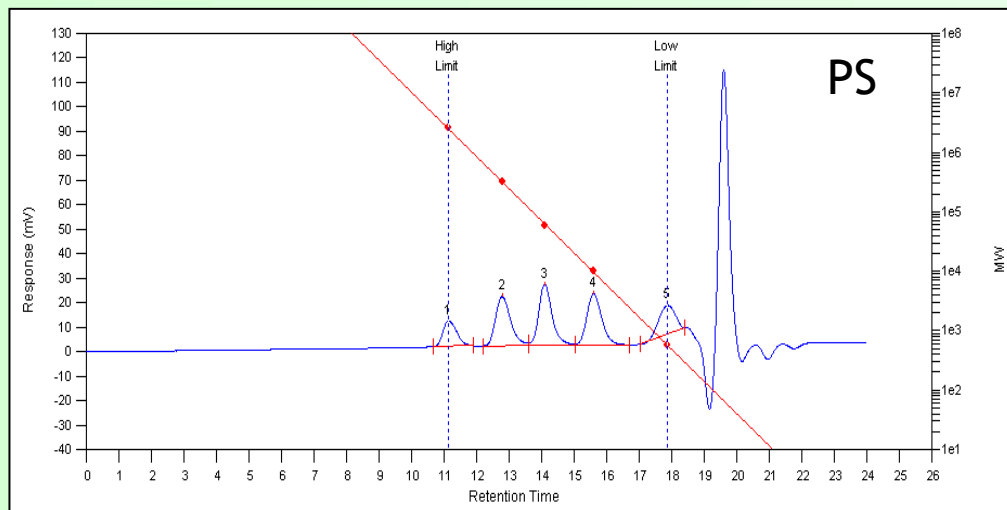
- **Detektor**
- Koncentracija molekula polimera na izlazu iz kolone određuje se najčešće mjerenjem indeksa loma svjetla



- **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 M_v

- 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

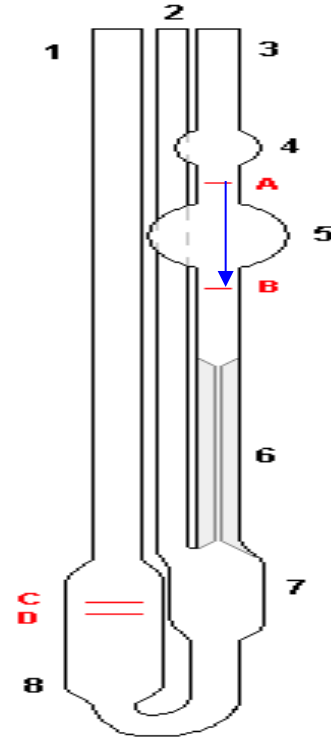
t = vrijeme protjecanja

l = dužina kapilare

r = promjer kapilare

p = hidrostatski tlak

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

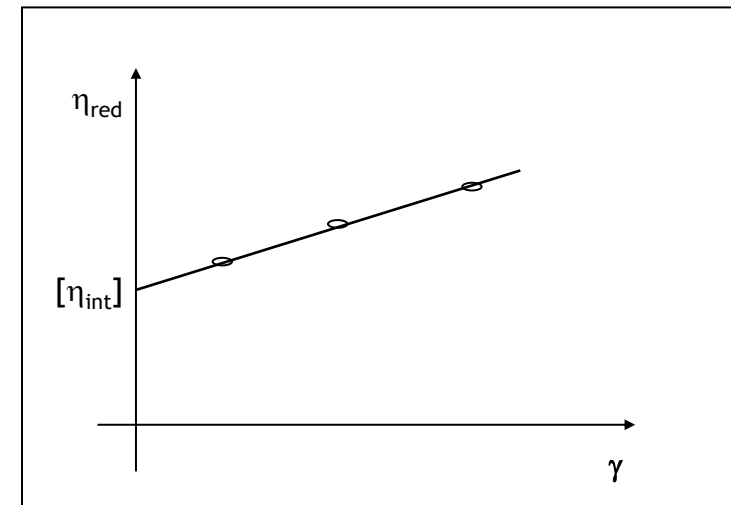
$[\eta_{int}]$ - intrinzička viskoznost tj. granični viskozni broj

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

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

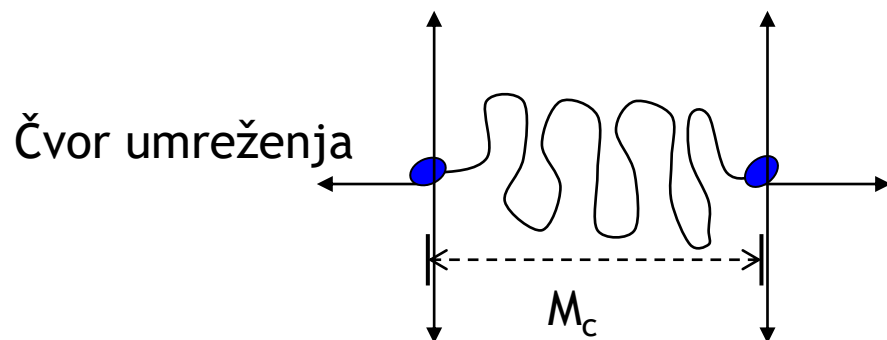
$$[\eta_{int}] = K * M_v^\alpha$$

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



Molekulske mase mreže (M_c) 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



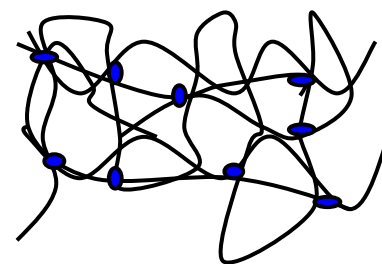
$$M_c = 1 / \nu$$

gdje je

- ν gustoća umreženja u polimeru
- M_c molekulske mase mreže

M_c je moguće odrediti:

mjenjem ravnotežnog bubrenja
testom naprezanje-istezanje



Umreženi polimer-mreža

$$\nu = 2C_1 RT$$

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