

S a d r Ź a j

3_{/14}

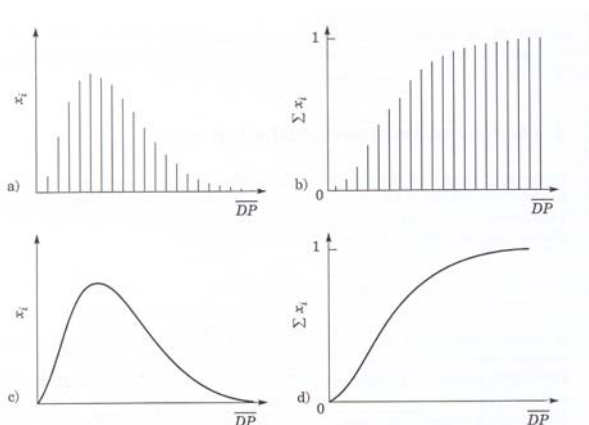
Raspodjela molnih masa.

Metode određivanja raspodjele molnih masa:

SEC / GPC, MALDI-TOF

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-1/28

Sintetski polimeri - uobičajeno polidisperzni s obzirom na molnu masu - posljedica reakcijskog mehanizma polimerizacije.



Raspodjela molnog udjela polimera stupnja polimerizacije DP:
a) diskontinuirana diferencijalna, b) diskontinuirana integralna,
c) diskontinuirana diferencijalna, d) diskontinuirana integralna

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-2/28

Određivanje vrijednosti molnih masa i neuniformnosti polimera od velike je praktične važnosti jer većina fizikalnih, kemijskih i primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim vrijednostima.

Zato se takvi polimerni sustavi uobičajeno opisuju odgovarajućim prosječnim vrijednostima.

Brojčani prosjek molnih masa:

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + n_4 M_4 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Maseni prosjek molnih masa:

$$\overline{M}_w = \frac{n_1 M_1}{\sum n_i M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2 M_2}{\sum n_i M_i} \cdot M_2 + \frac{n_3 M_3}{\sum n_i M_i} \cdot M_3 + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

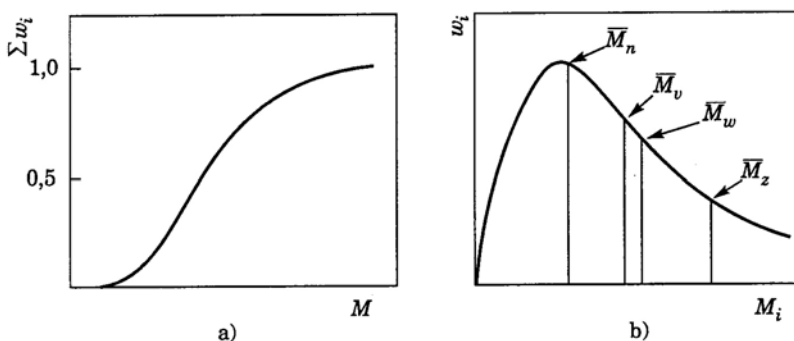
$M_1, M_2, M_3, M_4 \dots M_i$ - molne mase pojedinih skupina u smjesi
 $n_1, n_2, n_3, n_4 \dots n_i$ - njihov broj u pojedinoj skupini.

Brojčani prosjek molnih masa, $\overline{M}_n$, vrlo je osjetljiv na prisutnost molekula nižih molnih masa, dok se masni prosjek molnih masa, $\overline{M}_w$, znatno mijenja uz samo malu količinu molekula viših molnih masa.

- Z-prosjek molnih masa, M_z
- viskozimetrijski prosjek molnih masa, M_v - makromolekule većih masa čine otopinu viskoznijom

$$[\eta] = K \times M_v^a$$

K i a - konstante za odgovarajući polimer, otapalo i temperaturu



Raspodjele molnih masa: a) integralna, b) diferencijalna

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-5/28

Polidisperznost - mjera heterogenosti (širine raspodjele) molnih masa polimernog uzorka.

Izračunava se kao omjer *masenog* prosjeka molnih masa, M_w , i *brojčanog* prosjeka molnih masa, M_n :

$$PDI = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

$PDI = 1$, idealni slučaj; biopolimeri

$PDI \gg 1$, sintetski polimeri; veća vrijednost PDI - šira raspodjela molnih masa - izraženija strukturna heterogenost polimerne tvari i lošija primjenska svojstva.

$PDI \geq 1$ (od 1,01 do 1,3), sintetski polimeri dobiveni posebnim reakcijskim mehanizmima, tzv. „živućim“ ionskim i radikalskim polimerizacijama.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-6/28

Polidisperznost tipičnih polimernih sustava

<i>Vrsta polimera</i>	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1. Uniformni, monodisperzni polimeri	1,0
2. Neterminirani (živi) polimeri	1,01 – 1,05
3. Lančani polimeri dobiveni uz reakciju terminacije rekombinacijom makroradikala	1,5
4. Polimeri dobiveni stupnjevitim ili reakcijama lančane polimerizacije uz terminaciju disproporcioniranjem	2,0
5. Polimeri dobiveni mehanizmom lančanih polimerizacija pri visokim konverzijama	2 – 5
6. Polimeri nastali uz reakcije autoakceleracije	5 – 10
7. Polimeri s granatim molekulama	10 – 50

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-7/28

Primjer

10 molekula molne mase 100
20 molekula molne mase 500
40 molekula molne mase 1000
5 molekula molne mase 10000

Brojčani prosjek molnih masa:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{(10 \times 100) + (20 \times 500) + (40 \times 1000) + (5 \times 10000)}{10 + 20 + 40 + 5} = 1347$$

Maseni prosjek molnih masa:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{(10 \times 100^2) + (20 \times 500^2) + (40 \times 1000^2) + (5 \times 10000^2)}{(10 \times 100) + (20 \times 500) + (40 \times 1000) + (5 \times 10000)} = 5390$$

Polidisperznost: $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 4$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-8/28

Kromatografija isključenja po veličini

(Size Exclusion Chromatography, SEC)

Kromatografija na propusnom gelu

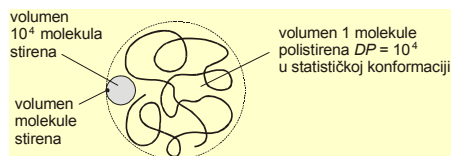
(Gel Permeation Chromatography, GPC)



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-9/28

Instrumentalna metoda za određivanje raspodjele molnih masa i prosječnih vrijednosti molnih masa makromolekulnih tvari (dodatno, i za frakcionaciju):
sintetskih i prirodnih polimera, biopolimera -
bjelančevina, polisaharida, nukleinskih kiselina...

- tekućinska kromatografska metoda
- razdijeljivanje se temelji na veličini čestice, odnosno, hidrodinamičkom volumenu molekule u otopini



Slikoviti prikaz volumena molekule stirena i makromolekule polistirena s $DP_n = 10^4$ u statističkoj konformaciji

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-10/28

Gel = stacionarna (nepokretna) faza:

- (1) silikati, umreženi polistiren
(srednji i visoki tlakovi, sintetski polimeri),
- (2) poliakrilamid, dekstran, agar
(filtracija pri niskom tlaku, biopolimeri)

Otapalo = mobilna (pokretna) faza:

- (1) voda,
- (2) organsko otapalo; THF, DMF, toluen

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-11/28

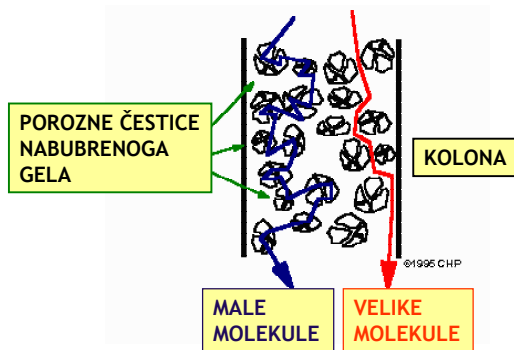
Skica SEC uređaja



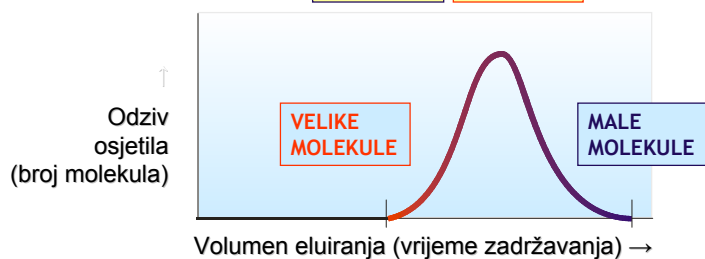
(oporaba destilacijom)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-12/28

Skica SEC kromatografske kolone



Kromatogram

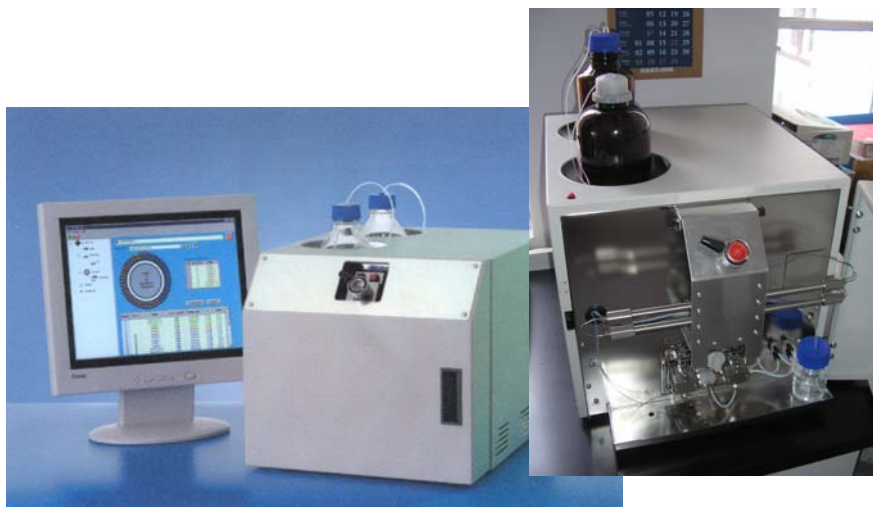


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-13/28



Primjer modularno
ustrojenog SEC
instrumenta

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-14/28



Primjer integralno ustrojenog SEC instrumenta

Instrument: PL-GPC 20 Polymer Laboratories

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-15/28

Mjerenje i analiza (1)

Priprava uzorka - otapanje polimera u odgovarajućem, termodinamički dobrom otapalu; uobičajeno u koncentracijama ne većim od 5 mg polimera / 1 mL otapala.

Prednost metode: mala količina uzorka (5 - 25 mg)

Nedostatak: polimeri moraju biti topljivi.

(polimerni uzorak: PS-DIOKI / otapalo: tetrahidrofuran)

poli(etilen-ko-propilen)
EPC

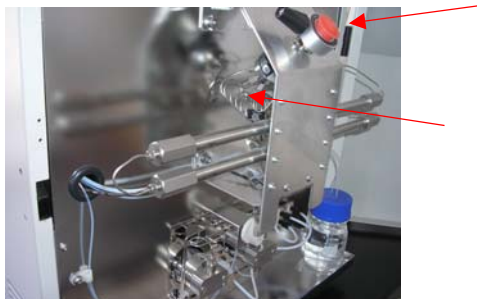


otopina EPC / mineralno ulje

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-16/28

Mjerenje i analiza (2)

Injektiranje otopine polimernoga uzorka u „petlju“
instrumenta;
uobičajeni volumeni injektiranja: 10 - 500 μL
(100 μL)

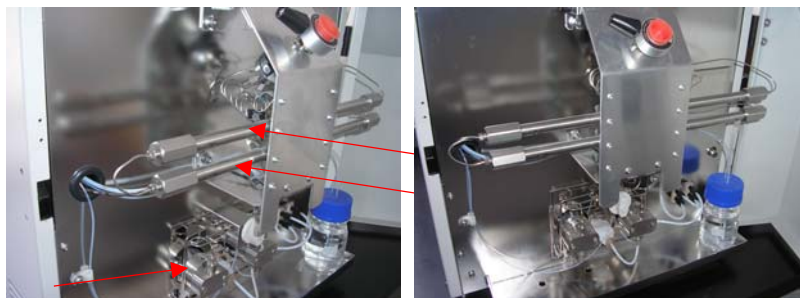


(brzina protjecanja tetrahidrofurana - otapalo i eluens -
kroz kromatografski sustav = 1 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-17/28

Mjerenje i analiza (3)

Mobilna faza - otapalo - zahvaća otopinu polimera i vodi
kroz razdjelne kolone - razdvajanje po veličini



(razdjelna jedinica: dvije serijski povezane PLgel Mixed-B
kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) kopolimernim
gelom veličina čestica 3-100 μm)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-18/28

Mjerenje i analiza (3)

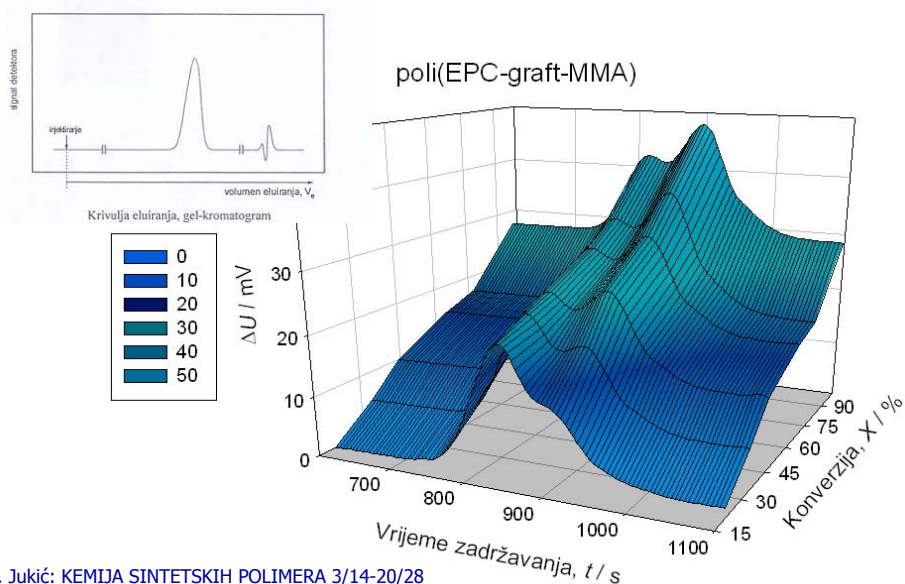
Koncentracije razdijeljenih polimernih makromolekula na izlazu iz sustava kolona prate se mjerenjem prikladnih fizikalnih svojstava otopina: indeksa loma (RI) ili apsorpcije elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom (UV) području.

Odziv detektora (povezan s koncentracijom makromolekula) funkcija je volumena eluiranja (V_e) / vremena zadržavanja.

(diferencijalni refraktometar: čisto otapalo / otopina polimera)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-19/28

Rezultat mjerenja: kromatogram

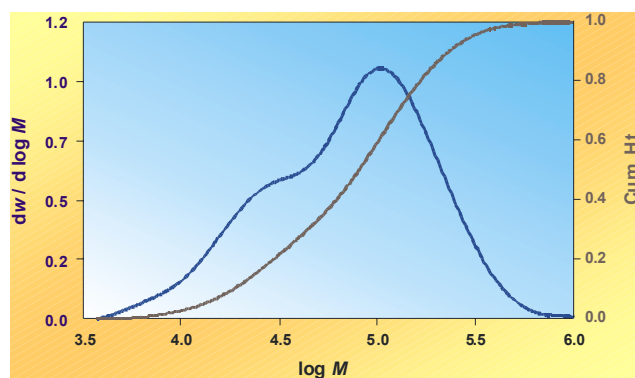


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-20/28

Mjerenje i analiza (4)

Preračunavanje (preko baždarne krivulje) volumena eluiranja / vremena zadržavanja u molnu masu.

Rezultat: krivulja raspodjele molnih masa; diferencijalna i integralna.



Diferencijalna i
integralna krivulja
raspodjele molnih
masa
EPC-graft-PMMA
za $X = 20\%$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-21/28

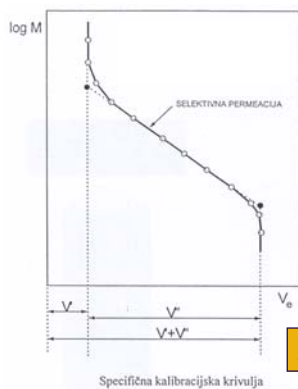
Mjerenje i analiza - baždarne krivulje



Shema mehanizma separacije u kromatografiji isključenjem po veličini

- porozni gel
- potpuno isključena polimerna molekula
- djelomično isključena polimerna molekula
- potpuna penetracija polimernih molekula

Ovisnost molne mase o volumenu eluiranja (vremenu zadržavanja), $V_e = f(M)$, određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih raspodjela molnih masa ($PDI \approx 1$).



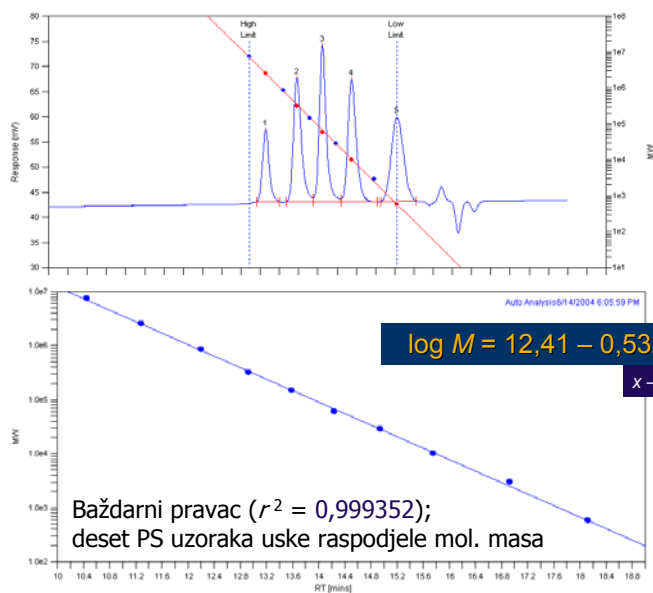
Specifična kalibracijska krivulja

V' – mrtvi volumen kolone
 V'' – volumen pora
 $V' + V''$ – ukupni volumen
 F = prag separacije
 a = granica isključenja

$$\log M = C_0 + C_1 V_e$$

$$\log M = C_0 + C_1 V_e + C_2 V_e^2 + C_3 V_e^3$$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-22/28



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-23/28

Osnovna primjena SEC / GPC:

- 1) određivanje polidisperznosti i raspodjele molnih masa polimera;
- 2) određivanje kvarterne i tercijarne strukture proteina (bjelančevina) mjerenjem prividnog hidrodinamičkog volumena

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-24/28

Nedostatci SEC metode:

- relativna metoda; ne mjeri se molna masa već hidrodinamički volumen koji je složena funkcija sastava i strukture polimera (molne mase, raspodjele sekvencija, granatosti,...), međudjelovanja polimer-polimer i polimer-otapalo, kao i nepoželjnih međudjelovanja stacionarne faze s ispitivanom polimernom tvari;
- primijenjivost baždarnih krivulja određenih polimernih standarda na polimere sličnih sastava i struktura

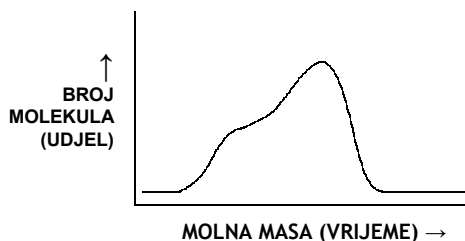
Hidrodinamički volumen - volumen kojeg polimerna makromolekula zauzima o otopini

= f (koncentracije polimera, temperature, vrste otapala, sastava i strukturne građe polimera, međudjelovanja kemijskih vrsta u sustavu,...);

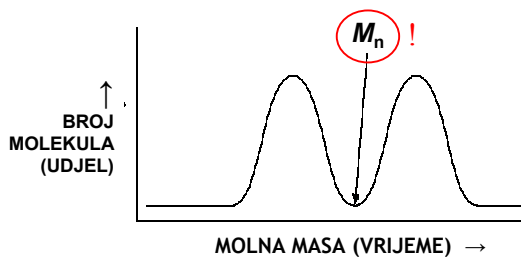
općenito za istu vrstu polimera vrijedi: veća molna masa - veći V_H .

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-25/28

Primjeri raspodjela molnih masa - nedostaci opisa prosječnim vrijednostima

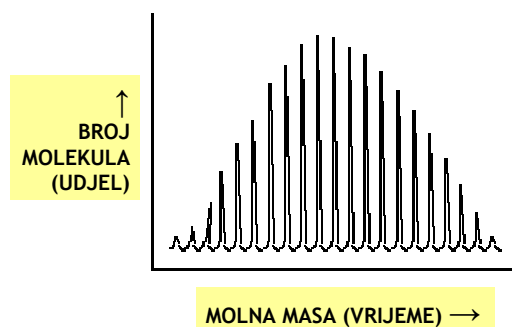


Bimodalna raspodjela kao posljedica gel (Tromsdorffovog) efekta pri visokim konverzijama reakcije



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-26/28

MALDI - matrix-assisted laser desorption / ionization mass spectrometry - apsolutna metoda za mjerenje molnih masa i raspodjele molnih masa.



Najbolji rezultati dobivaju se u kombinaciji s drugim tehnikama!

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-27/28

Metode i područje određivanja prosječnih molekulnih masa

Metoda određivanja	Molekulna masa	Područje
1. KRIOSKOPIJA I EBULIOSKOPIJA	M_n	$10^2 - 5 \times 10^3$
2. KRAJNJE SKUPINE	M_n	$10^2 - 5 \times 10^4$
3. OSMOMETRIJA	M_n	$10^2 - 10^6$
4. RASIPANJE SVJETLA	M_w	$10^3 - 10^7$
5. SEDIMENTACIJA	M_w	$10^3 - 10^7$
6. SEDIMENTACIJSKA RAVNOTEŽA	M_z	$10^3 - 10^7$
7. VISKOZIMETRIJA	M_w	$10^3 - 5 \times 10^7$
8. KROMATOGRAFIJA ISKLJUČENJA PO VELIČINI (SEC/GPC)	M_n, M_w, M_z	$10^3 - 5 \times 10^6$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 3/14-28/28