

# MOLEKULSKA MASA POLIMERA

Ključno svojstvo za posebna svojstva polimera

Neki prirodni polimeri – jednoznačno definirana molekulska masa

Sintetski i drugi prirodni polimeri:

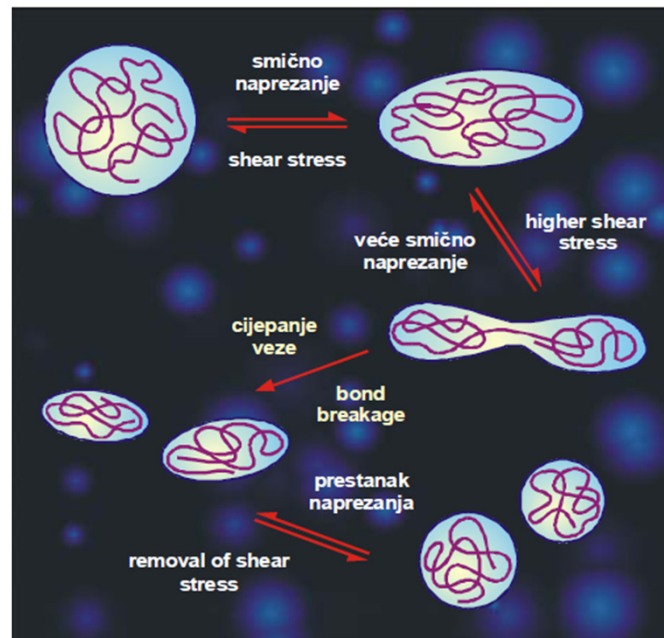
Neuniformnost

Disperznost?

Raspodjela molekulskih masa: uska ili široka?

Primjeri utjecaja  
raspodjele na svojstva:

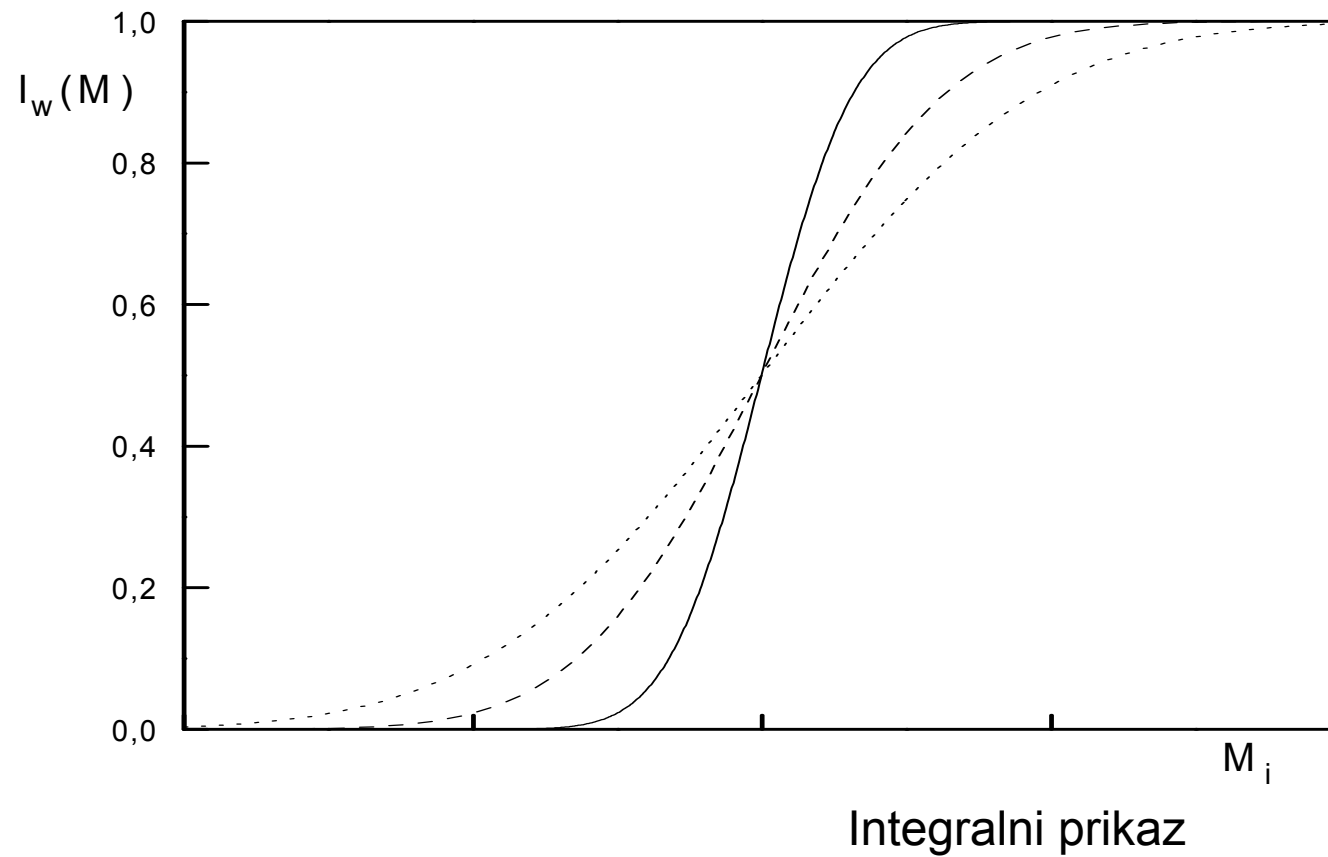
Preradljivost – viskoznost  
Penetracija kroz membranu  
Dodatak motornim uljima



# RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA

Mikroskopski – diskretne

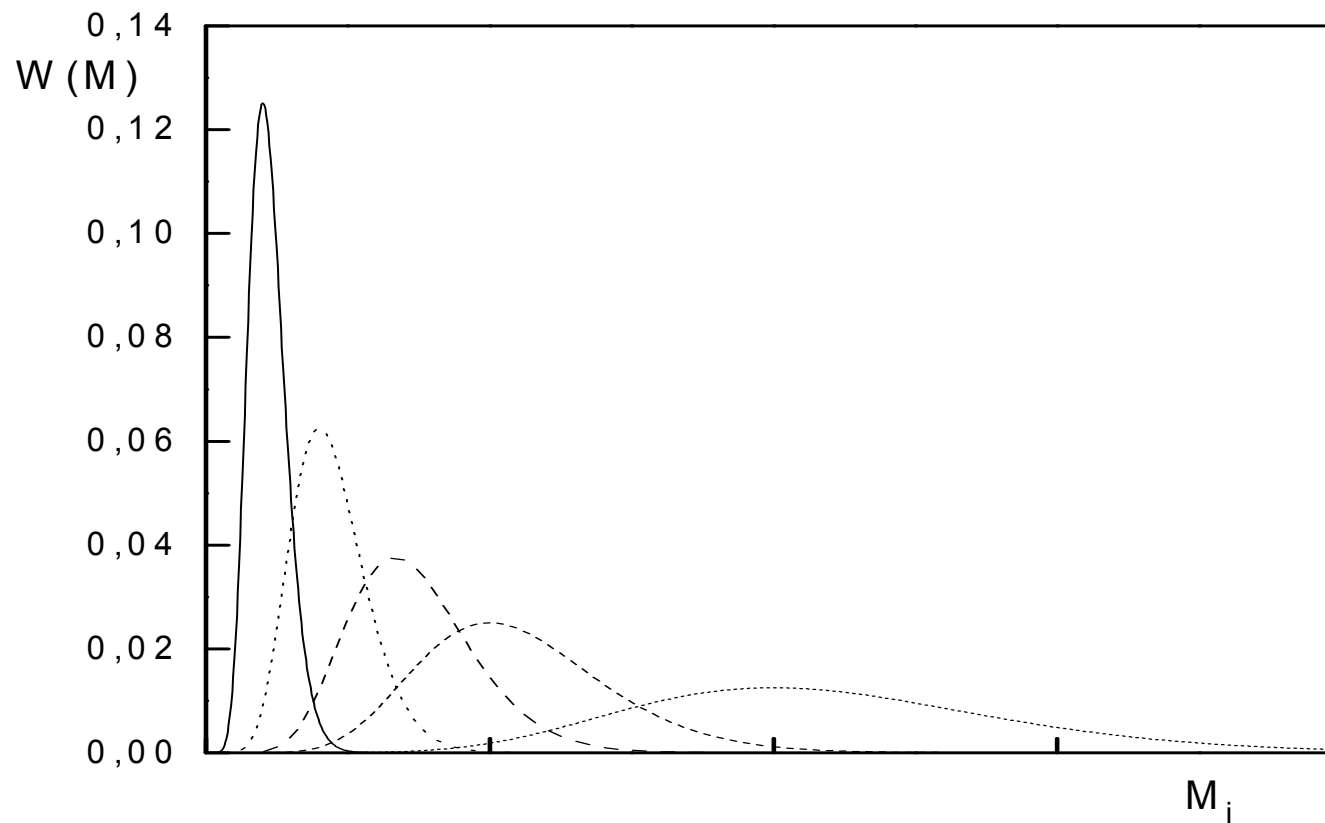
Makroskopski – kontinuirane



# RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA

Mikroskopski – diskretne

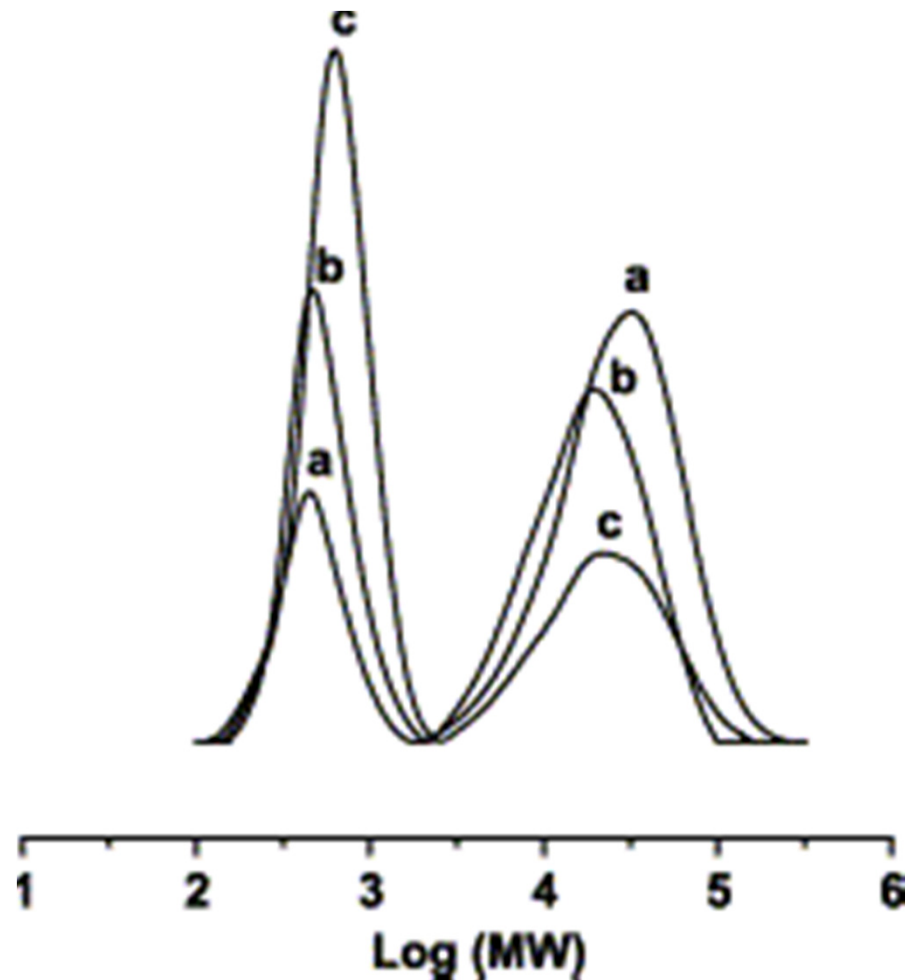
Makroskopski – kontinuirane



Diferencijalni prikaz – integral (zbroj svih udjela) jednak jedinici

# RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA

U pravilu: unimodalne, s repom prema velikim molekulskim masama



Primjer bimodalne raspodjele:  
U pravilu – višestruki mehanizam  
polimerizacije

Eksperimentalno određivanje:  
SEC (GPC) metoda

# FUNKCIJE RASPODJELE

Analitički izrazi: najčešće dvo- i višeparametarski

Je li primjenjiva Gaussova raspodjela?

Integralni izrazi:

$$I_w(M) = \int_0^M W(M) dM$$

$$I_r(M) = \int_0^r F(M) dr$$

$W$  – maseni udio

$$I_w(r) = \int_0^r W(r) dr$$

$$I_r(r) = \int_0^r F(r) dr$$

$F$  – brojčani udio

$r$  – stupanj polimerizacije

$$M = rM_0$$

# FUNKCIJE RASPODJELE

Analitički izrazi: najčešće dvo- i višeparametarski

Je li primjenjiva Gaussova raspodjela?

Diferencijalni izrazi:

$$W(r) = \partial \left[ \int_0^r W(r) dr \right] / \partial r$$

$W$  – maseni udio

$$F(r) = \partial \left[ \int_0^r F(r) dr \right] / \partial r$$

$F$  – brojčani udio

$r$  – stupanj polimerizacije

$$M = rM_0$$

# FUNKCIJE RASPODJELE

Neki primjenjivi analitički izrazi:

Dvoparametarska Schulzova raspodjela:

$$W(r) = \frac{\alpha^{b+1} r^b}{\Gamma(b+1)} \exp(-\alpha r)$$

Parametri:  $\alpha$  i  $b$   
ili:  $p$  i  $b$

$$W(r) = \frac{(-\ln p)^{b+1} r^b p^r}{\Gamma(b+1)}$$

$$I_w(r) = \alpha^{b+1} \exp(\alpha) \frac{\gamma(b+1, r)}{\Gamma(b+1)}$$

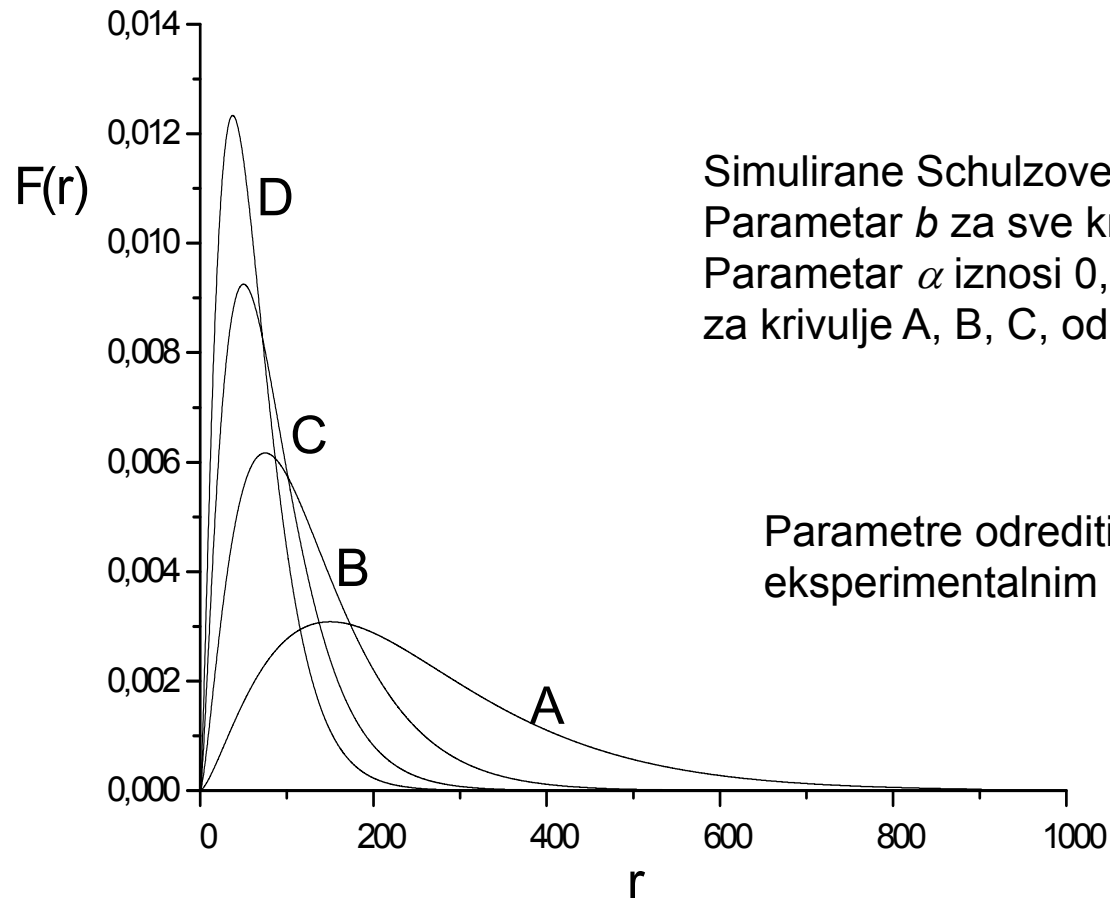
$$I_w(r) = \frac{(-\ln p)^{b+1}}{p} \frac{\gamma(b+1, r)}{\Gamma(b+1)}$$

Potpuna ( $I$ ) i nepotpuna ( $\gamma$ ) statistička gama-funkcija

# FUNKCIJE RASPODJELE

Neki primjenjivi analitički izrazi:

Dvoparametarska Schulzova raspodjela:



Simulirane Schulzove funkcije raspodjele.  
Parametar  $b$  za sve krivulje iznosi 1,5.  
Parametar  $\alpha$  iznosi 0,01; 0,02; 0,03; 0,04  
za krivulje A, B, C, odnosno D.

Parametre odrediti ugođivanjem parametara  
eksperimentalnim podacima (*fitting*)



# FUNKCIJE RASPODJELE

Neki primjenjivi analitički izrazi:

Dvoparametarska Tungova raspodjela:

$$W(r) = myr^{m-1} \exp(-yr^m)$$

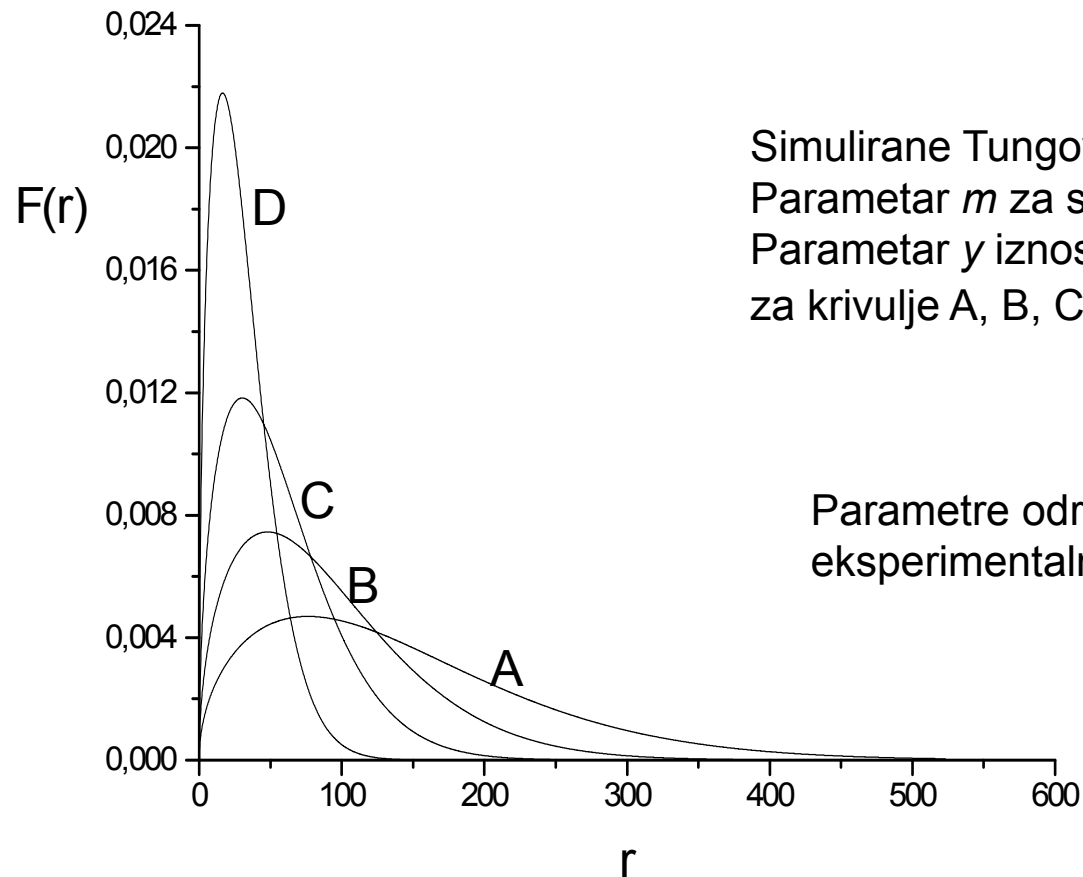
$$I_w(r) = 1 - \exp(-yr^m).$$

Parametri:  $y$  i  $m$

# FUNKCIJE RASPODJELE

Neki primjenjivi analitički izrazi:

Dvoparametarska Tungova raspodjela:



Simulirane Tungove funkcije raspodjele.  
Parametar  $m$  za sve krivulje iznosi 1,5.  
Parametar  $y$  iznosi  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$   
za krivulje A, B, C, odnosno D.

Parametre odrediti ugođivanjem parametara  
eksperimentalnim podacima (*fitting*)

# FUNKCIJE RASPODJELE

Neki primjenjivi analitički izrazi:

Dvoparametarska logaritamsko-normalna:

$$W(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln r - \ln \bar{r}_m}{\sigma}\right)^2\right] \quad \text{Parametri: } r_m \text{ i } \sigma$$

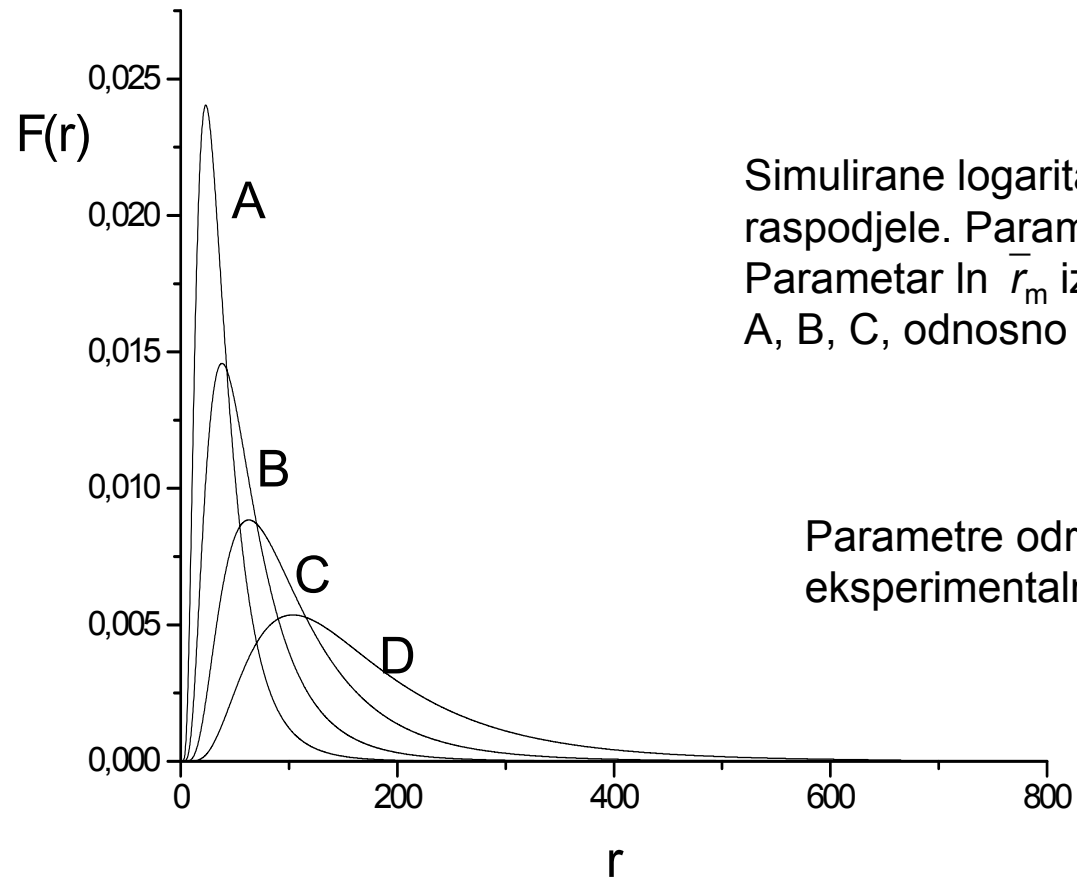
$$I_w(r) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\ln r - \ln \bar{r}_m}{\sigma\sqrt{2}}\right) \right]$$

erf – statistička funkcija pogreške (*error function*)

# FUNKCIJE RASPODJELE

Neki primjenjivi analitički izrazi:

Dvoparametarska logaritamsko-normalna:



Simulirane logaritamsko-normalne funkcije raspodjele. Parametar  $\sigma$  za sve krivulje iznosi 0,6. Parametar  $\ln \bar{r}_m$  iznosi 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 za krivulje A, B, C, odnosno D.

Parametre odrediti ugođivanjem parametara eksperimentalnim podacima (*fitting*)

# PROSJEČNE MOLEKULSKE MASE

Brojčani prosjek molekulskih masa:

Određivanje iz koligativnih svojstava:

- membranska osmometrija
- tlak para

Izračunavanje iz eksperimentalnih raspodjela

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} rF(r)dr}{\int_0^{\infty} F(r)dr}$$

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} W(r)dr}{\int_0^{\infty} \frac{W(r)dr}{r}}$$

$$\bar{M}_n = \bar{r}_n \cdot M_0$$

# PROSJEČNE MOLEKULSKE MASE

Maseni prosjek molekulskih masa:

Određivanje rasipanjem svjetlosti  
(*light scattering*)

Izračunavanje iz eksperimentalnih  
raspodjela dobivenih SEC metodom  
uz, primjerice, RI detektor

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^{\infty} r^2 F(r) dr}{\int_0^{\infty} r F(r) dr}$$

usporedi s:

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} r F(r) dr}{\int_0^{\infty} F(r) dr}$$

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^{\infty} r W(r) dr}{\int_0^{\infty} W(r) dr}$$

$$\bar{M}_w = \bar{r}_w \cdot M_0$$

# PROSJEČNE MOLEKULSKE MASE

z-prosjek molekulskih masa  
(i viši prosjeci):

Izračunavanje iz eksperimentalnih  
raspodjela dobivenih SEC metodom

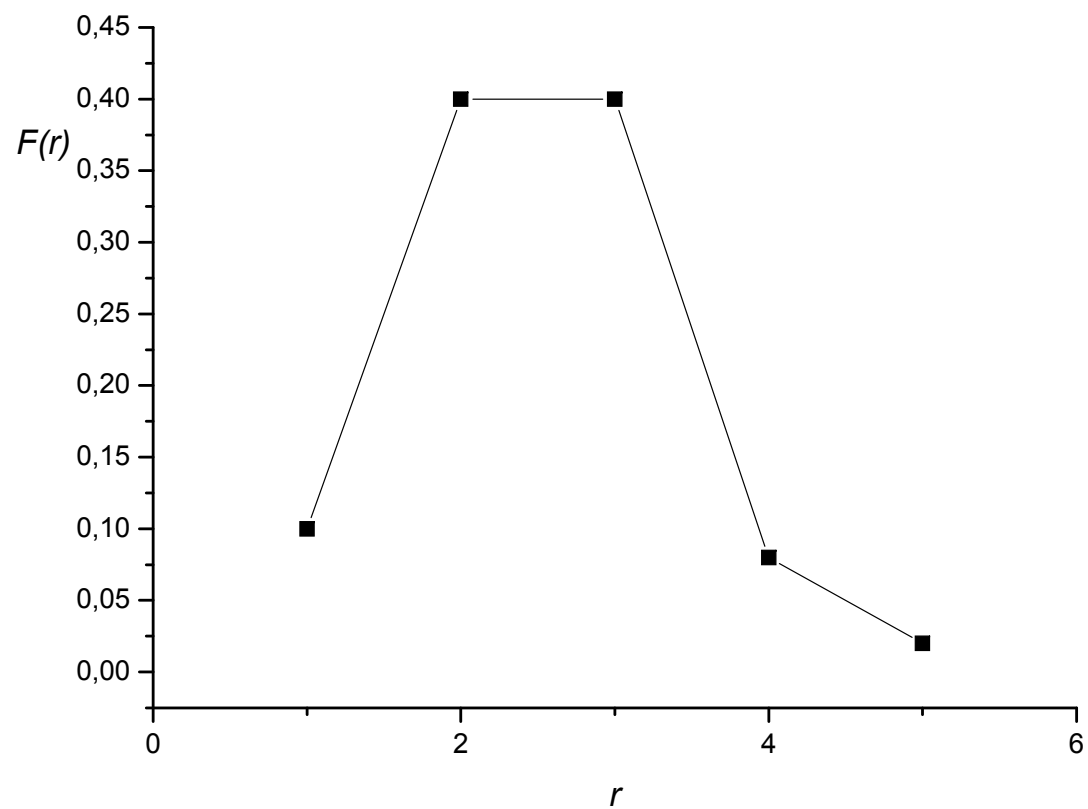
$$\bar{r}_z = \frac{\int_0^{\infty} r^3 F(r) dr}{\int_0^{\infty} r^2 F(r) dr}$$
$$\bar{r}_z = \frac{\int_0^{\infty} r^2 W(r) dr}{\int_0^{\infty} r W(r) dr}$$

Koja je formula za  $r_{z+1}$ ?

# PRIMJER 1

Raspodjela

$r$	1	2	3	4	5
$F(r)$	0,1	0,4	0,4	0,08	0,02





# PRIMJER 1

Raspodjela

$r$	1	2	3	4	5
$F(r)$	0,1	0,4	0,4	0,08	0,02

Brojčani prosjek:

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} rF(r)dr}{\int_0^{\infty} F(r)dr} \quad \bar{r}_n = \frac{\sum_1^5 rF(r)}{\sum_1^5 F(r)} = \frac{1 \cdot 0,1 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,4 + 4 \cdot 0,08 + 5 \cdot 0,02}{1} = 2,52$$

Maseni prosjek:

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^{\infty} r^2 F(r)dr}{\int_0^{\infty} rF(r)dr} \quad \bar{r}_w = \frac{\sum_1^5 r^2 F(r)}{\sum_1^5 rF(r)} = \frac{1^2 \cdot 0,1 + 2^2 \cdot 0,4 + 3^2 \cdot 0,4 + 4^2 \cdot 0,08 + 5^2 \cdot 0,02}{1 \cdot 0,1 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,4 + 4 \cdot 0,08 + 5 \cdot 0,02} = \frac{7,08}{2,52} = 2,81$$

z-prosjek:

$$\bar{r}_z = \frac{\int_0^{\infty} r^3 F(r)dr}{\int_0^{\infty} r^2 F(r)dr} \quad \bar{r}_z = \frac{\sum_1^5 r^3 F(r)}{\sum_1^5 r^2 F(r)} = \frac{1^3 \cdot 0,1 + 2^3 \cdot 0,4 + 3^3 \cdot 0,4 + 4^3 \cdot 0,08 + 5^3 \cdot 0,02}{1^2 \cdot 0,1 + 2^2 \cdot 0,4 + 3^2 \cdot 0,4 + 4^2 \cdot 0,08 + 5^2 \cdot 0,02} = \frac{21,72}{7,08} = 3,07$$

# PRIMJER 1

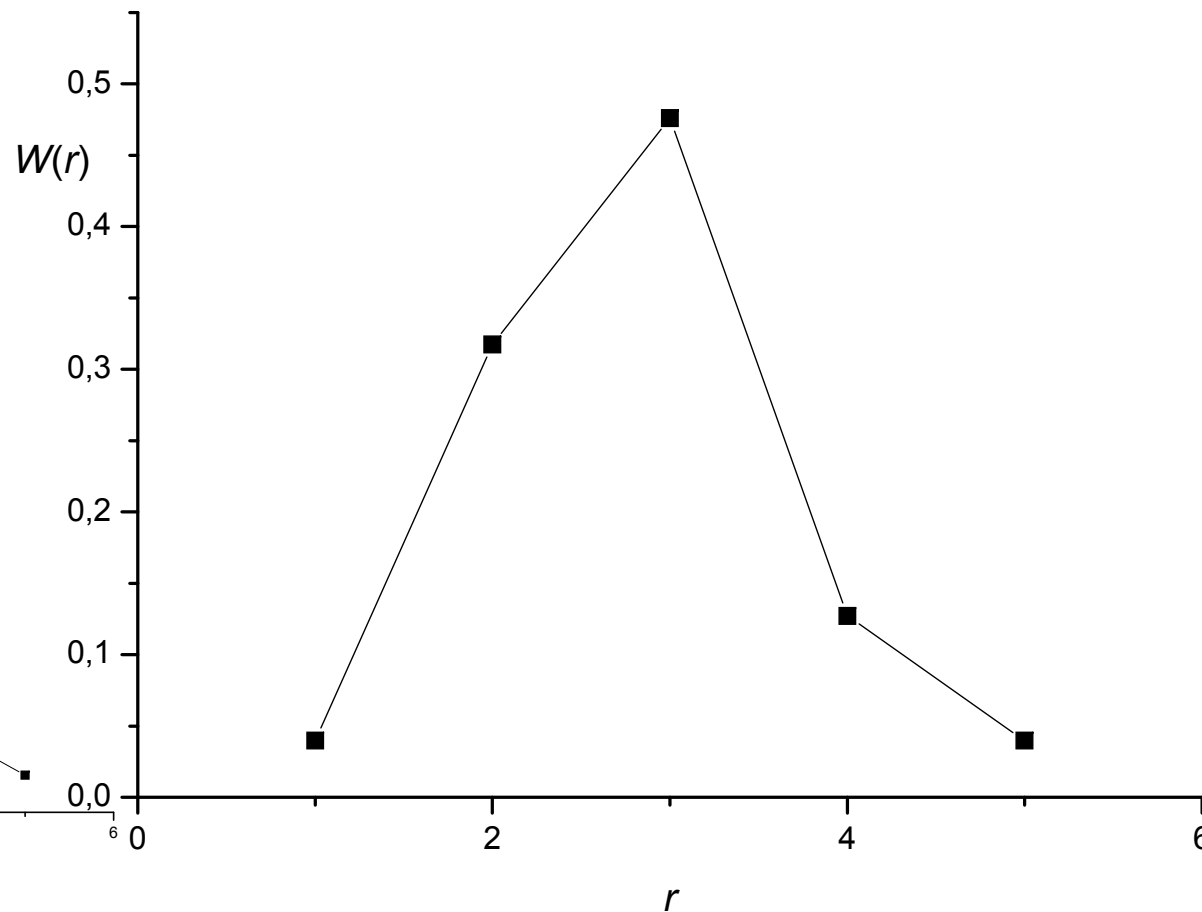
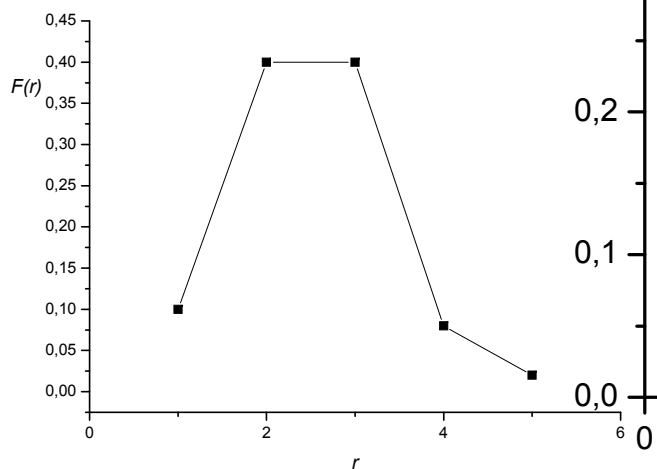
Raspodjela

$r$	1	2	3	4	5
$F(r)$	0,1	0,4	0,4	0,08	0,02
$W(r)$	0,03968	0,31746	0,47619	0,12698	0,03968

Maseni udio:

$$W(r) = \frac{rF(r)}{\int_0^{\infty} rF(r)dr}$$

$$W(r) = \frac{rF(r)}{\sum_1^5 rF(r)} = \frac{rF(r)}{2,52}$$



# PRIMJER 1

Raspodjela

$r$	1	2	3	4	5
$F(r)$	0,1	0,4	0,4	0,08	0,02
$W(r)$	0,03968	0,31746	0,47619	0,12698	0,03968

Maseni prosjek:

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^{\infty} rW(r)dr}{\int_0^{\infty} W(r)dr}$$

$$\bar{r}_w = \frac{\sum_1^5 rW(r)}{\sum_1^5 W(r)} = \frac{2,81}{1} = 2,81$$

Brojčani prosjek:

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} W(r)dr}{\int_0^{\infty} \frac{W(r)dr}{r}}$$

$$\bar{r}_n = \frac{\sum_1^5 W(r)}{\sum_1^5 \frac{W(r)}{r}} = \frac{1}{0,39683} = 2,52$$

## PRIMJER 2

Raspodjela	$r$	1	2	3	4	5	$\infty$
	$F(r)$	0,1	0,4	0,4	0,08	0,02	$\rightarrow 0$

Brojčani prosjek:

$$\bar{r}_n = \frac{\sum_1^5 rF(r)}{\sum_1^5 F(r)} = \frac{1 \cdot 0,1 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,4 + 4 \cdot 0,08 + 5 \cdot 0,02 + \infty \cdot 0}{1} = 2,52$$

Maseni prosjek:

$$\bar{r}_w = \frac{\sum_1^5 r^2 F(r)}{\sum_1^5 rF(r)} = \frac{1^2 \cdot 0,1 + 2^2 \cdot 0,4 + 3^2 \cdot 0,4 + 4^2 \cdot 0,08 + 5^2 \cdot 0,02 + \infty^2 \cdot 0}{1 \cdot 0,1 + 2 \cdot 0,4 + 3 \cdot 0,4 + 4 \cdot 0,08 + 5 \cdot 0,02 + \infty \cdot 0} = ?$$

Maseni prosjek divergira!

# INDEKS POLIDISPERZNOSTI

Disperznost (*dispersity*)

$$D = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Što karakterizira?

Dvoparametarska logaritamsko-normalna:

Uz primjenu definicijskih formula za prosjeke na odgovarajuće jednažbe:

$$\bar{r}_n = \bar{r}_m \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad \bar{r}_w = \bar{r}_m \exp\left(+\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad D = \exp\left(\sigma^2\right)$$

# INDEKS POLIDISPERZNOSTI

Polidisperznost (*polydispersity*)

Indeks neuniformnosti (*non-uniformity index*)...

$$I = \exp(\sigma^2)$$

Dvoparameterska  
logaritamsko-  
normalna:

Što dakle karakterizira?

Relativnu  
širinu  
raspodjele!

