

FRAKCIONIRANJE

Velika većina prirodnih i sintetskih polimera je **polidisperzna** (neuniformna s obzirom na **molekulsku masu**), tj. sadrži molekule različitih veličina.

Svojstva polimera uvelike ovise ne samo o prosječnoj molekulskoj masi, već i o **raspodjeli molekulskih masa**.

Za što potpuniju karakterizaciju polimernog uzorka u najvećem broju slučajeva potrebno je odrediti **krivulju raspodjele molekulskih masa**.

Raspodjele molekulskih masa mogu se odrediti različitim metodama frakcioniranja.

Prema namjeni:

ANALITIČKO

-provodi se s ciljem određivanja raspodjele molekulskih masa, pri čemu nije nužno izolirati pojedine frakcije.

PREPARATIVNO

-provodi se s ciljem izoliranja pojedinih frakcija radi daljnjeg istraživanja.

–zasniva se u pravilu na **različitoj topljivosti** makromolekula različitih molekulskih masa uz iste uvjete otapanja

Analitičke metode frakcioniranja:

- kromatografija na propusnom gelu (GPC, engl. *gel permeation chromatography*), koja se često naziva i kromatografija isključenjem po veličini (SEC, engl. *size exclusion chromatography*),
- turbidimetrijska titracija,
- metode centrifugalnog sedimentiranja.

Preparativno frakcioniranje

- taložni postupci
- postupci otapanja.

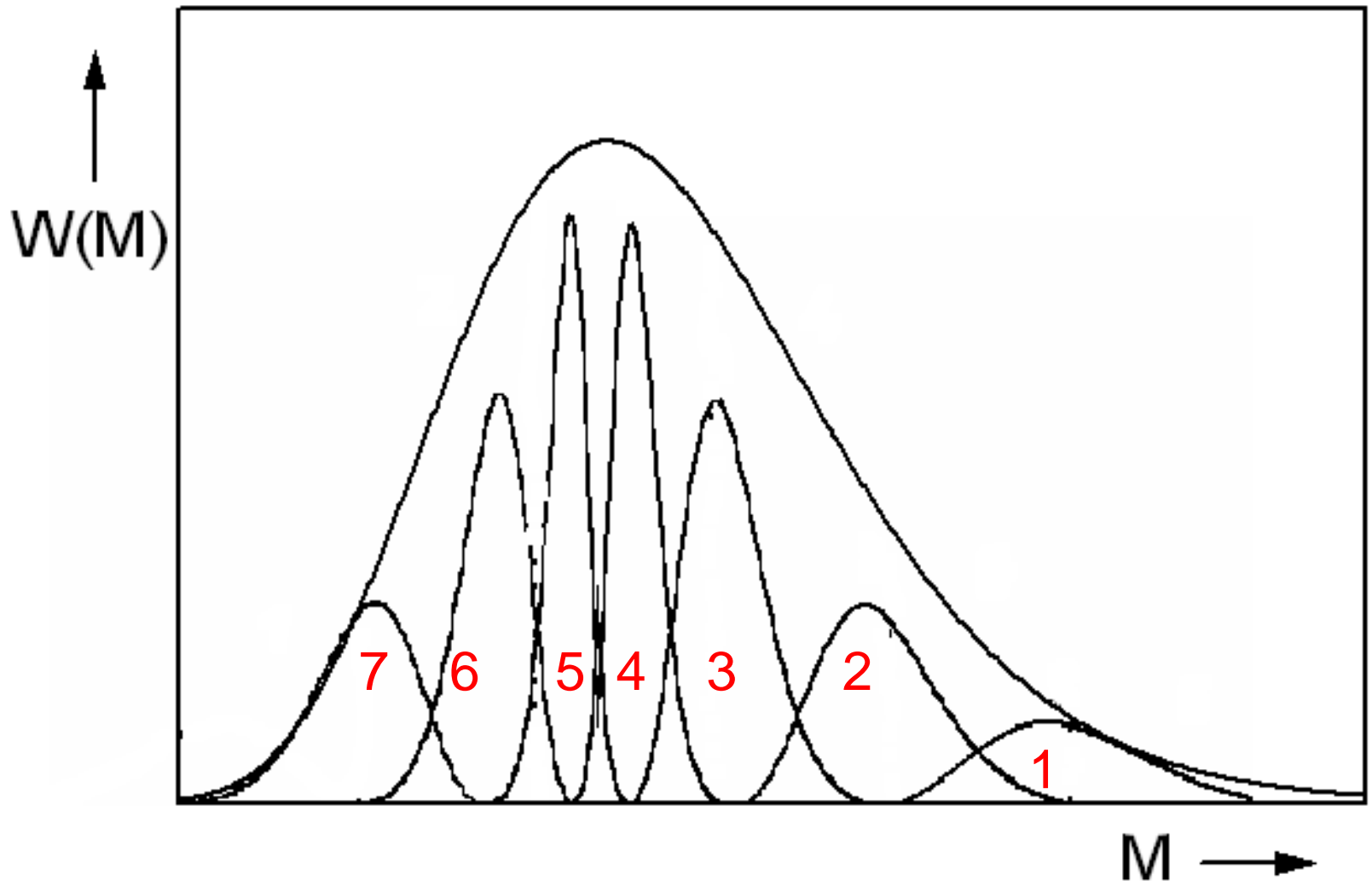
Taložni postupci zasnivaju se na prevođenju potpuno otopljenog polimernog uzorka u dvofazno područje **postupnim smanjivanjem “dobrote” otapala**, tj. njegove moći otapanja.

To se u praksi provodi na sljedeće načine:

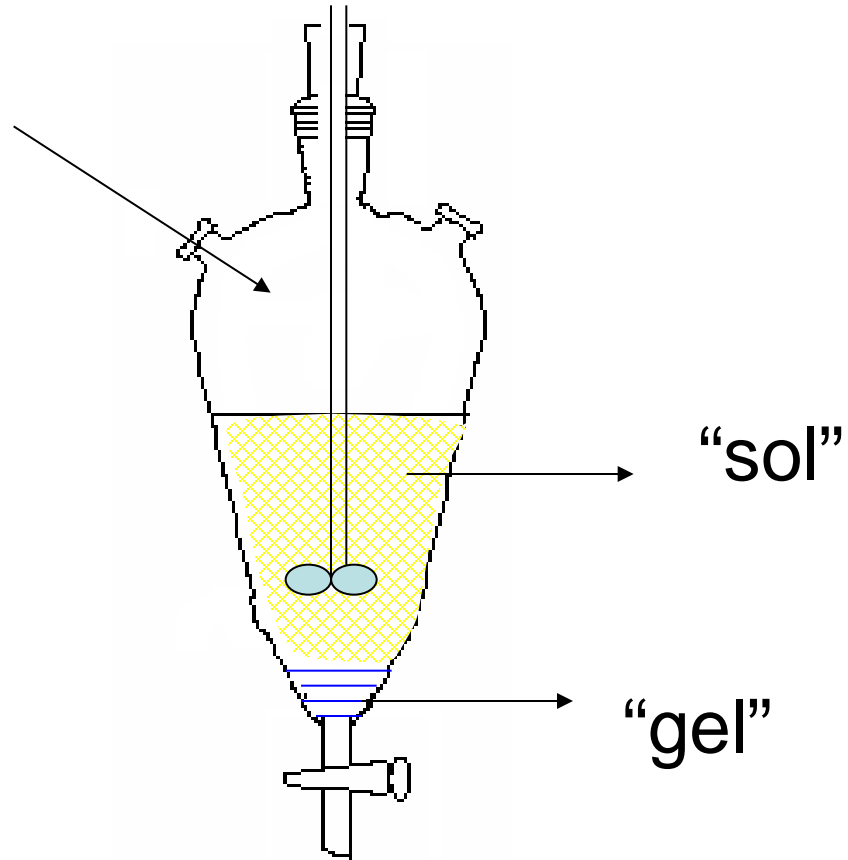
- dodatkom neotapala (taložnog sredstva) otapalu
- postupnim snižavanjem temperature
- otparavanjem otapala

Spomenute metode mogu se i kombinirati s ciljem povećanja djelotvornosti frakcioniranja

Prve frakcije dobivene **taložnim** postupcima sadrže **najveće makromolekule** istraživanog polimernog uzorka, a molekulske se mase slijedećih frakcija postupno smanjuju.



taložno
sredstvo



Postupci otapanja zasnivaju se na **postupnom otapanju** polimernog uzorka.

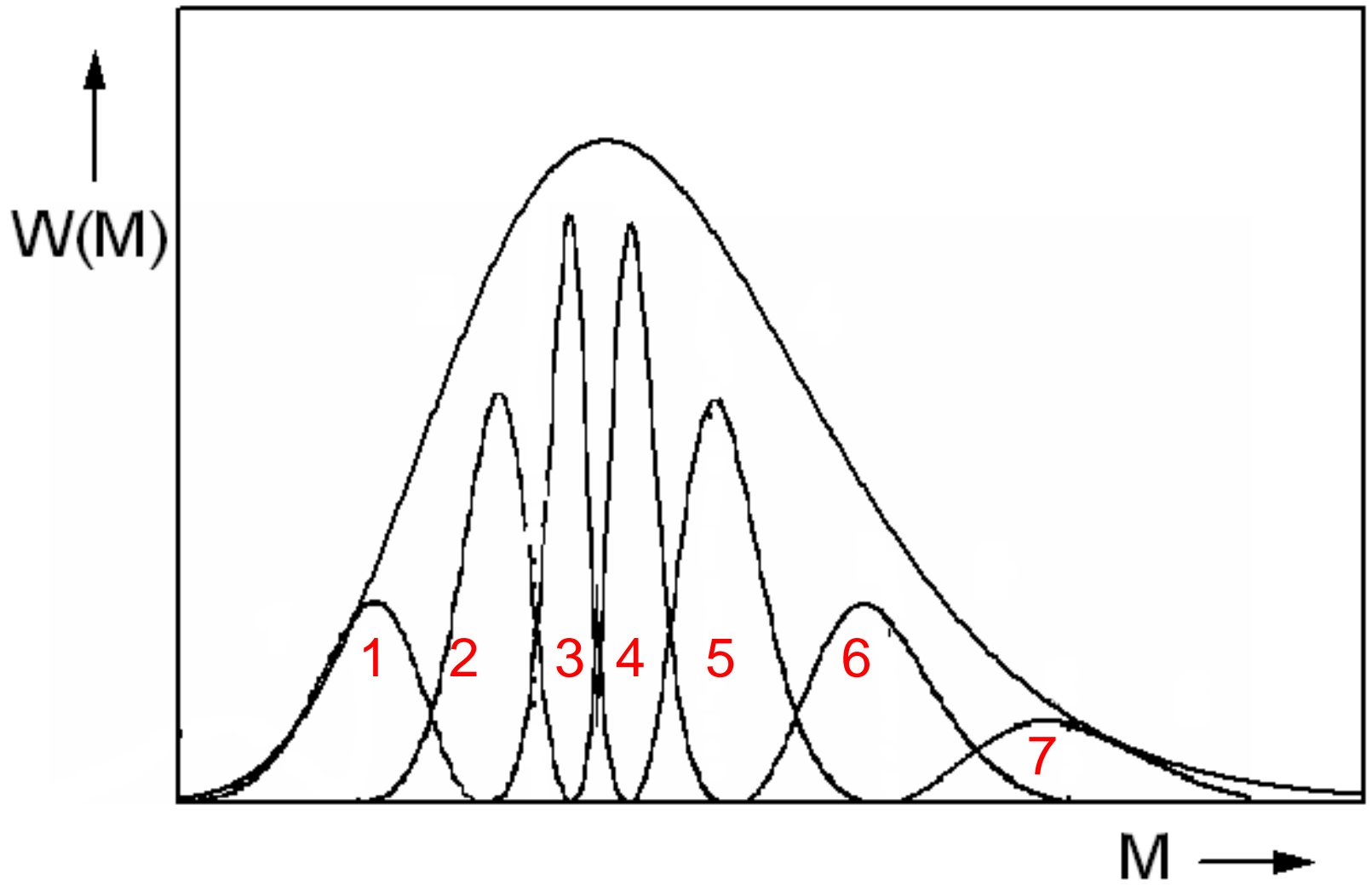
Primjenjuje se **otapalo rastuće jakosti**, tj. smanjuje se udio neotapala (γ) u mješavini otapala i neotapala. Kod tih metoda **prvo se dobivaju frakcije makromolekula najmanjih molekulskih masa.**

U postupke otapanja ubraja se npr.

- ekstrakcija iz polimernog filma,
- koacervacija
- postupci frakcioniranja u koloni.

Koacervacija

Polimerna otopina titrira se neotapalom do početka fazne separacije, ali se precipitat ne uklanja kao prva frakcija (kao kod frakcijskog taloženja) nego se titriranje nastavlja sve dotle dok u razrijeđenoj otopini zaostane oko 10 % početnog polimera. Otopina se odekantira i iz nje taloženjem izdvoji niskomolekulski polimer kao prva frakcija. Zaostali koacervat (koncentrirana faza) tretira se nizom smjesa otapalo/neotapalo progresivno bogatijih na otapalu u cilju dobivanja sljedećih frakcija rastućih molekulskih masa. Ovaj postupak je modifikacija izravnog ekstrakcijskog postupka samo se umjesto čvrstog polimera ekstrahira tekući koacervat da bi se brže postizala ravnoteža.



Frakcioniranje u koloni

Kolona može biti staklena ili metalna cijev dvostrukih stijenki, u kojoj se nalazi inertni materijal na kojeg je potrebno u obliku tankog filma nanijeti polimer.

Selektivno nanošenja polimera.

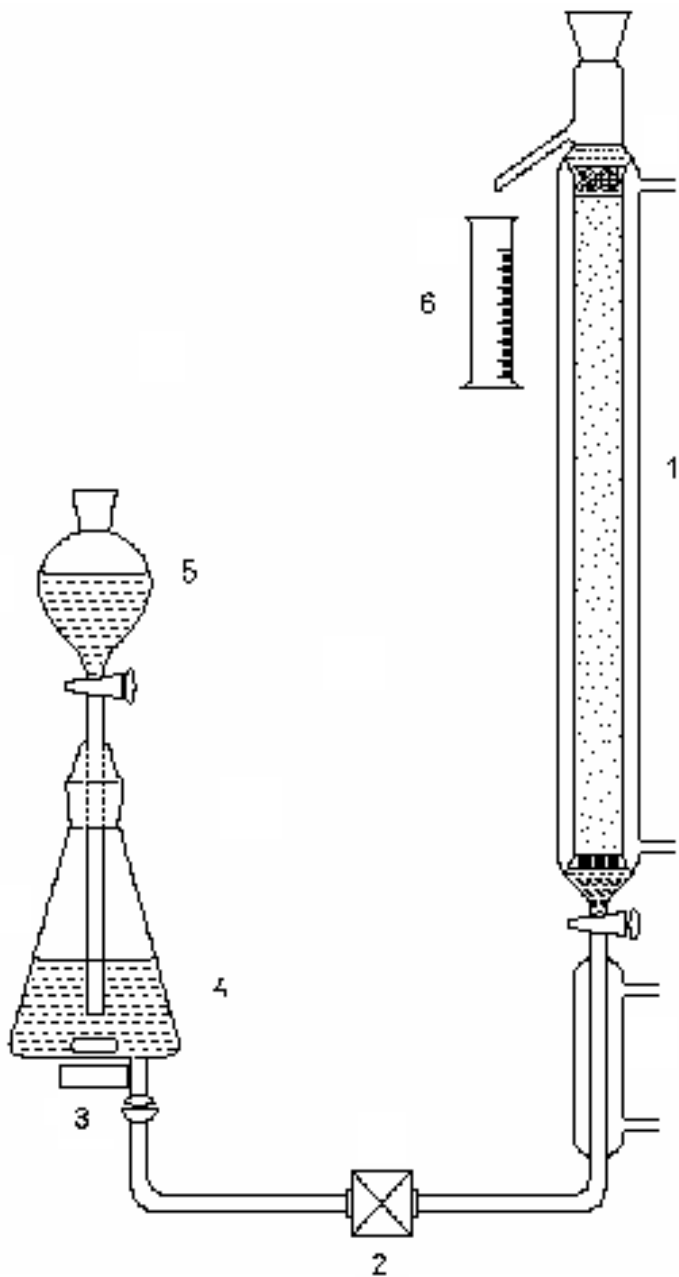
Na inertni nosač se talože najprije molekule najvećih molekulskih masa, a tek na kraju najmanjih.

Postupak se u praksi provodi **postupnim hlađenjem polimerne otopina**. (potrebno je pronaći takvu smjesu otapala koja će na određenoj, višoj temperaturi otopiti, a na sobnoj ili nižoj temperaturi istaložiti sve nazočne makromolekulske vrste.

Frakcijsko otapanje se može provoditi **kontinuirano** ili **diskontinuirano**.

Kod diskontinuiranog postupka čeka se dovoljno dugo da se uspostavi **ravnoteža faza** prije nego li se faze odvoje. Glavna mana je upravo **dugotrajnost postupka**.

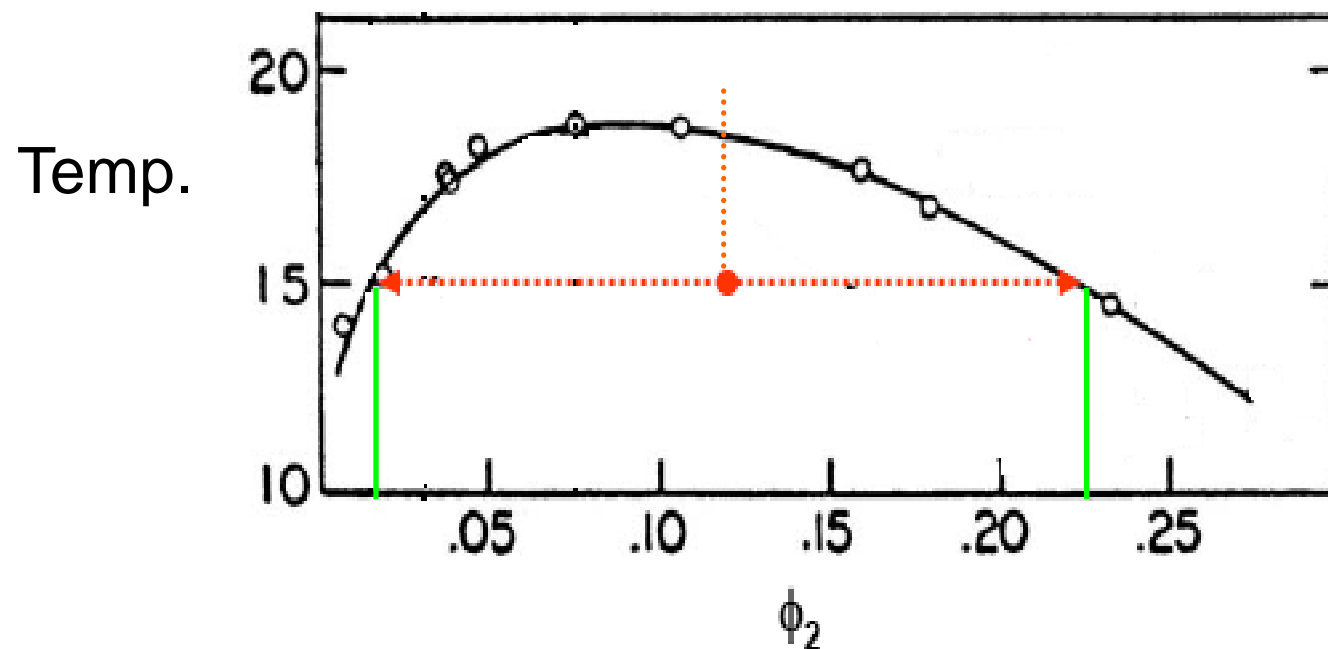
Kod kontinuiranog postupka najčešće se susreće **logaritamska promjena sastava miješanog otapala**.



1. Kolona s nosačem
2. Pumpa
3. Magnetska mješalica
4. Tikvica s neotapalom
5. Lijevak za dokapavanje s otapalom
6. Sakupljač frakcija

Svi postupci frakcioniranja temelje se na **ravnotežnoj faznoj separaciji** polimerne otopine

(promjenom jakosti otapala ili temperature)



Raspodjela molekularnih vrsta u pojedinim fazama nastalog dvofaznog sustava:

$$\frac{\phi_i'}{\phi_i''} = e^{-\sigma \cdot x_i}$$

ϕ_i' , ϕ_i'' Volumni udjeli makromolekularne vrste i (stupnja polimerizacije x_i) u pojedinim fazama, razrijeđenoj “sol” fazi i koncentriranoj “gel” fazi)

σ -koeficijent raspodjele, >1

Prethodna jednačba pokazuje da se pri separaciji faza makromolekule uvijek raspodjeljuju u obje faze, pri čemu je **gel-faza koncentriranija za sve molekularne vrste.**

Iz eksponencijalnog karaktera jednačbe s obzirom na stupanj polimerizacije x_i vidi se da će **veće makromolekule prijeći u gel fazu u većem iznosu od manjih**, što ukazuje da pri faznoj separaciji dolazi do frakcioniranja makromolekula po veličini.

$$\sigma = f(\chi_1, \phi_2)$$



$$f(T, \textit{otapalo})$$

Postepenom promjenom bilo temperature bilo moći upotrijebljenog otapala mijenja se stoga preko χ_1 i vrijednost koeficijenta raspodjele σ . Time se postepeno mijenjaju i uvjeti fazne separacije.

Na djelotvornost frakcioniranja utječu :

- **parametri uzorka** (kemijska struktura polimera, struktura polimernog lanca, širina raspodjele molekulskih masa)
- **parametri postupka** (koncentracija polimera, raspon jakosti otapala ($\Delta\gamma$), temperatura, primjenjena metoda, izbor para otapalo - neotapalo)

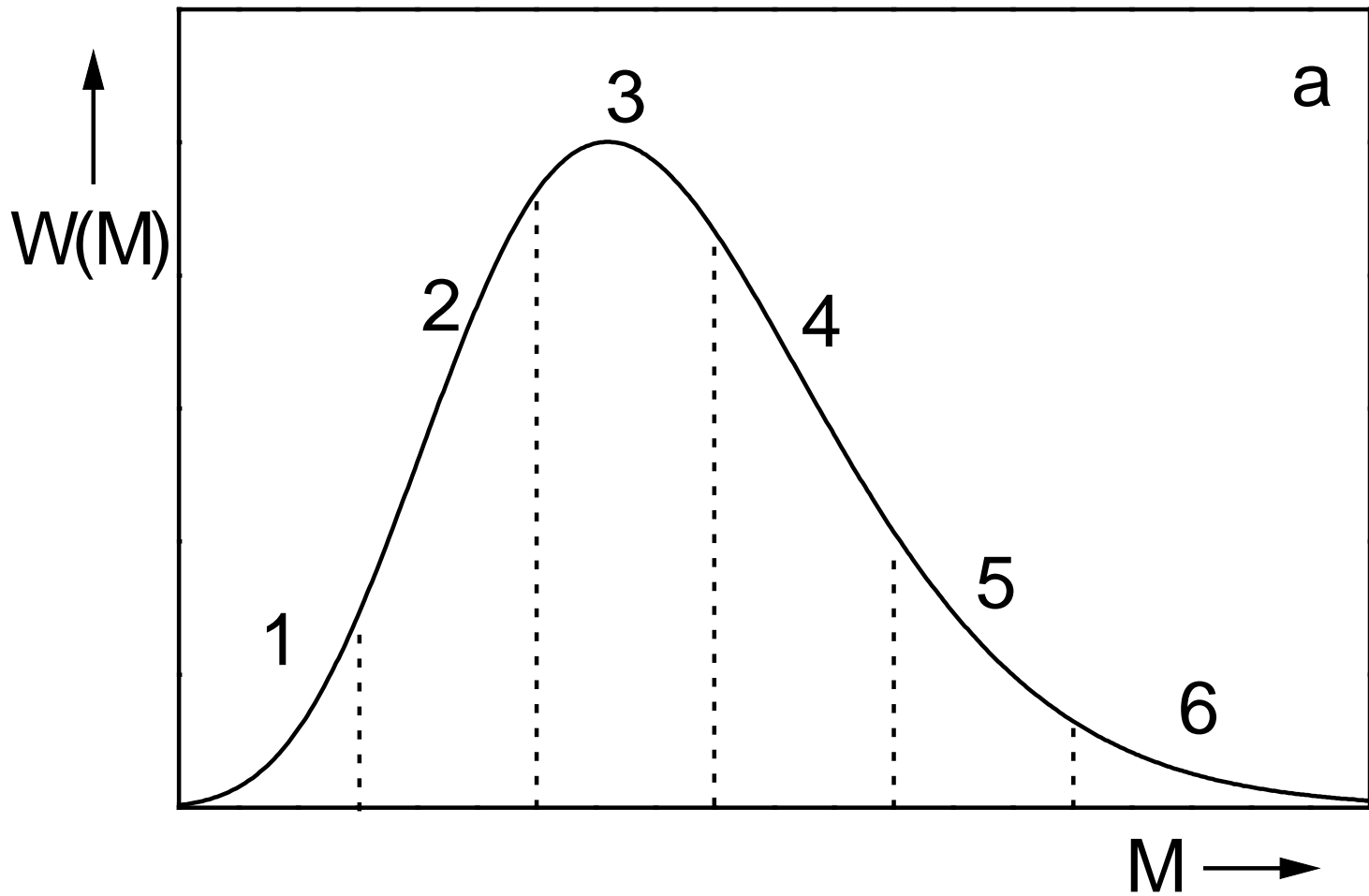
Osnovni zahtjev koji se postavlja za **par otapalo - taložno sredstvo** je taj da razlika između koncentracije taložnog sredstva u mješavini u kojoj polimer još nije topljiv i koncentracije u kojoj su i najveće makromolekule potpuno topljive **bude što je moguće veća**, što znači da **taložno sredstvo mora biti loše taložno sredstvo**. Time se omogućuje **postupna promjena jakosti otapala**, što je naročito značajno u području većih molekulskih masa, gdje već i male promjene jakosti otapala imaju velik utjecaj na topljivost polimernih molekula.

Najbolji kriterij djelotvornosti frakcioniranja su krivulje raspodjele molekulskih masa pojedinih frakcija, koje se mogu dobiti npr. GPC-metodom.

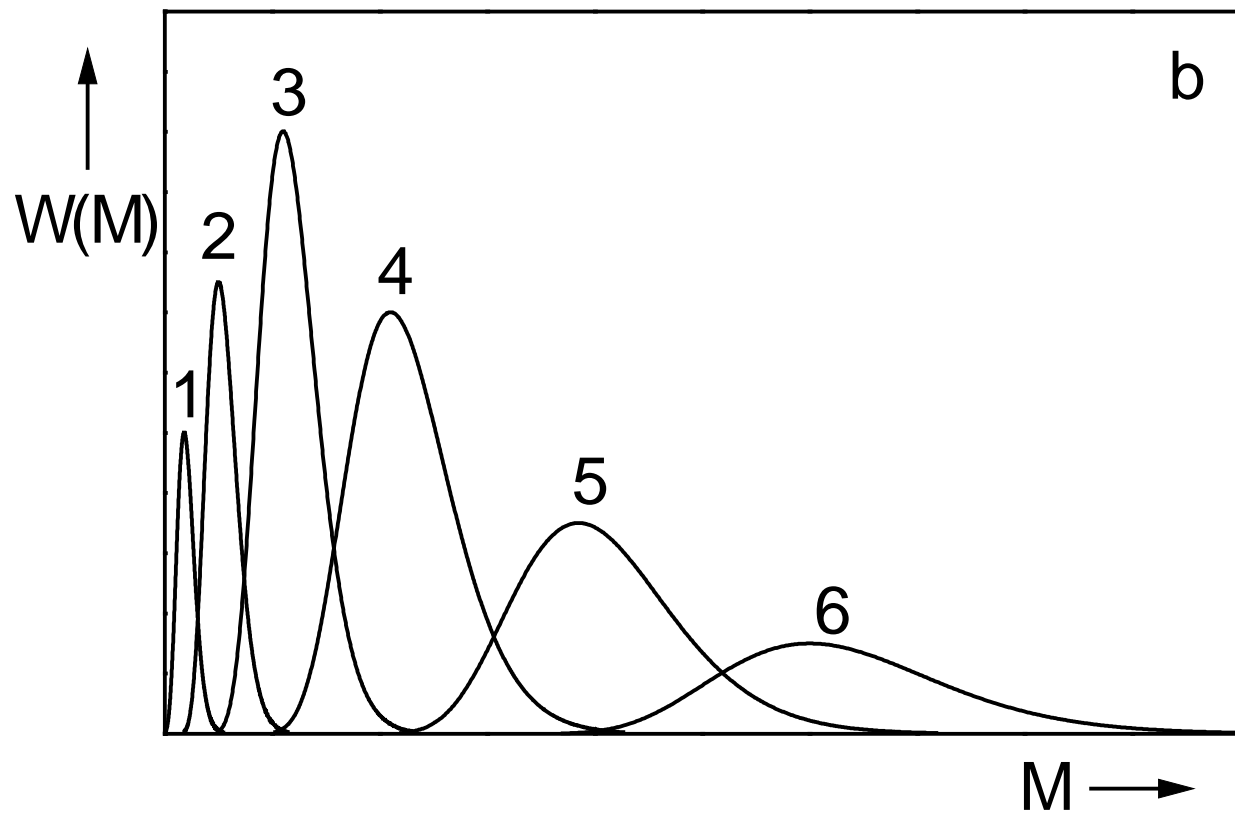
Idealno frakcioniranje je takvo frakcioniranje kod kojeg su sve makromolekule veće od granične prešle u jednu, a sve manje od granične makromolekule u drugu frakciju.

U praksi se takvom idealnom frakcioniranju može samo približiti, jer obje faze pri frakcioniranju (sol i gel) sadrže u određenim omjerima sve makromolekulske vrste nazočne u sustavu.

To znači da su **frakcije** još uvijek **polidisperzne (neuniformne)**, ali je njihov stupanj polidisperznosti manji od onog matičnog uzorka. **Preklapanje frakcija** uvijek postoji, ali je stupanj preklapanja nepoznat.

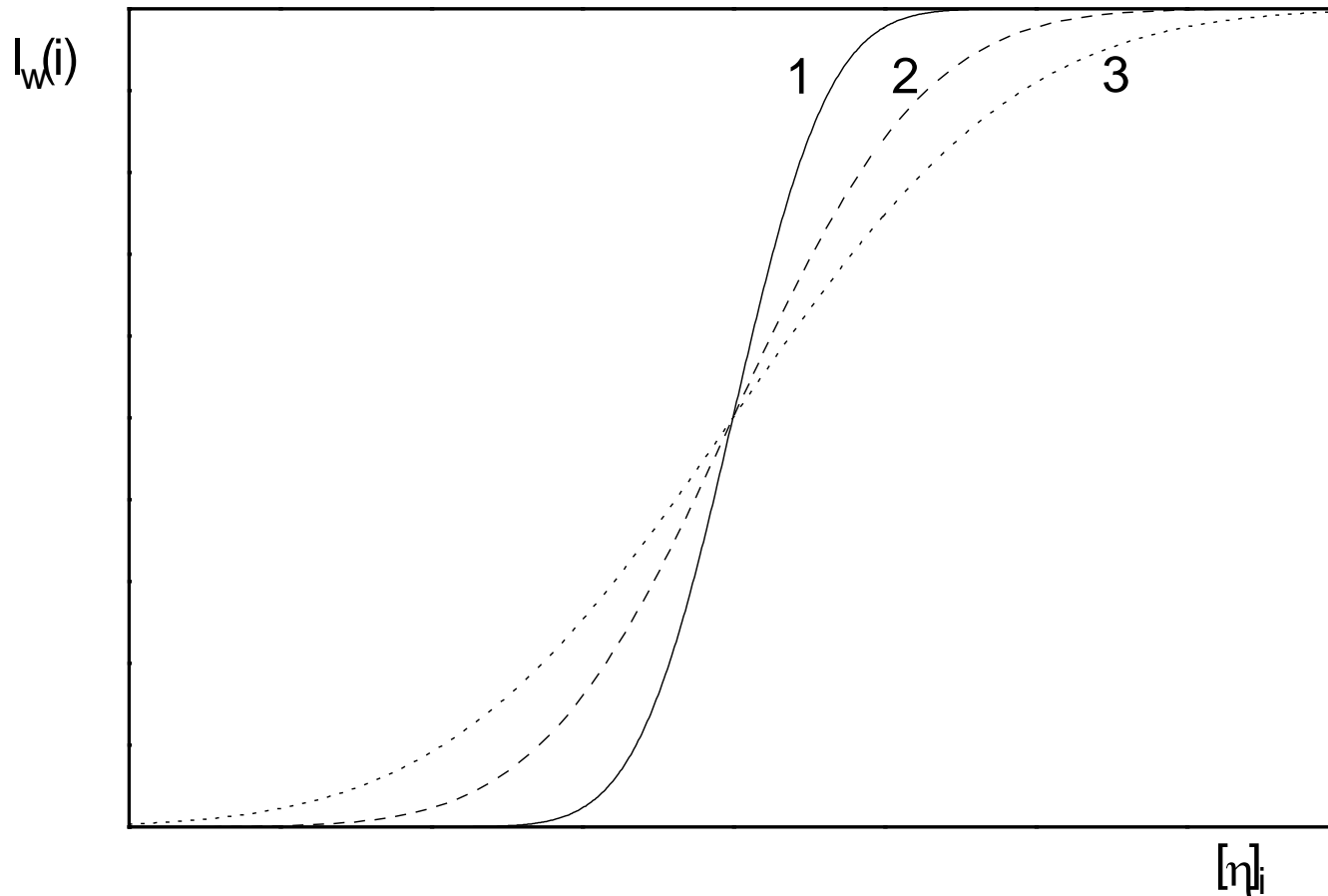


Schulz je predložio model kojim se uzima u obzir preklapanje frakcija. Tim se modelom pretpostavlja da je **masa frakcije simetrično raspoređena oko određene prosječne vrijednosti** i da se preklapanje ne proteže dalje od prosječne vrijednosti susjedne frakcije.



Na temelju takve predodžbe Schulz je dao poznati izraz za integralnu funkciju raspodjele:

$$I_w(i) = \frac{1}{2} W(i) + \sum_{j=1}^{i-1} W(j)$$



1. Neravnotežno otapanje
2. Ravnotežno otapanje
3. Ravnotežno otapanje pri ponovljenoj ekstrakciji