



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

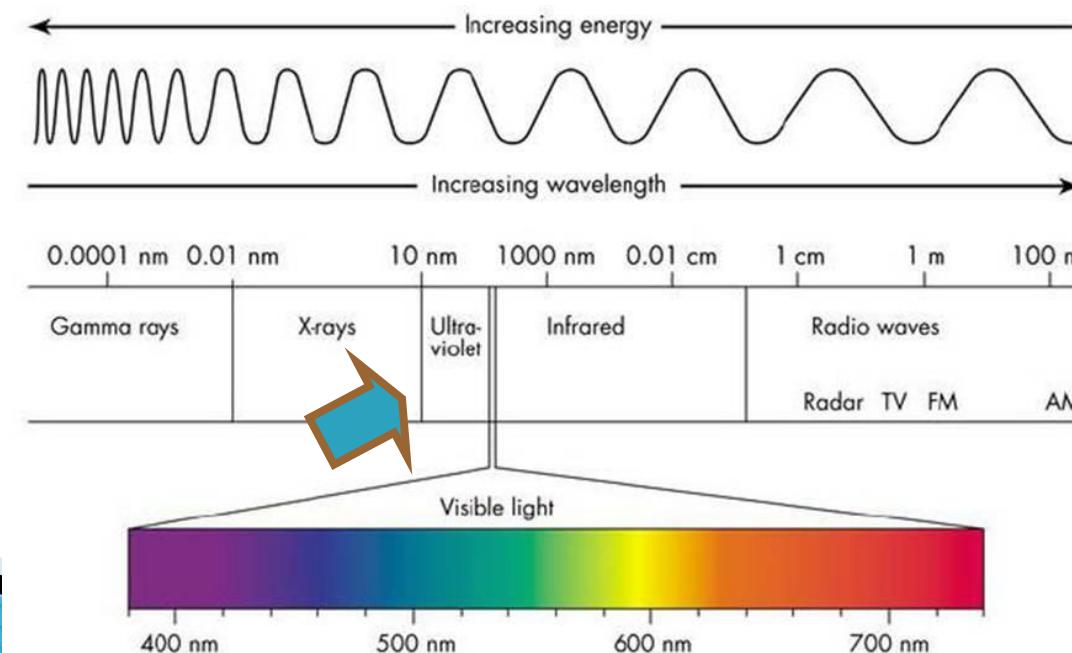
KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

Predmetni nastavnici:

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić
Prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajšić
Prof. dr. sc. Mirela Leskovac

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



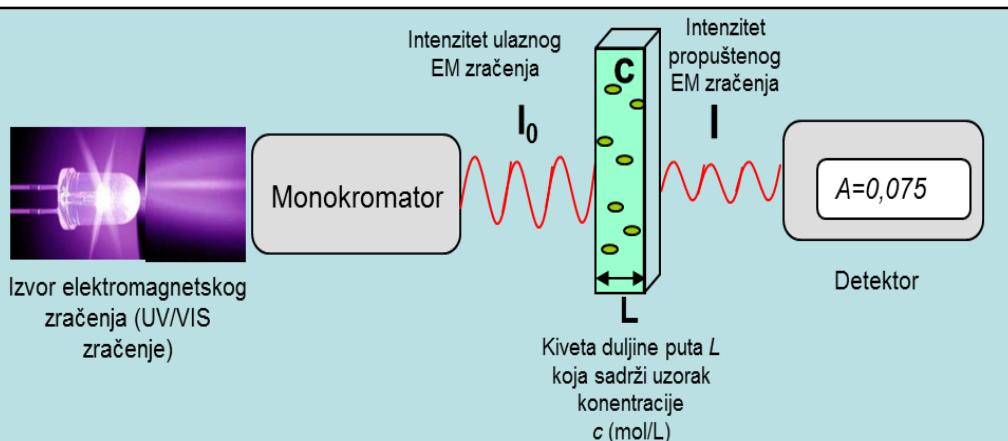
- UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0)
- Širenjem elektromagnetskoga zračenja kroz neko sredstvo, intenzitet zračenja opada zbog apsorpcije dijela svjetla, u homogenim optičkim medijima (plinovi,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

Lamber-Beerov zakon

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon b c$$

$$A = \log(1/T) \times 100\%$$

- Izvor zračenja – Deuterijska (D_2) lampa (UV dio), W lampa (VIS dio)



A - absorbancija

I_0 - intenzitet upadnog svjetla

I - intenzitet propuštenog svjetla

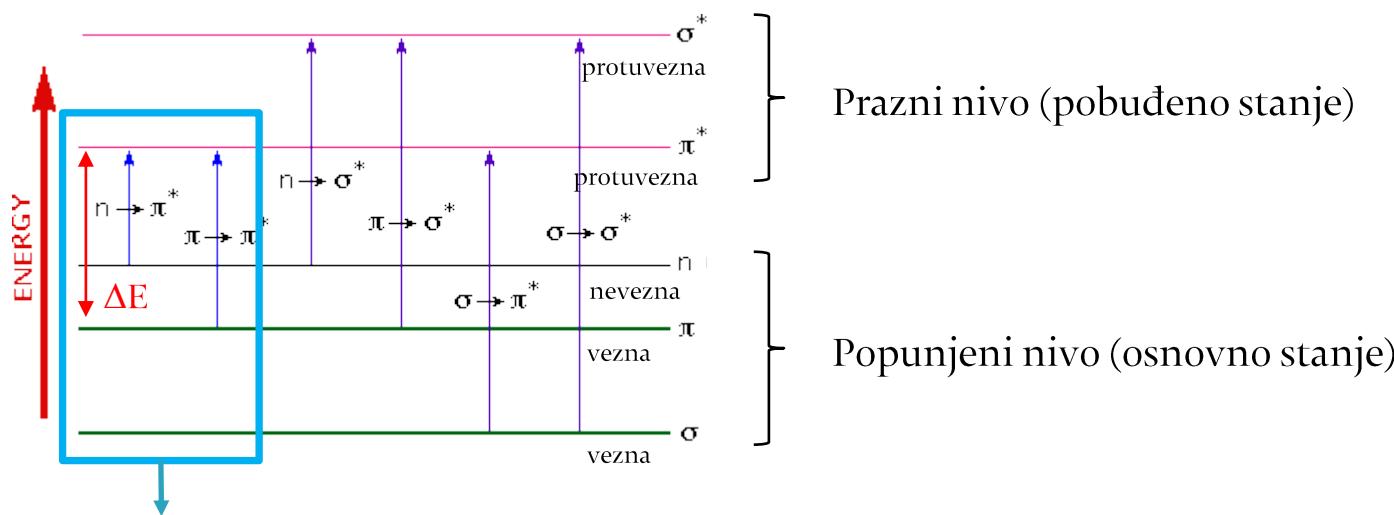
ϵ - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), karakterističan za svaku pojedinu molekulsku vrstu i ovisan je o valnoj duljini svjetlosti

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



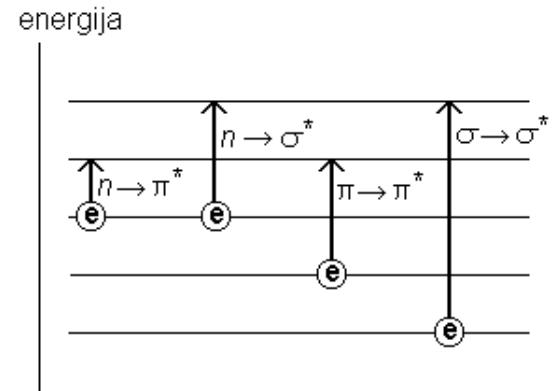
- UV zračenje ima energiju dovoljnu samo da izazove prijelaz između najbližih orbitala ($n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$)
- Ovi prijelazi događaju se iz najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) u najnižu nepotpunjenu molekulsku orbitalu (LUMO)

UV/VIS spektroskopija

➤ Tri vrste elektronskih prijelaza

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

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



$n \rightarrow \sigma^*$

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

$n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$

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

Apsorpcijski maksimumi

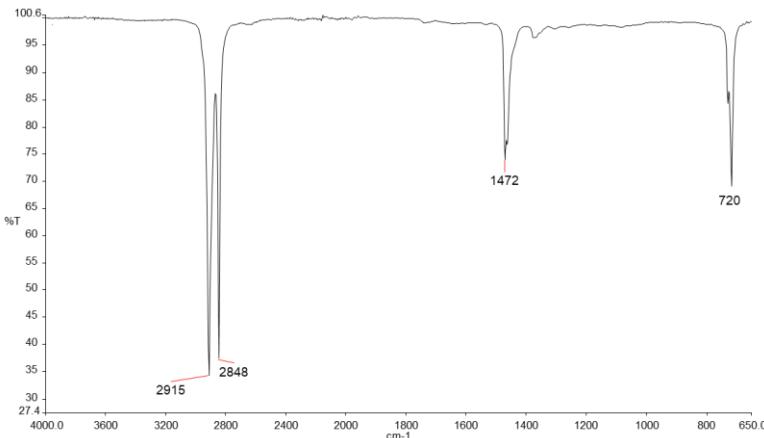
- λ_{\max} i ϵ povećava se sa povećanjem broja konjugiranih dvostrukih veza organskih spojeva

Table 8.3 Values of λ_{\max} and ϵ for Ethylene and Conjugated Dienes

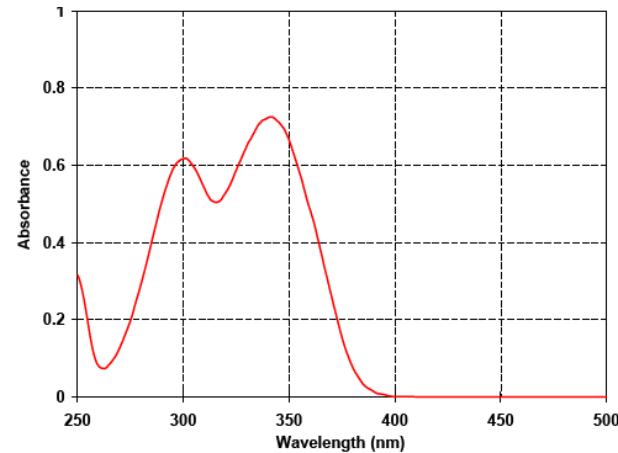
Compound	λ_{\max} (nm)	Molarna apsorptivnost (L/(mol cm))
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

- 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 v UV/VIS spektri

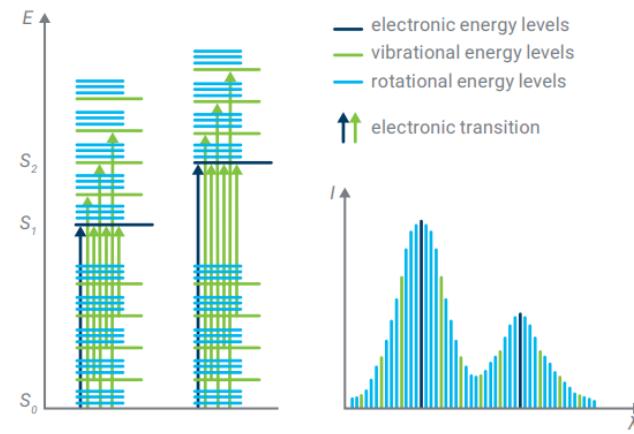


Uski pikovi



Široki pikovi

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

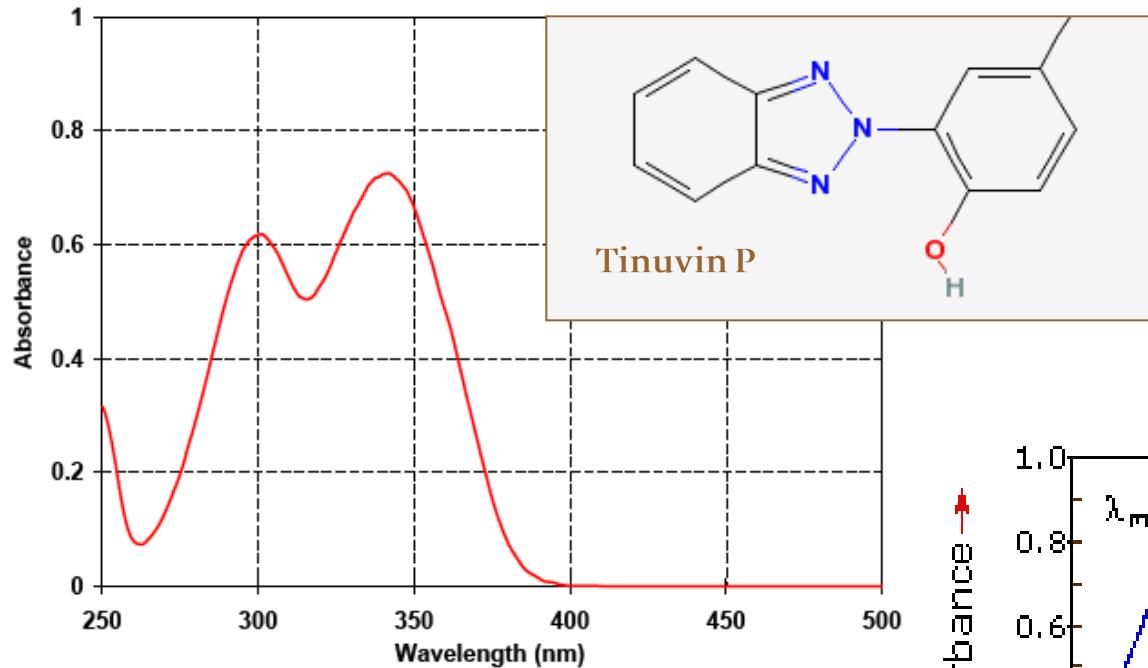


Spektralni apsorpcijski dijagrami - primjer

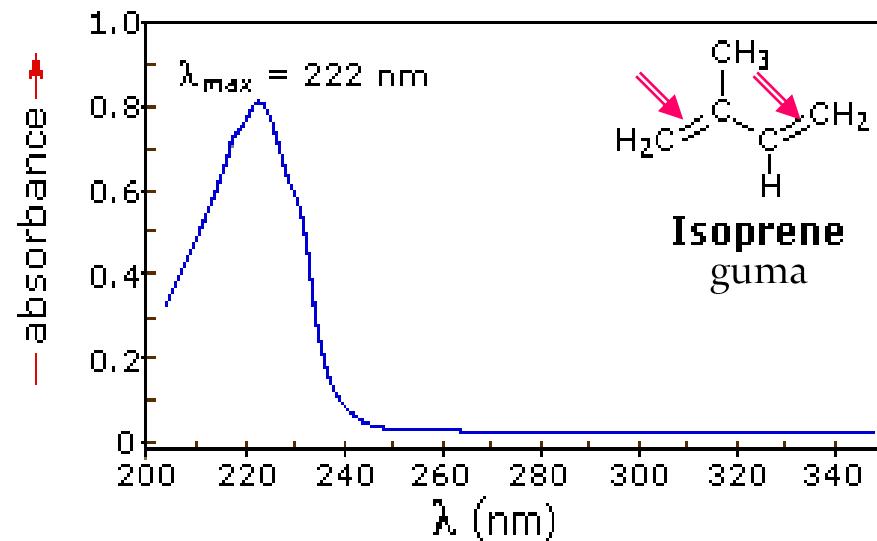
UV stabilizator

2-Hydroxy-4-Methoxy Benzophenone (Benzophenone-3)
(Tinuvin® P)

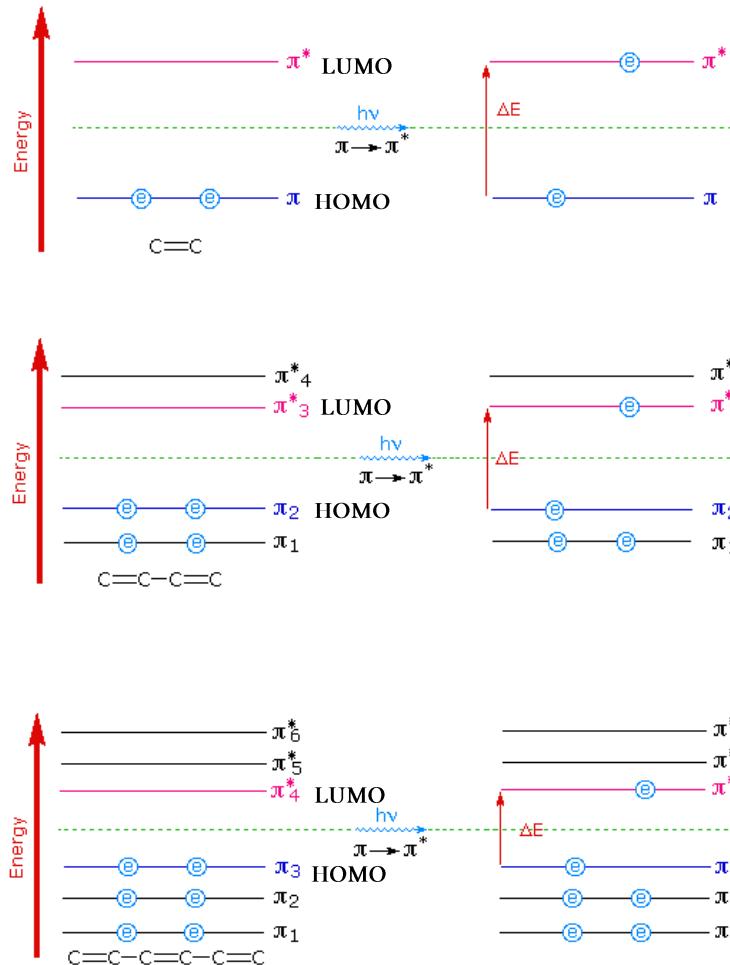
Absorption Spectrum (10 mg/l, Chloroform)



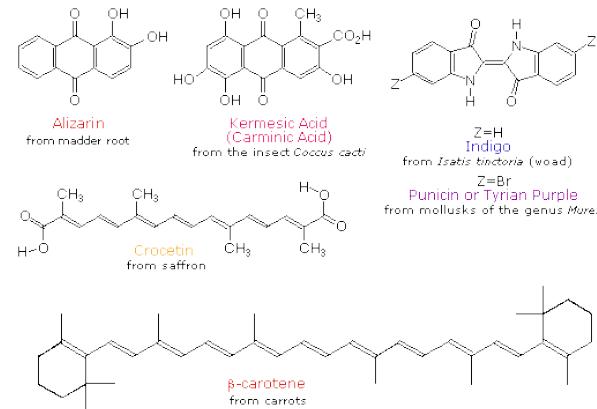
®TINUVIN P exhibits strong absorbance in the 300-400 nm region and minimal absorbance in the visible region (> 400 nm) of the spectrum. The absorption maxima are at 301 nm and 341 nm ($\epsilon = 16150 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$) in chloroform solution.



UV/VIS spektroskopija



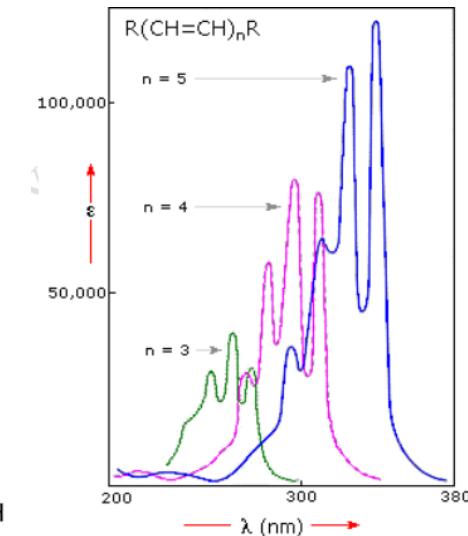
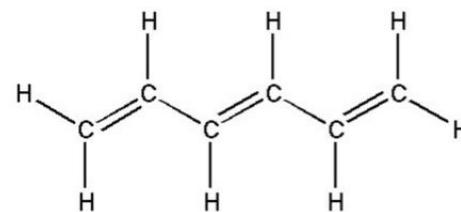
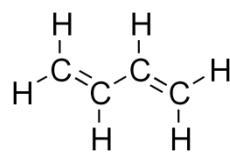
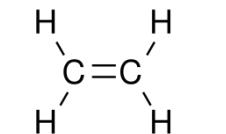
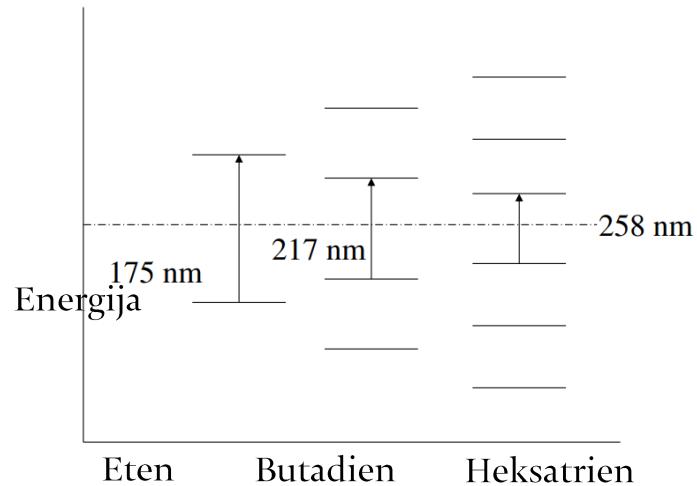
- Povećanje konjugacije (broja dvostrukih veza) smanjuje razliku energije HOMO^* i LUMO^{**} orbitala
- Za pobuđivanje elektrona potrebno manje energije → vidljivo zračenje
- Organski pigmenti apsorbiraju vidljivo zračenje jer imaju veliki broj konjugiranih veza



* Highest Occupied Molecular Orbital
** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

UV/VIS spektroskopija

Utjecaj konjugacije



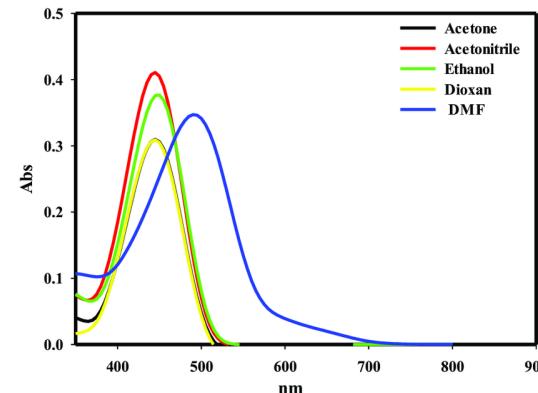
- **Batokromni pomak** – pomicanje apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (**crveni pomak**)

UV/VIS spektroskopija

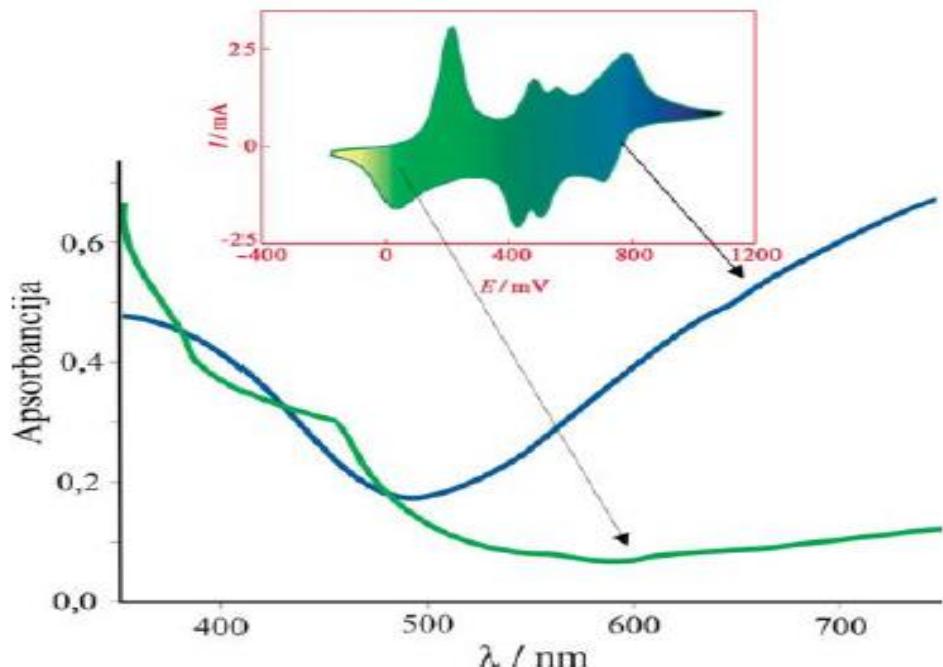
Utjecaj otapala

- Otapalo u kojem je otopljen uzorak obično 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



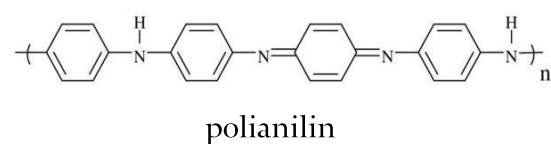
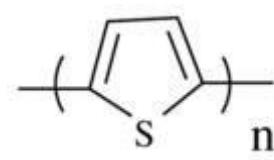
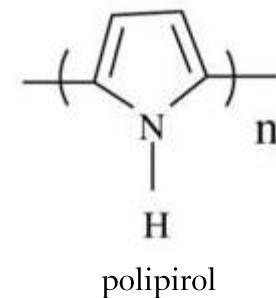
- Apsorpcija polianilina (PANI) elektrovodljivog polimera u VIS području zračenja



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

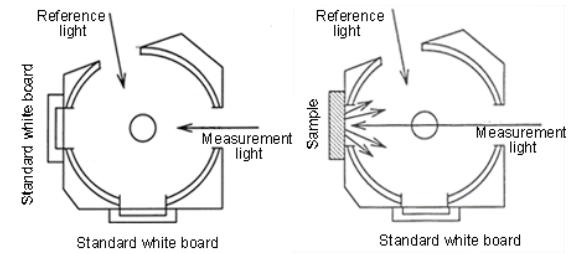
Elektrovodljivi polimeri
apsorbiraju u vidljivom području
zbog konjugirane strukture



- 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 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 duljinama UV zračenja (= veze)



kiveta

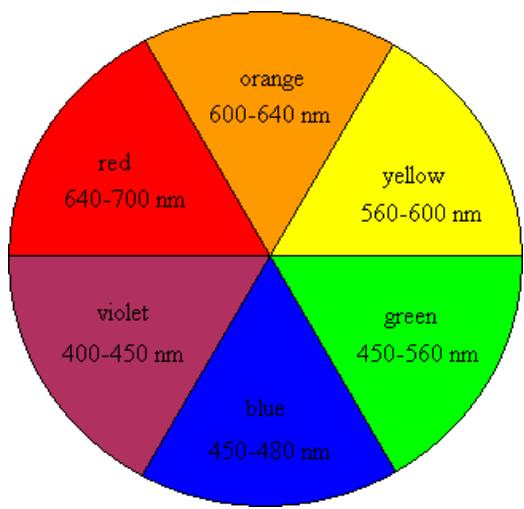


Integrirajuća sfera

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 mjerjenje boje materijala

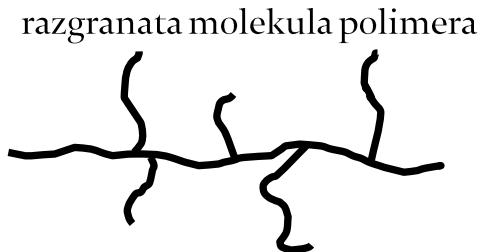
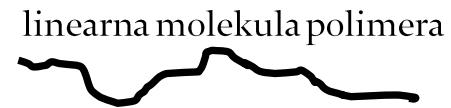
Boja materijala



- Boja materijala odgovara valnoj duljini koju površina reflektira

MOLEKULSKE MASE I RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA

- **Molekulska masa** - jednoznačna karakteristika niskomolekularnih spojeva
- **Sintetski polimeri - smješte** 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 **disperznost** ili **neuniformnost**
- **Neuniformnost podrazumijeva:**
 - različitu **duljinu** polimernog lanca
 - različiti **stupanj** razgranatosti
 - različit **broj konformacija**
 - različitu **raspodjelu** ponavljanih jedinica u kopolimerima



- Neuniformnost (disperznost) 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 razrijedjenih otopina
 - Bubrenjem ili testom naprezanje-istezanje (molekulske mase mreže –umreženi polimeri)

- Vrste prosjeka molarnih masa:
- **brojčani prosjek molekulske 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 molekulske 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

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

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 molekulske masi (M_v)

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/a}$$

- Z - prosjek molekulske masi (M_z)

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

z - zentrifugen (njem.)

Određena sedimentacijom u ultracentrifugama

$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

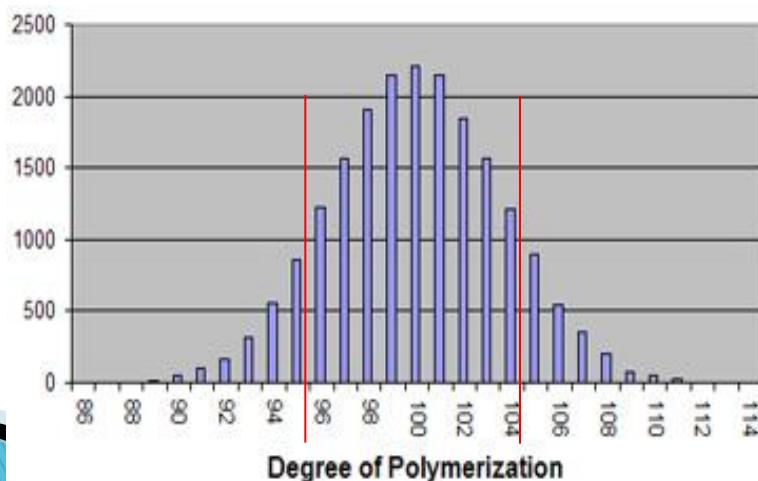
- Disperznost (D) - M_w/M_n - definira raspodjelu molekulske masi polimera

M _w /M _n =1	monodisperzni sustav
M _w /M _n ≤1,5	kontrolirane radikalske 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:

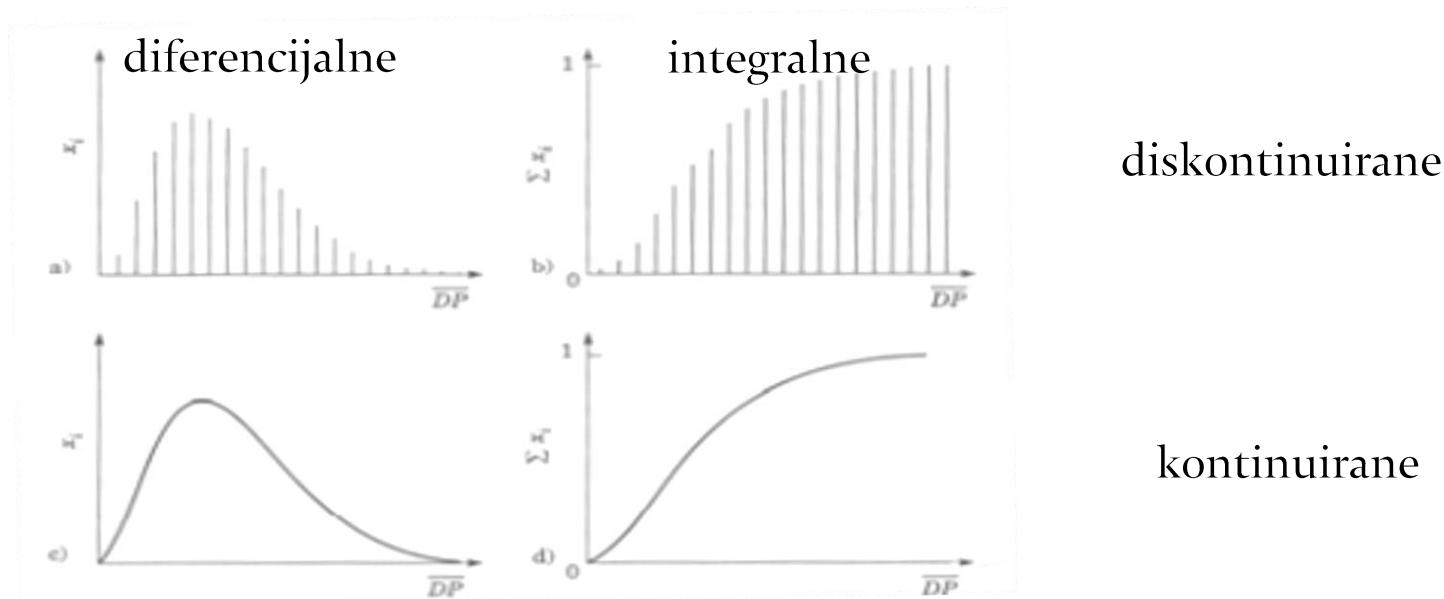
- široka → M_w/M_n disperznost velika
- uska → M_w/M_n disperznost mala

- **Raspodjela molekulske masa**
 - Opisuje učestalost pojavljivanja molekula pojedinog određenog stupnja polimerizacije (DP) u uzorku
 - Raspodjela molekulske 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 molekulske masa diskontinuirane

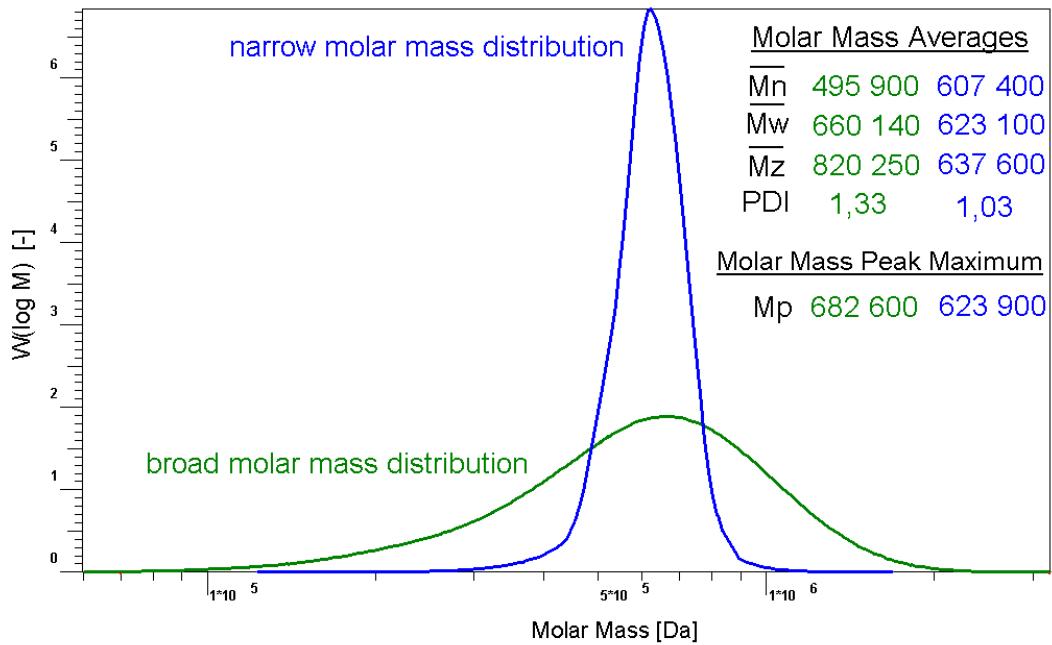


mogu se u potpunosti zamijeniti s **kontinuiranom** krivuljom

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



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

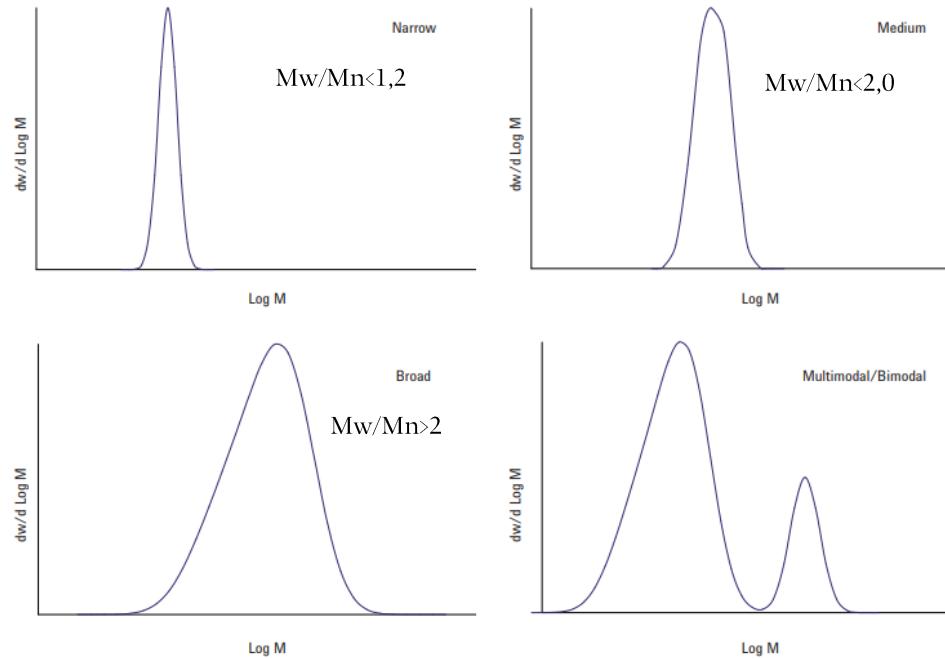


Uska raspodjela - svojstva

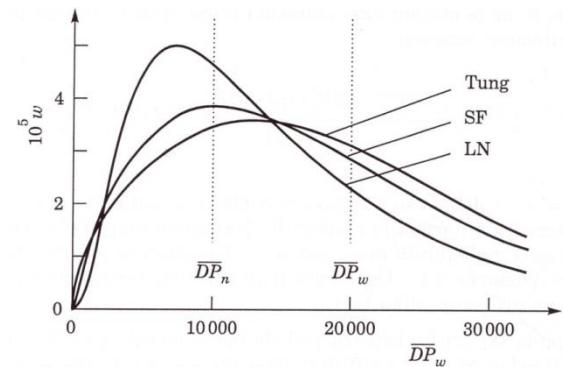
polimer tvrd, veće viskoznosti, sporo teče, teško preradljiv

Široka raspodjela - svojstva

polimer elastičan, manje viskozan, lakše teče, lakše preradljiv



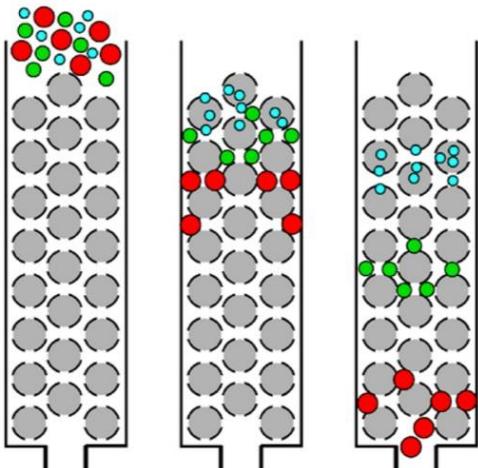
- Krivulje raspodjele mogu biti Gausove ili s pomakom prema višim ili nižim molekulskim masama, opisuju se jednadžbama tih krivulja:
- Schulz-Floryieva (SF) ili najvjerojatnija raspodjela
- Poissonova raspodjela
- Kubinova raspodjela
- Tungova raspodjela (Tung)
- Logaritam normalna (LN)



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

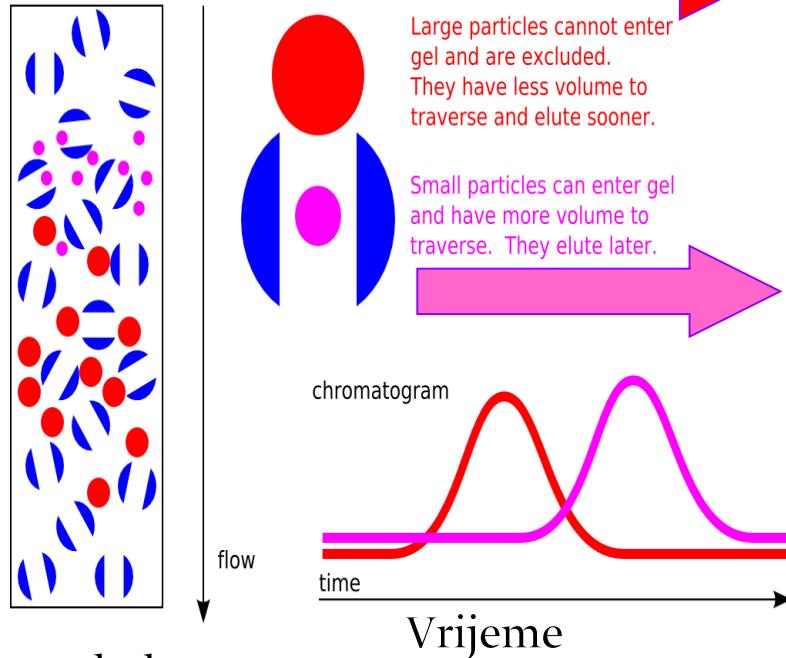
(GPC – Gel permeation chromatography, SEC - Size exclusion chromatography)

- Instrumentalna tehnika razdvajanja molekula polimera po veličini, kojom se određuju 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**

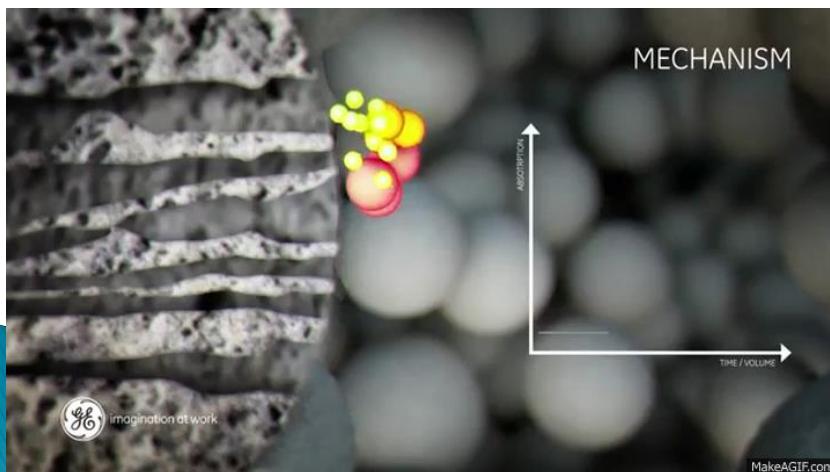


- Otopina polimera propušta se kroz kolonu kapilarnih dimenzija (ispunjenu poroznim gelom) dolazi do razdvajanja (frakcioniranja) molekula po veličini
- Veličine pora definiraju (**exclusion limit**) koje molekule prolaze kroz, a koje između pora

Kolona s propusnim gelom



- **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)

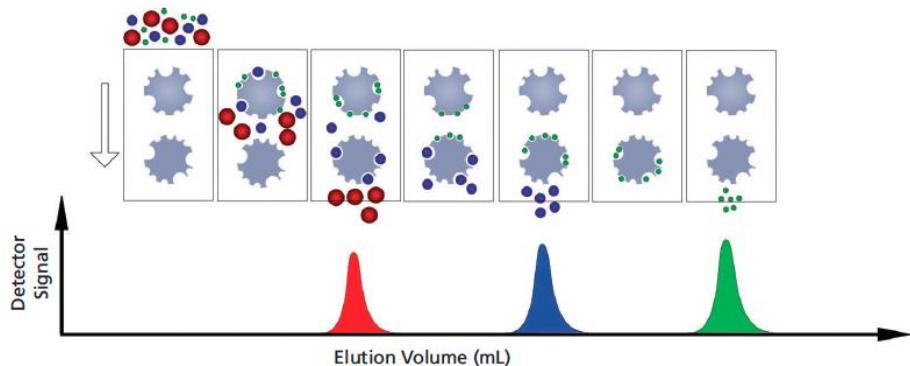
➤ Stacionarna faza (gel):

- 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)

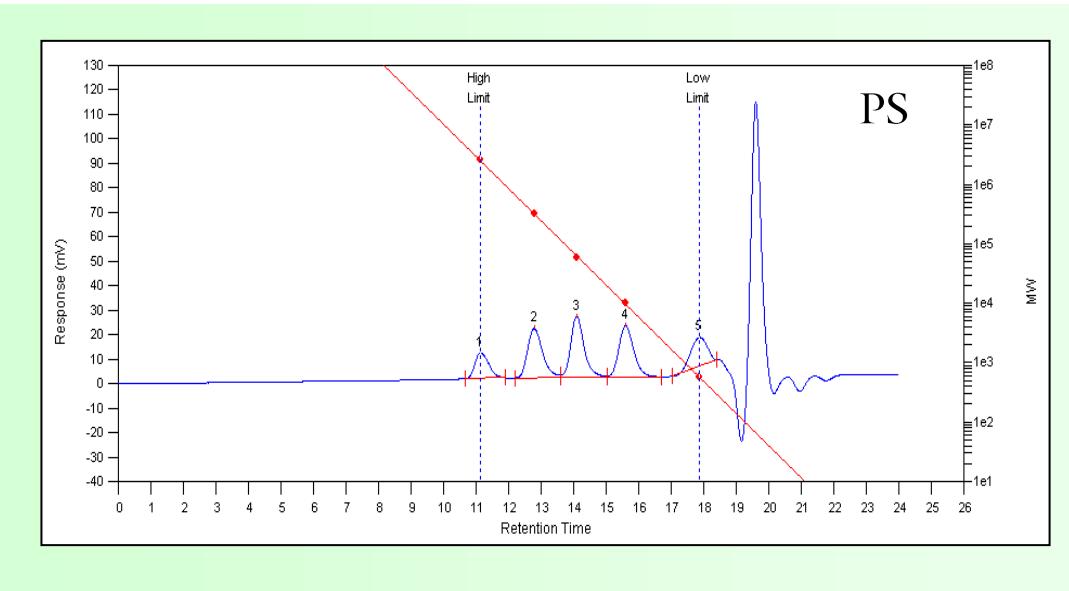
- **Detektor**
- Koncentracija molekula polimera na izlazu iz kolone određuje se najčešće mjeranjem indeksa loma svjetla



- **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 molekulske mase (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 viskoznih molekulske masa (M_v) iz razrijedjenih otopina polimera
- Mjeri se vrijeme (t) protjecanja određenog volumena razrijedene otopine kroz kapilaru viskozimetra (oznaka od A do B)
- mjereno je brzina protjecanja kroz kapilaru
- brzina protjecanja dana je Hagen-Poiseuilleovim zakonom

$$v = \frac{\pi r^4 pt}{8l\eta}$$

v = volumen otopine koji u vremenu t proteče kroz kapilaru

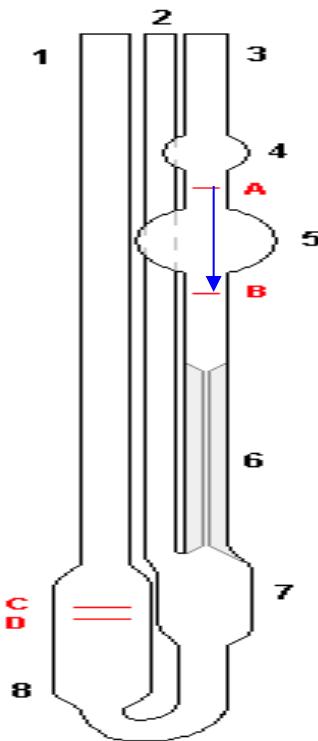
t = vrijeme protjecanja

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 = gustoća 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})

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1$$

specifična viskoznost (η_{sp})

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

reducirana viskoznost (η_{red})

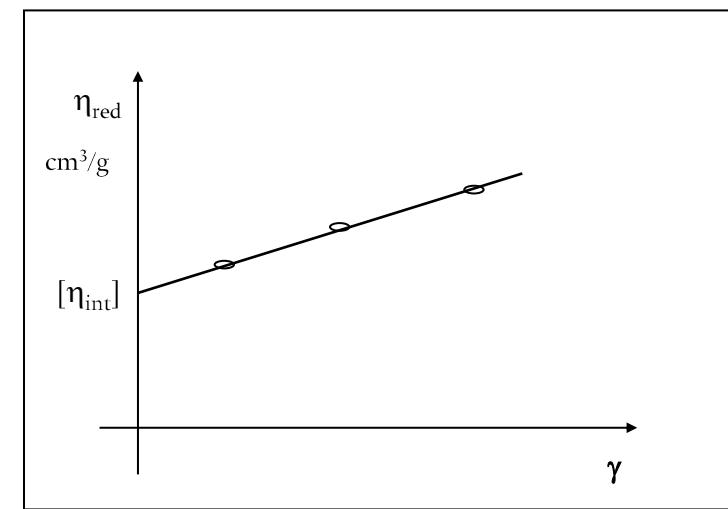
Koncentracija polim. otopine

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

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

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

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

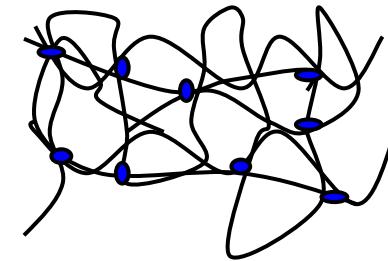
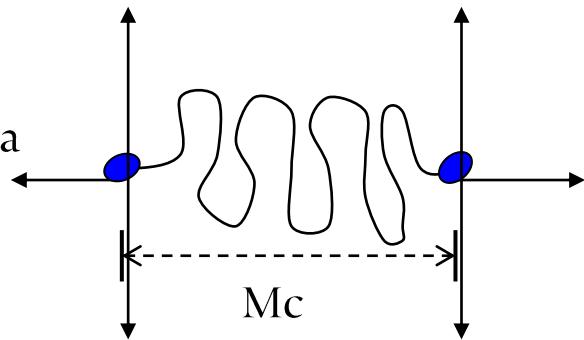


K i α su konstante definirane za određen sustav otapalo-polimer

Molekulske mase mreže (Mc) 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

Čvor umreženja



Umreženi polimer-mreža

$$Mc = 1/n$$

gdje je

- n gustoća umreženja u polimeru
- Mc molekulske mase mreže

Mc je moguće odrediti:

mjerenjem ravnotežnog bubreњa
testom naprezanje-istezanje

$$\nu = 2C_1 RT$$

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

Seminar

	Grupa	Datum zadavanja 1. zadatka	Datum predaje 1. zadatka
Arambašić, Baća, Bilmez	A		
Crnac, Gugo, Kovačević	B		
Janković-Miloš, Klemar, Koščević	C		
Frlijak, Krešić, Martinović	D	10.10.	17.10.
Plavčić, Povrženić, Švegović, Tičić	E		
Tomić, Večenaj, Vezjak Fluksi, Zaninović	F		

Seminarski zadatak poslati na mbozicevi@fkit.unizg.hr (Marin Božičević, mag. ing. cheming.)
Ne pojedinačno, za cijelu grupu!

Seminar

ZADATAK 1: VISKOZIMETRIJSKO ODREĐIVANJE MOLEKULSKE MASE

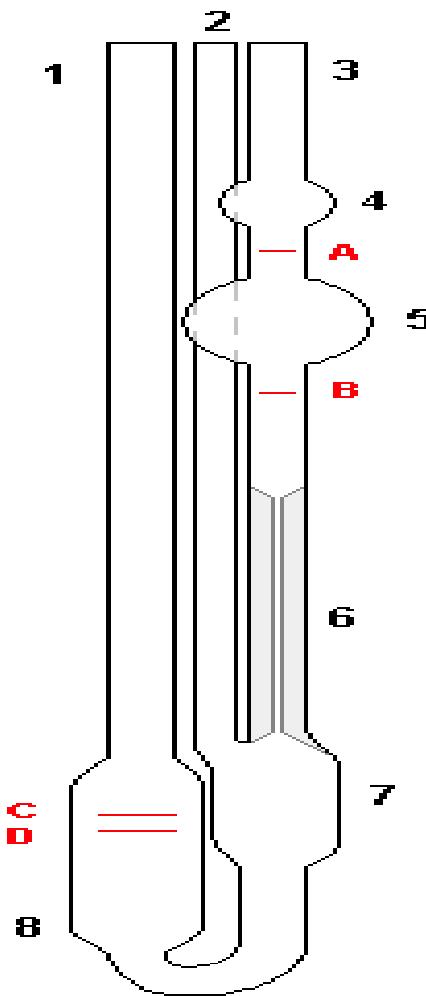
Izračunaj prosječnu viskoznu molekulsku masu **polimera** otopljenog u **otapalu** (svaka grupa različit sustav polimer-otapalo) na temelju podataka o tri vremena protjecanja otapala i otopine kroz kapilaru viskozimetra:

γ (g/cm ³)	Vrijeme protjecanja (s)			Srednje vrijeme protjecanja (s)
	1	2	3	
otapalo	30	28	28	
otopina konc 1	70	71	70	
otopina konc 2	132	129	131	
otopina konc 3	209	213	212	

γ (g/cm ³)	η_{rel}	η_{sp}	η_{red} (cm ³ /g)
otopina konc 1			
otopina konc 2			
otopina konc 3			

- Ispuniti tablicu, dati primjer izračuna, nacrtati graf ovisnosti γ - η_{red} , odrediti η_{int} , izračunati mol. masu

Seminar



Seminar



<https://youtu.be/aJJDoFzor-8>