

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

INTERNA SKRIPTA

KARAKTERIZACIJA POLIMERA

Karakterizaciju polimernog materijala potrebno je provesti kako bi se utvrdio kemijski sastav, struktura, svojstva, a onda i njegova kvaliteta i moguća primjena. Tijekom proizvodnje i primjene polimeri su izloženi djelovanju različitih utjecaja koji mijenjaju strukturu, ali i svojstva polimera.

Karakterizacija polimera podrazumijeva određivanje kemijskog sastava, strukturne građe lanca, veličine i raspodjele molekulnih masa, amorfности, kristaliničnosti, topljivosti i morfologije. Za karakterizaciju polimernog materijala koriste se različite metode, a ovisno o metodi kojom se provodi karakterizacija dobiva se uvid u molekulnu i nadmolekulnu strukturu polimernih materijala. Najčešće korištene metode u polimernoj kemiji su spektrofotometrijske i toplinske metode te ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava materijala, kao i klasične kemijske metode titracije (određivanje karakterističnih skupina (-COOH, -OH) te dvostrukih veza, topljivost materijala, test gorenja itd.).

1. Preliminarne metode karakterizacije

Identifikacija započinje najjednostavnijim metodama kao što je vizualni izgled uzorka, potom je to test gorenja, kao i test s kemikalijama. Tako se uzorak može već po izgledu može razvrstati u grupu polimera ili elastomera, zatim u grupu pjenastih (spužvastih) ili krutih polimera. Isto tako ovisno o mjestu primjene polimera već se o samom uzorku može dosta toga reći. Sljedeća preliminarna metoda je test gorenja, koji osim samog načina gorenja pokazuje boju plamena i dima, a vrlo su važni mirisi koji se tijekom gorenja razvijaju. Primjer: gorenjem poli(vinil klorida)PVC na bakrenoj žici, Cl iz PVC s bakrom daje zeleni plamen, vidi dolje navedene tablice. Zatim je također jednostavno napraviti test na gustoću. Naime, velika većina polimera, gotovo svi, imaju gustoću manju od 1 g/cm^3 tj. manju od vode, odnosno samo polimeri koji sadrže neke karakteristične elemente imaju gustoću veću od 1 g/cm^3 te tonu u posudi s vodom pa ih se time odmah jednostavno razvrstava u grupu polimera veće gustoće; primjer je poli(vinilklorid) $\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$.

U vrlo jednostavne metode pripada i test s kemikalijama, npr. kad se polimeru koji sadrži sumpor dodaje HNO_3 nastaju tamno smeđe pare. Drugi primjer je da dodatkom vodene otopine joda poli(vinilalkoholu) nastaje plavo obojenje. Zatim dodatkom HNO_3 akrilonitril butadien stirenu (ABS) nastaju produkti nitriranja, koji se identificiraju β -naftolom i daju izrazito crveno obojenje. Ovim postupkom zapravo se testira prisutnost stirena u uzorku. Ovi i

još mnogi drugi primjeri testiranja različitih polimera na gorenje i test s kemikalijama navedeni su u dolje danim tablicama.

2. Instrumentalne metode

U današnje vrijeme za identifikaciju polimera koriste se i razne suvremene instrumentalne metode, koje su brze i jednostavne za korištenje. Najčešće korištene metode u polimernoj kemiji su: infracrvena (IR) spektrofotometrija, nuklearna magnetska rezonancija (NMR), plinska kromatografija, rendgenska analiza, kromatografija na poroznom gelu (GPC), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i druge.

FTIR spektrofotometrija

Na molekularnom nivou polimerni materijali se karakteriziraju određivanjem strukturne građe i kemijskog sastava, konformacije i konfiguracije te određivanjem molekularnih masa i njihove raspodjele. Kemijski sastav polimera, karakteriziran na molekularnom nivou, ima za posljedicu razne intermolekularne interakcije i sekundarne veze koje pak znatno utječu na poredak molekula na nadmolekularnom nivou. Neke od najvažnijih sekundarnih veza su Van der Waalove veze, dipol-dipol, ionske i vodikove veze, koje je moguće pratiti FTIR spektrofotometrijom. FTIR-om je moguće pratiti promjene strukture i veličine makromolekula preko karakterističnih vibracijskih vrpca u području valnih duljina od 4000 – 450 cm^{-1} .

Infracrvena spektroskopija (engl. infra-red spectroscopy) i *infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom* (engl. Fourier transform infra-red spectroscopy) daju informacije o kemijskom sastavu tvari, njihovoj strukturi i konformacijama. Infracrveno zračenje većih je valnih duljina (manje energije) nego vidljivo svjetlo tj. to je zračenje valnih duljina većih od 800 nm. Apsorpcija elektromagnetske energije različitih valnih duljina izaziva pobuđivanje molekula. Infracrveno zračenje odgovara energijama vibracija u molekuli. Izloži li se uzorak nekog materijala kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, on će apsorbirati svjetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Tipični infracrveni spektroskopi bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. Atomi u molekuli titraju oko ravnotežnog položaja na različite načine, ali uvijek pri specifičnim kvantiziranim energetske razinama. Apsorpcija zračenja se bilježi i tako dobivamo infracrveni spektar uzorka. Instrumenti bilježe energiju apsorpcije kao funkciju smanjivanja frekvencije (smanjivanja energije) slijeva nadesno. Veličina koja je

srodna i proporcionalna frekvenciji naziva se valnim brojem, a izražava se u cm^{-1} . Valne duljine obično se izražavaju u μm .

Energije za vibracije istezanja u organskoj molekuli odgovaraju infracrvenom zračenju kod valnih brojeva između 1200 i 1400 cm^{-1} . Taj je dio infracrvenog spektra osobito koristan za otkrivanje funkcionalnih skupina u organskim spojevima. Zapravo, on se češće naziva područjem funkcionalnih skupina jer je apsorpcija većine funkcionalnih skupina kod tih valnih duljina karakteristična i razmjerno stalna. Prisutnost apsorpcijskog signala u području funkcionalnih skupina IR spektra gotovo je uvijek jasan znak da se u uzorku molekule nalazi neka određena funkcionalna skupina. I obratno, ako u nekom specifičnom dijelu područja funkcionalnih skupina nema signala, to znači da nema skupine koja apsorbira u tom području. Na području infracrvenog spektra kod valnih brojeva manjih od 1600 cm^{-1} obično se pojavljuje puno signala. Osim nekoliko karakterističnih vibracija rastezanja jednostrukih veza, mnogi su signali posljedica vibracija savijanja u molekuli te nekih gornjih tonova ili kombinacija. Obično je suviše signala da bi se mogla izvršiti potpuna interpretacija. Međutim, to je spektralno područje vrlo korisno za konačnu analizu uzorka. Signali su jasna karakteristika određenog spoja pa se o tom dijelu spektra često govori kao o području otisaka prstiju. U novije se vrijeme uglavnom koriste instrumenti za infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom, FTIR, zbog bržeg snimanja i bolje rezolucije u odnosu na konvencionalnu IR spektroskopiju. FTIR omogućuje snimanje spektara cjelokupnog infracrvenog područja u kratkom vremenu.

ZADATAK

1. provesti preliminarnu karakterizaciju polimernog proizvoda:

- a) izgled uzorka
- b) test gustoće
- c) test gorenja

Na temelju izgleda proizvod svrstati u određenu grupu polimernih materijala (plastomer/elastomer).

Na temelju testa gorenja i testa gustoće proizvod identificirati prema karakteristikama navedenim u priloženoj tablici.

Polimer	Boja plamena	Miris	Gustoća
Akilonitril butadien stiren (ABS)	Žuta s plavim donjim dijelom, Čađav plamen	Po stirenu	Tone u vodi
Polietilen tereftalat	Žuta, čađav plamen, Tali se u bistru bezbojnu tekućinu koja se izvlači u niti	ugodan	Tone u vodi
Polietilen	Žuta s plavim donjim dijelom	Po vosku	Pliva na vodi
Polipropilen	Žuta s plavim donjim dijelom	Po vosku	Pliva na vodi
Polistiren	Žuta s plavim donjim dijelom, vrlo čađav plamen	Po stirenu	Tone u vodi
Poli(vinil-klorid)	Žuta sa zelenim donjim dijelom	Oštar	Tone u vodi

2. Karakterizacija infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR)

- provesti identifikaciju polimernog proizvoda FTIR-om

Na instrumentu FTIR Spectrum One u području valnih duljina od 4000 do 650 cm^{-1} provesti karakterizaciju nepoznatog materijala FTIR spektroskopijom, uz korištenje ATR komore (prethodna priprema uzorka nije potrebna).