FKITMCMXIX

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

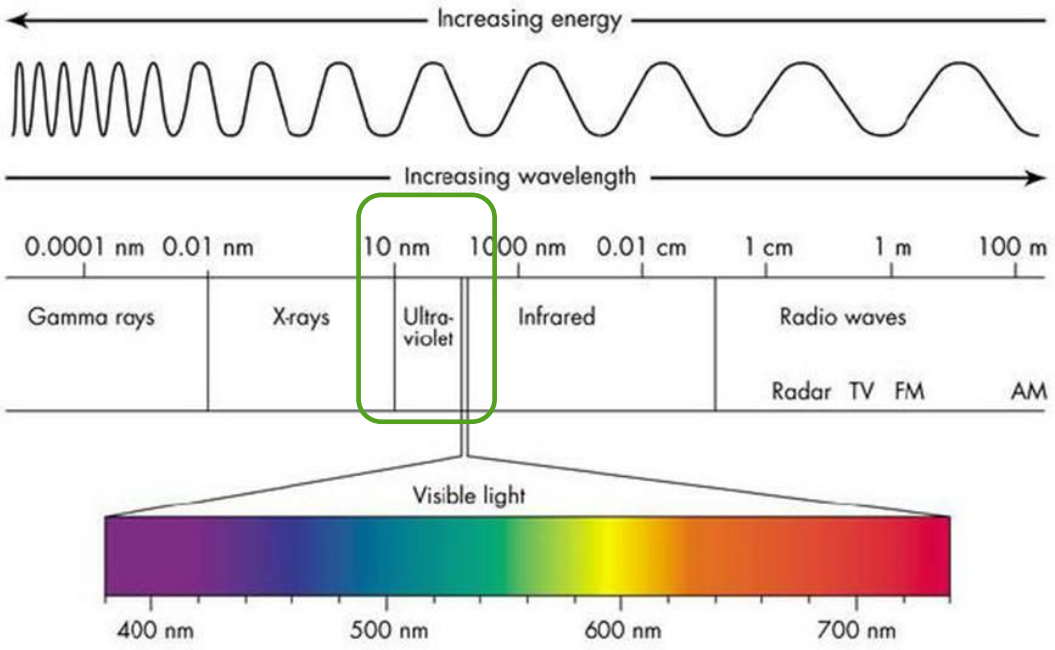
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

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 100 - 400 nm
- 100-280 nm UV-C, 280-320 nm UV-B, 320-400 nm UV-A
- VIS dio spektra u području valnih duljina 400 – 800 nm

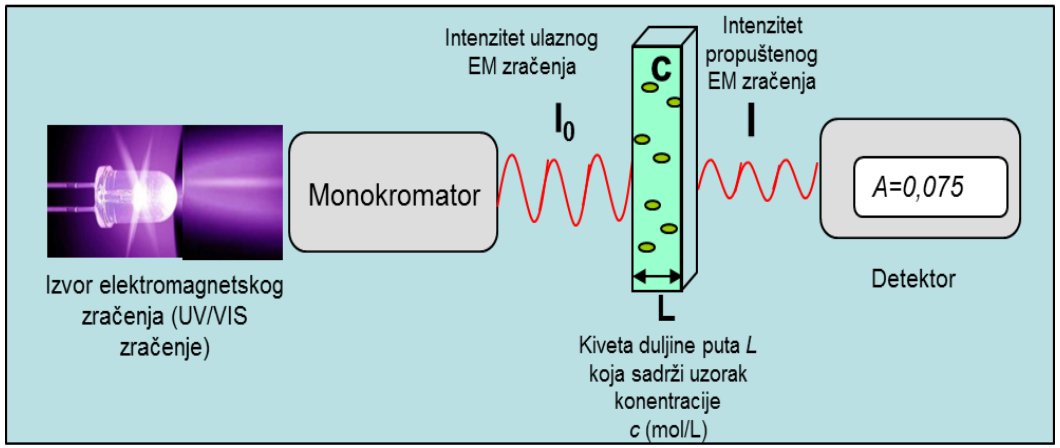
- UV zračenje počinje već na 10 nm, ali u spektroskopiji se koristi područje od 200 nm



- UV/VIS spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0)
- Širenjem elektromagnetnoga 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 apsorbanciju

Lamber-Beerov zakon $\mathbf{A = \log (I_0/I) = \varepsilon bc}$ $A = \log(1/T)x100\%$

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



A - apsorbancija

I_0 - intenzitet upadnog svjetla

I - intenzitet propuštenog svjetla

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

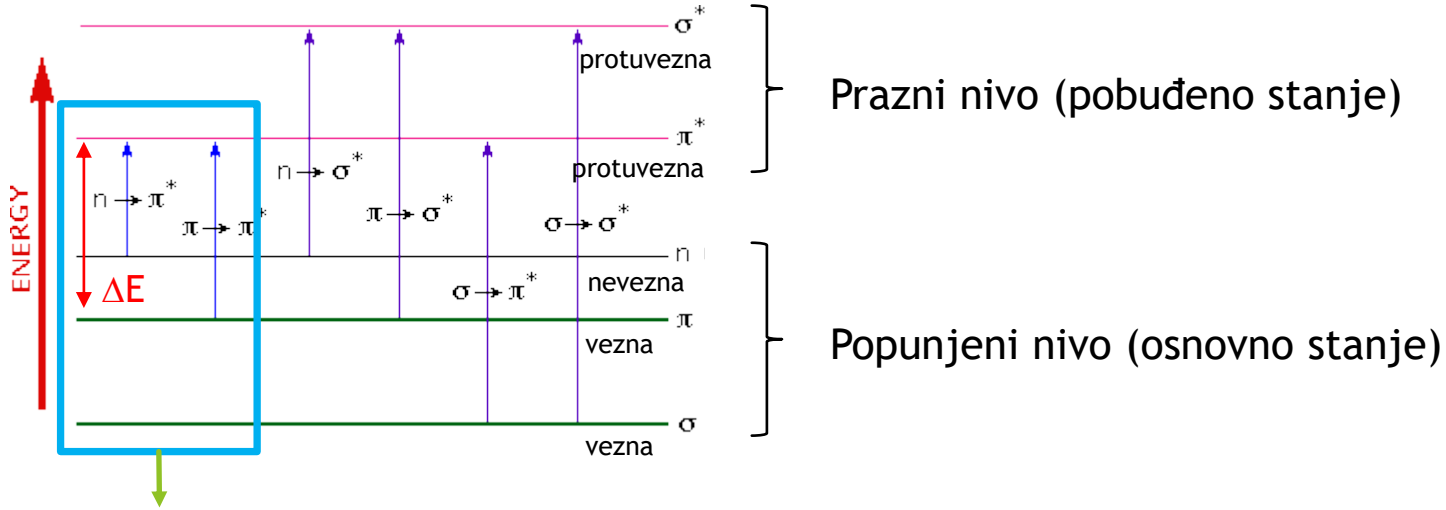
c - konc. uzorka u otopini (mol/L)

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

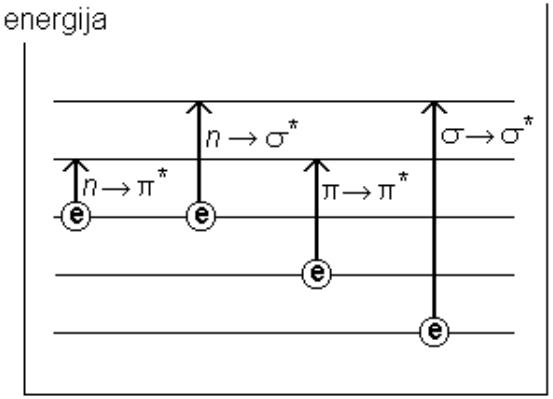
- ΔE predstavlja razliku energija između popunjene orbitale (vezne - osnovno stanje) i prazne orbitale (protuvezne - pobuđeno stanje). Kada energija dolazećeg fotona odgovara ΔE, apsorbira se foton i elektron iz popunjenog nivoa prelazi iz svog osnovnog stanja u pobuđeno stanje



- UV zračenje koje se koristi u spektroskopiji ima energiju dovoljnu samo da izazove prijelaz između najbližih orbitala (n → π* π → π*)
- Ovi prijelazi događaju se iz najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) u najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (LUMO)

UV/VIS spektroskopija

- Tri vrste elektronskih prijelaza



σ → σ*

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 σ → σ* prijelaze, apsorpcijski maksimum kod 125 nm

n → σ*

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 σ → σ* prijelaze. Oni mogu biti inicirani zračenjem valnih duljina 150 - 250 nm

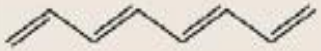
n → π* i π → π*

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

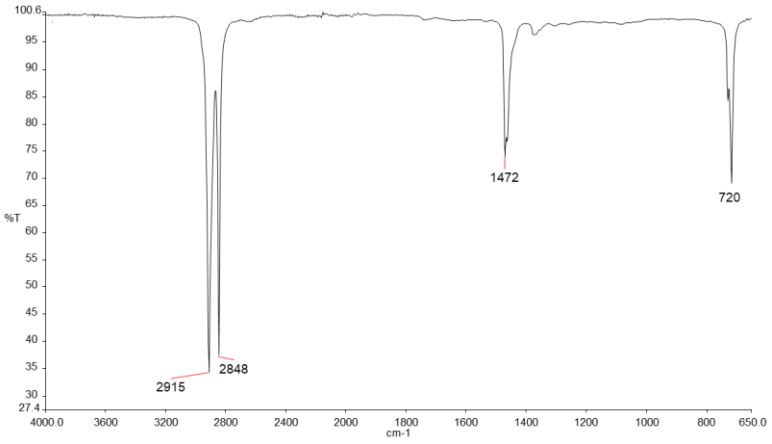
Compound	λ_{max} (nm)	ε Molarna apsortivnost (L/(mol cm))
$H_2C{=}CH_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

- Skupine odgovorne za apsorpciju UV zračenja su kromofori budući da sadrže nezasićene veze kao na primjer:

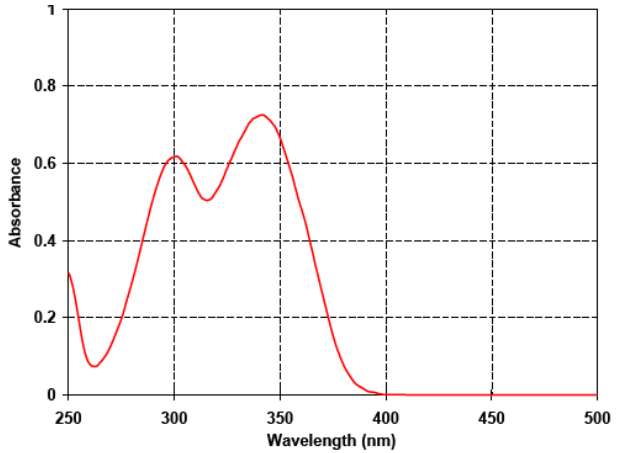
  -C=O, -C=C-, –N=N–, –N=O, –C≡C– i druge

- Kromofori su funkcionalne skupine ili dijelovi molekula (s dvostrukim i trostrukim vezama) koji apsorbiraju elektromagnetsko zračenje

IR spektri vs. UV/VIS spektri

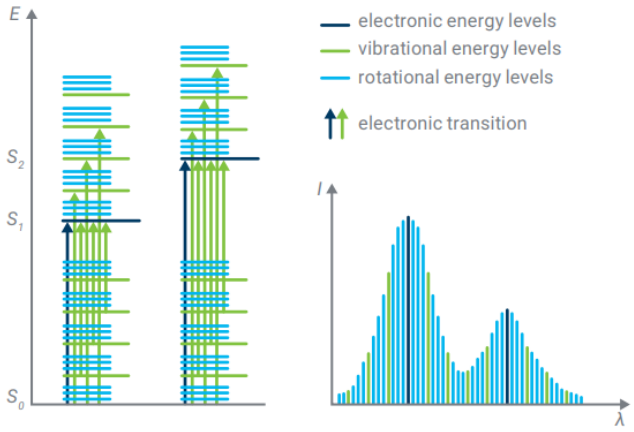


Uski pikovi



Široki pikovi

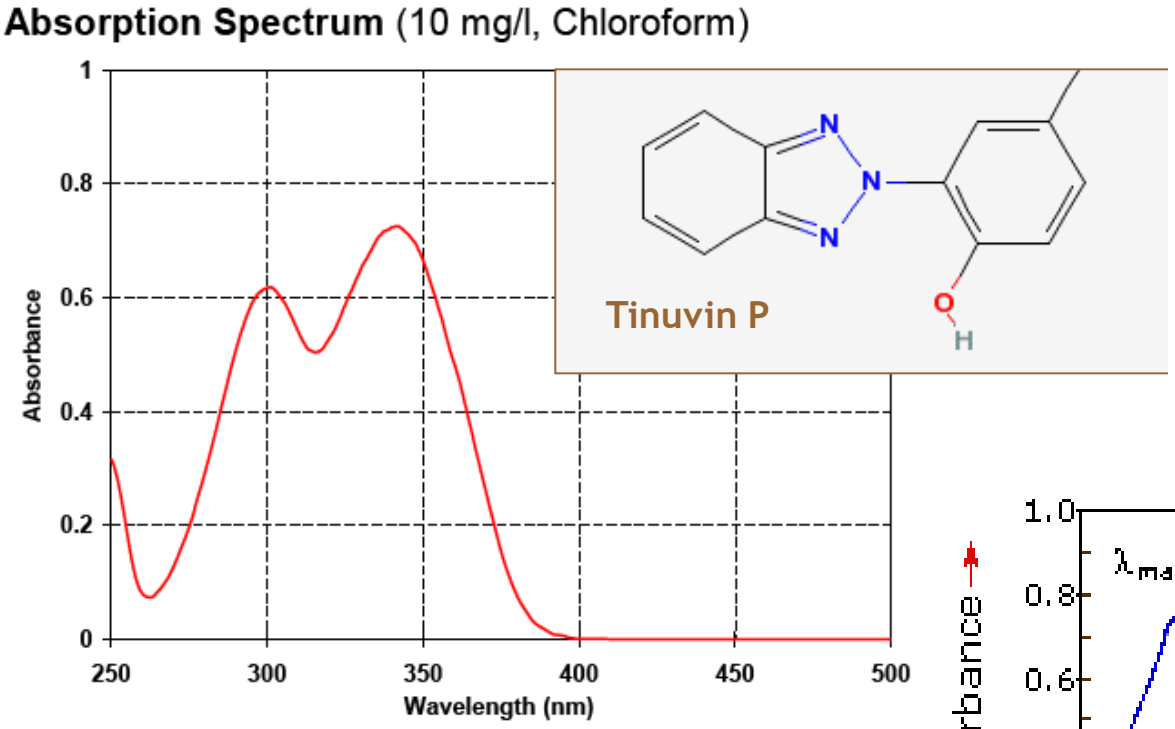
- Atomi u molekuli mogu rotirati i vibrirati, vibracije i rotacije također imaju određene energijske nivoe
- Nivoi su zato superponirani, kao posljedica se javljaju široki pikovi



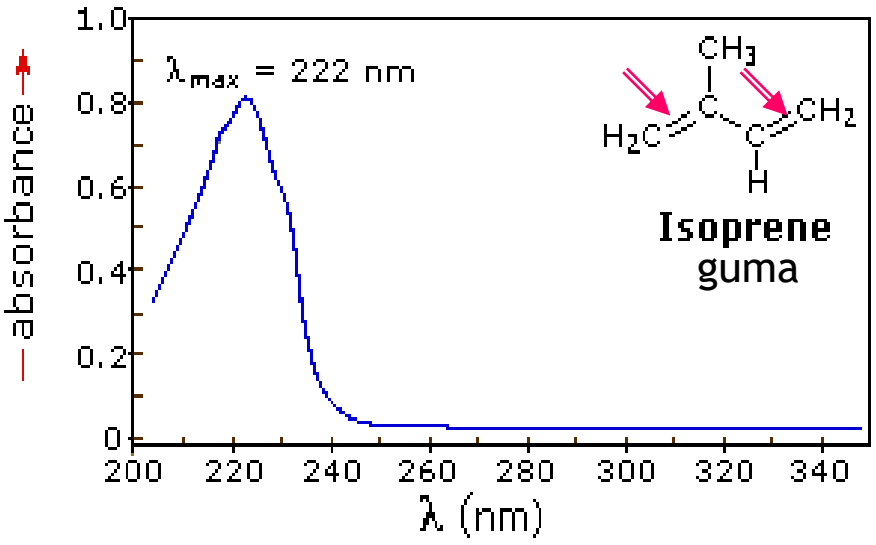
Spektralni apsorpcijski dijagrami - primjer

UV stabilizator

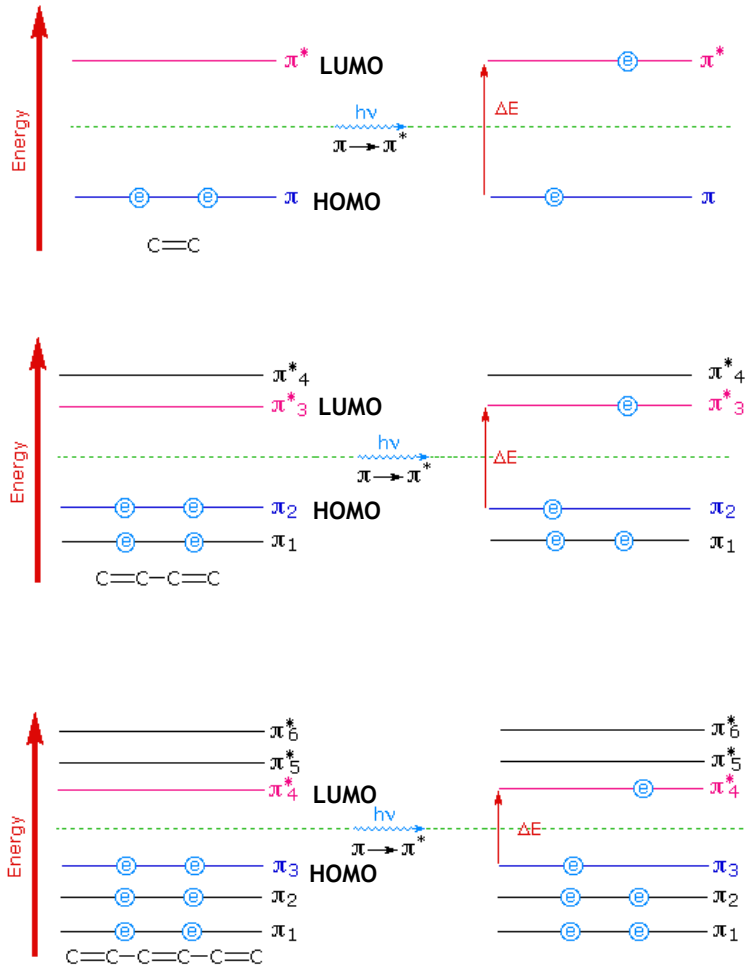
2-Hydroxy-4-Methoxy Benzophenone (Benzophenone-3)
(Tinuvin® P)



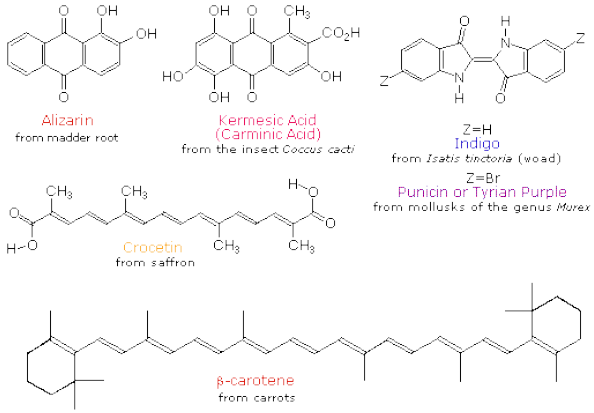
®TINUVIN P exhibits strong absorbance in the 300-400 nm region and minimal absorbance in the visible region (> 400 nm) of the spectrum. The absorption maxima are at 301 nm and 341 nm (ε = 16150 l/mol·cm) in chloroform solution.



UV/VIS spektroskopija



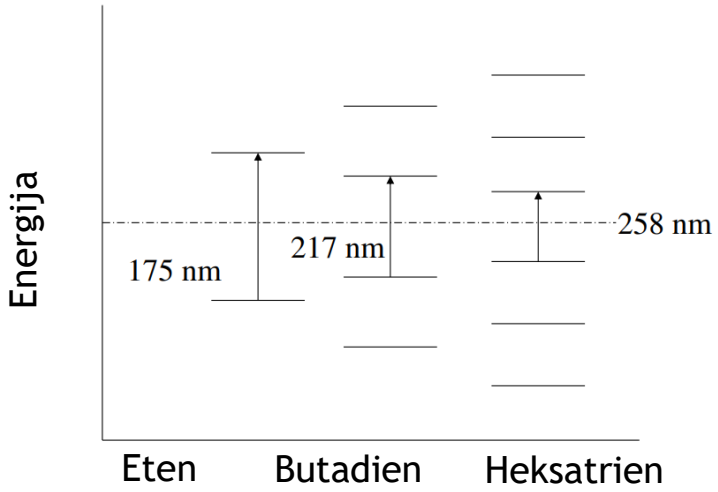
- Povećanje konjugacije (broja dvostrukih veza) smanjuje razliku energije HOMO* i LUMO** orbitala
- Za pobuđivanje elektrona potrebno manje energije → vidljivo zračenje
- Organski pigmenti apsorbiraju vidljivo zračenje jer imaju veliki broj konjugiranih veza

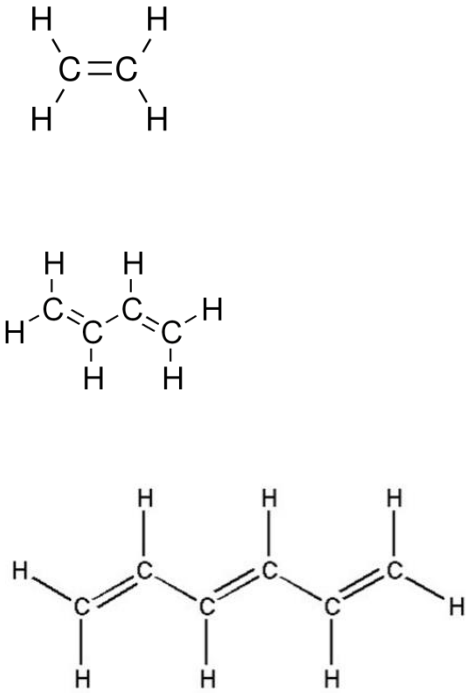


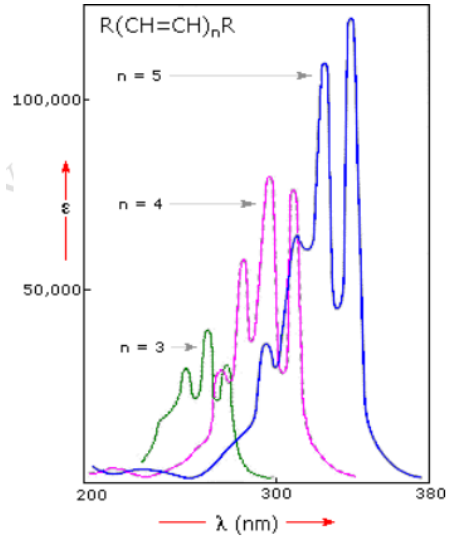
* **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital
** **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital

UV/VIS spektroskopija

Utjecaj konjugacije

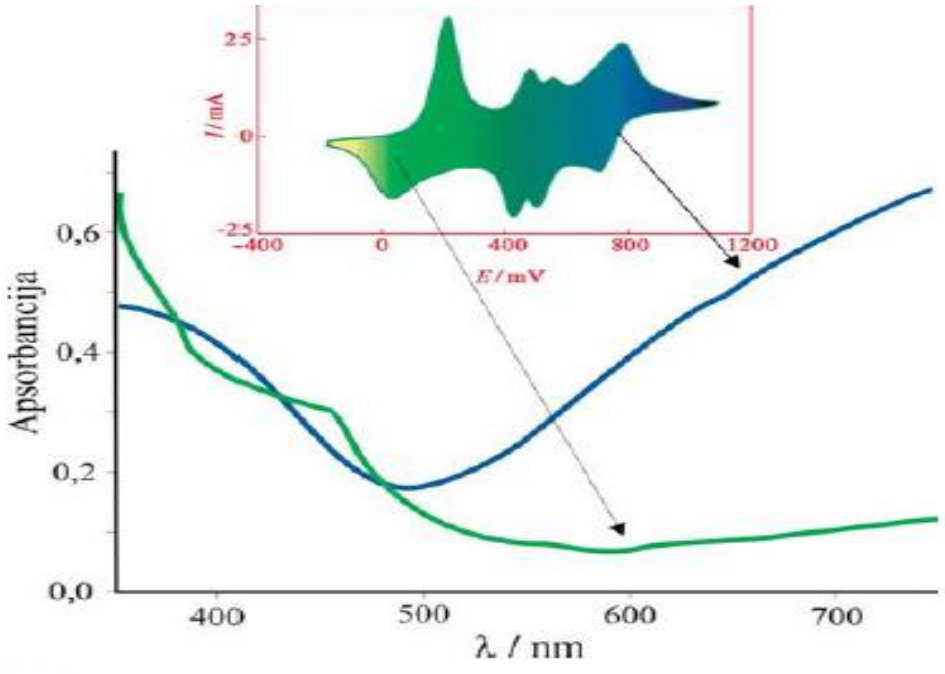






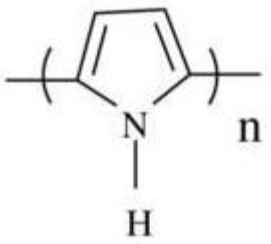
- Batokromni pomak – pomicanje apsorpcijskog maksimuma prema većim valnim duljinama (crveni pomak)

- Polimeri većinom ne apsorbiraju u VIS području (nedostatak kromofora) – iznimka su elektrovodljivi polimeri
- Apsorpcija polianilina (PANI) elektrovodljivog polimera u VIS području zračenja

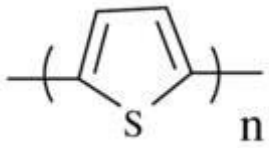


UV-Vis spektar polianilina u ovisnosti o oksidacijskom stanju

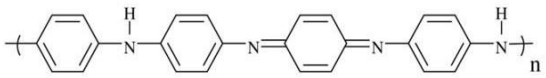
Elektrovodljivi polimeri apsorbiraju u vidljivom području zbog konjugirane strukture



polipirol



politiofen



polianilin

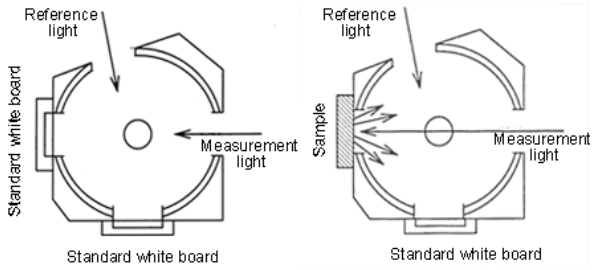
- Različito oksidacijsko stanje PANI polimera
  Neutralni emeraldin → zelen
  Oksidirani Pernigranilin → plavo-ljubičast

- Apsorpcije zračenja različite valne duljine u VIS području

- 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 refleksijska spektroskopija, DRS)



kiveta

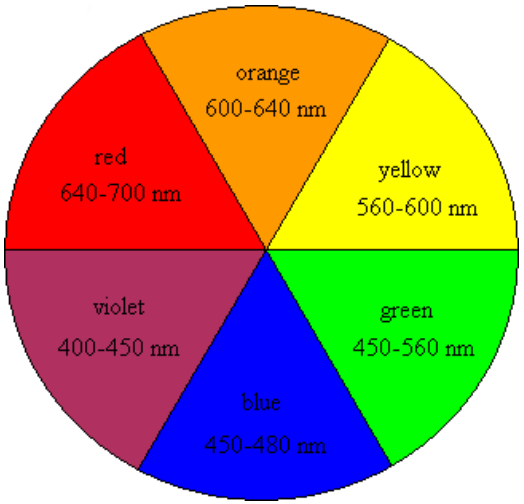


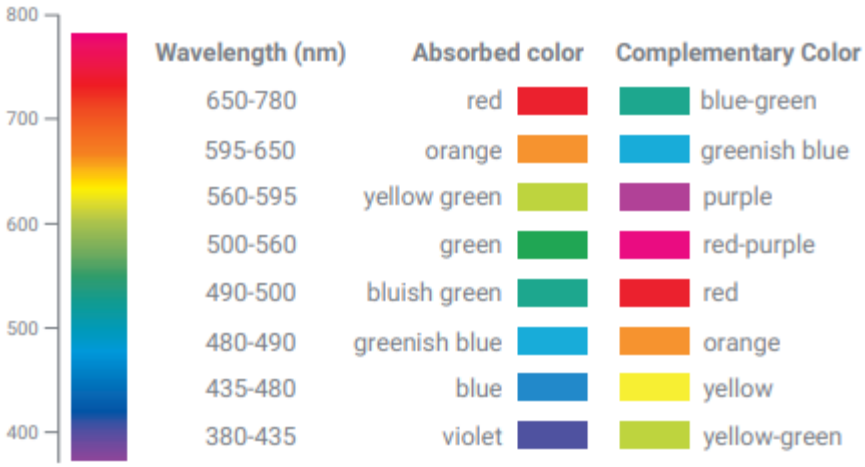
Integrirajuća sfera (DRS mjerenje)

- UV/Vis je tehnika koja se često ne primjenjuje u karakterizaciji polimera budući da samo pojedine kemijske veze u molekuli polimera imaju energiju veze koja odgovara valnim duljina UV zračenja (= veze)

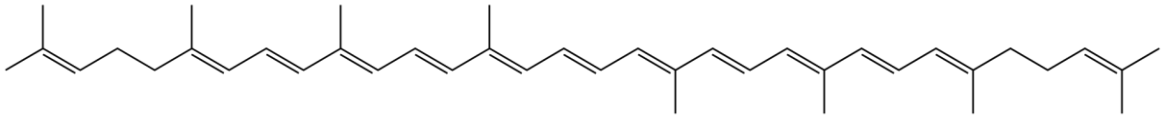
PRIMJENA
- identifikacija nepoznatih komponenata u uzorku
- koristi za praćenje procesa degradacije polimera, određivanje aditiva i stabilizatora
- određivanje koncentracije određene molekule u otopini
- karakterizacija refleksijskih svojstava površine i mjerenje boje materijala

Boja materijala





- Boja materijala odgovara valnoj duljini koju površina reflektira



Likopen, 13 konjugacija, λ=502 nm

Boja?



NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA (NMR)

- Spektroskopska tehnika koja se temelji na reorijentaciji **atomskih jezgri s nuklearnim spinovima različitim od nule** u vanjskom magnetskom polju
- Ova se reorijentacija događa s **apsorpcijom EM zračenja** u **radiofrekvencijskom području od otprilike 4 do 900 MHz (75 m do 30 cm)**

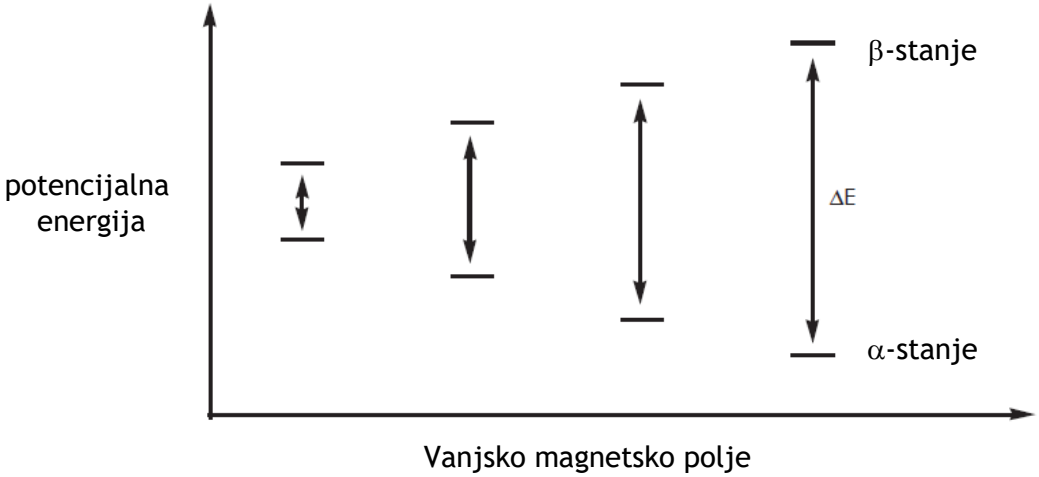
- Jezgre određenih atoma s neparnim atomskim brojem ponašaju se kao rotirajući naboji
- Jezgra je središte pozitivnog naboja, a rotirajući naboj stvara malo magnetsko polje, označeno kao vektor s veličinom i smjerom



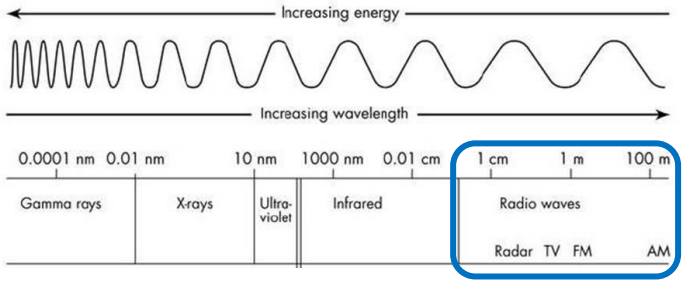
- Ako se kemijski uzorak koji sadrži takve atome stavi unutar vanjskog magnetskog polja **nuklearni magnetski moment** može imati samo **konačan broj orijentacija**
- Prema načelima kvantne mehanike broj mogućih usmjerenja je dva: **paralelan** s poljem ili **antiparalelan**
- Kada je **jezgra paralelna s poljem** za nju se kaže da je u **α-stanju**
- Kada je **antiparalelna**, ona je u **β-stanju**
- Takvi atomi tada se nazivaju magnetski aktivni, a time i NMR aktivni

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Potencijalna energija povezana s ova dva stanja nije ista
- **α-stanje ima nižu potencijalnu energiju od β-stanja**
- **Energetska razlika** između dva stanja **raste kako se povećava jakost vanjskog magnetskog polja**

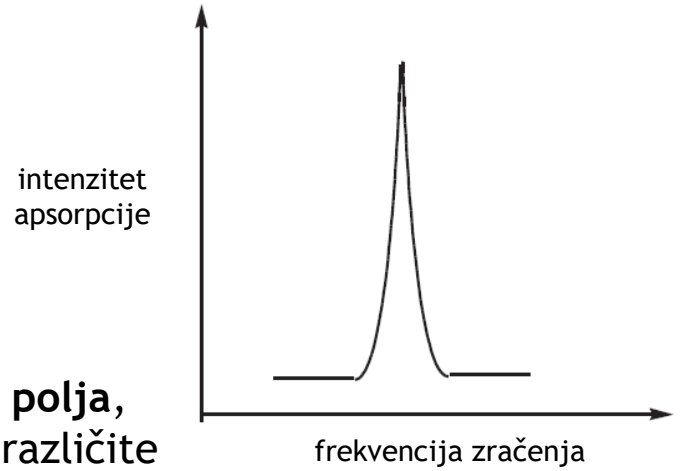


- Moguće je **pobuditi nuklearni magnetski moment iz α-stanja u β-stanje premošćivanjem razlike energije**
- To se postiže EM zračenjem točne frekvencije (energije)
- Takav izvor zračenja nalazi se u **području radiofrekventnog (RF) zračenja niske energije**



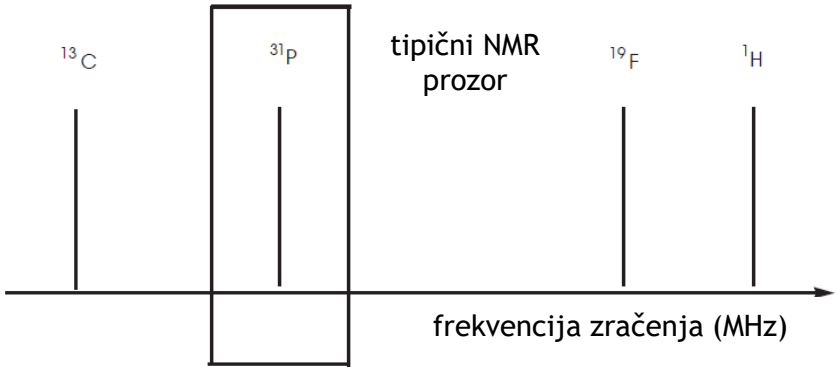
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Kada dođe do **apsorpcije energije, RF signal se inducira u zavojnici detektora** koja se nalazi u sondi za uzorkovanje
- Instrument **bilježi ovu frekvencijsku apsorpciju kao rezonantni signal**



- Budući da **ΔE ovisi o jakosti vanjskog magnetskog polja**, signal se javlja pri **različitim RF vrijednostima** za različite magnete

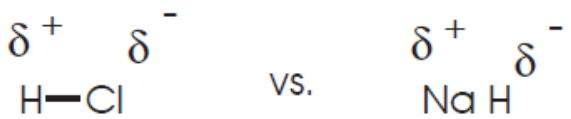
- Nuklearni spin je svojstvo specifično za jezgru, **različiti elementi imaju različite raspone apsorpcije. Obično se ne miješaju jedni s drugima** osim ako su im apsorpcijski rasponi vrlo blizu, što je rijetkost
- Npr. pri jakosti magnetskog polja od 1 T, frekvencija apsorpcije za jezgru ^{1}H je približno 43 MHz. Pri istoj jakosti polja, ^{13}C apsorbira na 10,7 MHz, ^{31}P na 17,2 MHz, a ^{19}F na 40 MHz



Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

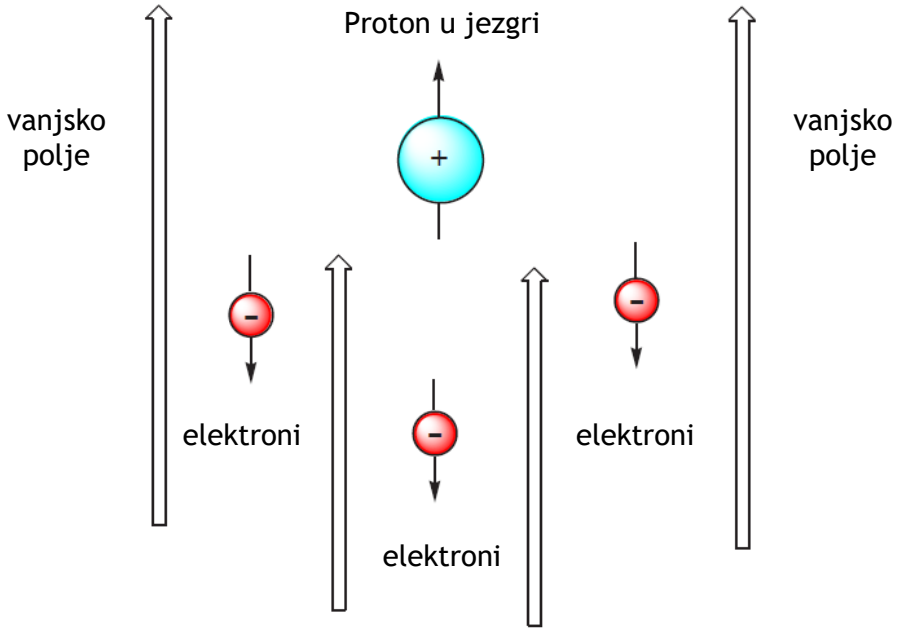
- Informacije sadržane u uobičajenom NMR spektru spadaju u četiri kategorije
  - broj prisutnih signala
  - **kemijski pomak** (položaj signala na frekvencijskoj osi)
  - relativni intenzitet signala
  - multiplicitet signala

- **Kemijski pomak**
- Promatrana jezgra obično je dio molekule
- To znači da **gustoća elektrona oko različitih jezgri nije ista**
- Npr. "kiseli protoni" (vezani za visoko elektronegativne atome) imaju manju gustoću elektrona nego protoni vezani za ugljik
- Vodik vezan na metale (hidrid) nosi djelomično negativni naboj i stoga ima visok stupanj gustoće elektrona



Kemijski pomak

- Elektroni koji okružuju jezgru također su magnetski aktivni i stvaraju vlastite male magnetske vektore
- **U prisutnosti vanjskog polja** ovi elektronski vektori suprotstavljeni su nuklearnom vektoru te **elektroni štite jezgru od punog učinka vanjskog polja**
- Što je veća gustoća elektrona, to je jezgra više "zaštićena„ od vanjskog polja
- Npr. kad bi HCl i NaH bili stavljeni pod isto magnetsko polje, jezgre vodika u ovim spojevi ne bi iskusili jakost polja u istoj mjeri. Vodik u NaH bio bi više zaštićen od vodika u HCl zbog svoje veće gustoće elektrona



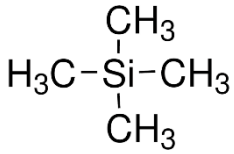
elektroni „štite" proton od vanjskog magnetskog polja

Kemijski pomak

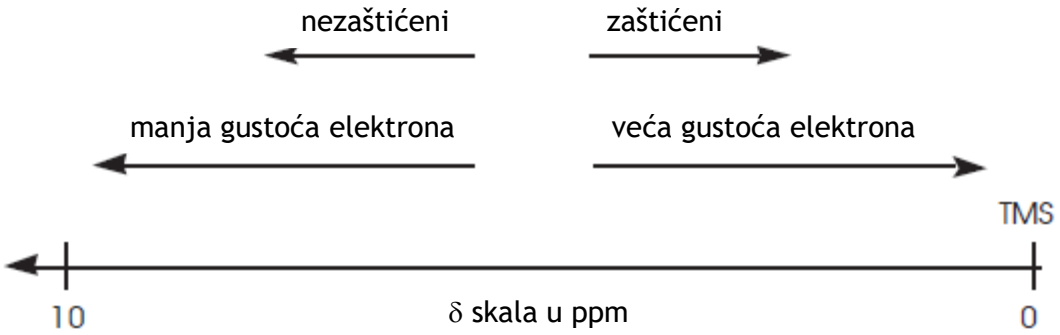
- U određenoj molekuli **različite vrste protona okružene su različitim stupnjevima gustoće elektrona** i stoga doživljavaju različite stupnjeve "zaštite" elektrona u NMR eksperimentu
- **Protoni koji se nalaze u područjima visoke gustoće elektrona**, kao što je atom vodika u NaH, **bolje su zaštićeni**, oni će **iskusiti slabije vanjsko magnetsko polje u odnosu na protone koji su u područjima niske gustoće elektrona** (i stoga manje štićeni) kao što je atom vodika u HCl
- Kao rezultat toga, protonu u NaH će biti potrebna energija niže frekvencije da bi se postigla rezonancija nego proton u HCl, koji je izložen punoj snazi vanjskog magnetskog polja
- **Razlika u rezonantnoj frekvenciji između kemijski različitih tipova protona čini osnovu za njihovo razlikovanje i naziva se kemijski pomak**
- Skala kemijskog pomaka doživjela je nekoliko **promjena** tijekom godina.
- Većina promjena je osmišljena kako bi se standardizirali rezultati NMR eksperimenata izvedenih s različitim magnetima pod različitim uvjetima
- Na ovaj način dana molekula će imati iste vrijednosti kemijskog pomaka bez obzira na to je li eksperiment izveden na različitim instrumentima ili pri različitim uvjetima

Kemijski pomak

- Trenutno korištena skala kemijskog pomaka naziva se δ **skala**
- U ovoj skali **x-os predstavlja kemijski pomak protona** koji se promatra **u odnosu na standard tetrametilsilan (TMS)**

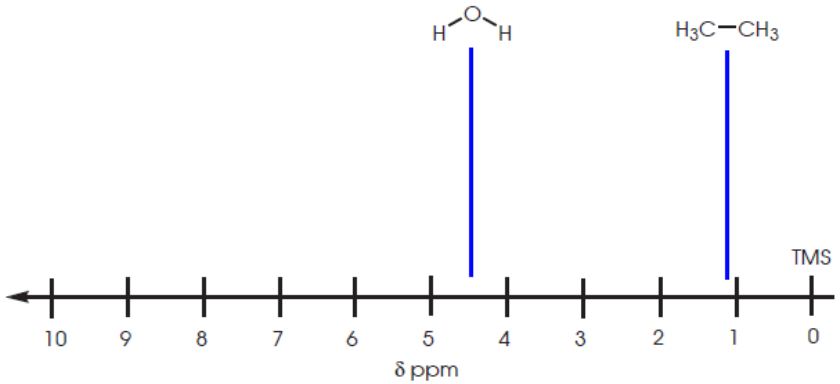


- **Vrijednost kemijskog pomaka** izražena je **u dijelovima na milijun (ppm)**
- Apsorpciji **protona za TMS** uvijek se dodjeljuje vrijednost od **0 ppm**
- Svi ostali protoni u spektru se zatim se referenciraju na TMS
- δ-skala se povećava s desna na lijevo i ima tipičan raspon od oko 10-12 ppm za većinu uobičajenih organskih spojeva (za ^{1}H NMR)
- **y-os** na δ-ljestvici predstavlja **intenzitet apsorpcije**

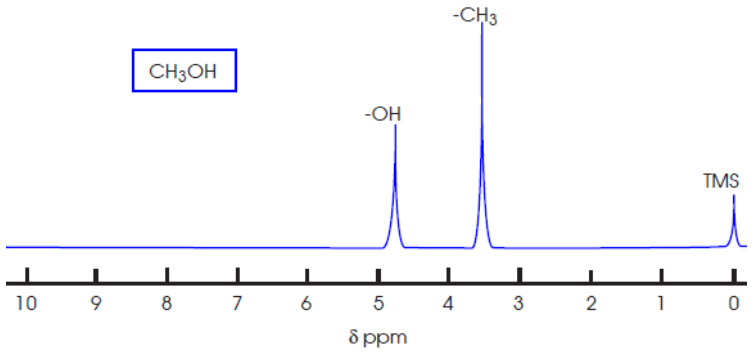


Kemijski pomak

- Na δ-skali **jače zaštićeni protoni pojavljuju se pri nižim δ vrijednostima**, dok se relativno nezaštićeni protoni pojavljuju pri većim δ vrijednosti
- Stoga će protoni vezani za ugljik, koji je manje elektronegativan od kisika, biti više zaštićeni i obično se pojavljuju oko 1 ppm
- Protoni vezani za kisik ili oni koji su relativno blizu elektronegativnijim atomima, bit će nezaštićeni i pojavit će se na višim vrijednostima δ



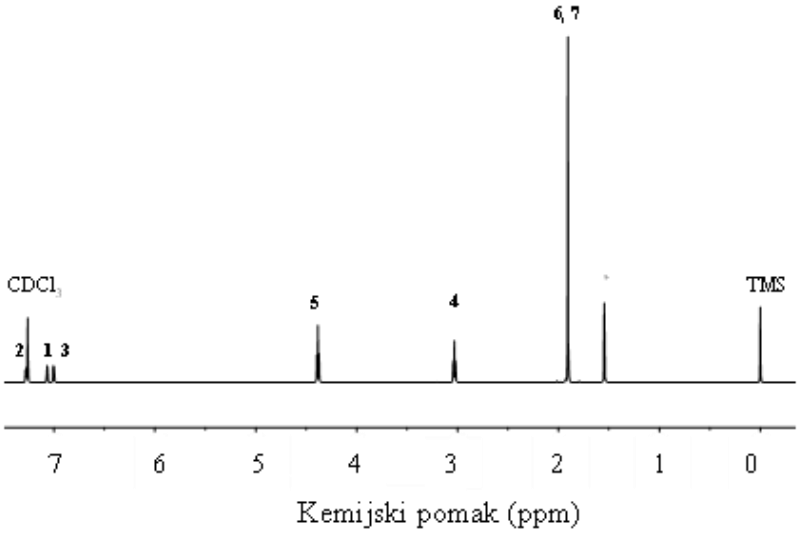
- NMR spektar metanola pokazuje ovaj učinak u jednoj molekuli. Protoni vezani za ugljik proizvode signal na nižim δ vrijednost od protona vezanog za kisik

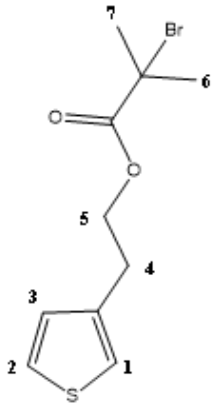


Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

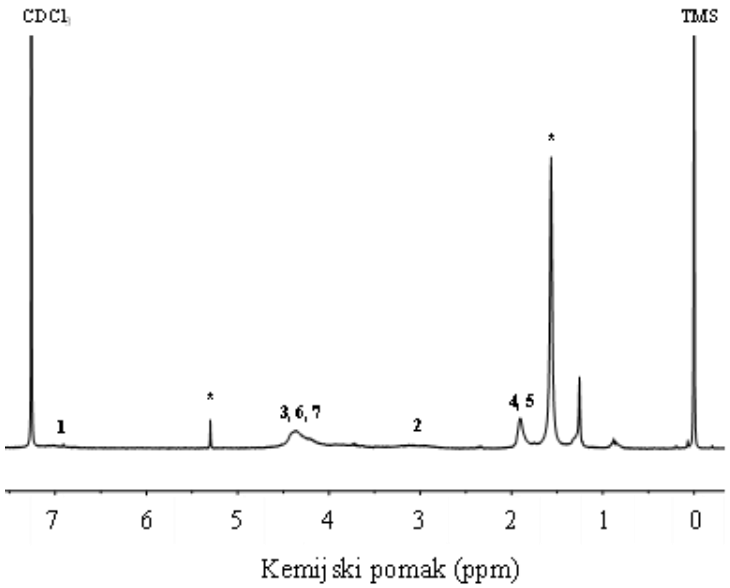
- Budući da rezonantna frekvencija svake NMR-aktivne jezgre ovisi o njenom kemijskom okruženju, kao rezultat, **NMR spektri daju informacije o pojedinačnim funkcionalnim skupinama prisutnim u uzorku, kao i o vezama između obližnjih jezgri u istoj molekuli**
- NMR spektri su jedinstveni i vrlo karakteristični za pojedinačne spojeve i funkcionalne skupine
- NMR spektroskopija je **jedna od najvažnijih metoda za identifikaciju molekularnih struktura, posebice organskih spojeva**
- Osim identifikacije, NMR spektroskopija pruža **detaljne podatke o strukturi, dinamici, reakcijskom stanju i kemijskom okruženju molekula**
- **Najčešći tipovi NMR su protonska (^{1}H) i ugljik-13 (^{13}C)** spektroskopija, ali je primjenjiva na bilo koju vrstu uzorka koji sadrži jezgre sa spinom (^{31}P, ^{19}F)
- Velika većina molekula u otopini su molekule otapala, a većina uobičajenih otapala su ugljikovodici i stoga sadrže NMR-aktivne jezgre vodika 1
- Kako bi se izbjeglo da signali iz atoma vodika u otapalu ometaju analizu otopljenog analita, **koriste se deuterirana otapala** gdje je 99+% protona zamijenjeno deuterijem (vodik-2)
- **Najčešće korišteno deuterirano otapalo je deuterirani kloroform ($CDCl_3$)**

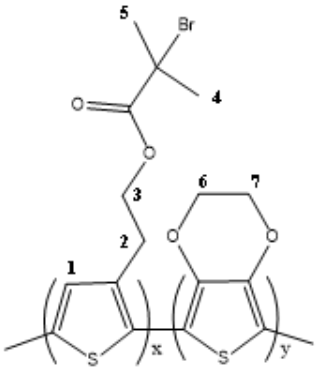
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)





Manji spojevi – jasno izraženi signali

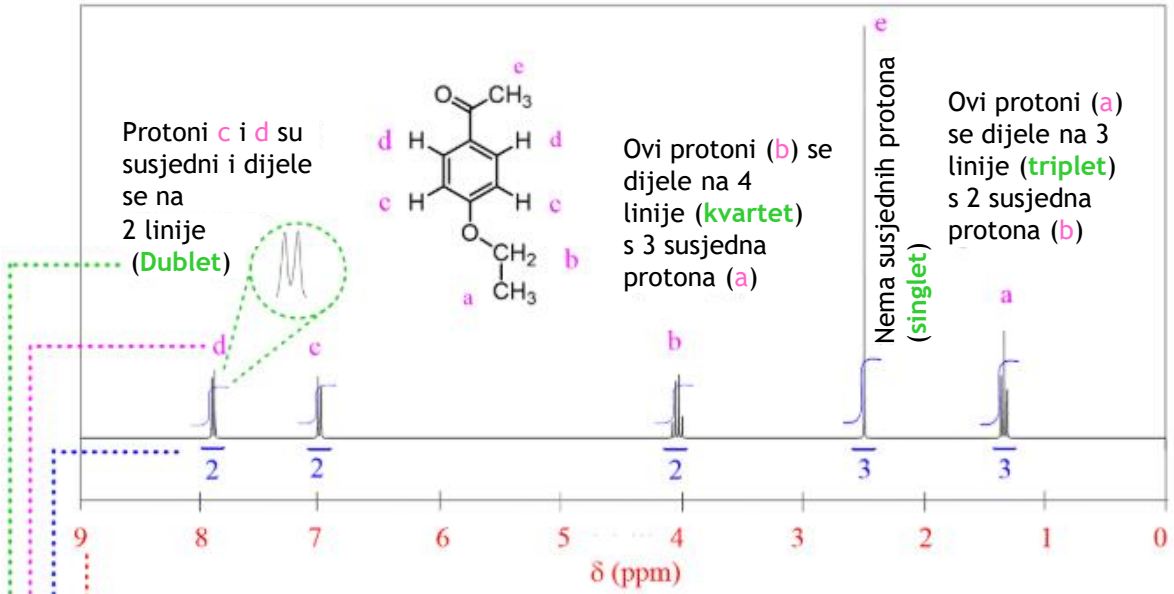




Polimeri – širenje signala

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Analiza rezultata – kako početi?



1. **Funkcionalne grupe** koje su prisutne u molekuli. Ovo je određeno na temelju pozicije (**kemijskog pomaka**) signala

2. **Broj protona** zastupljen svakim signalom. Ovo se određuje **integracijom** površine ispod svake linije u signalu

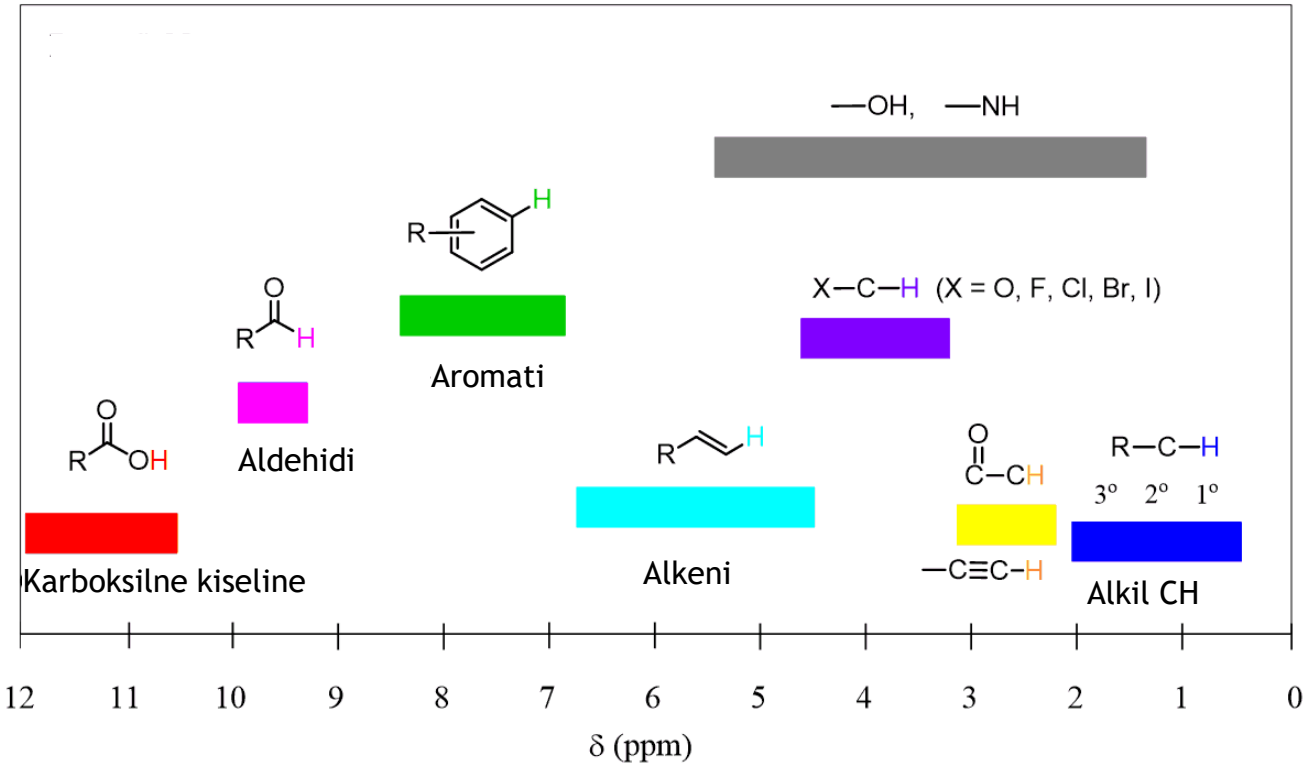
3. **Broj različitih tipova protona** u molekuli. Ovo je određeno **brojem NMR signala**. Samo ne-ekvivalanetni protoni daju različite signale. Kemijski ekvivalentni protoni daju jedan NMR signal, neovisno o broju

4. **Spin-spin dijeljenje** govori **koliko je protona povezano na susjedne ugljike**. Ovo je određeno **brojem linija (multiplicitet signala)** unutar signala na temelju **n+1 pravila**, gdje je n broj susjednih protona

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Kemijski pomak

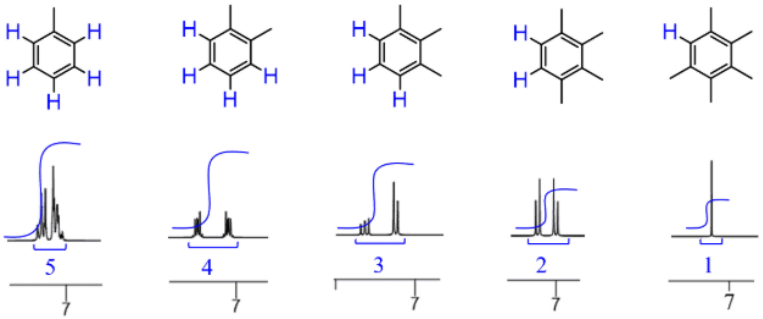
- Različite funkcionalne grupe imaju različitu energiju za rezonantnu apsorpciju na temelju kojih se identificiraju (kao kod IR spektroskopije)
- Prvi korak u NMR analizi



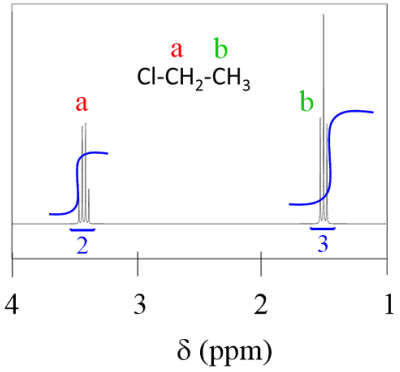
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Broj protona – NMR integrali

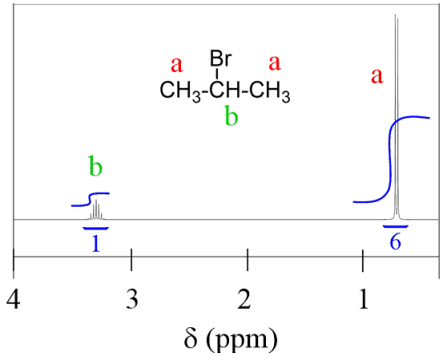
- NMR daje informaciju o broju protona za svaki signal
- **Broj protona je proporcionalan integralu površine ispod signala**



Površina signala aromata koji sadrži 5 protona je 5x veća od aromata s 1 protonom



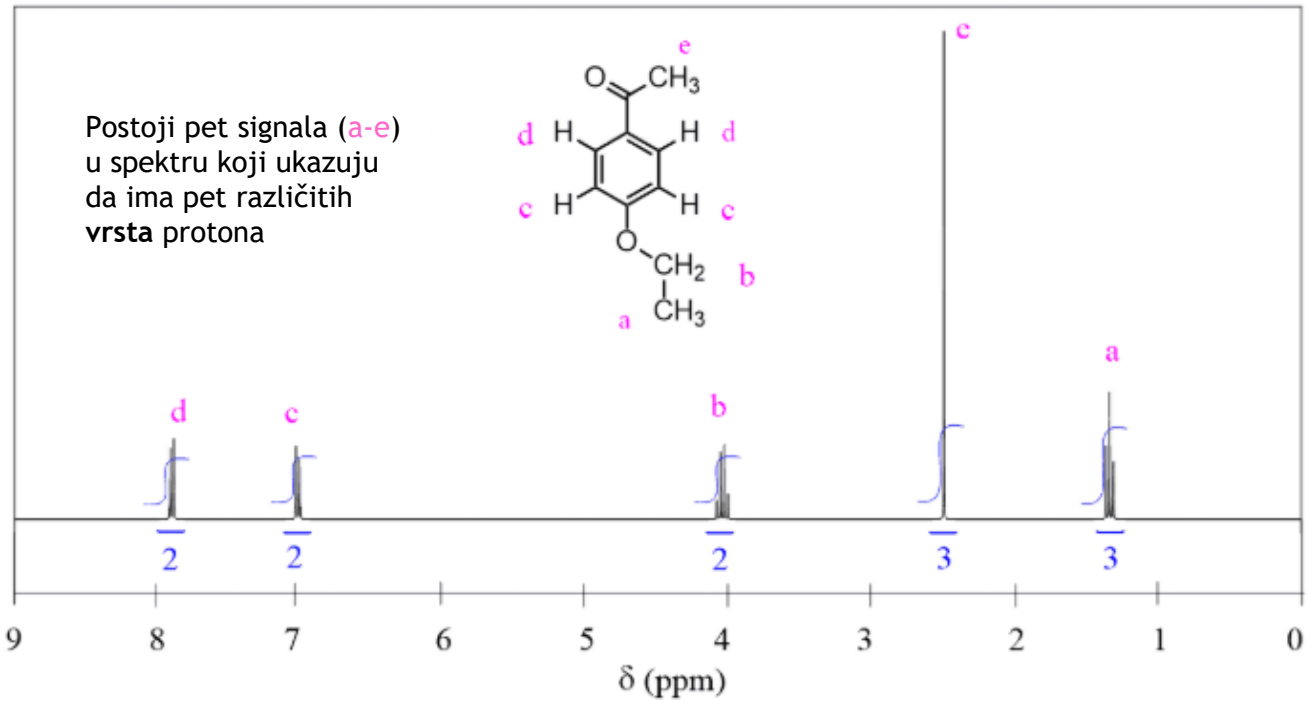
Integral signala b je 1,5x veći od inegrala signala a jer je omjer protona 3:2



Integral signala a je 6x veći od inegrala signala a jer je omjer protona 6:1

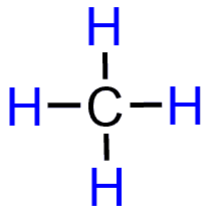
Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Broj različitih protona

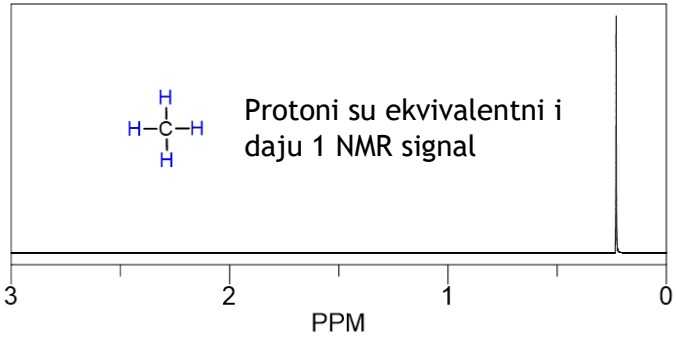


Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

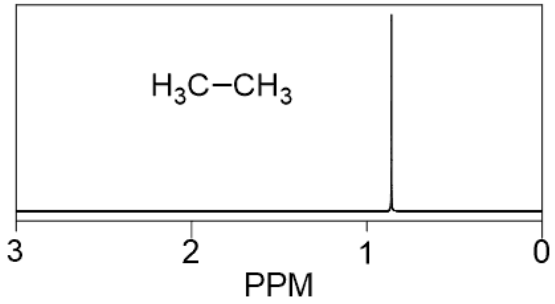
- Broj različitih protona
- Što znači vrsta protona?
- Protoni su grupirani u vrste ovisno o **okruženju**



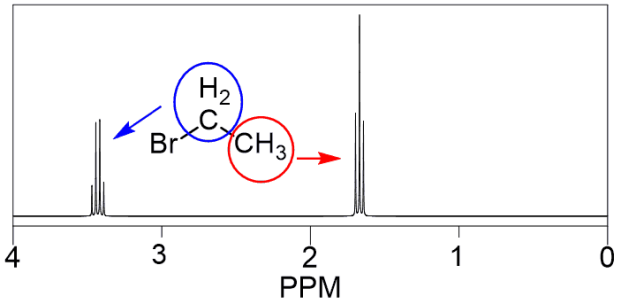
Koliko NMR signala ima metan?



Metan ima 4 protona, ali svaki proton ima istu povezanost i svi su u istom okruženju



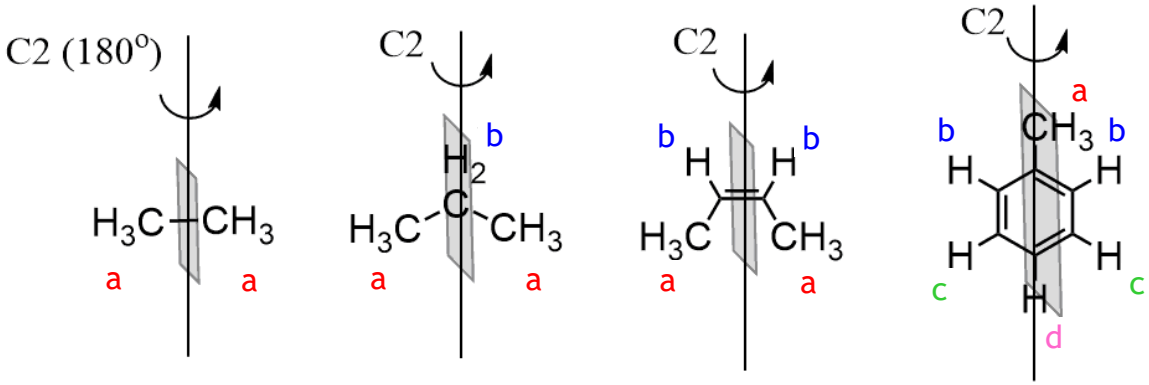
Identično za etan, 6 protona, ali su svi ekvivalentni – 1 NMR signal



Ali za bromoetan postoje 2 signala – protoni CH_2 grupe su bliže bromu i razlikuju se od protona iz CH_3 grupe

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

- Broj različitih protona
- Jesu li protoni identični može se relativno lako odrediti testom simetričnosti
- **Ako su dva protona reflektiraju kroz ravninu simetrije ili se mogu zamijeniti osi simetrije, daju jedan signal**
- Element simetrije – 1 signal, ekvivalentni protoni
- Nema elemenata simetrije – više signala, nisu ekvivalentni protoni

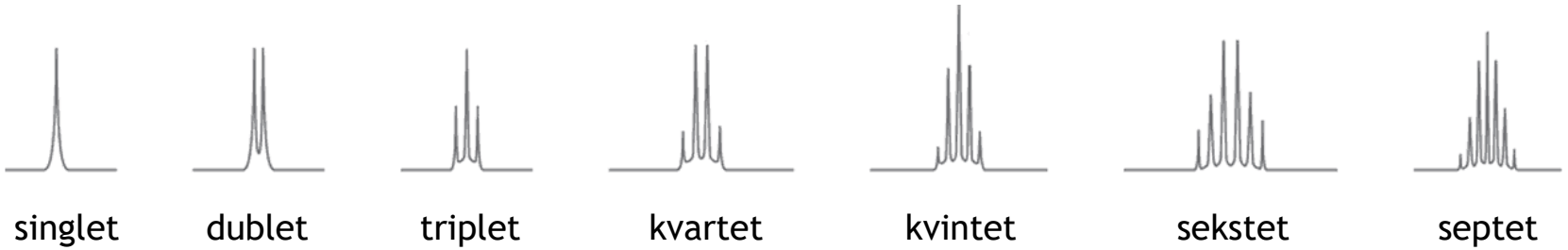


6 protona | 8 protona | 8 protona | 8 protona

1 signal | **2 signala** | **2 signala** | **4 signala**

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

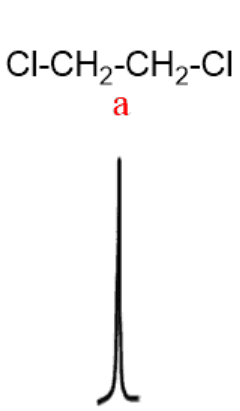
- Multiplicitet – spin-spin dijeljenje
- **Ovisno o broju susjednih protona**, signal proučavanog protona **dijeli se na linije**
- Najjednostavniji signal sastoji se od jedne linije (**singlet**); slijede **dublet**, **triplet** itd., signal s više od 7 linija naziva se **multiplet**



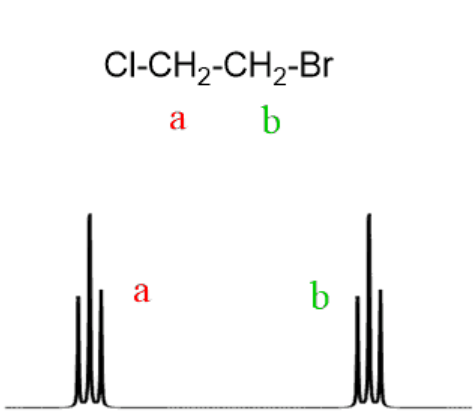
- **Broj linija** se dobije pomoću **N+1 pravila**, gdje je **N broj susjednih protona**
- Ako proton ima jednog susjeda, daje dublet (1+1), ako su dva, daje triplet (2+1) itd.
- **Dijeljenje** se dešava samo **kod ne-ekvivalentnih protona**

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

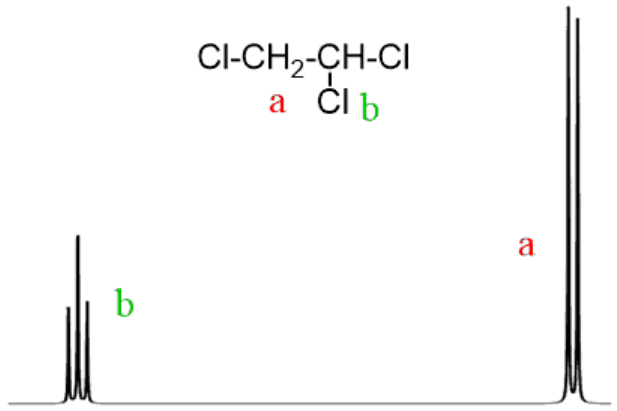
- Multiplicitet – spin-spin dijeljenje
- **Dijeljenje** se dešava samo **kod ne-ekvivalentnih protona**



Svi protoni su ekvivalentni (a), nema dijeljenja, NMR signal je jedan singlet



Postoje dva NMR signala. Zbog različitih halogena, a i b nisu ekvivalentni i svaki dijeli susjedni signal u triplet jer su dva a i b protona (n+1 pravilo)



Dva NMR signala potječu od dvije vrste ne-ekvivalentnih protona. Dva a protona dijele signal b u triplet, dok b proton dijeli a signal u dublet (n+1 pravilo)

MOLEKULSKE MASE I RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA

- Molarna masa - jednoznačna karakteristika niskomolekularnih spojeva
- Sintetski polimeri - **smjese** makromolekula
  - to je posljedica različitog stupnja polimerizacije (*degree of polymerization*, DP), odnosno statistički raspoređenog **različitog broja monomernih jedinica (n)** u molekuli polimera

$$- [CH_2 - CH_2]_n -$$

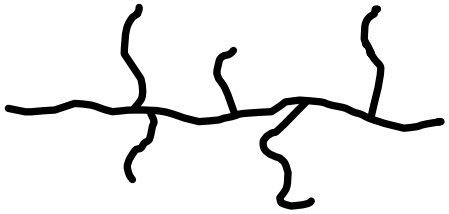
  - to svojstvo polimera naziva se disperznost ili neuniformnost

- Neuniformnost podrazumijeva:
  - različitu duljinu polimernog lanca
  - različiti stupanj razgranatosti
  - različitu raspodjelu ponavljajućih jedinica u kopolimerima

linearna molekula polimera



razgranata molekula polimera



- Neuniformnost (disperznost) sustava karakterizira se s dva statistička parametra:
  - prosječnom molarnom masom
  - raspodjelom molarnih masa

- Prosječna molekulska masa određuje se:
  - kromatografijom na poroznom gelu (GPC)
  - viskozimetrijskom metodom razrijeđenih otopina
  - bubrenjem ili testom naprezanje-istezanje (molekulske mase mreže - umreženi polimeri)

- **Vrste prosjeka molarnih masa:**

- **Brojčani prosjek molarnih 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

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots} = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i}$$

- **Maseni prosjek molarnih masa (M_w)**

- odredi se masa ukupnog uzorka i broj molekula i izračuna se maseni udio (w_i) polimera

$$\bar{M}_w = \frac{n_1 M_1}{\Sigma n_i M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2 M_2}{\Sigma n_i M_i} \cdot M_2 + \cdots = \frac{\Sigma n_i {M_i}^2}{\Sigma n_i M_i}$$

Što zapravo predstavljaju M_n i M_w?

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

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

U gradu koje veličine živi prosječna osoba unutar populacije?

Maseni prosjek uzima u obzir da u Zagrebu živi više stanovnika nego u ostalim gradovima

$$Zagreb = \frac{790.017}{833.582} = 0{,}9477 * 790.017 = 748.728$$

$$Đakovo = \frac{27.745}{833.582} * 27.745 = 923$$

$$Pazin = \frac{8.638}{833.582} * 8.638 = 90$$

$$Senj = \frac{7.182}{833.582} * 7.182 = 62$$

$$\mathbf{749.803}$$

- **Viskozni prosjek molarnih masa (M_v)**

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

- **Z - prosjek molarnih masa (M_z)**

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

z – zentrifugen (njem.)
Određena sedimentacijom u ultracentrifugi

$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

- **Disperznost (*Đ*) - M_w/M_n - definira raspodjelu molarnih masa polimera**
- Stari naziv indeks polidsiperznosti (PDI – *polydispersity index*)

$M_w/M_n = 1$	monodisperzni sustav
$M_w/M_n \leq 1{,}5$	kontrolirane radikalske polimerizacije
$M_w/M_n = 1{,}5\text{-}2$	adicijske (lančane) i stupnjevite polimerizacije
$M_w/M_n = 2\text{-}5$	polimeri dobiveni polimerizacijama s visokom konverzijom
$M_w/M_n = 10\text{-}50$	polimeri s razgranatim molekulama

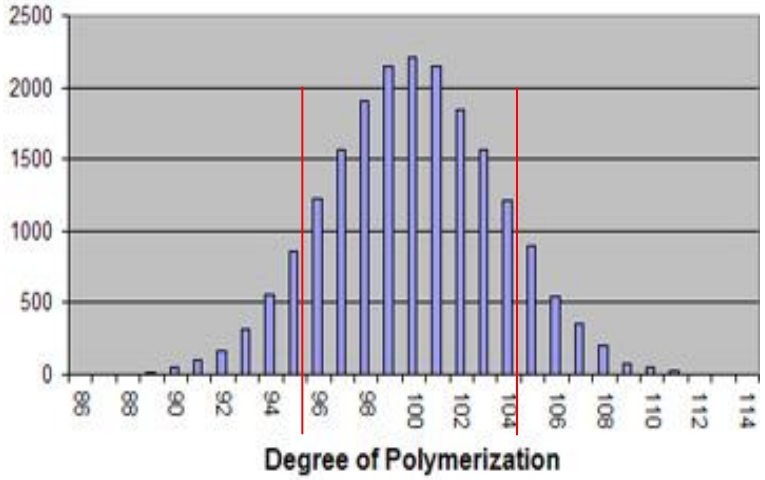
Raspodjela: široka → M_w/M_n - disperznost velika
uska → M_w/M_n - disperznost mala

- **Raspodjela molarnih masa**

- Opisuje učestalost pojavljivanja molekula pojedinog određenog stupnja polimerizacije (DP) u uzorku

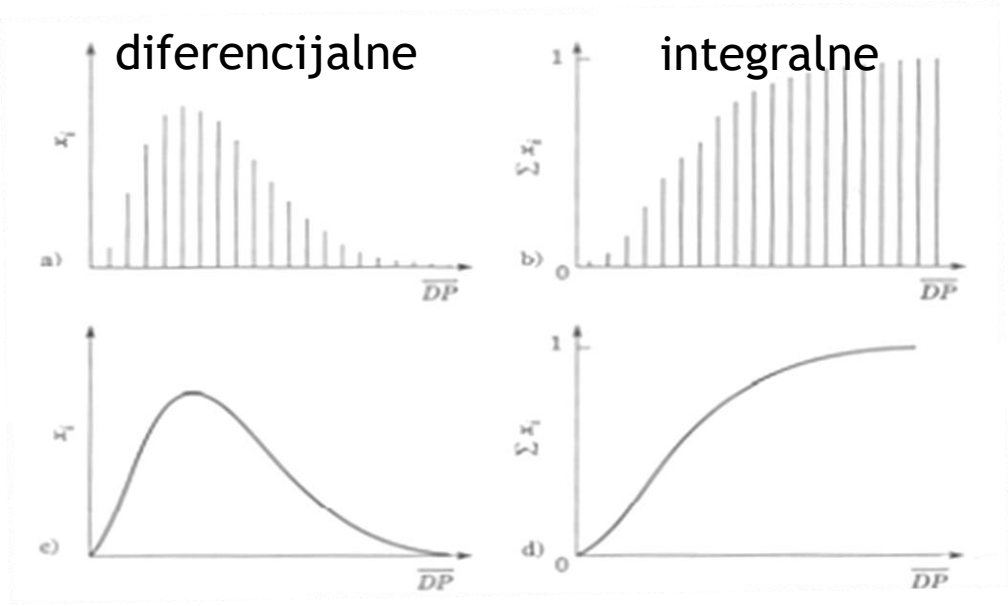
- Raspodjela molarnih masa polimernog uzorka opisuje se distribucijskim funkcijama, kao molarni, x_i ili maseni, w_i udio molekula molarne mase M_i, odnosno DP

- **Sve su raspodjele molarnih masa diskontinuirane**



mogu se u potpunosti zamijeniti s kontinuiranom krivuljom

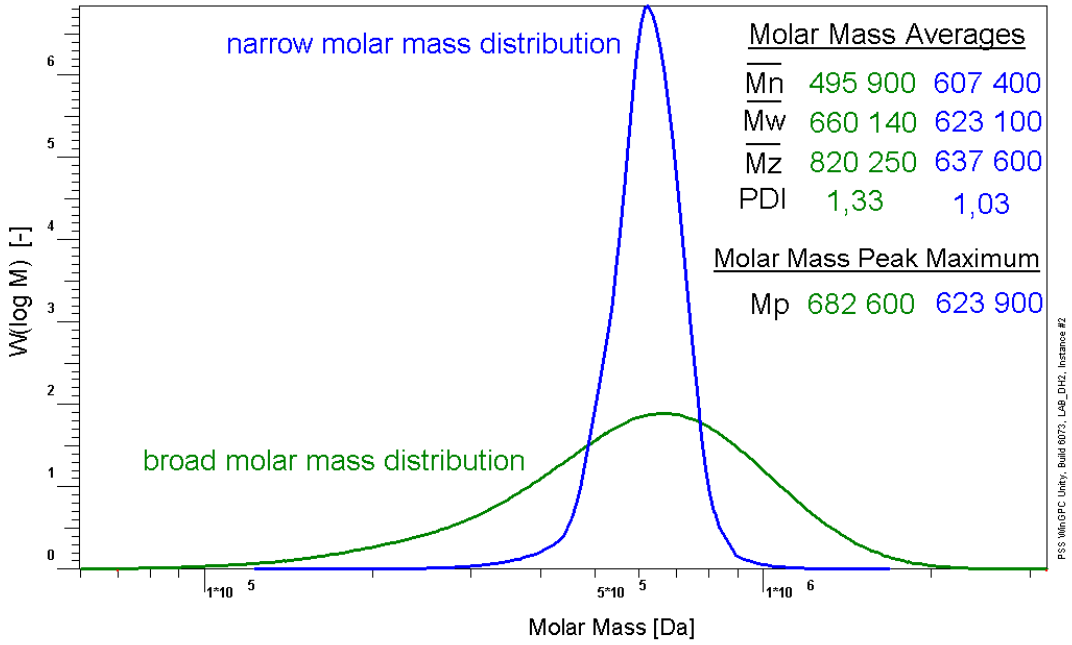
- **Dobivene krivulje molekulskih masa** su diskontinuirane jer opisuju polidisperzni sustav, prevode se u kontinuirane - diferencijalne ili integralne krivulje



diskontinuirane

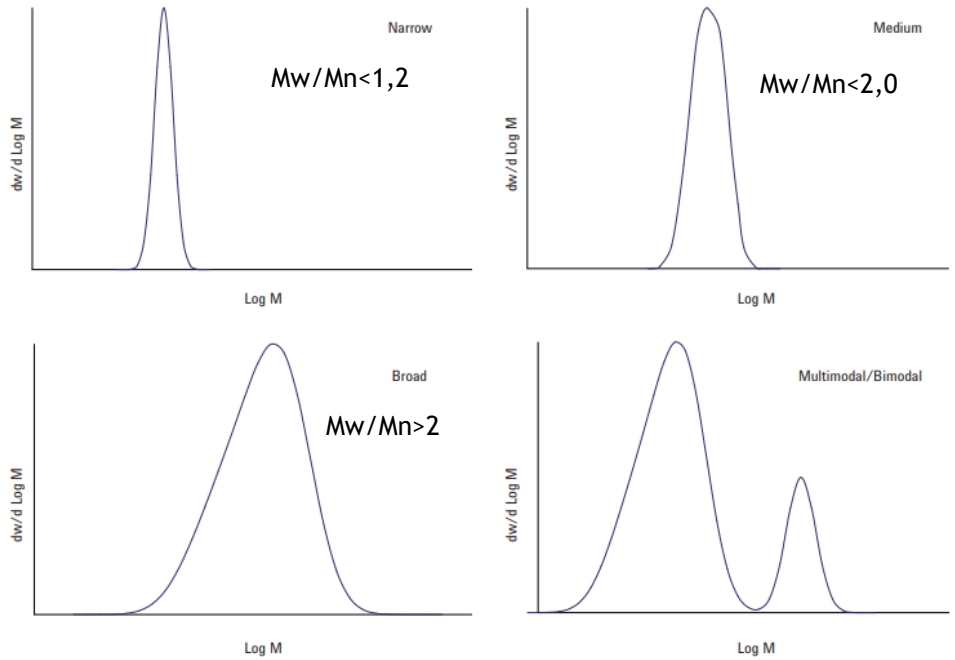
kontinuirane

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



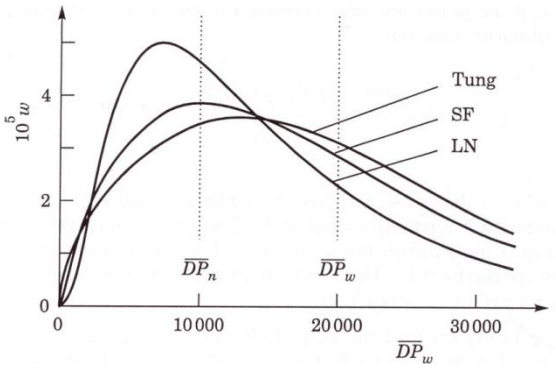
Uska raspodjela - svojstva
polimer tvrd, veće viskoznosti, sporo teče, teško preradljiv

Široka raspodjela - svojstva
polimer elastičan, manje viskozan, lakše teče, lakše preradljiv



- Krivulje raspodjele mogu biti Gausove ili s pomakom prema višim ili nižim molarnim masama, opisuju se jednadžbama tih krivulja:

- Schulz-Floryieva (SF) ili najvjerojatnija raspodjela
- Poissonova raspodjela
- Kubinova raspodjela
- Tungova raspodjela (Tung)
- Logaritam normalna (LN)



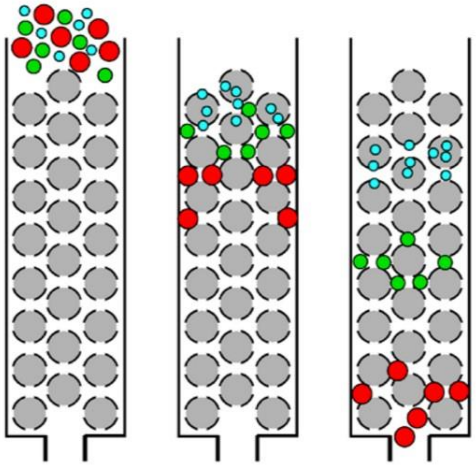
Kromatografija na propusnom gelu (GPC) ili Kromatografija isključivanja po veličini (SEC)

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

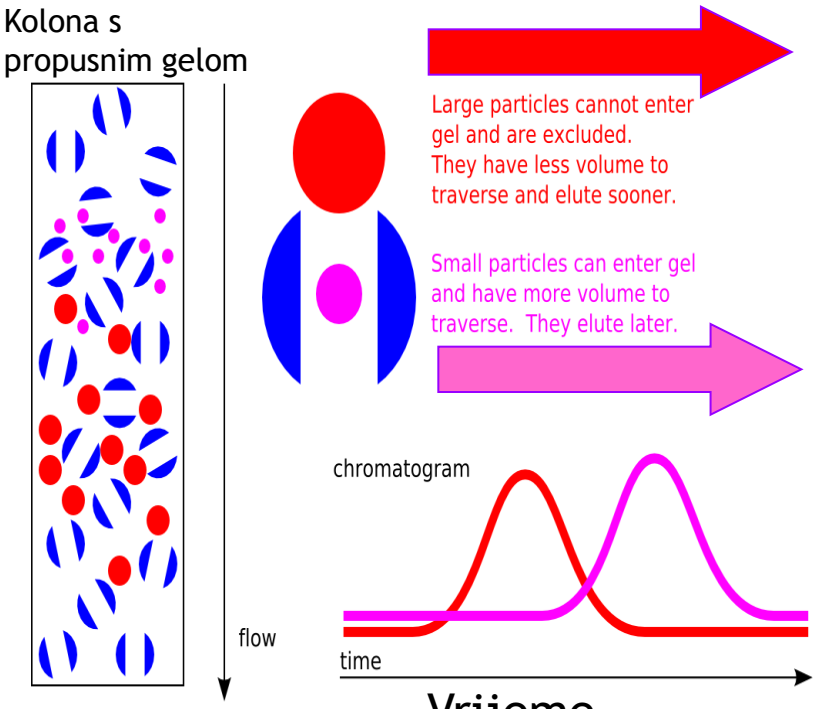
- Instrumentalna tehnika razdvajanja molekula polimera po veličini, kojom se određuju molarne mase i raspodjela molarnih masa polimera
- Kromatografska je tehnika razdvajanja molekula polimera po veličini, na principu različitog hidrodinamičkog volumena makromolekula u otopini
- Metoda se temelji na ulasku molekula analita (otopine-mobilna faza) u pore stacionarne faze (gel) i različitom vremenu zadržavanja



Hidrodinamički volumen

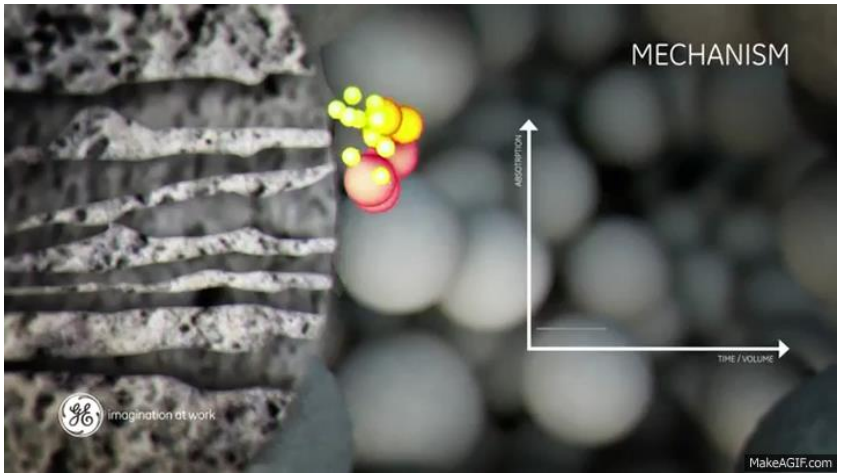


- Otopina polimera propušta se kroz kolonu kapilarnih dimenzija (ispunjenu poroznim gelom) dolazi do razdvajanja (frakcioniranja) molekula po veličini
- Veličine pora definiraju (exclusion limit) koje molekule prolaze kroz, a koje između pora



Shema kolone

- **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



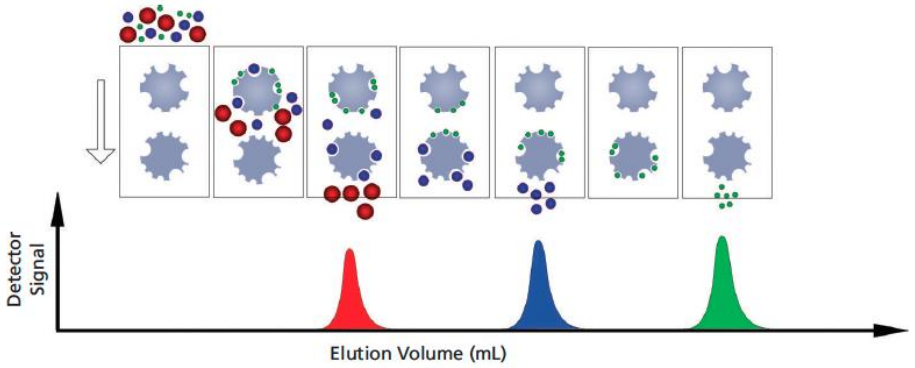
- Otapalo:
  - tetrahidrofuran (THF), kloroform, dimetil formamid (DMF), toluen
  - mora u potpunosti otopiti uzorak (filtriranje prije injektiranja)
  - koristi se mala količina uzorka (5 - 25 mg) i razrijeđena otopina (m:m = 1:75) uz male volume injektiranja (cca 300 μL)

- 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)

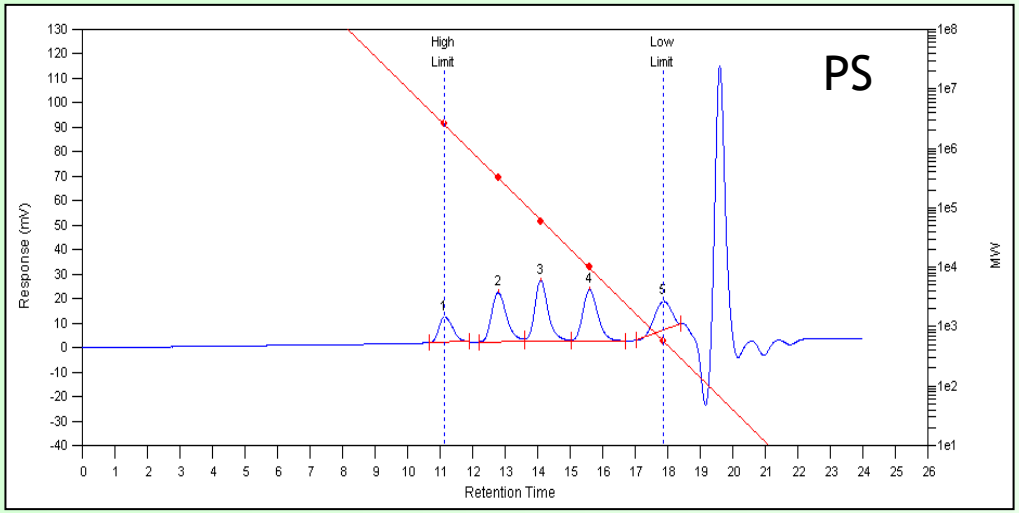
- **Detektor**
- Koncentracija molekula polimera na izlazu iz kolone određuje se najčešće mjerenjem indeksa loma svjetla



- **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 molekulskih masa (PS, PMMA, PEO), $Đ = M_w/M_n$ ~ 1,05
- PS = 1-2 $/kg, GPC standard PS = 180 $/g

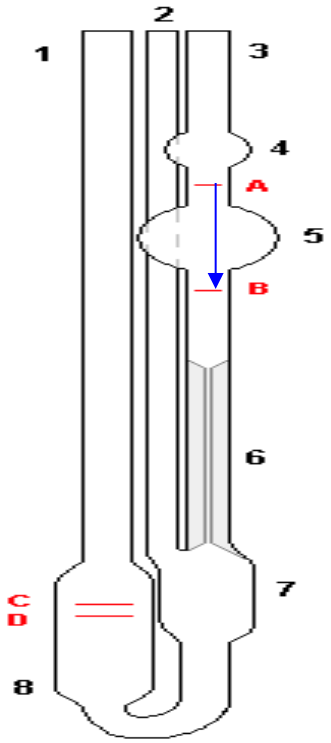


- iz kalibracijske krivulje onda je moguće odrediti molekulske mase ispitivanog uzorka polimera

Viskozimetrijska metoda određivanja M_v

- Određivanja prosječni viskoznih molekulskih masa (M_v) iz razrijeđenih otopina polimera
- Mjeri se vrijeme (t) protjecanja određenog volumena razrijeđene otopine kroz kapilaru viskozimetra (oznaka od A do B)

- mjerenje brzine protjecanja kroz kapilaru
- brzina protjecanja dana je Hagen-Poiseuilleovim zakonom



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

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

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h \rho t}{8 v l}$$

Viskoznost otapala

$$\eta_0 = \frac{\pi r^4 g h \rho_0 t_0}{8 v_0 l}$$

$\rho_0 = \rho$ Gustoća otapala = gustoći 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})

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

specifična viskoznost (η_{sp})

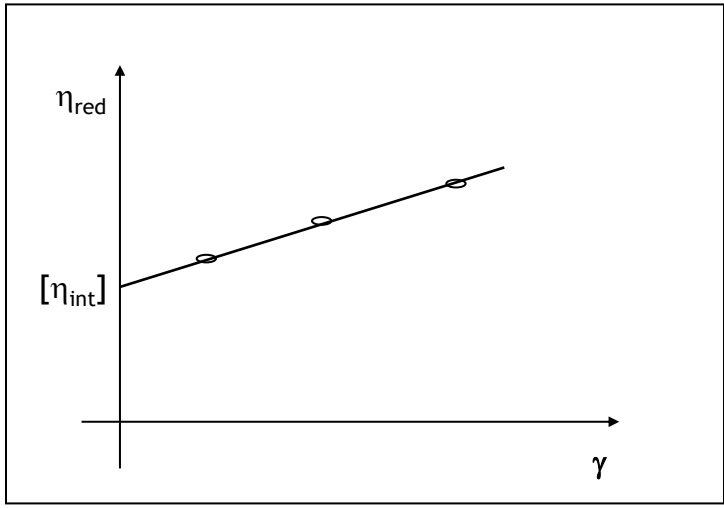
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{\gamma}$$

reducirana viskoznost (η_{red})

Koncentracija polim. otopine

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

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



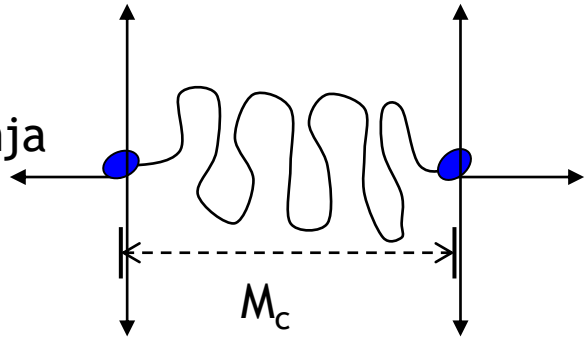
- Intrinzička viskoznost i molekulska masa polimera povezane su Mark-Houwink-ovom relacijom

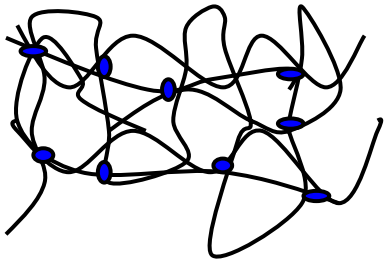
$$[\eta_{int}] = K * M_v^{\alpha}$$

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

Molekulske mase mreže (M_c) 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





Umreženi polimer-mreža

$M_c = 1/\ \nu$

gdje je
- ν gustoća umreženja u polimeru
- M_c molekulske mase mreže

$$\nu = 2C_1RT$$

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

M_c je moguće odrediti:
- mjerenjem ravnotežnog bubrenja
- testom naprezanje-istezanje