

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

Raspored

PREDAVANJA

10 - 12 h

2.4.2025. 1. predavanje

9.4.2025. 2. predavanje

16.4.2025. 3. predavanje

23.4.2025. prof. Govorčin Bajsić

...

Sredina svibnja 2. kolokvij

VJEŽBE

9.4. 14 - 17 h

11.4. 12 - 15 h

16.4. **15 - 18 h**

18.4. 12 - 15 h

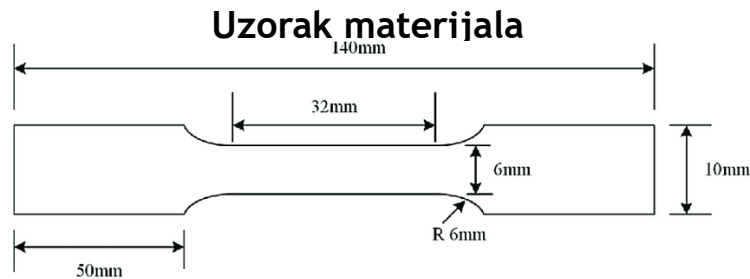
Asistent:

Lucija Fiket, mag.ing.cheming

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

- Određivanje **svojstava** te utvrđivanje **kemijskog sastava i strukture** nekog materijala naziva se **karakterizacija** materijala odnosno proizvoda
- Svojstva materijala su osnovni parametri na osnovi kojih se određuje **područje njegove primjene**, tj. **upotreba** proizvoda

materijal



KARAKTERIZACIJA

proizvod



- Karakterizacija materijala nam omogućuje:
 - određivanje kvalitete materijala
 - omogućuje nam praćenje procesa proizvodnje
 - istraživanje i razvoj novih materijala
- Metode kojima se karakteriziraju materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (ISO, ASTM, DIN)
- Npr. ISO-527 - određivanje čvrstoće i istezanja. - definira: veličinu i oblik uzorka, uvjete mjerenja (temp., vlaga, brzina istezanja)
- Metode kojima se karakteriziraju materijali prilikom istraživanja mogu ali ne moraju zadovoljavati uvjete normi budući da nisu standardni materijali već u razvoju

Svojstva proizvoda - određuju područje primjene

- **Toplinska** - $T_{\text{mekšanja}}$, T_{taljenja} ,
- **Mehanička** - čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, žilavost,...
- **Kemijska** - starenje (UV, toplinsko), topljivost,...
- **Fizikalna** - gustoća, viskoznost,...
- **Električna, optička**

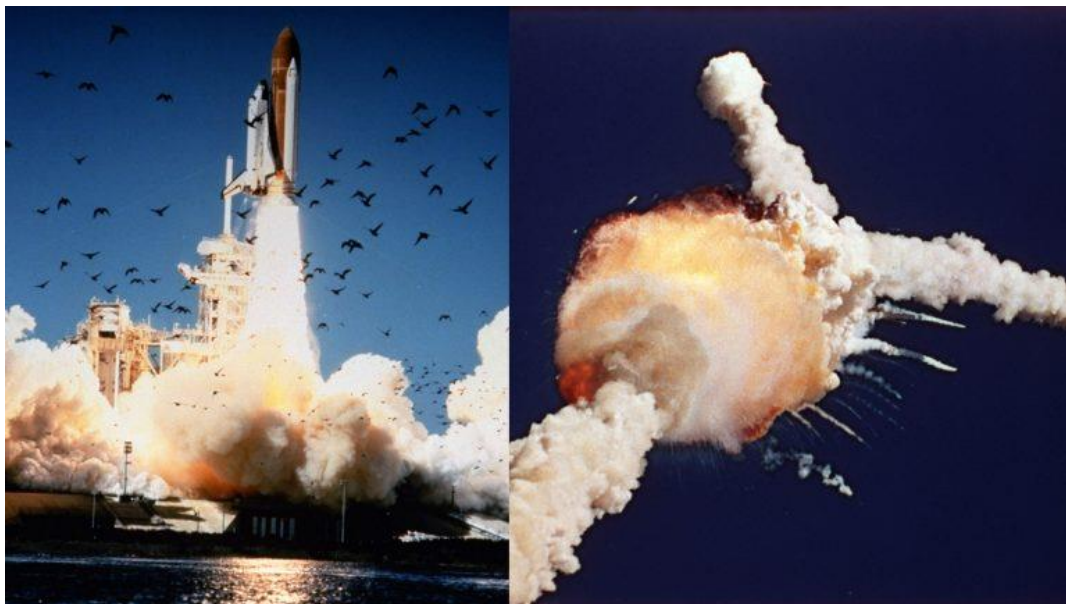


KRAJNI PROIZVOD

- Kvaliteta proizvoda
- Zdravstvena ispravnost
- Sigurnost



Primjer korištenja materijala u neprikladnim uvjetima



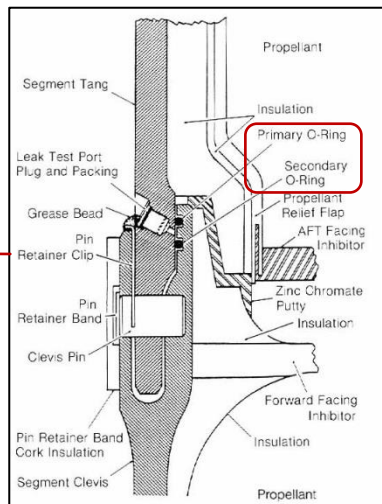
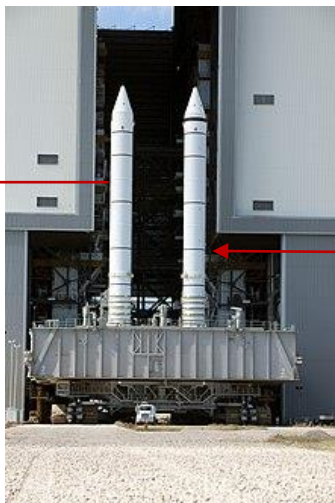
1986 Space Shuttle Challenger

Brtve (O-rings) od Vitona®
(Fluorouglična guma)
Visoko temperaturna otpornost
(260 °C)

Najniža temperatura na ranijim
lansiranjima 12 °C

28.1.1986. temp. Tijekom noći -8 °C
Tijekom lansiranja 2 °C

Gubitak elastičnosti brtvi



Svojstva materijala određuje odnos struktura-svojstva

1. Kemijski sastav

- olefinski polimeri (PE,PP)
- poliesteri (PET)
- poliuretani (PUR)

Svojstva su posljedica svega navedenog

2. Struktura molekule (lanca)

2. a) Molekulske mase

- niske (1 -20 tisuća)
- srednje (20- 300 tisuća)
- ultra velike (400 tis. -2 mil)

2. b) Raspodjela molekul. masa

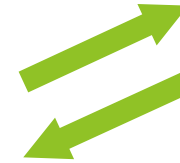
- uska
- široka

2. c) Neumreženi

linearni
razgranati
homopolimeri
kopolimeri
cijepljeni kopolimeri

Umreženi

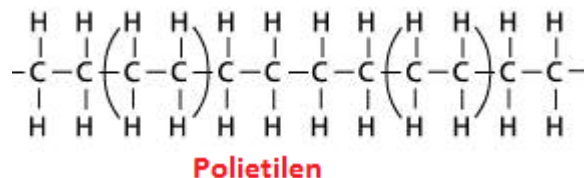
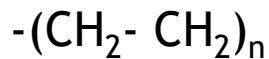
guste mreže (duromeri)
labave mreže (gume)



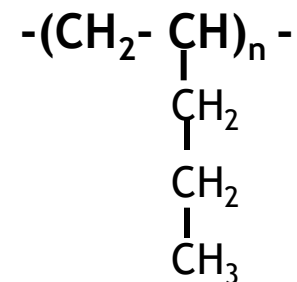
- mehanička
- kemijska
- fizikalna
- optička
- električna

Struktura lanca i posljedica na svojstva

Linearni PE



Razgranati PE



	LDPE	HDPE
Fleksibilnost	Niska kristalnost (<40%) Fleksibilniji	Visoka kristalnost (do 90%) Veća krutost i čvrstoća
Talište	~110 °C	~130 °C
Otpornost na habanje	Dobra	Izvrсна
Prozirnost	Visoka	Niska

Struktura lanca i posljedica na svojstva



Stohastički kopolimer

A i B monomerne jedinice nepravilno su poredane u nizu



Blok kopolimer

A i B monomerne jedinice vezene u blokove

	Talište (°C)	Prekidno istezanje (%)	Modul elastičnosti (MPa)
PET/PEG stohastički	120	300	0,40
PET/PEG blok	170	200	0,55

Molekulska masa i posljedica na svojstva



PE vosak
5.000 - 10.000 g/mol



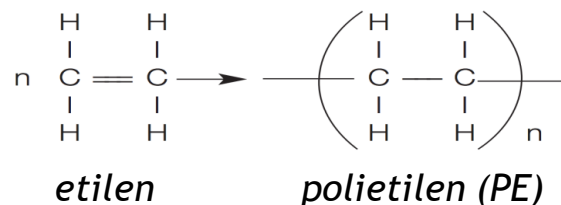
UHMWPE
1 - 2 mil. g/mol

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

- Instrumentalne tehnike zamjenjuju klasične kemijske analitičke metode (titracije...)
- **Preciznije, značajno kraći postupak**,...
- **Značajno osjetljivije** (detektiraju niske koncentracije i procese koje nije moguće pratiti klasičnim metodama), stoga su često vrlo skupe pa onda i teže dostupne
- **Spektroskopske - NMR, FTIR, UV**
Kemijski sastav, cis-, trans- položaj
- **Toplinske - DSC, TGA, DMA**
 T_g , T_c , T_m , E' , E'' (staklište, kristalište, talište, modul elastičnosti i viskoznosti)
- **Mikroskopske - SEM, TEM**
Morfolologija, višefazni materijali
- **Mehaničke - test naprezanja, žilavosti, tvrdoće**
Čvrstoća, istezanje (elastičnost)
- **Rendgenska difrakcija - XRD**
Kristalnost, morfolologija

POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI

- Polimeri su tvari (materijali), tj. makromolekule koje nastaju sintezom monomera (niskomolekularnih tvari), različitim procesima polimerizacije gdje dolazi do kemijskog povezivanja monomera u makromolekulu polimera (polimerni “lanac”)



POLIMERI (homopolimeri, kopolimeri)

- podjela prema mehaničkim svojstvima

POLIPLASTI

(plastična svojstva) (Plastika)

ELASTOMERI

(elastična svojstva) (Guma)

- podjela prema toplinskim svojstvima

TERMOPLASTI

(plastomeri)

TERMOSETI

(duromeri)

KRISTALASTI

AMORFNI

TERMOPLASTI - linearni ili razgranati

TERMOSETI - umreženi

ELASTOMERI - umreženi

POLIMERNI MATERIJALI

- **POLIMER + različiti dodaci/aditivi = gotov proizvod**
- Polimerni aditivi su tvari koje se dodaju čistim polimerima i pritom im mijenjaju svojstva
- **Otežavaju identifikaciju i karakterizaciju polimera**

Omekšavala ili plastifikatori

- organski spojevi koji se dodaju plastomerima
- poboljšavaju elastičnost, smanjuju čvrstoću
- povećavaju tečenje taljevine, smanjuju staklište

Umrežavala i/ili inicijatori

- organski spojevi koji kemijski povezuju linearne makromolekule i čine umreženu strukturu
- inicijatori ili katalizatori povećavaju brzinu reakcije polimerizacije ili umreženja

POLIMERNI MATERIJALI

Punila i ojačala

- praškasti, u obliku perli ili kratkih vlakana
- poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost
- punila se dodaju polimerima u količini i do 50 %

Pigmenti

- boja i transparentnost polimera varira u velikom rasponu, od prozirnih amorfni, preko neprozirnih, bijelih i kristalnih, jantarno žutih, do tamno obojenih
- koriste se organski i anorganski pigmenti

Dodaci za smanjenje gorivosti

- polimerni materijali su organske tvari podložni nagloj razgradnji na povišenim temperaturama
- dodaci za smanjenje gorivosti dodaju se u polimerni materijal miješanjem u taljevini ili naknadnom obradom površine

Stabilizatori

- UV stabilizatori
- toplinski stabilizatori
- usporavaju starenje materijala i produžuju vijek trajanja proizvoda

PRIPREMA UZORAKA

Čisti polimer



Gotov proizvod

Polimer + punila,
stabilizatori, ...



a) karakterizacija uzorka - čisti polimer

- 1) otopina polimera - FTIR, NMR, GPC, viskoznost otopina
- 2) kruti uzorak - DSC, TGA, DMA, FTIR, viskoznost taljevine, XRD, SEM, mehanička svojstva

b) karakterizacija uzorka - gotovi proizvod

ako je potrebno identificirati polimer onda ga je potrebno **izdvojiti iz proizvoda** budući da punila i aditivi ometaju identifikaciju kemijskog sastava

- **Tehnike izdvajanja polimera (neumreženi polimeri):**

- Otapanjem u pogodnom otapalu



Otapa se samo polimer iz proizvoda, a zaostaju punila i aditivi

- Ako je potrebna karakterizacija **gotovog proizvoda** - nije potrebno izdvajanje polimera već se karakterizira smjesa materijala (npr. mehanička ili toplinska svojstva) za izradu proizvoda
- Priprema krutih uzoraka ide prema zahtjevu metode, definirano u normama:
 - epruvete (mehanička svojstva, DMA)
 - filmovi (FTIR, mehanička svojstva, barijerna svojstva)
 - pastile (FTIR)
 - komadići uzorka (TGA, DSC, XRD)

- Ekstrakcija u otapalu

- Soxhlet ekstrakcija

- otapalo se zagrijava, isparava, kondenzira i potom preljeva preko uzorka u filter lijevku
- za teško topljive uzorke



MOLEKULSKI NIVO

- Karakterizacija polimera na razini molekula

- a) molekulske mase i njihove raspodjele

- GPC - kromatografija na propusnom gelu
 - Viskoznost razrijeđenih otopina

- b) kemijski sastav

- IR - Infracrvena spektrofotometrija
 - UV spektroskopija
 - Titracija funkcionalnih skupina

- c) konformacije, konfiguracije - položaj u prostoru

- NMR - nuklearna magnetska rezonancija
 - IR - Infracrvena spektrofotometrija

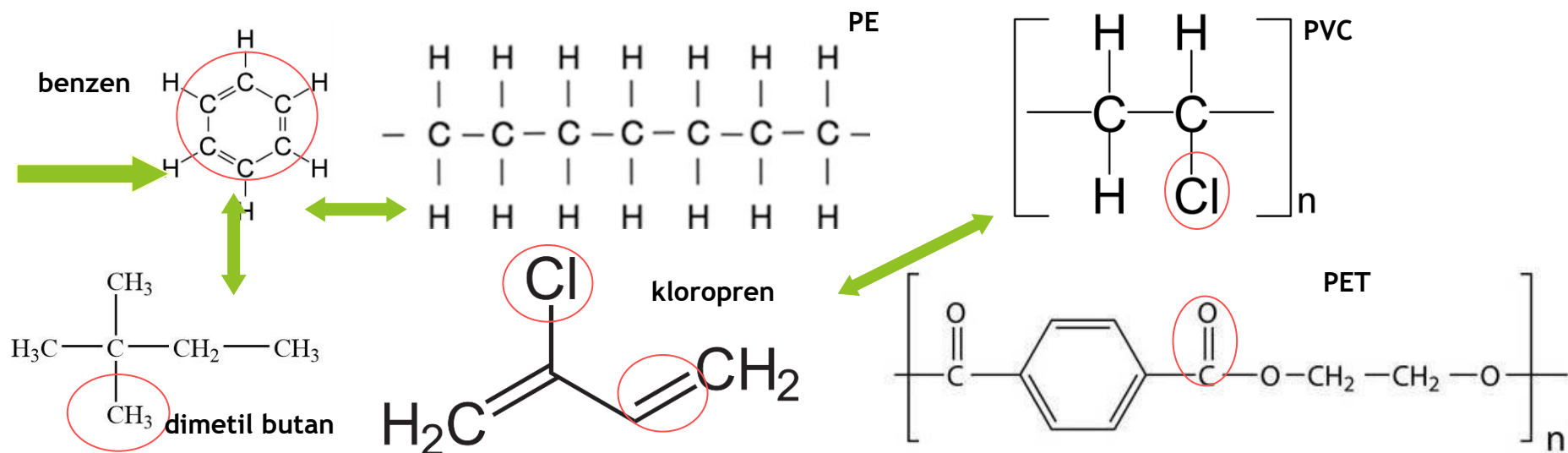
- d) određivanje strukturne građe

- GPC - kromatografija na propusnom gelu - razgranatost



Molekule polimera

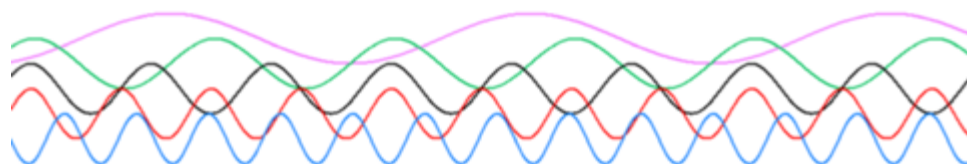
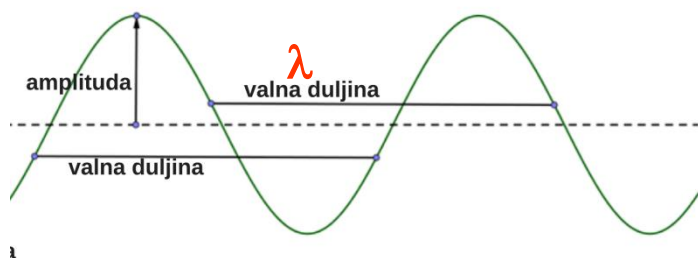
- Karakterizacija i identifikacija materijala na molekularnom nivou zasniva se na određivanju **karakterističnih elemenata ili skupina** u materijalu te njihova položaja u prostoru
- Organske tvari su ugljikovodici, a sadržaj ostalih elemenata ili skupina karakterizira taj materijal kao drukčiji, npr; **S, N, OH, COOH, C=O, C≡N, Al, Fe...**



- Na tom principu razvile su se **tehnike za identifikaciju** kako polimera, tako i ostalih vrsta materijala
- Upotrebom **analitičkih kemijskih ili instrumentalnih tehnika** svrha je odrediti karakterističnu skupinu ili element i tako **prepoznati (identificirati) materijal**

SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE

- Eksperimentalne spektroskopske tehnike - omogućuju određivanje strukturne formule organskih spojeva
- Određuju položaj i vrstu veze između atoma u molekuli budući da organske tvari uspostavljaju interakcije sa svjetlom, odnosno elektromagnetskim zračenjem (EMZ)
- EMZ je sinusoidno zračenje koje karakterizira:
 - λ - valna duljina (udaljenost dvaju maksimuma)
 - a - amplituda (visina vala)
 - c - brzina širenja vala
 - ν - frekvencija vala (broj ponavljajućih ciklusa valnog oblika u sekundi, tj. broj valnih maksimuma koji prolazi kroz 1 točku u sekundi brzinom svjetlosti)



Sinusoidni valovi različitih frekvencija, donji valovi imaju veću frekvenciju od onih iznad njih

- Brzina širenja EMZ u vakuumu iznosi 300 000 km u sekundi ($3,00 \times 10^8$ m/s), c - brzina svjetlosti
- **Svjetlo** se može razmatrati kao:
 - **val** i definira se kao: $c = \lambda \nu$
 - **čestica** čija se **energija** naziva **foton**, prema Planckovom zakonu:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

E = energija fotona (1 kvant)

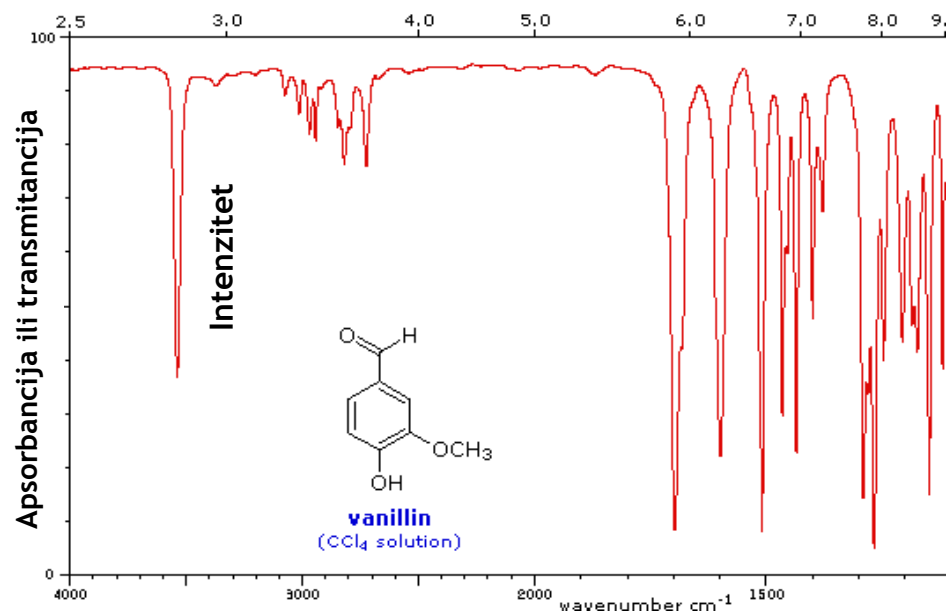
h = Planckova konstanta

λ = valna duljina (nm, mm)

ν = frekvencija (Hz)

- U dodiru svjetla i materijala uspostavljaju se **interakcije svjetla i materijala** (tvari) dolazi do **apsorpcije** i/ili **transmisije svjetla** od strane materijala

- **Spektroskopske tehnike** bilježe apsorpciju ili transmisiju svjetla na određenoj valnoj duljini što se bilježi na **spektrogramu** kao **maksimum** (vibracijska vrpca) (apsorbancija/transmitancija), ovisno o valnoj duljini na kojoj se nalazi identificiramo tvari



APSORBANCIJA

- Apsorbancija (A) je logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja (I_0) i propuštenog zračenja (I) kroz uzorak

$$A = \log(I_0/I)$$

- Apsorbancija svjetlosti kroz otopine može se matematički opisati Lambert-Beerovim zakonom; $A = \varepsilon bc$

- gdje je:

A - apsorbancija na danoj valnoj duljini svjetlosti

ε - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), svojstven svakoj molekulskoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti

b - duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm)

c - koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1})

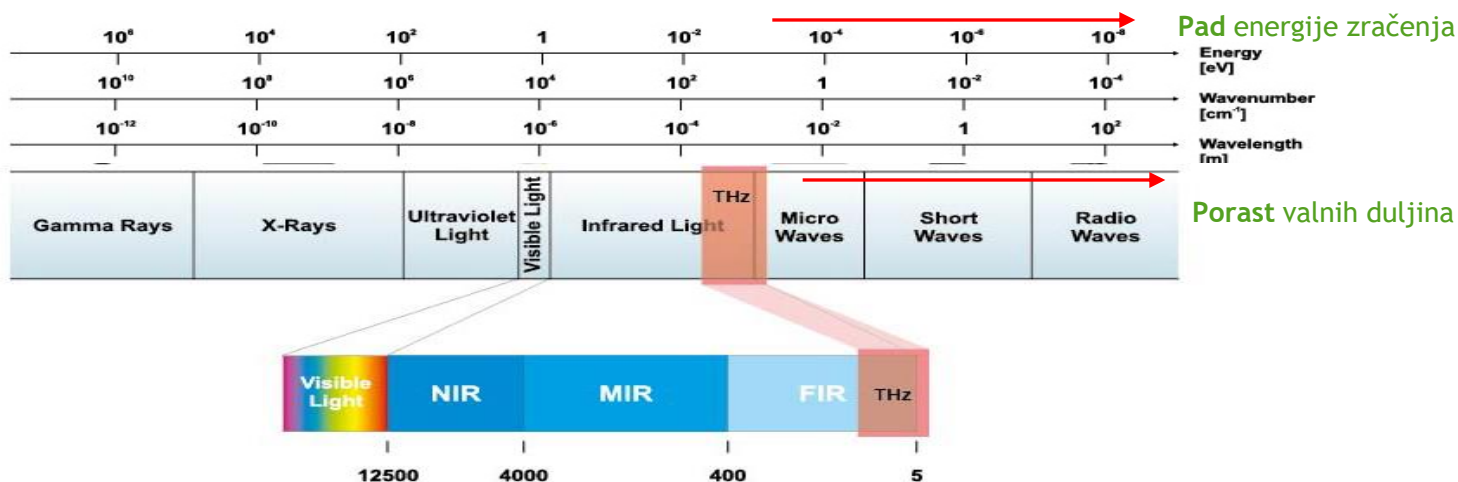
$$A = \log(1/T)$$

$$T = I/I_0$$

Transmitancija je omjer intenziteta propuštenog i upadnog zračenja

INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)

- Infracrveno zračenje (IR)** - većih valnih duljina od vidljivog dijela svjetla (VIS) i manjih valnih duljina od mikrovalnog i radiovalnog zračenja. IR zračenje ima raspon valnih duljina od ~ 750 nm do 1 mm

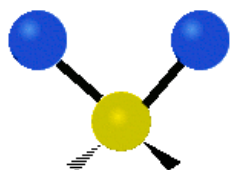


Vrsta	Skraćenica	Valne duljine
Near-Infrared Blizu VIS	NIR	0,75-2,5 μm
Mid-Infrared Srednji IR	MIR	2,5-50 μm
Far-Infrared Blizu mikrovalovima	FIR	50-1000 μm

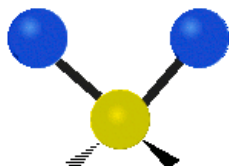
- Primarni izvor IR zračenja je **toplinsko zračenje** (toplina)
- IR zračenje nastaje kao posljedica gibanja atoma i molekula u materijalu uslijed apsorpcije topline, što je temperatura viša to se veći broj atoma i molekula giba i jače je infracrveno zračenje
- **Princip IR spektroskopije**
- Molekule u materijalu vibriraju kao posljedica apsorpcije IR zračenja i to kada je **frekvencija infracrvenog zračenja = frekvenciji vibracija veza u molekul**
- tj. kad je energija veze u molekul = energiji IR zračenja
- **Svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini** u molekul **odgovara druga frekvencija** IR zračenja (tj. energije veza im se razlikuju) i na taj način moguće ih je identificirati jer se dobiva karakteristična vibracijska vrpca (**apsorpcijski maksimum**) za svaku skupinu ili vezu u molekul na spektrogramu

- Tipični IR spektrometar bilježi područja vibracija koja odgovaraju **vibracijama** veza **istezanja** (mijenja se duljina veze) i **savijanja** (mijenja se kut veze) u molekuli
- IR svjetlo i molekula uspostavljaju interakcije **samo kada se dipolni moment molekule mijenja** zbog vibracija

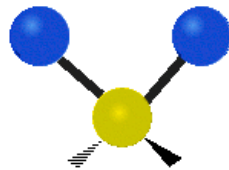
Vibracije veza istezanja



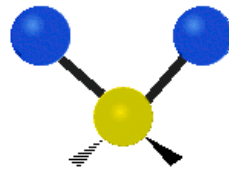
simetrično



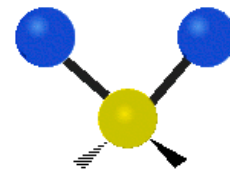
asimetrično



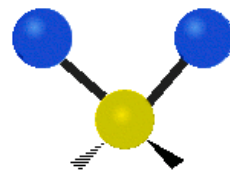
mahanje



strizanje



njihanje



uvijanje

Vibracije veza savijanja/deformacije

Broj mogućih vibracija za molekule s N brojem atoma

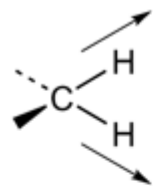
- linearne molekule: $3N-5$
- nelinearne molekule: $3N-6$



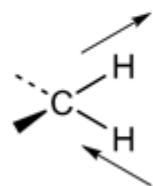
Heteronuklearne diatomske molekule (HCl, CO,...) su IR aktivne



Homonuklearne diatomske molekule (O₂, N₂,...) su IR neaktivne

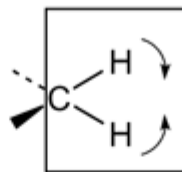


Simetrično
istezanje

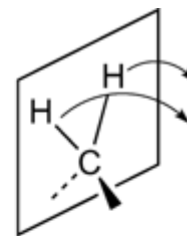


Asimetrično
istezanje

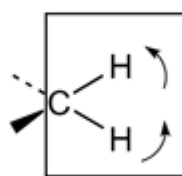
**Vibracije
istezanja**



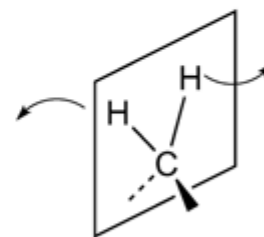
Strizanje



Mahanje



Njihanje



Uvijanje

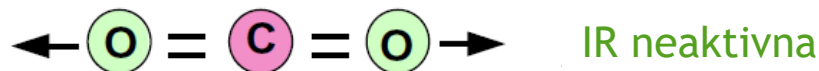
**Vibracije
savijanja**

- Vibracije triatomske molekule (CO₂)**

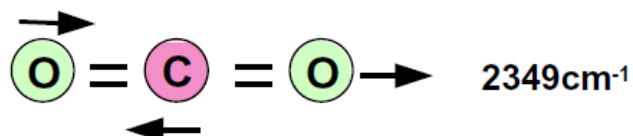
CO₂: linearna molekula (3N-5)

linearna geometrija molekule označava da je centralni atom vezan s druga dva atoma s vezom koja je pod kutom 180°

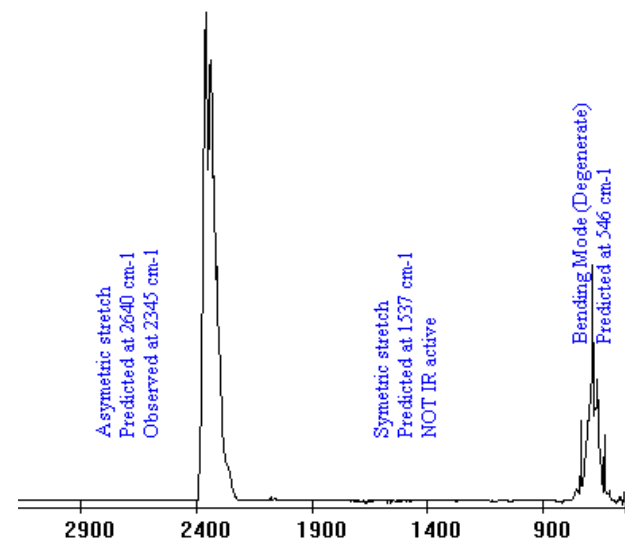
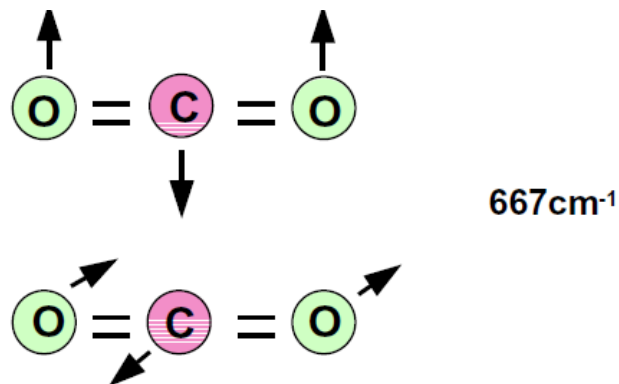
(1) Simetrično istežanje



(2) Asimetrično istežanje

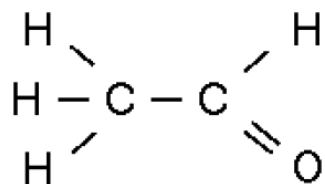


(3) Vibracija savijanjem

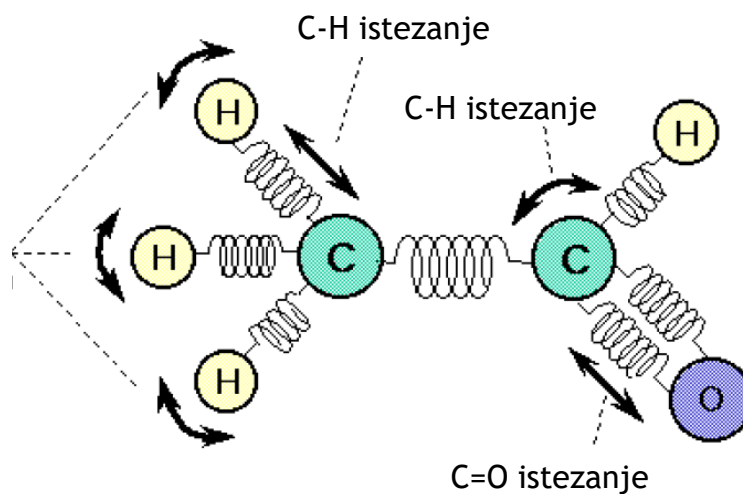


- Vibracije poliatomske molekule (acetaldehid)

Acetaldehid



CH₃ deformacija



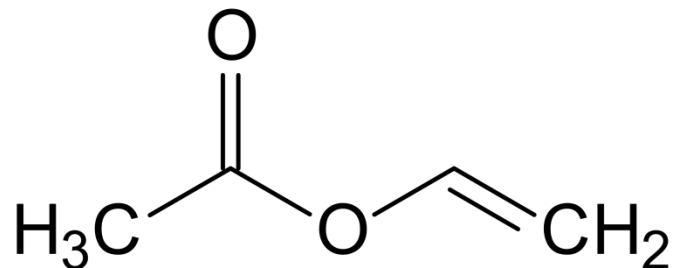
$$3 * 7 - 6 = 15$$

- Koji je maksimalni broj vibracija sljedećih molekula?

Nelinearne: $3N-6$

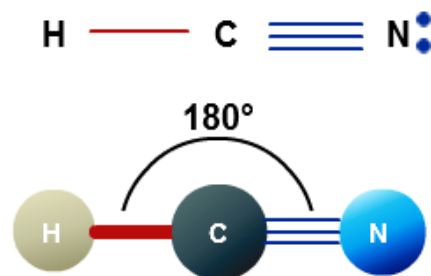
Linearne: $3N-5$

Vinil acetat



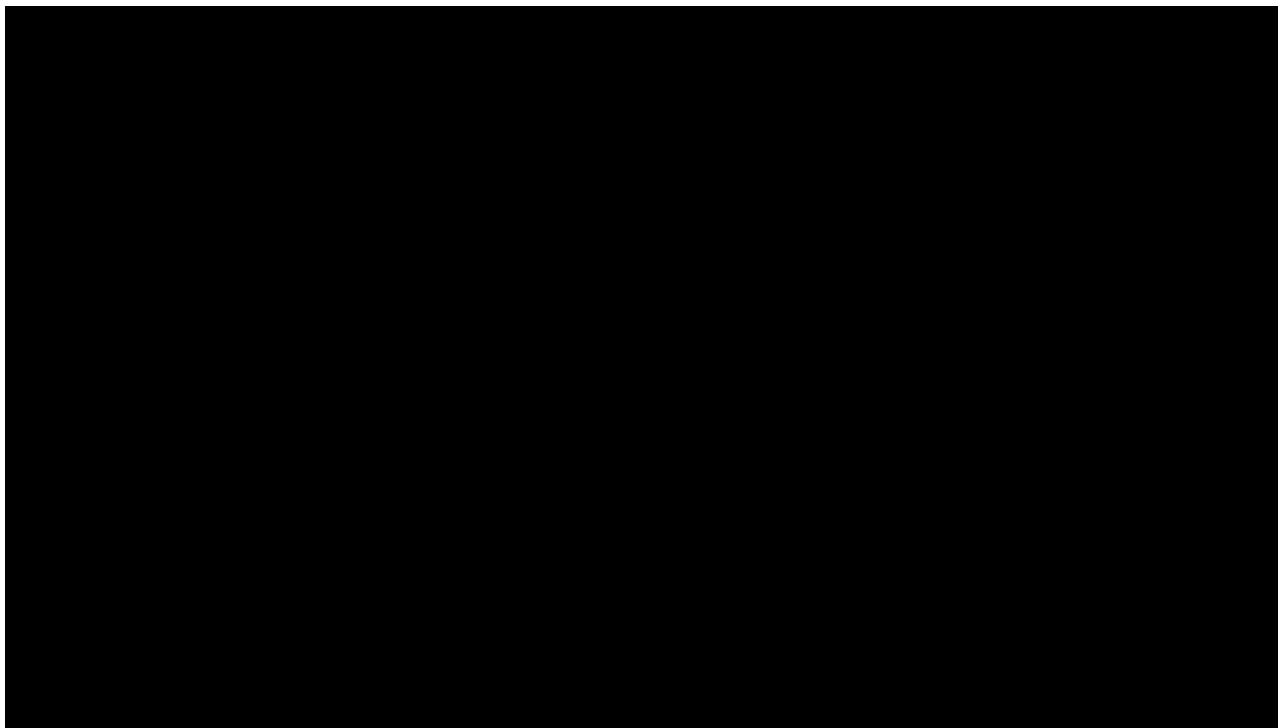
$$3 * 12 - 6 = 30$$

Cijanovodik



$$3 * 3 - 5 = 4$$

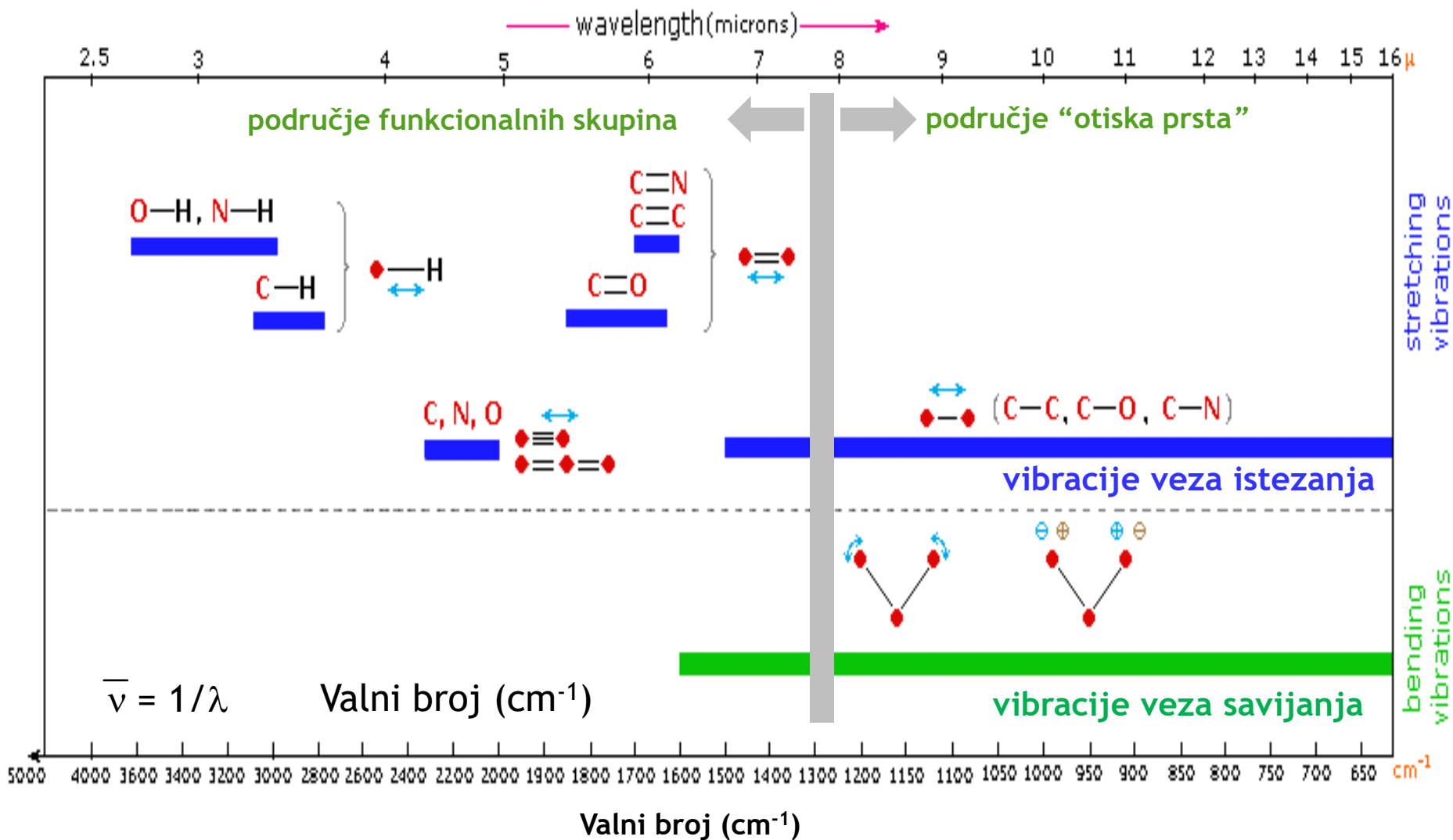
- Vibracije benzenskog prstena



<https://www.youtube.com/watch?v=NA9etutSt7A>

Broj vibracija? $3N-6 = 3 * 12 - 6 = 30$

Podjela IR spektograma



- Veze istezanja su na većim valnim brojevima (veća energija je potrebna za istezanje veze)
- Veze s H su na većim valnim brojevima nego s težim atomima

- **Podjela IR spektrograma**

a) **valne duljine** određenih **vrsta veze** s obzirom na porast **jakosti veze**: jednostruka < dvostruka < trostruka, signali istezanja **C- veza** su u sljedećim područjima:

Vrsta veze	Područje apsorpcije
C-C, C-O, C-N	1300 - 800 cm ⁻¹
C=C, C=O, N=O, C=N	2000 - 900 cm ⁻¹
C≡C, C≡N	2300 - 2000 cm ⁻¹
C-H, O-H, N-H	3800 - 2700 cm ⁻¹

IR područje valnih duljina (brojeva) 4000 - 400 cm⁻¹ za organske tvari, <500 cm⁻¹ za anorganske tvari

b) **Područje valnih duljina**

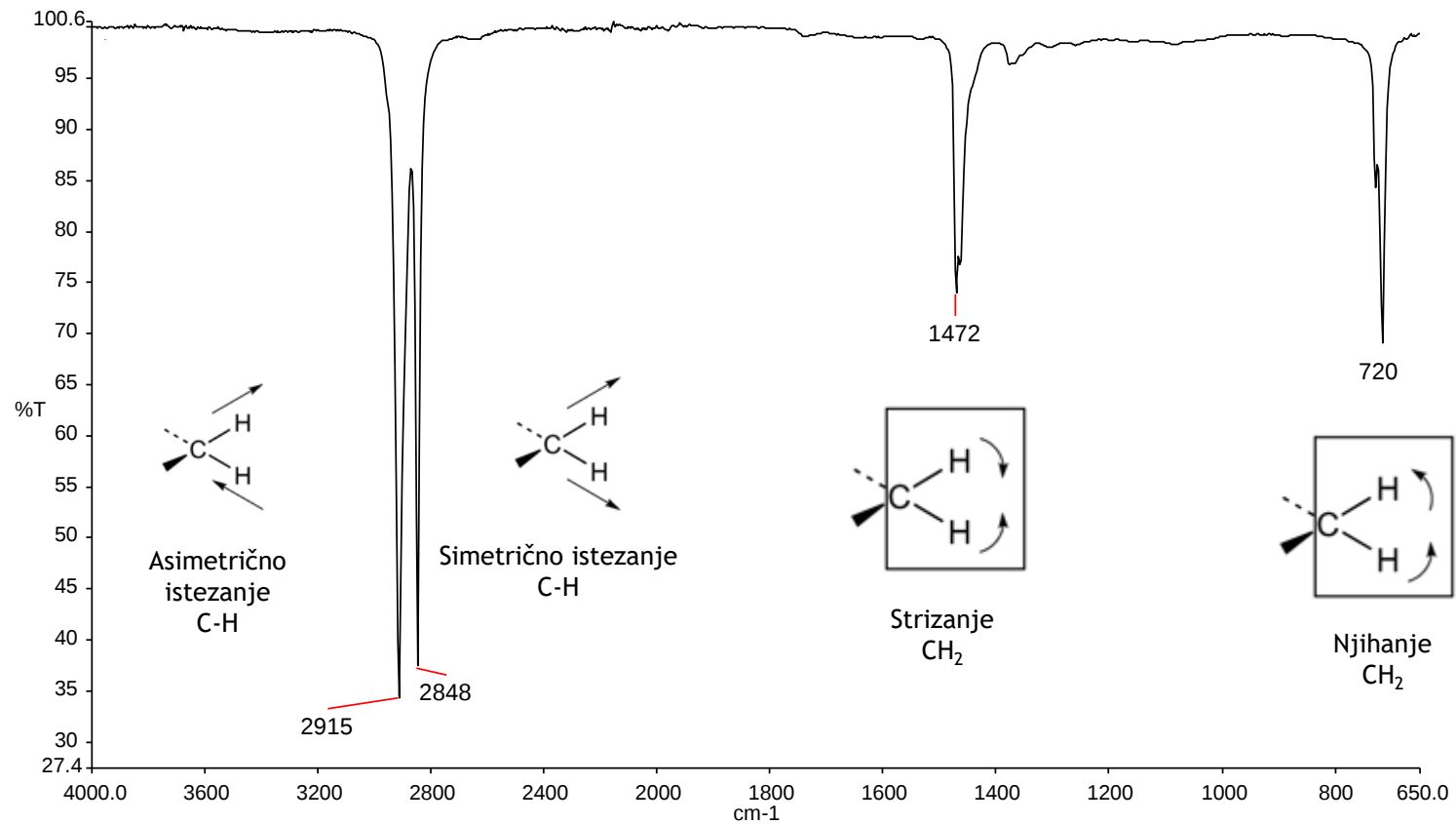
- funkcionalnih skupina 3600 – 1500 cm⁻¹

vrijednosti valnih duljina su gotovo fiksne (3600 cm⁻¹, 2300 cm⁻¹,...)
(identifikacija funkcionalnih skupina – OH, COOH, C=O, C≡N...)

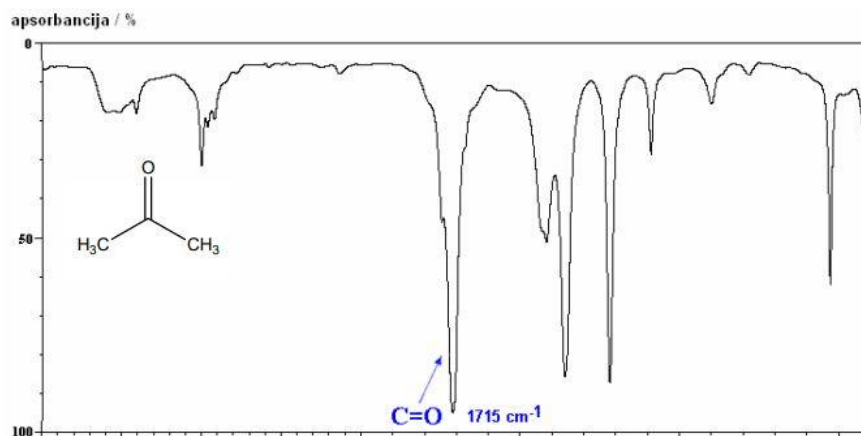
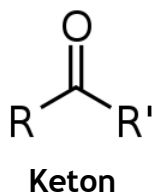
- “otiska prsta” (fingerprint) 1500 – 600 cm⁻¹

Kompleksni spektri koje je teško identificirati ali su jedinstveni za spoj

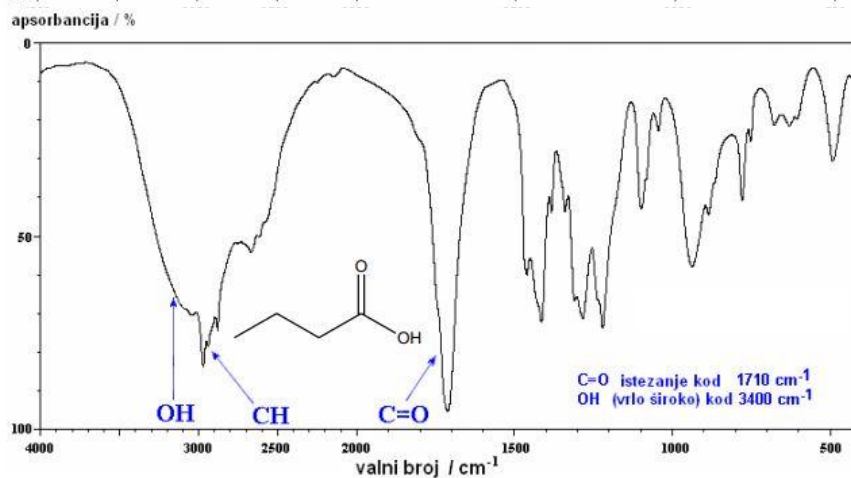
- Vibracije polimera (polietilen)



- Način vibracije ovisi o **vrsti veze i okolini** - različita okolina utječe na vibracije i njihovu energiju što se očituje kao blagi pomak maksimuma
- Karbonilna skupina (C=O) ukoliko je iz ketona onda je na 1715 cm^{-1} ukoliko je iz karboksilne skupine pomiče se i do 1710 cm^{-1}



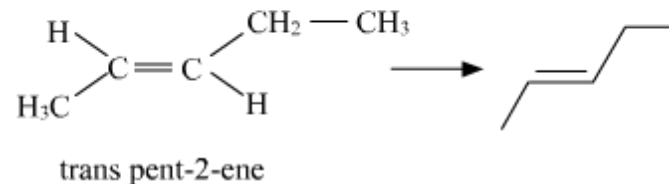
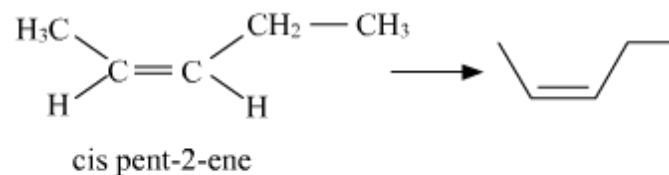
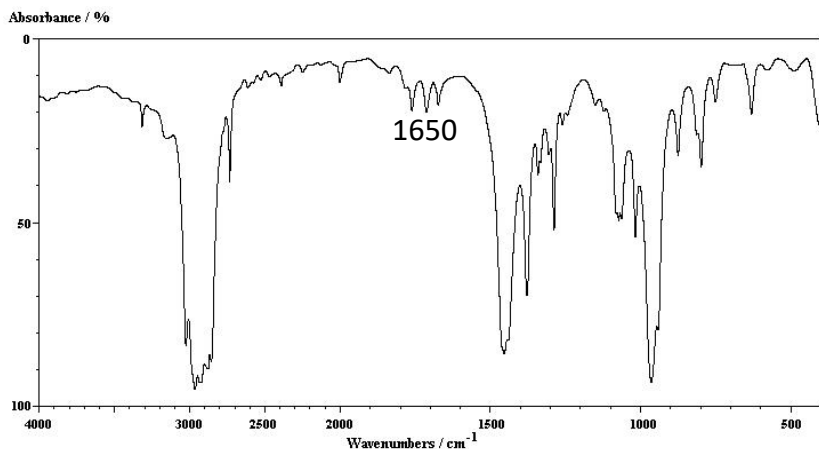
Aceton



Butanska kiselina

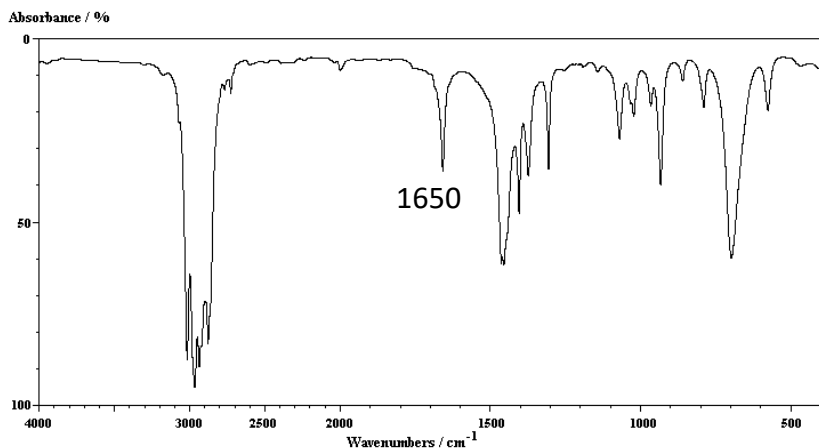
- Cis - trans razlike

trans-pent-2-ene



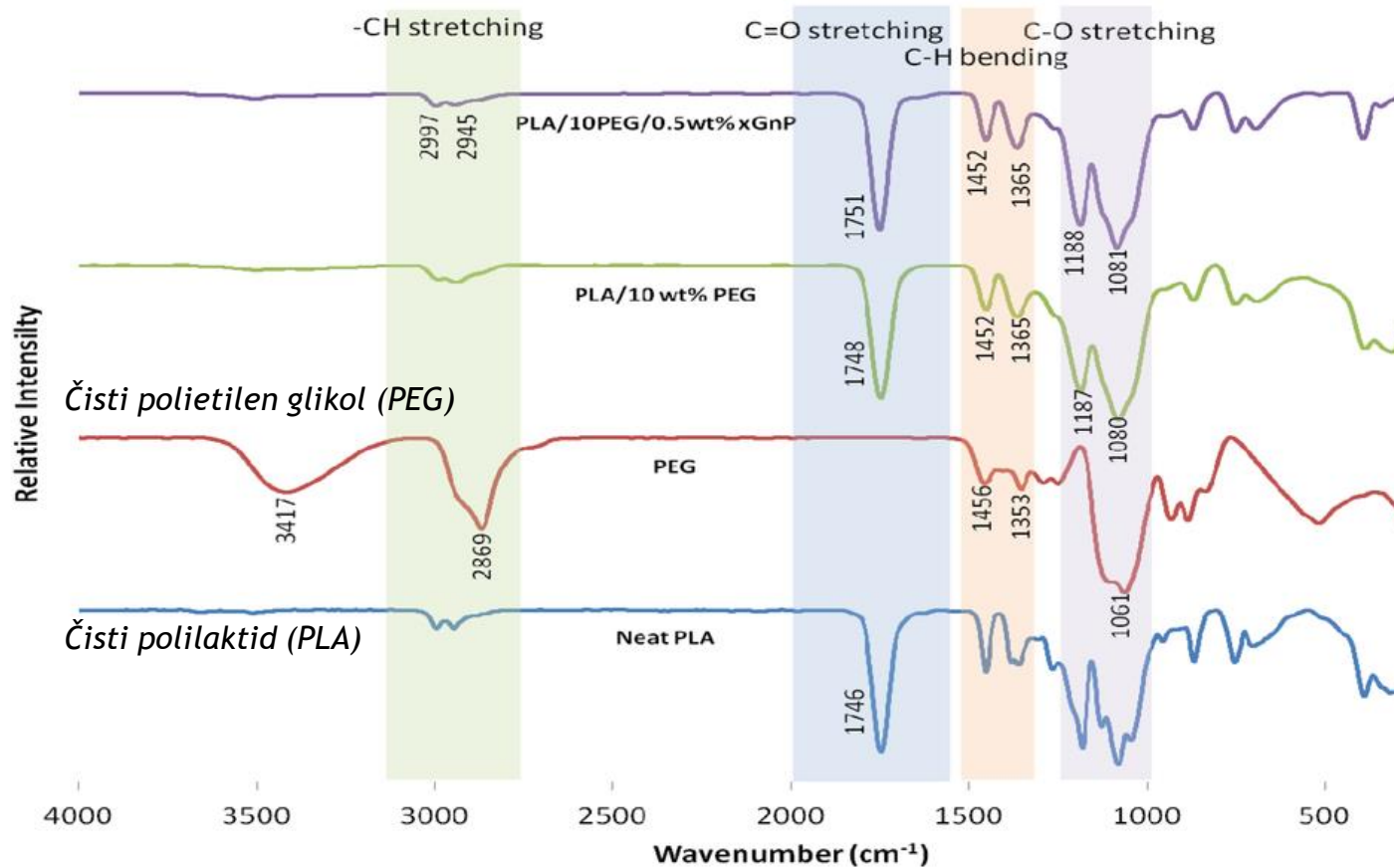
Velika simetričnost trans-alkena znači minimalni dipolni moment pa je C=C vibracija (1650 cm^{-1}) vrlo slaba

cis-pent-2-ene

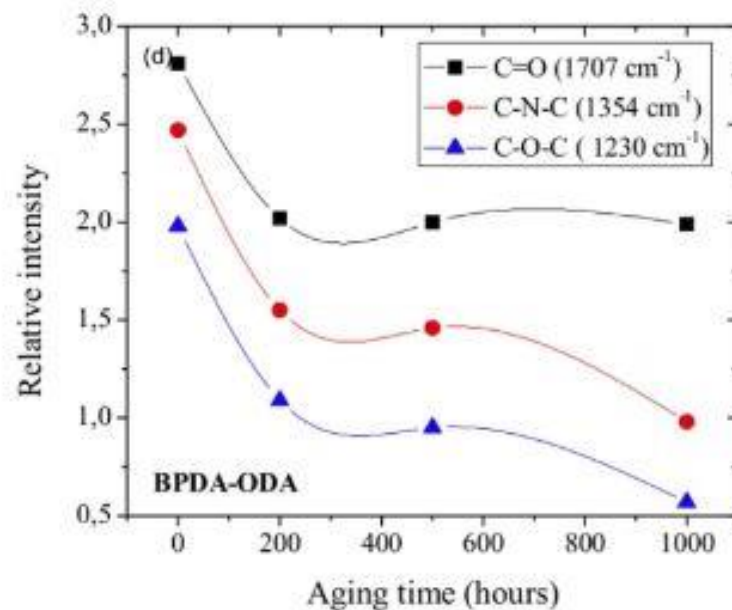
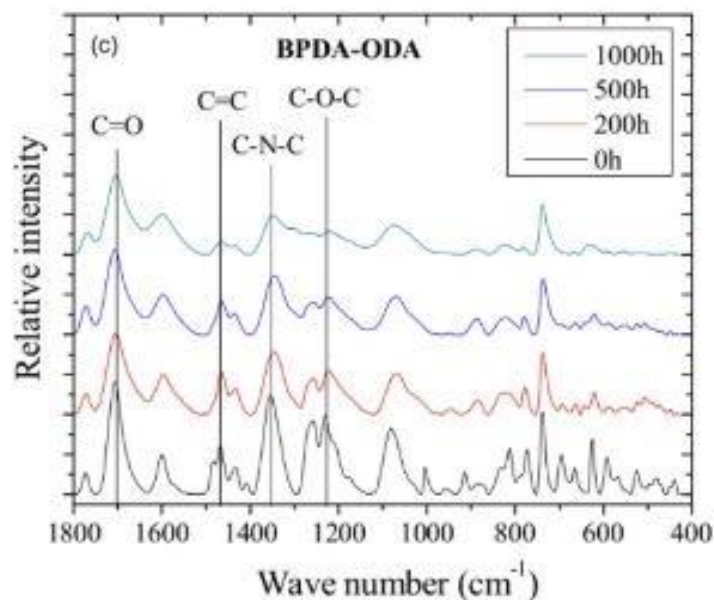


Cis-alken ima snažniji dipolni moment, te time izraženiju C=C vibraciju kod 1650 cm^{-1}

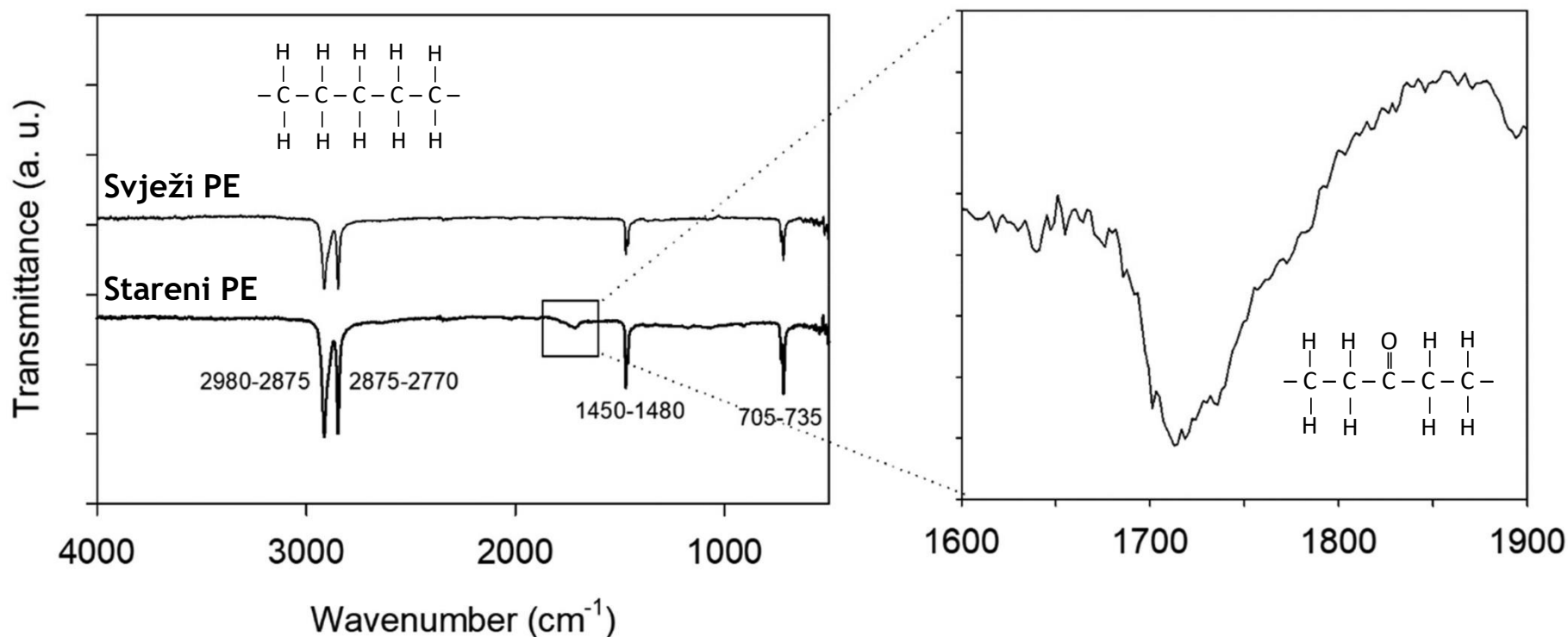
- IR spektri mješavine dvaju polimera



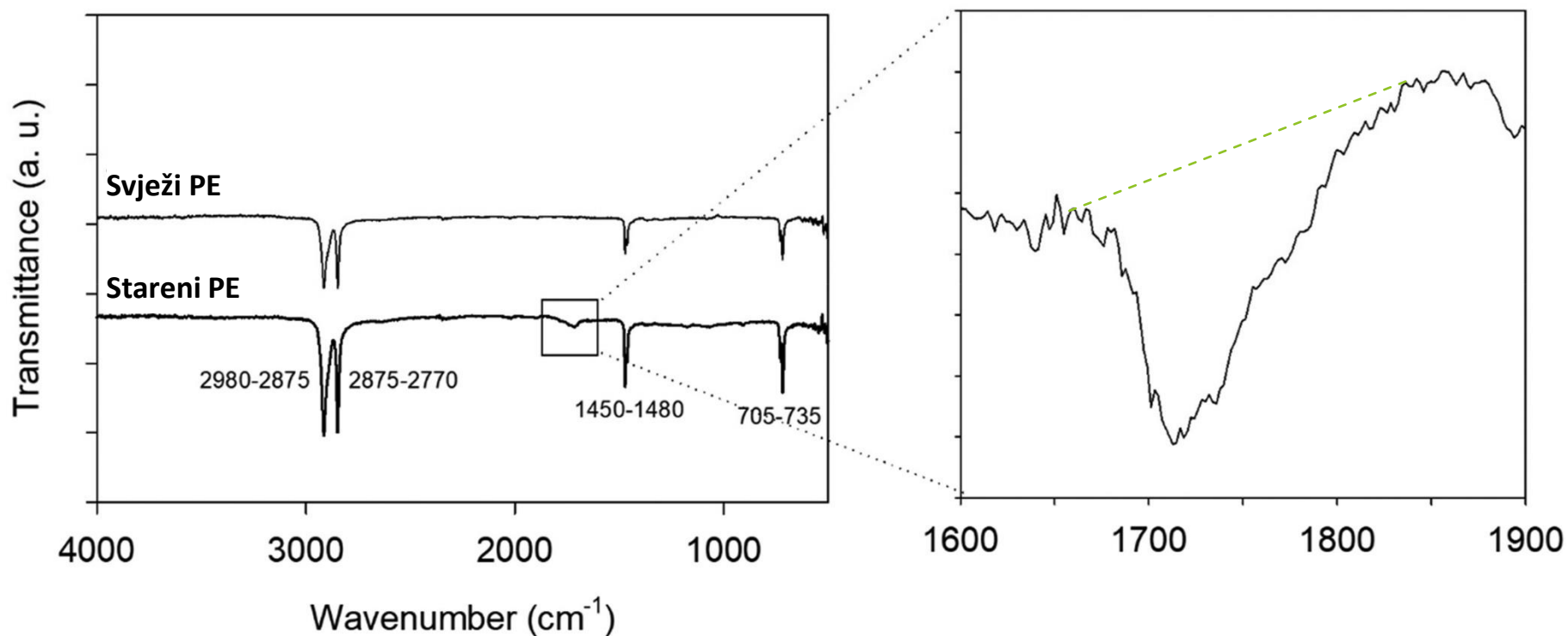
- Praćenje procesa starenja materijala
- Prati se intenzitet apsorbancije nakon određenog broja sati UV zračenja
- Materijal starenjem (degradacijom) gubi pojedine veze i/ili nastaju nove



- Praćenje procesa starenja materijala
- **Karbonilni indeks** (CI - carbonyl index) - praćenje degradacije poliolefina (PE, PP)
- Foto-oksidativnim i termo-oksidativnim starenjem dolazi do oksidacije polimernog lanca, nastajanje esterskih C=O veza (oko 1725 cm⁻¹)



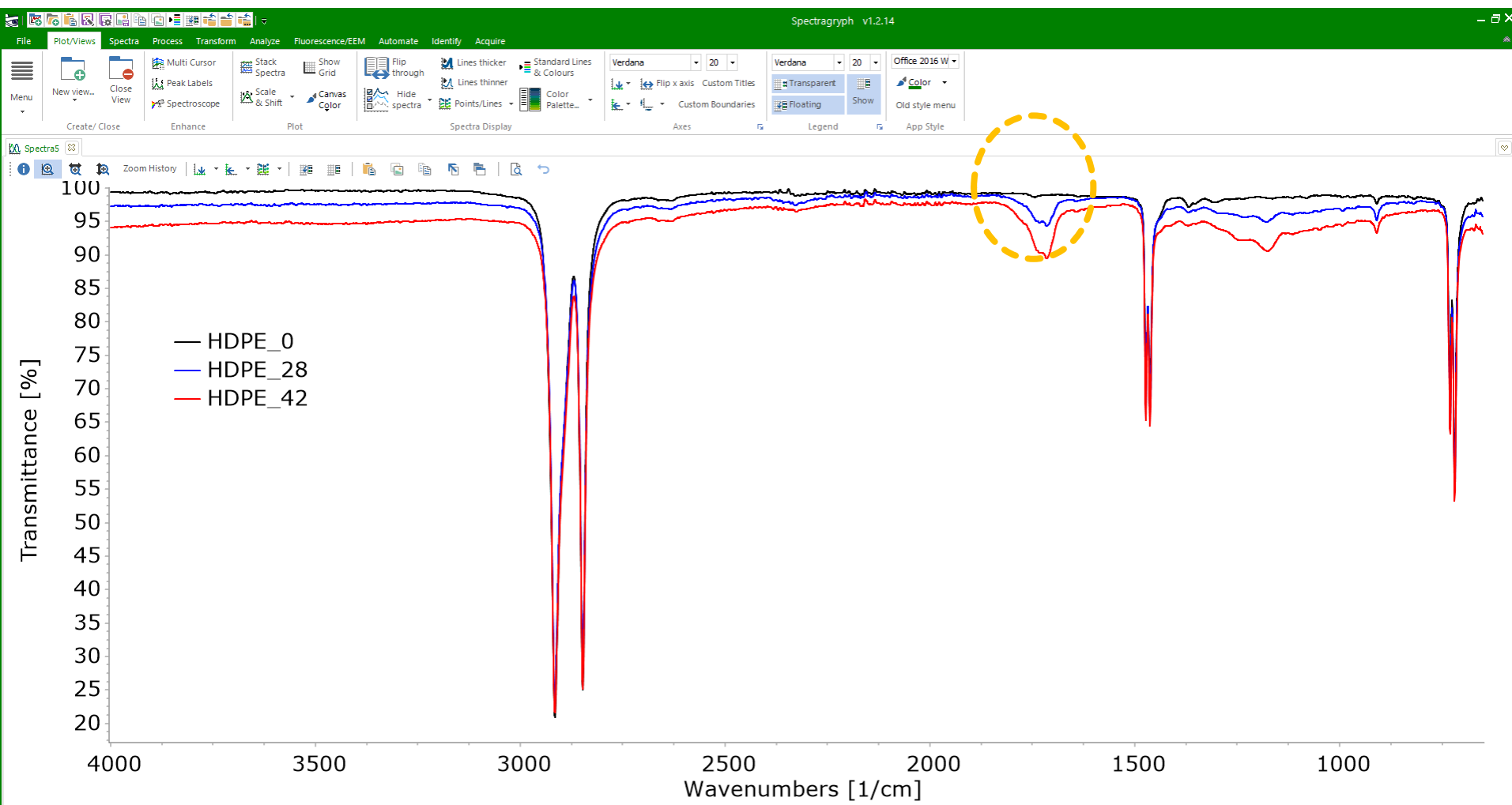
- Praćenje procesa starenja materijala



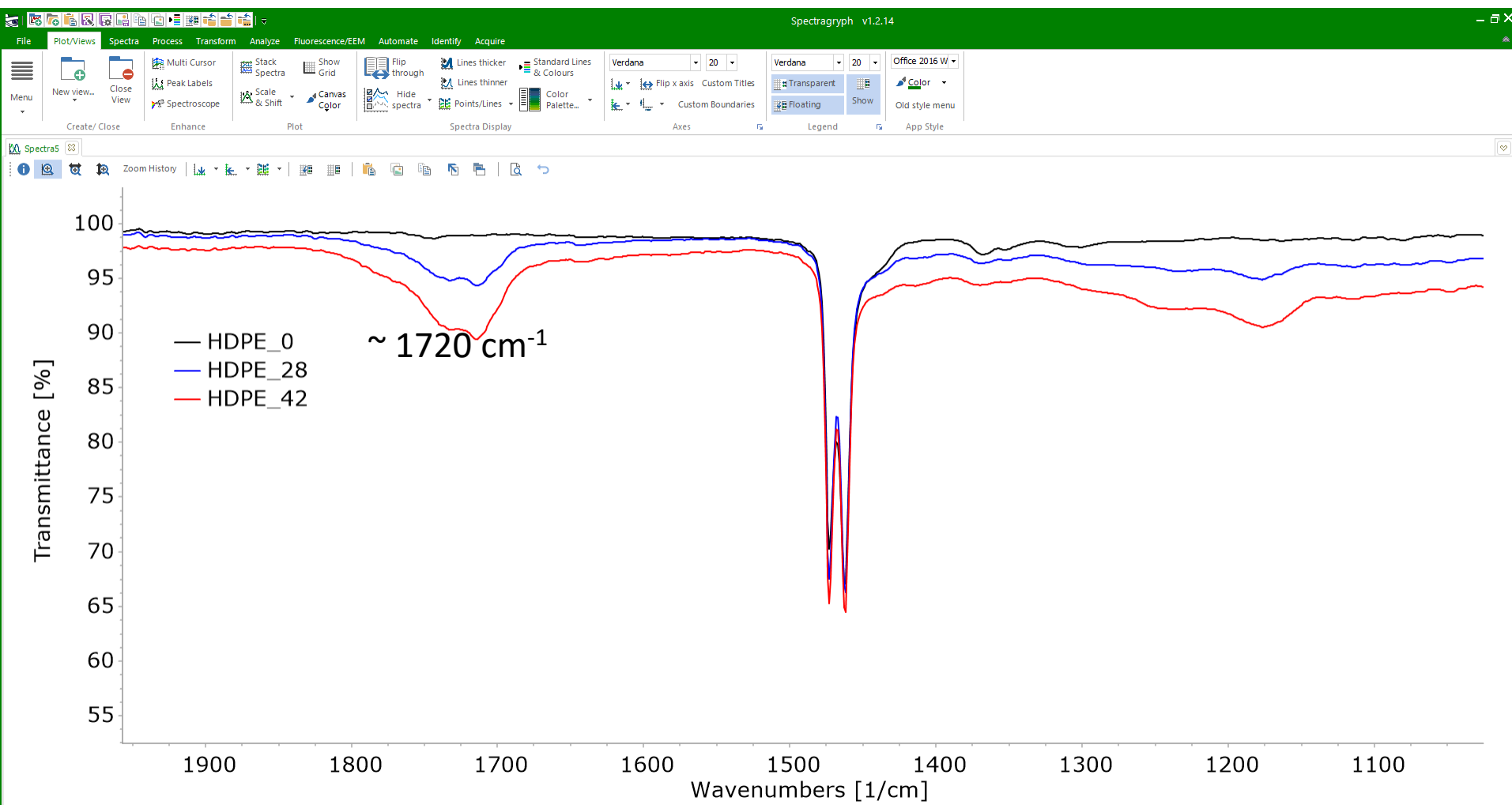
$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{CH_2}}$$

← Površina ispod vibracije C=O veze
 ← Površina ispod referentne vibracije strizanja CH₂ veze

- Praćenje procesa starenja materijala



- Praćenje procesa starenja materijala

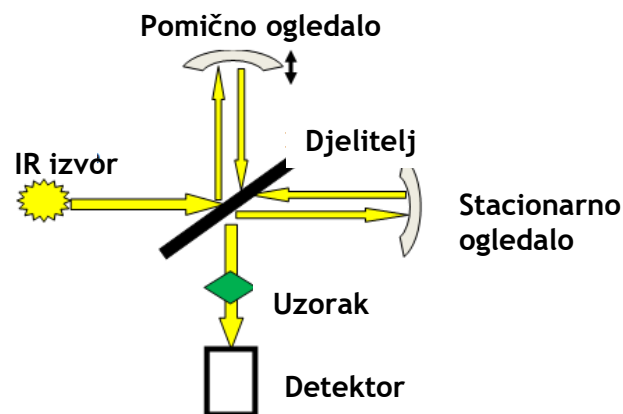


Princip rada IR spektrometra

- Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: **izvor zračenja, interferometar i detektor**
- Izvor zračenja uglavnom je **globar** → termički izvor zračenja za IR spektrometre. Sastoji se od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale, te se zagrijava do oko 1500 K
- Interferometar dijeli upadno IR zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne

- 1) IR zraka iz izvora pada na djelitelj
 - 2) Pola upadnog svjetla se propušta, pola odbija
 - 3) Propušteni dio pada na stacionarno zrcalo prešavši put L
 - 4) Na stacionarnom zrcalu se ponovno odbija i vraća se na djelitelj prešavši ukupni put $2L$
 - 5) Odbijeni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi naprijed i natrag za korak x
 - 6) Ovaj dio svjetlosti se vraća na djelitelj prešavši ukupni put $2(L+x)$
- Kako je put jedne zrake fiksiran, a druge se konstantno mijenja zbog pomaka zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake - naziva se **interferogram** (intenzitet svjetlosti kao funkcija razlike optičkog puta zraka)

Interferometar



Dobiveni interferogram se primjenom **Fourierove transformacije** matematički obradi i dobije se spektrogram

Prednosti FTIR tehnike:

- a) **kratkoća postupka**
(cijeli IR-spektar simultano prolazi kroz uzorak)
- b) **visoka rezolucija $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$**
- c) **kvalitetni spektri**
(s nekoliko skeniranja izbjegava se šum)
- d) **mala količina uzorka**
(može se kombinirati s GC, HPLC, TGA metodama)
npr. uzorak se razgradi na TGA, a produkti razgradnje se detektiraju na IR
- e) **računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala**
usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira se nepoznati uzorak

Prednosti FTIR tehnike:

SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-001 u CHCl3.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.902 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER 0.896 hu5081 TYRIL 767 0.888 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)	Date: Thu Nov 04 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-002 u CHCl3.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.826 hu5081 TYRIL 767 0.820 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER 0.819 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)	Date: Fri Nov 05 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-003 u CHCl3.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.808 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER 0.805 hu5081 TYRIL 767 0.798 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)	Date: Mon Nov 08 2021

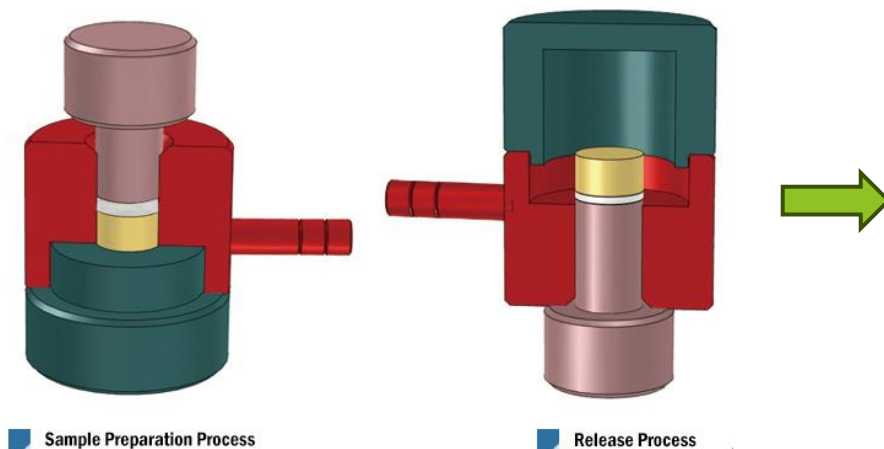
e) računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala
usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira
se nepoznati uzorak

- IR Tehnike mjerenja

a) **Transmisijska tehnika** - temelji se na transmisiji IR zrake kroz uzorak

- Uzorak za snimanje - tekući, kruti (pastile, film)
- Kruti uzorci se samelju u prah i pomiješaju s prahom kalijevog bromida (KBr). Dobivena smjesa se preša u pastilu, koja se stavlja u spektrofotometar

Kalup za prešu i izradu pastila



- IR Tehnike mjerenja

- a) **Transmisijska tehnika** - temelji se na transmisiji IR zrake kroz uzorak

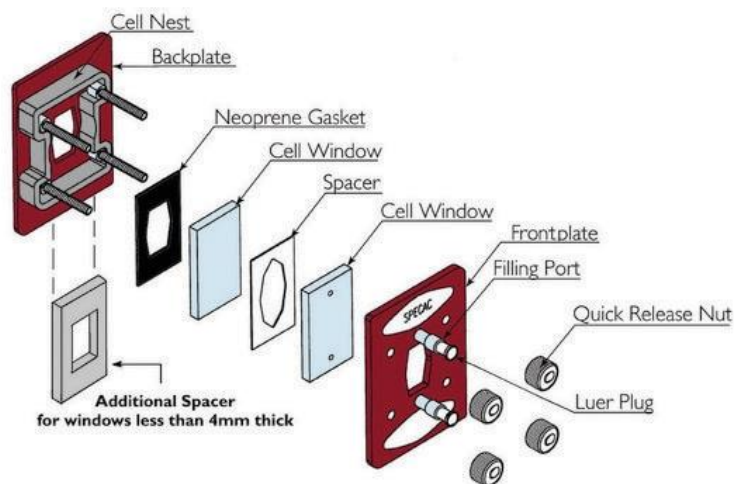
- Tekući uzorci se nanose između dviju pločica kalijevog bromida ili natrijevog klorida u obliku tankog filma
 - Vodene otopine se nikad ne koriste jer voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi su topljivi u vodi



Nosač uzorka



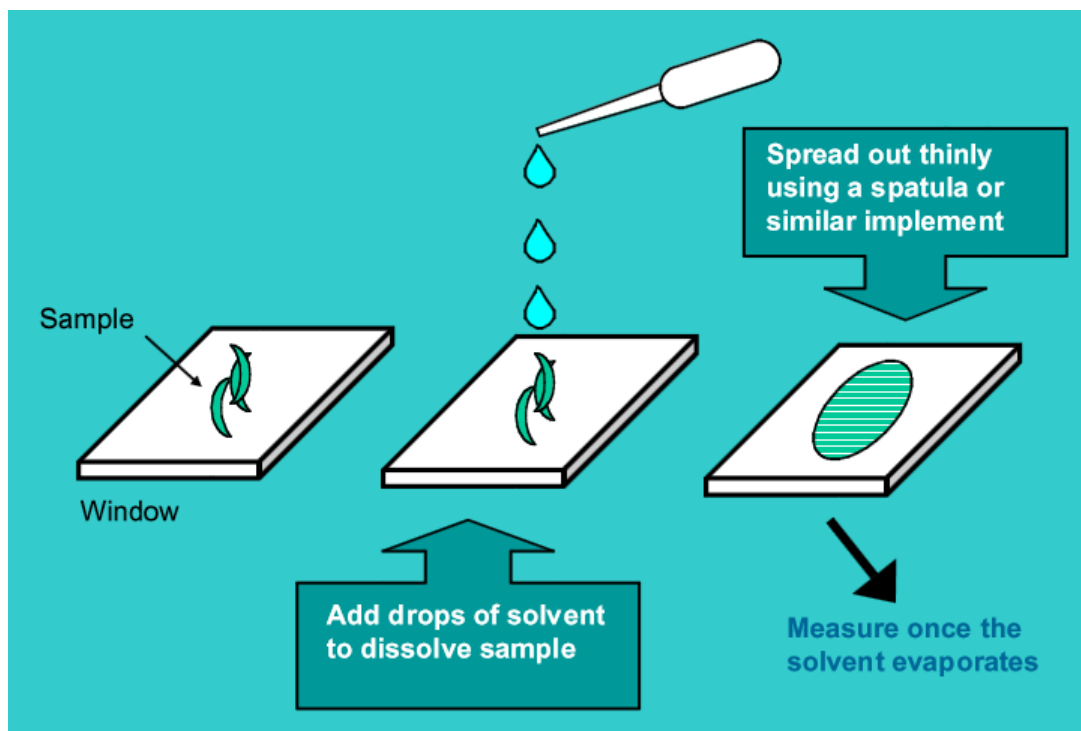
NaCl pločice



- IR Tehnike mjerenja
- **Tanki film** - uzorak se priprema otapanjem, a otopina se izlije na NaCl pločicu otapalo ishlapi i nastaje film koji se stavlja na nosač uzorka (prethodni slide)
- Ako je tanki film pripremljen prešanjem stavlja se direktno u nosač tankih filmova



nosač
filma

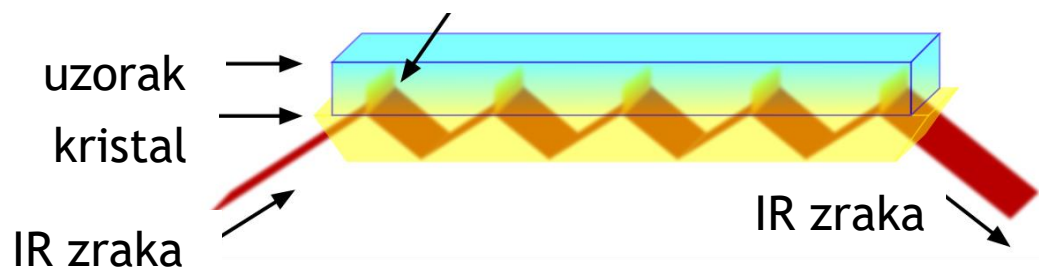


- **Uzorci se pripremaju u vrlo niskim koncentracijama** (razrijeđene otopine, tanke pastile i filmovi), npr. za pastile uzorak:KBr = 1:100-150

- IR Tehnike mjerenja

b) Refleksijska tehnika

- Prigušena totalna refleksija (engl. Attenuated Total Reflectance, **ATR**)



- IR zraka prolazi kroz ATR kristal tako da se više puta reflektira kroz kristal u kontaktu s uzorkom
- **Prednosti:** Nedestruktivna metoda, nije potrebna priprema uzorka (kruti, tekući) pa je analiza znatno ubrzana
- **Nedostaci:** Potreban je dobar kontakt između uzorka i kristala pa kod uzoraka koji nemaju glatku površinu nije moguće dobiti kvalitetan spektar

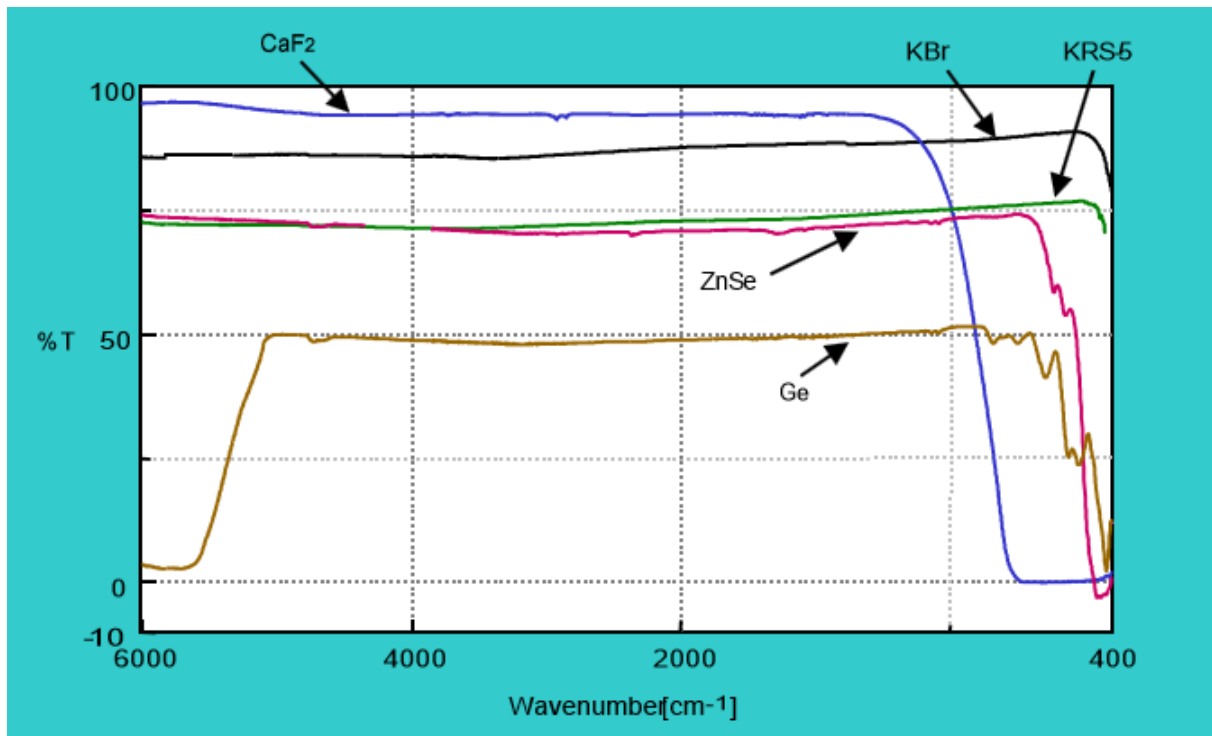
- **Materijali koji se koriste u IR elementima**

CaF_2 : 6000 - 1100 cm^{-1}

KBr: 6000 - 450 cm^{-1}

ZnSe: 6000 - 600 cm^{-1}

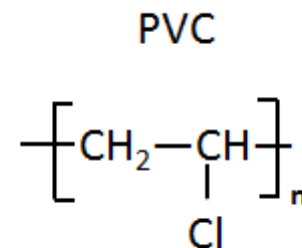
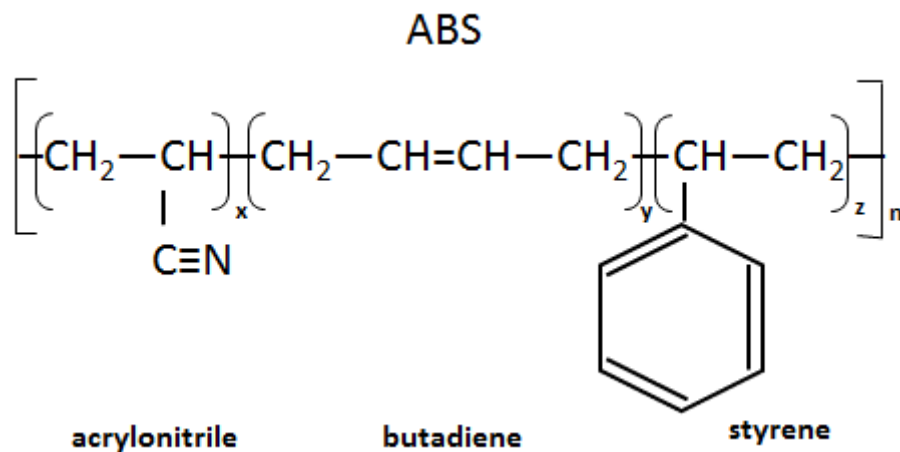
KRS-5 (talijev bromojodid): 6000 - 400 cm^{-1}



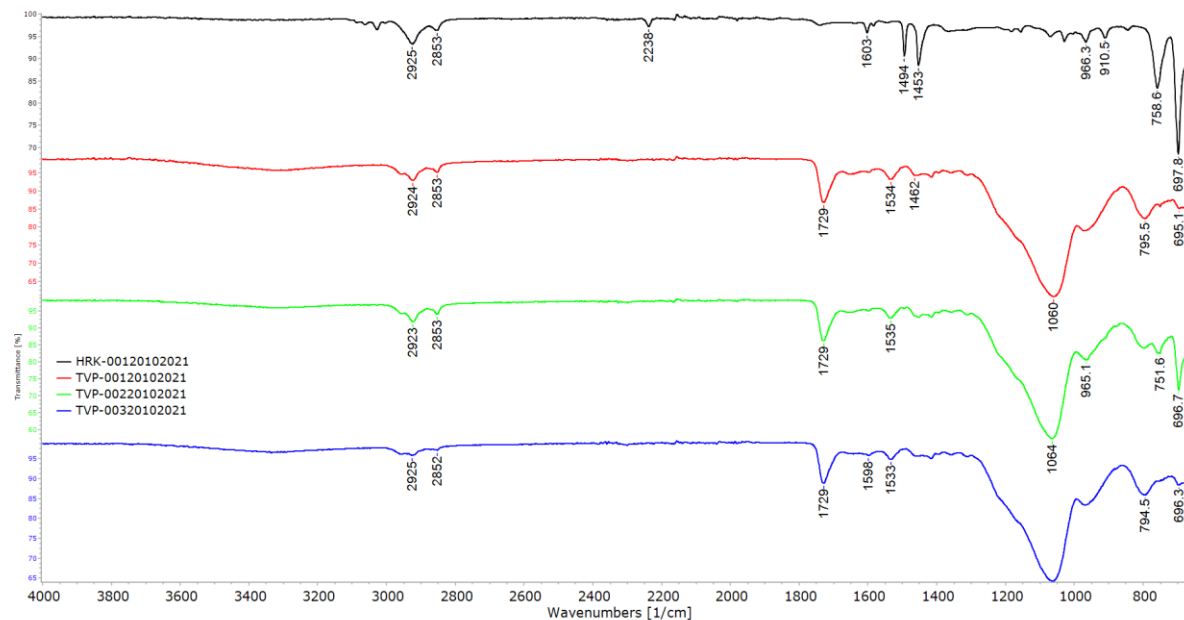
Materijal ne smije apsorbirati IR zračenje

Primjer realne analize pomoću FTIR spektroskopije

- Tvrtka je isporučila četiri uzorka polimernog materijala (oznake HRK-00120102021, TVP-00120102021, TVP-00220102021 i TVP-00320102021) te želi ispitati od kojeg je osnovnog polimera materijal izrađen; akrilonitril-butadien-stirena (ABS) ili poli(vinil-klorida) (PVC)
- Proizvodi za opremanje dječjeg igrališta - mora dokazati da je od ABS-a, ne PVC-a (sjetiti se PiPP - PVC problem s omekšavalima-ftalatima)



- U refleksijskom (ATR) načinu rada uzorci su snimljeni uz ZnSe kristal u mjernom području $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ bez prethodne obrade



- Spektar uzorka HRK-001 značajno se razlikuje od ostalih uzoraka i pokazuje tipične vibracijske vrpce prisutne u ABS polimeru
- Na 2925 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} nalaze se signali istezanja C-H veza, na 2238 cm^{-1} istezanje $\text{C}\equiv\text{N}$ veze, na 1494 cm^{-1} i 1603 cm^{-1} nalazi se vibracija benzenskog prstena, na 1453 cm^{-1} savijanje CH_2 grupe, na 911 cm^{-1} je savijanje C-H veze u polibutadienu

- Dodatno je uzorak uspoređen s bazom spektara Hummel Polymer and Additives FT-IR Spectral Library gdje su dobiveni sljedeći rezultati slaganja za uzorak HRK-001

SEARCH REPORT

Date: Wed Nov 03 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\HRK-00120102021.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

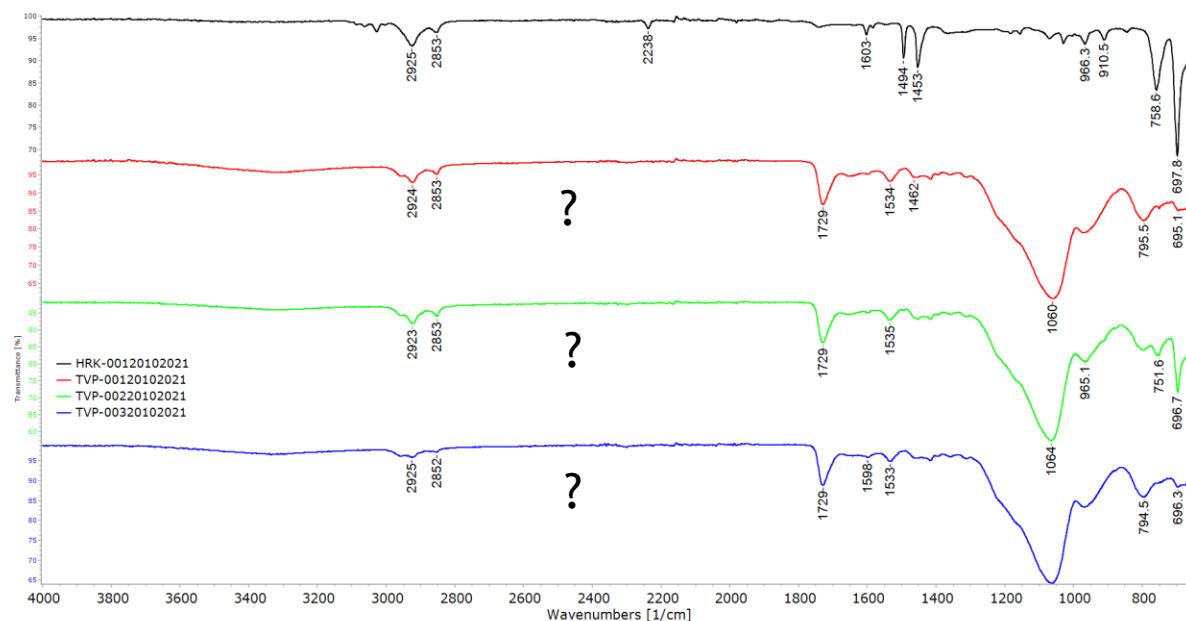
0.923 hu5084 PICCOFLEX 100

0.908 hu5075 ISOTACTIC POLYSTYRENE

0.904 hu1973 STYRON 700 (SAMPLE FROM 1955)

- Postotak slaganja iznosi preko 90% s ABS polimerima dostupnima u bazi iz čega je dodatno potvrđeno da je uzorak HRK-00120102021 akrilonitril-butadien-stiren

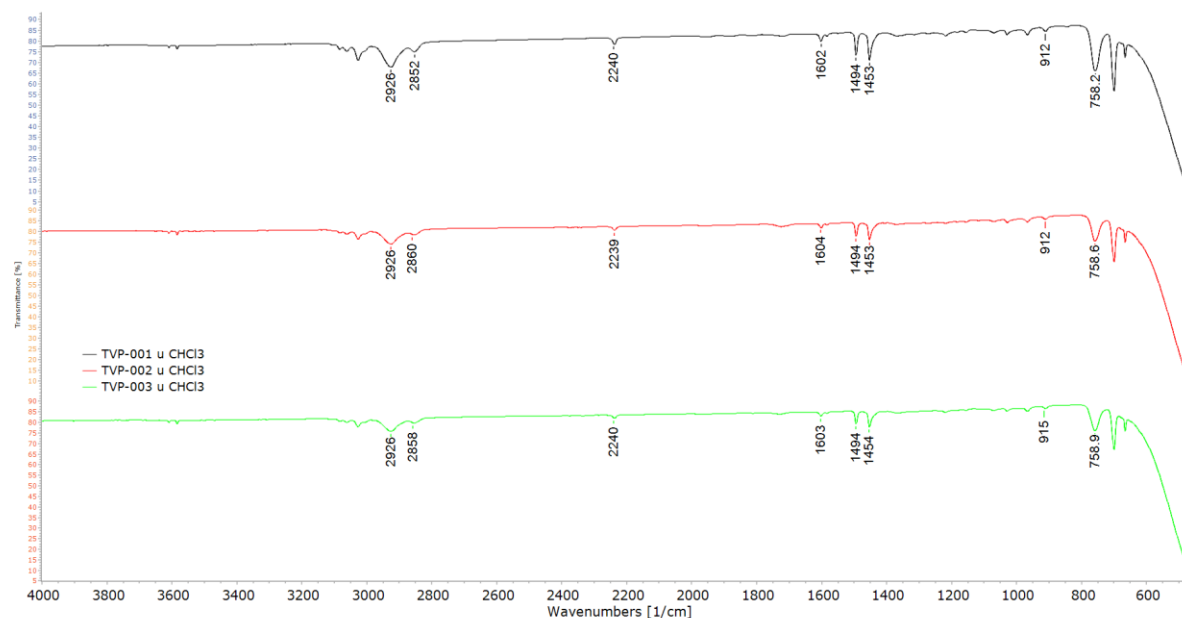
- Preostala tri uzorka nisu pokazivali karakteristične vibracije niti za ABS niti PVC polimer
- Kod svih uzoraka bio je prisutan široki signal na oko 1060 cm^{-1} koji uobičajeno potječe od C-O veze, te signal na 1729 cm^{-1} koji ukazuje na prisutnost C=O veze
- Kako niti jedna od tih veza nije prisutna u ABS-u i PVC-u može se pretpostaviti da potječu od različitih dodanih aditiva čiji signali prekrivaju signale osnovnog polimera



- Usporedba s Hummel bazom također je dala vrlo nizak postotak slaganja od tek 51 do 57 % što nije bilo dovoljno za sigurnu identifikaciju

SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-00120102021.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.557 hu2811 LAMINAT IX33-CY160+SL+92626 0.493 hu2512 ESTANE T 1013 0.483 hu3165 ESTANE 5702	Date: Wed Nov 03 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-00220102021.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.566 hu5077 PICCOLASTIC C 100 0.540 hu2689 PLIOLITE VTAC 0.528 hu5078 TEST PRODUCT LR 8123 X	Date: Wed Nov 03 2021
SEARCH REPORT Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-00320102021.sp Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX Euclidean Hit List: 0.507 hu2811 LAMINAT IX33-CY160+SL+92626 0.487 hu1719 SILICON DIOXIDE, GRAFTED WITH PHENYL GROUPS 0.484 hu2512 ESTANE T 1013	Date: Wed Nov 03 2021

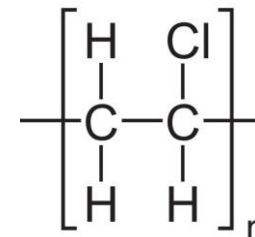
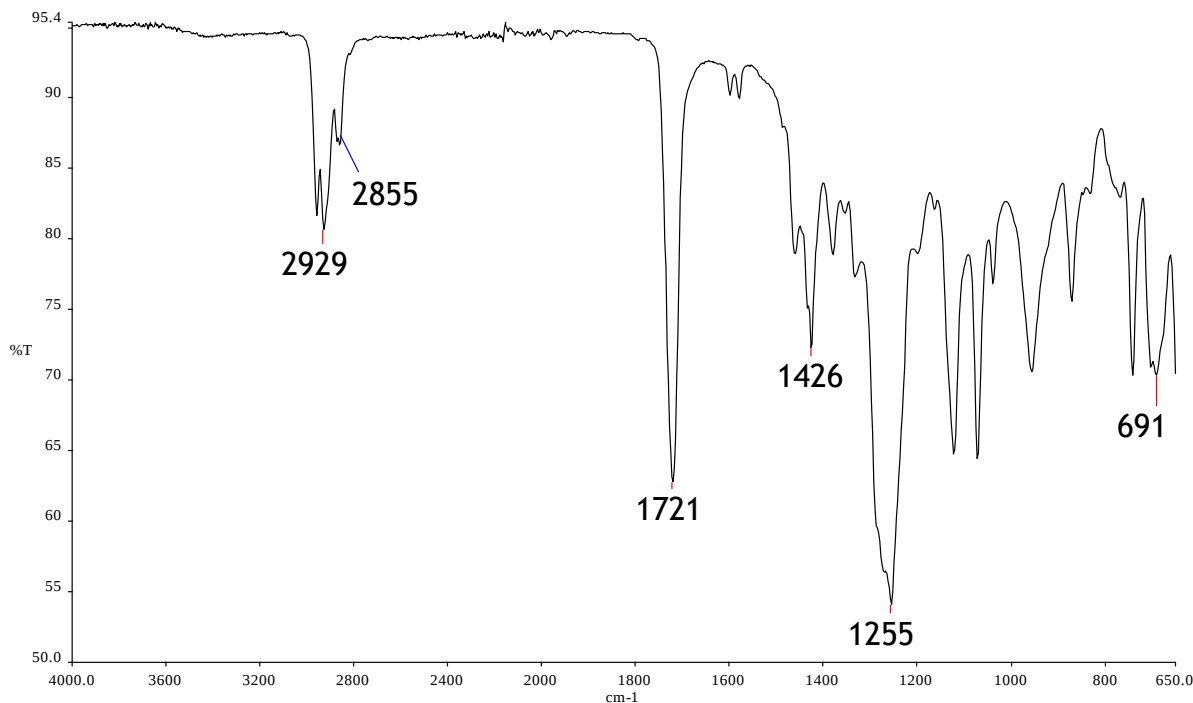
- Kako refleksijska tehnika nije dala pouzdane rezultate, TVP uzorci otopljeni su u otapalima tetrahidrofuranu (THF) i kloroformu (CHCl_3)
- Otapala su izabrana jer se ABS dobro otapa u CHCl_3 , a PVC je dobro topljiv u THF-u
- Nakon otapanja snimljeni su FT-IR spektri uzoraka u oba otapala, a kako su jači signali bili prisutni kod uzorka otopljenog u CHCl_3 ti rezultati su prikazani



- U ovom slučaju sva tri uzorka su pokazala sve karakteristične signale za ABS polimer, ponovo je provedena usporedba spektara s Hummel bazom
- Za sva tri uzorka podudarnost s ABS polimerima iz baze iznosila između 81 i 90 % iz čega se može zaključiti da su i uzorci TVP-001, TVP-002 i TVP-003 također akrilonitril-butadien-stiren

Problemi u analizi pomoću FTIR spektroskopije

- Potrebno je bilo identificirati vrstu polimera, sumnjalo se na poli(vinil-klorid)
- Preliminarni testovi su ukazivali na PVC (gustoća veća od vode, karakteristična zeleno-žuta boja plamena)



2929, 2855 → C-H

1426 → CH₂

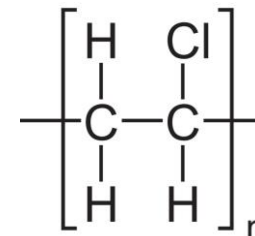
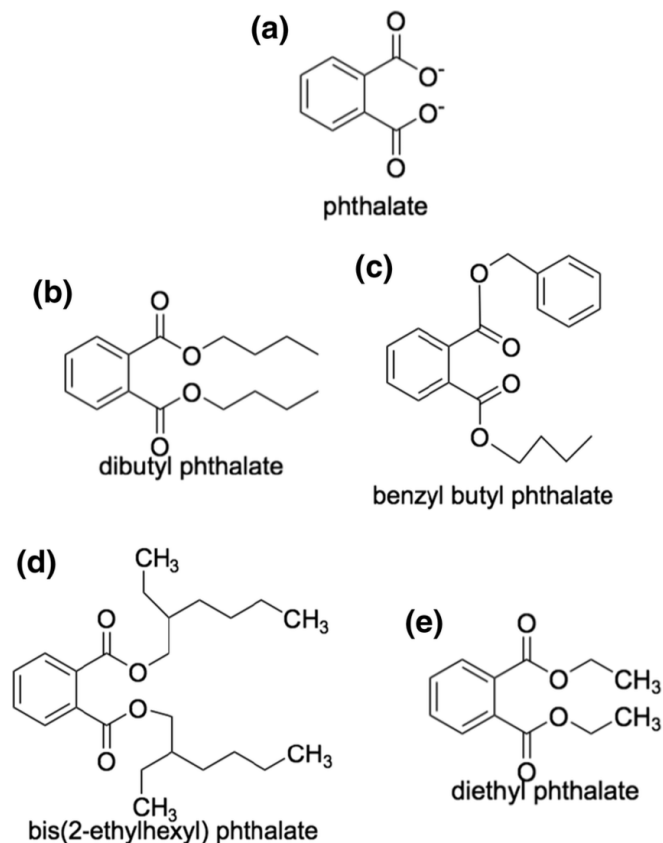
1255 → C-H

691 → C-Cl

1721 → C=O (!!?)

Problemi u analizi pomoću FTIR spektroskopije

- Potrebno je bilo identificirati vrstu polimera, sumnjalo se na poli(vinil-klorid)
- Preliminarni testovi su ukazivali na PVC (gustoća veća od vode, karakteristična zeleno-žuta boja plamena)



2929, 2855 → C-H
1426 → CH₂
1255 → C-H
691 → C-Cl

1721 → C=O (?!?)

- Ftalati kao omekšavala u PVC
- Otežavanje identifikacije zbog prisutnosti aditiva