FT-IR analiza polimernih materijala

Mađerić, Silvija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:548412

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU

FT-IR ANALIZA POLIMERNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

SILVIJA MAĐERIĆ

Mat. br. 707

Split, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

FT-IR ANALIZA POLIMERNIH MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

SILVIJA MAĐERIĆ

Mat. br. 707

Split, rujan 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEMICAL ENGENEERING

FT-IR ANALYSIS OF POLYMER MATERIALS

BACHELOR THESIS

SILVIJA MAĐERIĆ

Parent number: 707

Split, September 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Matko Erceg

FT-IR analiza polimernih materijala

Silvija Mađerić, 707

Sažetak:

Suvremena spektroskopska analiza u infracrvenom području, bilo u analitičkoj bilo u proizvodnoj praksi, podrazumijeva uporabu specijaliziranih baza podataka koje sadrže veliki broj spektara polimera, polimernih materijala i njihovih dodataka i čija uporaba uvelike olakšava njihovu identifikaciju. Cilj ovog rada je započeti izradu vlastite baze spektara polimera, polimernih materijala i njihovih dodataka. Primjenom tehnike vodoravne prigušene totalne refleksije snimljeni su njihovi spektri, od kojih je nakon obrade napravljena mala spektroskopska baza. Stvorena baza podataka je uspješno testirana spektrima poznatih materijala.

Ključne riječi: polimerni materijal, dodatci polimerima, infracrvena spektroskopija, baza podataka

Rad sadrži: 63 stranice, 62 slike, 24 tablice, 5 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. doc. dr. sc. Sanja Perinović Jozić
2. doc. dr. sc. Damir Barbir
3. izv. prof. dr. sc. Matko Erceg

Datum obrane: 29. rujan 2016.

Rad je u tiskanom i električnom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Chemical engineering

Scientific area: Technical Sciencies

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.

Mentor: Matko Erceg, PhD, associate prof.

FT-IR analysis of polymer materials

Silvija Mađerić, 707

Abstract:

The modern spectroscopic analysis in infrared region, in either analytical or production purposes, requires the usage of specialized spectral databases which consist of the large number of polymer, polymeric materials and additives spectra. The purpose of this bachelor thesis is to start building own polymer, polymeric materials and additives spectral database. Their spectra were collected by using of horizontal attenuated total reflectance and after processing, used for creation of the new spectral database. Created spectral database was satisfactorily tested with spectra of known polymeric materials.

Keywords: polymeric material, polymer additives, infrared spectroscopy, IR spectral library

Thesis contains: 63pages, 62 figures, 24 tables, 5 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Sanja Perinović Jozić - PhD, assistant prof
2. Damir Barbir - PhD, assistant prof.
3. Matko Erceg - PhD, associate prof.

Defence date: 29 september 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of the Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovica 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Matka Ercega, u razdoblju od svibnja do srpnja 2016. godine.

U prvom redu zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Matku Ercegu na zalaganju, pomoći i strpljenju prilikom izrade završnog rada. Od srca se zahvaljujem svojim roditeljima i prijateljima koji su mi bili velika potpora za vrijeme studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Prikupiti što veći broj polimera, polimernih materijala i dodataka polimerima te snimiti njihove spektre pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR).
- Provesti analizu prikupljenih uzoraka.
- Dobivene FT-IR spektre uporabiti za izradu vlastite baze podataka.
- Testirati bazu podataka.

SAŽETAK

Suvremena spektroskopska analiza u infracrvenom području, bilo u analitičkoj bilo u proizvodnoj praksi, podrazumijeva uporabu specijaliziranih baza podataka koje sadrže veliki broj spektara polimera, polimernih materijala i njihovih dodataka i čija uporaba uvelike olakšava njihovu identifikaciju. Cilj ovog rada je započeti izradu vlastite baze spektara polimera, polimernih materijala i njihovih dodataka. Primjenom tehnike vodoravne prigušene totalne refleksije snimljeni su njihovi spektri, od kojih je nakon obrade napravljena mala spektroskopska baza. Stvorena baza podataka je uspješno testirana spektrima poznatih materijala.

SUMMARY

The modern spectroscopic analysis in infrared region, in either analytical or production purposes, requires the usage of specialized spectral databases which consist of the large number of polymer, polymeric materials and additives spectra. The purpose of this bachelor thesis is to start building own polymer, polymeric materials and additives spectral database. Their spectra were collected by using of horizontal attenuated total reflectance and after processing, used for creation of the new spectral database. Created spectral database was satisfactorily tested with spectra of known polymeric materials.

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Polimeri 2
1.2. Podjela polimera 4
1.3. Spektroskopija 6
1.4. Spektrometar 7
1.5. Razvoj infracrvene tehnike 9
1.6. Infracrvena spektroskopija 10
1.7. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom 11
1.8. Metode infracrvene spektroskopije 13
2. EKSPERIMENTALNI DIO 16
2.1. Materijali 16
2.2. Priprema polimernih materijala 16
2.3. Metoda rada i aparatura 16
2.3.1. Infracrvena spektroskopija 16
3. REZULTATI RADA 18
4. RASPRAVA 56
5. ZAKLJUČAK 62
6. LITERATURA 63

UVOD

Primjena polimernih materijala zastupljena je u svim područjima ljudske djelatnosti i sveprisutna je u uporabi u svakodnevnom životu. Trenutno postoji preko 30 000 raznih prirodnih i sintetskih polimernih materijala od čega 80% čine sintetski polimeri, koji su ujedno i najrašireniji u upotrebi u svakodnevnom životu. Trenutna svjetska proizvodnja polimera iznosi oko 300 milijuna tona. Najviše se upotrebljavaju za ambalažu, na drugom mjestu je upotreba polimera u graditeljstvu, a važna je uporaba i u medicini, transportu, elektronici, kemijskoj industriji, poljoprivredi, obnovljivim izvorima energije itd. Identifikacija polimernog materijala bilo u izvornom bilo u prerađenom obliku vrlo je čest zahtjev u praksi.

Kao i svi drugi materijali, i polimerni materijali imaju ograničen vijek trajanja. Ponekad se radi o gubitku fizičkih svojstva proizvoda, no često proizvodi završe kao otpad jer prestaju biti moderni. Izravno odlaganje nije prihvatljivo rješenje u pogledu zaštite okoliša. Naime, polimerni otpad je moguće oporabiti na više načina, pri čemu se čuvaju prirodni resursi, a ujedno smanjuje količina samog otpada na odlagalištima. Tako je danas postupcima oporabe moguće proizvesti materijal koji ima svojstva gotovo identična kao i izvorni materijal, moguće je dobiti ishodne sirovine korištene za njihovu sintezu, sirovine za kemijsku industriju ili se mogu iskoristiti u energetske svrhe. Kako god bilo, identifikacija vrste polimernih materijala od koji je neki proizvod izrađen nužna je pretpostavka uspješnog procesa oporabe.

U ovom radu je za identifikaciju polimernih materijala uporabljena infracrvena (IR) spektroskopija. Općenito, spektroskopija je znanost koja proučava interakcije elektromagnetskog zračenja i materija. IR spektroskopija jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture materijala općenito, pa tako i polimera. IR spektar je rezultat vrlo karakteristične interakcije elektromagnetskog zračenja neke tvari jer su položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpci njene izuzetno specifične odlike, te ga je moguće iskoristiti za identifikaciju tvari.

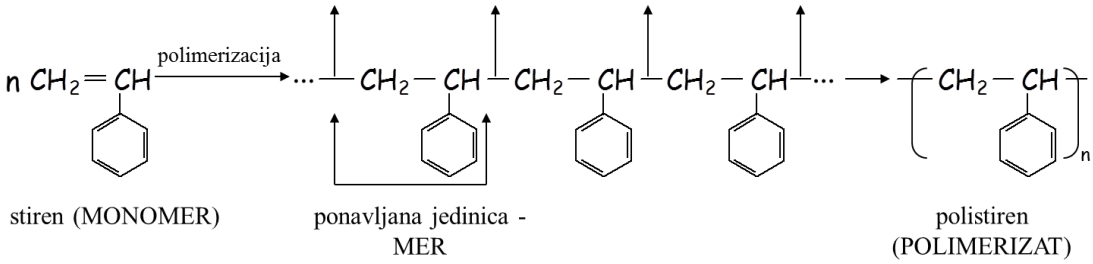
Cilj ovog rada je prikupiti što više polimera, polimernih materijala i dodataka, te provesti IR analizu i dobivene IR spektre uporabiti za početak stvaranja vlastite IR baze podataka polimera, polimernih materijala i dodataka polimernim materijalima.

1. OPĆI DIO

1.1. Polimeri

Polimerima se nazivaju sve prirodne i sintetske tvari i materijali kojima je osnovni sastojak sustav makromolekula (polimerne molekule). Naziv polimer dolazi od grčke riječi „*poli*“ (mnogo) i „*meros*“(čestica).[1]

Makromolekula se sastoji od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica (mera) međusobno povezanih kovalentnim kemijskim vezama. Polimerne molekule se sintetiziraju iz odgovarajućih niskomolekulnih tvari, monomera prikazano na slici 1.



Slika 1. Primjer reakcije polimerizacije

Monomer je tvar od koje se jednom od reakcija polimerizacije s molekulama iste ili različite konstitucije sintetizira *polimerizat*. Svaka molekula monomera mora imati barem jednu dvostruku vezu ili dvije funkcionalne skupine.

Meri su u polimernoj molekuli međusobno vezani kemijskim vezama, pa u monomeru mora doći barem do preraspodjele elektronskih gustoća, a često se tijekom polimerizacije zbivaju i veće promjene od monomera do mera ili se više monomera kombinira u jedan mer. Broj tipova mera u makromolekuli je malen, najčešće jedan ili dva.

Pojavni oblici polimera su čvrsto i kapljevito stanje, ali nikada plinovito. Strukturne jedinice polimera su u interakciji pa je polimere moguće definirati kao *kondenzirane sustave makromolekula.*[2]

Polimerne molekule se spajaju od odgovarajućih monomera u procesu koji se naziva *polimerizacija.*

Reakcije polimerizacije se prema mehanizmu i kinetici reakcije mogu podijeliti u dvije skupine:

- kondenzacijske ili stupnjevite polimerizacije
- adicijske ili lančane polimerizacije.

Kondenzacijske ili stupnjevite reakcije odvijaju se između funkcionalnih skupina monomera s postupnim povećanjem stupnja polimerizacije, a svaki stupanj je elementarna reakcija između funkcionalnih skupina. Ovom polimerizacijom nastaju kondenzacijski ili stupnjeviti polimeri.

Osnovne karakteristike kondenzacijske polimerizacije su:

- u reakciju stupaju dva ili više različitih monomera
- reakcija je najčešća kondenzacijska, ali ovisno o funkcionalnosti monomera može biti adicijska
- uvijek dolazi do stvaranja jednostavnih niskomolekulnih nusprodukata
- monomer nestaje vrlo brzo iz reaktivne smjese
- molekulna masa raste postupno.

Lančanom ili adicijskom polimerizacijom dolazi do otvaranja dvostrukih veza monomera u uvjetima povišene temperature i tlaka uz djelovanje inicijatora, pri čemu nastaju adicijski ili lančani polimeri. Kod adicijske polimerizacije monomeri moraju biti nezasićeni spojevi. Polimerizacija je inicirana reaktivnom vrstom R koja nastaje iz nekog spoja i naziva se *inicijator*. Reaktivna vrsta, koja može biti slobodni radikal ili ion, adira se na monomeru molekulu otvaranjem dvostruke π-veze tako da nastanu novi radikalni ili ionski centri. Proces se ponavlja i mnogo monomernih molekula se adira tako da se nastavi rast reaktivnog centra. Rastući lanac završava rast kada se potroši monomer ili se uništi reaktivni centar odgovarajućom reakcijom, ovisno o tipu reaktivnog centra i posebno uvjetima reakcije.

Osnovne karakteristike adicijske polimerizacije su:

- najčešće reagiraju jednaki monomeri i tada je kemijski sastav ponavljane jedinice jednak kemijskom sastavu monomera
- mogu reagirati i različiti monomeri pri čemu dolazi do pregrupiranja atoma monomera, polimer se u slučaju lančane reakcije stvara u jednom koraku
- koncentracija monomera stalno se smanjuje tijekom reakcije.

Broj mera u makromolekuli mora biti dovoljno velik da se smanjenjem ili povećanjem za jednu jedinicu većina svojstava značajno ne mijenja.[3]

1.2. Podjela polimera

Polimeri se mogu podijeliti prema različitim kriterijima.[3]

1. Prema podrijetlu:

a) prirodni polimeri (celuloza, škrob, kaučuk, svila vuna, pamuk i biopolimeri)

b) sintetski polimeri

2. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:

a) kondenzacijski ili stupnjeviti (poliesteri, poliuretani, poliamidi, epoksidni i formaldehidni polimeri)

b) adicijski ili lančani

- radikalski (PE-LD, PVC, PS, PMMA, PVAC)

- anionski (silikoni, PBS)

- kationski (PIB, POM, PTHF)

- koordinativni (PBD, PE, PP, EPDM)

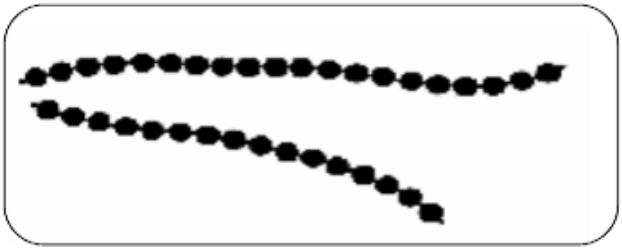
3. prema vrsti ponavljanih jedinica:

a) homopolimeri (sintetizirani iz jednog monomera)

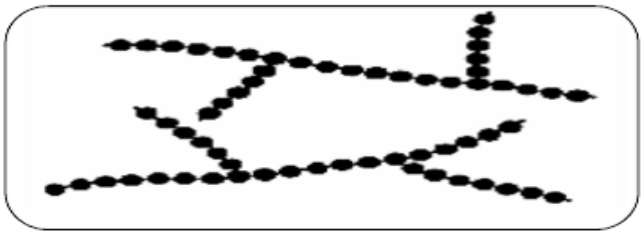
b) kopolimeri (sintetizirani iz dva ili više monomera).

4. prema oblicima makromolekula:

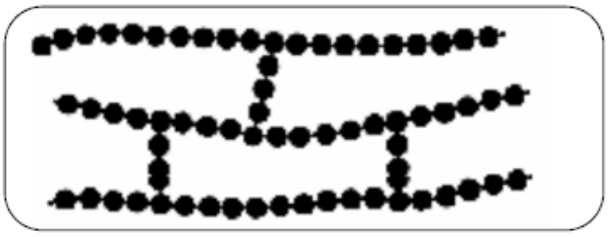
a) linearni



b) granati



c) umreženi



5. prema primjenskim svojstvima:

a) poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)

b) elastomeri

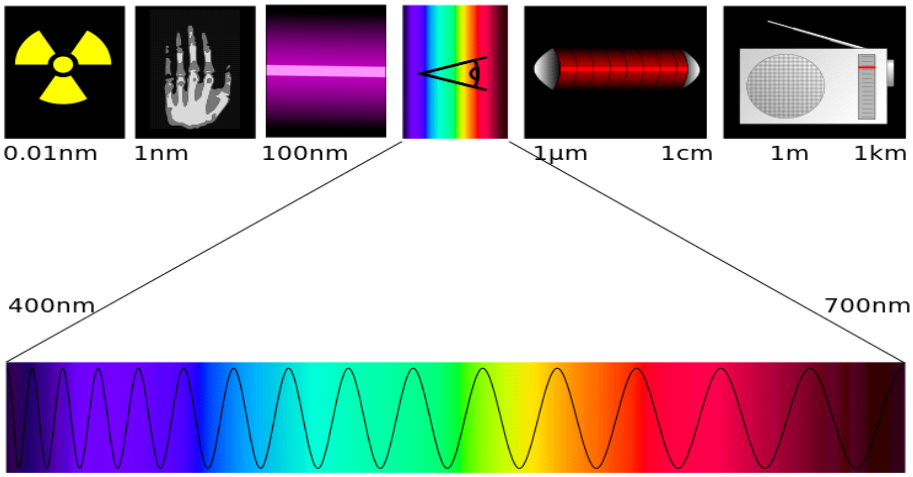
c) vlakna

d) premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri: katalizatori, ionski izmjenjivači, membrane, senzori, poboljšavala viskoznosti itd.[3]

1.3. Spektroskopija

Spektroskopija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem emisijskih i apsorpcijskih elektromagnetskih spektara atoma i molekula. Njome se mjeri veličina zračenja u ovisnosti o energiji, valnoj duljini ili frekvenciji. Upotrebljava se u kemiji, medicini, astronomiji, metalurgiji i drugdje zbog mogućnosti određivanja fizikalnih i kemijskih osobina neke tvari. Spektroskopija je vrlo razvijena disciplina i dijeli se na brojne poddiscipline prema:

- vrsti zračenja tj. frekvenciji (radio, mikrovalna, terahercna, infracrvena, vidljiva, ultraljubičasta, rendgenska, gama)
- nivou interakcije (nuklearna, atomska, molekularna, agregacijska)
- pronalazaču (Ramanova, Mössbauerova)
- tehnici (Furierova, rezonantna, laserska, koherentna, emisijska, apsorpcijska)[4]



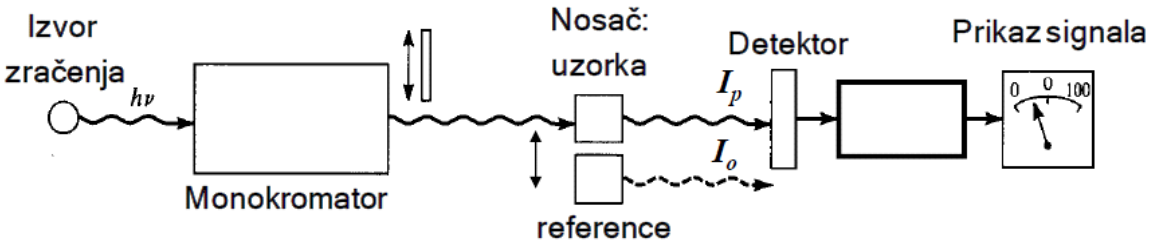
Slika 2. Elektromagnetski spektar

U elektromagnetskom spektru prikazanom na slici 2 koji se proteže od gama zraka do radio-valova, infracrvena svjetlost obuhvaća tek jedan mali dio. Ispod svake vrste zračenja naznačeni su opsezi valnih dužina.

1.4. Spektrometar

Za opažanje spektra potreban je uređaj pomoću kojega se može mjeriti npr. propusnost nekog uzorka za elektromagnetsko zračenje u ovisnosti o valnoj duljini. Propusnost, poznata kao transmitancija ili kao točni spektralni stupanj transmisije, definira se kao omjer propuštenog prema upadnom zračenju. Transmitancija neke sredine, može se mjeriti neovisno o refleksijskim gubicima na prozorčiću kivete, označava se i kao unutarnja transmisija. Jedan takav instrument za mjerenje spektra sadrži kao najvažniji element tzv. spektralni uređaj, s kojim se može izolirati zračenje iz ograničenog spektralnog područja, a isto tako i ostale različite komponente. Nekad su se za vizualno opažanje spektra u vidljivom spektralnom području postavljali spektroskopi, a potom su se razvili spektrografi s kojima se spektar mogao fotografski zabilježiti. Danas su posvuda uobičajeni spektrometri opremljeni s jednim ili više detektora za mjerenje karakterističnih spektralnih veličina.

Konstrukcija spektrometra s nužnim osnovnim elementima prikazana je shematski na slici 3.



Slika 3. Konstrukcija IR spektrometra (shematski)

Ovisno o uporabi spektralnog uređaja razlikuju se različiti tipovi spektrometra, pri čemu treba imati na umu podjelu na nedisperzijske IR spektrometre, kod kojih nikakva varijabilna selekcija valnih duljina nije moguća, te na disperzijske i Fourier-transform infracrvene spektrometre (FT-IR). Za varijabilnu selekciju valnih duljina primjenjuju se disperzijski uređaji npr. prizmeni ili rešetkasti monokromatori, ali također se mogući i postavi s linearnim filtrima, s kojima se može obaviti razlaganje polikromatskog zračenja. U FT-IR spektrometru dolazi do spektralnog razlaganja pomoću interferometra koji omogućava modulaciju zračenja ovisno o valnoj duljini. U većini slučajeva rabe se Michelsonovi interferometri kod kojih se interferencija dviju zraka prevodi u spektralnu informaciju s pomoću matematičke Fourierove transformacije.[4]U nedisperzijskom IR fotometrima može se postaviti fotometrima može se postaviti interferecijski filtar koji se temelji na interferenciji mnogih zraka, ali se mogu iskoristiti i ostali efekti, kao optička apsorpcija ili refleksija, da bi se istakla manja ili više uska spektralna područja.

Sljedeći važan element za apsorpcijsku sprektroskopiju je izvor zračenja koji u području valnih duljina treba pokazati što je moguće veći intenzitet. Izvor zračenja mora biti stabilan i snažan izvor elektromagnetskog zračenja energije u mjernom području spektrometra. Iz slike 3 može se vidjeti da zračenje dolazi na monokromator. On omogućuje izbor valne duljine (frekvencije) mjerenja. Sastoji se od disperzijskog elementa što je kod IR spektrometara difrakcijska rešetka i sustava optike. Promatrani uzorci mogu biti krutine, tekućine ili plinovi. Zrake preko njih putuju do detektora infracrvenog spektrometra koji mjeri intenzitet zračenja te je povezan sa sustavom elektronike. Kao detektori se koriste fotomultiplikator, fotodioda i fotonaponski detektori.

1.5. Razvoj infracrvene tehnike

Istraživanje Wilhelma Herschela 1800. godine o raspodjeli energije u Sunčevom spektru bio je od temeljnog značenja za razvoj infracrvene spektroskopije. Sunčeva svjetlost koja je kroz prizmu ulazila u eksperimentalni prostor razlagalo se na svoje spektralne boje što se opažalo na površini stola. Primjetio je povećanje temperature na termometru u nevidljivom dijelu infracrvenog područja. U daljnjem istraživanju Herschel je dokazao da se ne radi o novoj vrsti zračenja, nego se ono podvrgava zakonima optike jednako kao i vidljiva svjetlost. To područje nazvao je infracrvenim, a nove zrake „toplinske“ zrake. Kasnije je svojim mjerenjima Rubens, metodom koja je kasnije dobila po njemu nazvana metodom preostalog zračenja, analizu proširio do područja valnih duljina 300 μm. Ta mjerenja dovela su do nagađanja o kontinuiranom prijelazu od vidljivog područja spektra preko područja infracrvenog zračenja sve do Hertzovih valova. Na početku 20. stoljeća nakon razvoja dovoljno osjetljivih detektora, bilo je važno pronalaženje odgovarajućih materijala za prizme i uvođenje Echelettenih rešetaka. Infracrveno spektralno područje zadobilo je puno značenje za spektralnu analizu nakon izrade potpuno automatiziranih spektralnih fotometri. Iza 1940. započeo je siloviti tehnički razvoj uređaja, pa je tako 1950. godine bilo moguće snimati dobro razlučeni IR spektar za nekoliko minuta u uobičajenom laboratorijskom prostoru. Prije se za zaključivanje o strukturi polimernog materijala na osnovi korelacijskih tablica, koristile su se specijalizirane knjige, tzv. IR atlasi koji su u stvari opsežne zbirke IR spektara. Danas se sve više koriste računalne spektroskopske baze podataka (digitalizirani IR spektri s informacijama o vrsti tvari) koje omogućuju bržu i pouzdaniju identifikaciju uporabom računala. Spektralna pretraga, bilo uporabom atlasa bilo računala, zasniva se najčešće na sličnosti spektara, odnosno usporedbi položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpci ispitka sa spektrima u bazi podataka uz određene kriterije sličnosti. Danas je infracrvena spektroskopija jedna od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture materijala, pa tako i polimera. Veliko značenje infracrvene spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti spektra i na raznovrsnim mogućnostima mjerenja uzorka i pripravljanja supstancije.[5]

1.6. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija je jedna od najvažnijih analitičkih metoda zbog mogućnosti analize praktično bilo kojeg uzorka, u bilo kojem agregatnom stanju, te visokoj informacijskoj vrijednosti IR spektra Osnovna primjena infracrvene spektroskopije je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infracrvenog zračenja. Obično se promatra apsorpcija u ovisnosti o valnoj duljini. Međutim, da bi došlo do te pojave, atomi i molekule u uzorku moraju titrati (titranje električnog dipolnog momenta) s frekvencijama u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra. Kako atomi u metalu nemaju takvih dipolnih oscilacija, metoda se ne koristi za metale. Stupa li elektromagnetsko zračenje u interakciju s materijom može doći do apsorpcije energije zračenja. Naime, poznato je da elektromagnetsko zračenje prenosi energiju, pri čemu su energija (*E*) i frekvencija zračenja (ν), međusobno direktno proporcionalne. U izrazu za energiju elektromagnetskog zračenja (1.1) *h* je Planckova konstanta ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js), a *c* je brzina svjetlosti:[5]

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \tag{1.1}$$

Kod uobičajenih mjerenja u IR području važna je upravo ta apsorpcija energije zračenja koja je karakteristično, frekvencijski ovisno svojstvo svake tvari. Molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije onda i samo onda ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je s pobuđenom vibracijom dotične molekule ili atomske skupine povezana promjena dipolnog momenta. Što je promjena dipolnog momenta veća, veći je intenzitet apsorpcijske vrpce.

U IR spektroskopiji se umjesto valne duljine i frekvencije češće koristi valni broj koji u stvari predstavlja broj valova u dužini od 1 cm. Najvažniji argument za primjenu valnog broja kao mjerne veličine jest njegova proporcionalnost frekvenciji, a time i energiji elektromagnetskog zračenja.

Tablica 1. Područja infracrvenog zračenja

Oznaka	**Kratica**	**Valni broj / cm^{-1}**
Blisko (engl. *Near*)	NIR	12820 – 4000
Srednje (engl. *Mid*)	MIR	4000 – 400
Daleko (engl. *Far*)	FIR	400 – 10

Srednje područje infracrvenog zračenja je ono u kojem se uglavnom nalaze vibracijsko-rotacijske promjene većine molekula, pa je to područje od posebne važnosti. Apsorpcije u infracrvenom području općenito odgovaraju promjenama u vibracijskim i rotacijskim razinama u molekuli, a do nje dolazi kada frekvencija promjenjivog električnog polja postigne moguću promjenu frekvencije vibracije ili rotacije molekule.[4] Kako je navedeno ranije, molekula može apsorbirati infracrveno zračenje ako u trenutku apsorpcije postoji promjena dipolnog momenta. Ako pak ta promjena u raspodjeli naboja ne postoji, u molekuli ne dolazi do interakcije s električnom komponentom zračenja, pa se energija ne može prenijeti na molekulu. Molekule koje imaju simetričnu raspodjelu naboja, odnosno molekule kod kojih nema promjene dipolnog momenta čak niti kad vibriraju s drugačijom amplitudom, ili rotiraju, ne dolazi do apsorpcije. Za takve se molekule kaže da su inaktivne u infracrvenom području, a njihova vibracijska stanja su poznata iz Ramanovih i elektronskih spektara.

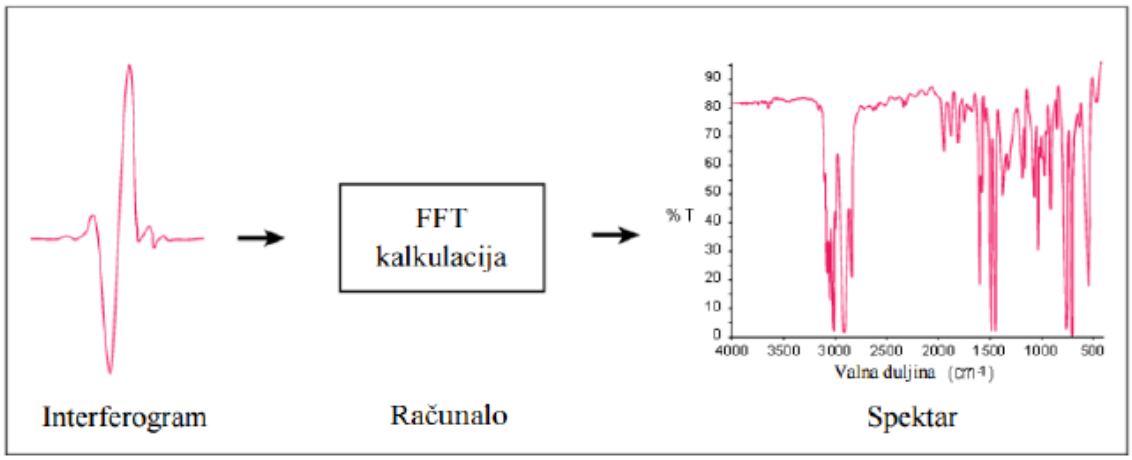
1.7. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

U ovoj metodi se koriste infracrvene zrake koje ili uzorak apsorbira ili prolaze kroz uzorak. Rezultirajući spektar predstavlja molekularnu apsorpciju i transmisiju odnosno prijenos, stvarajući molekularni otisak uzorka. Kao i otisak prsta ne postoje dvije molekularne strukture koje proizvode isti infracrveni spektar, što čini infracrvenu spektroskopiju korisnu za nekoliko vrsta analiza.

Primjenom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom može se:

- identificirati nepoznate materijale
- odrediti kvalitetu ili postojanost uzorka
- odrediti količinu komponenata u mješavini.

Metoda je razvijena kako bi se prevladala ograničenja koja sadrže disperzivni instrumenti. Glavni problem je bio sporo skeniranje, stoga je napravljen jako jednostavan optički uređaj, interferometar. Interferometar proizvodni jedinstvenu vrstu signala koji ima sve infracrvene frekvencije zapisane u sebi. Signal se može mjeriti jako brzo, obično u jednoj sekundi. Većina interferometara sadrži razdvajač zraka koji prima ulaznu infracrvenu zraku i razdvaja ju u dvije optičke zrake. Jedna zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je fiksirano u mjestu, a druga zraka se reflektira od ravnog zrcala koje je na mehanizmu koji dozvoljava tom zrcalu da se pomiče po kratkoj udaljenosti (par milimetara) od razdvajača zraka. Zbog toga što je put jedne zrake koje prolazi konstantne duljine, a druge se konstantno mijenja kako se zrcalo pomiče, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat djelovanja između te dvije zrake. Rezultirajući signal se zove interferogram i ima jedinstveno svojstvo da svaki podatak zrake koji tvori signal ima informacije o svakoj infracrvenoj frekvenciji koja dolazi iz izvora. To znači da se sve frekvencije istovremeno izmjere, što dovodi do ekstremno brzih mjerenja. U ovoj metodi se zahtjeva sredstvo za dekodiranje pojedinih frekvencija. Taj zahtjev se rješava uporabom dobro poznate matematičke tehnike zvane Fourierova transformacija. Ova transformacija je izvedena pomoću računala koji prikazuje korisniku željeni spektar podataka potrebnih za analizu. Primjer takvog postupka može se vidjeti na slici 4.



Slika 4. Primjer Fourierove transformacije

Računska pretvorba ovoga interferograma izvodi se na računalu. Fourierova transformacija daje ponajprije tzv. jednokanalni spektar EP u kojem se vidi kojim intenzitetom I su zastupljeni pojedini valni brojevi $\tilde{\nu}$. Omjer toga jednokanalnog spektra i spektra snimljenog bez uzorka referencije ER, zvane također pozadina (background), predstavlja analog spektru izmjerenom na konvencionalnom disperzivnom instrumentu. Nasuprot konvencionalnoj spektroskopiji s disperzijskim spektrometrima, FT-IR metoda ima bitne prednosti.[4]

Prednosti infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom su:

a) BRZINA – zato jer se sve frekvencije mjere istovremeno, te se sva mjerenja ovom metodom odvijaju u sekundama.

b) OSJETLJIVOST – osjetljivost se značajno poboljšava sa uporabom FT-IR-a. Detektori koji se koriste su puno osjetljiviji, optička propusnost je mnogo veća što dosta smanjuje razinu buke.

c) MEHANIČKA JEDNOSTAVNOST – pokretno zrcalo u interferometru je jedini pokretljivi dio u instrumentu, pa je mogućnost kvara jako mala.

d) KALIBRACIJA – instrumenti se automatski kalibriraju i ne trebaju više nikad biti kalibrirani od strane korisnika.

Zbog svih ovih prednosti, mjerenja s FT-IR-om su jako precizna i korisnički jednostavno izvodljiva. Metoda je pogodna za identifikaciju bilo kojeg uzorka. Velika osjetljivost omogućuje identifikaciju čak i najmanjih čestica i nečistoća.[4]

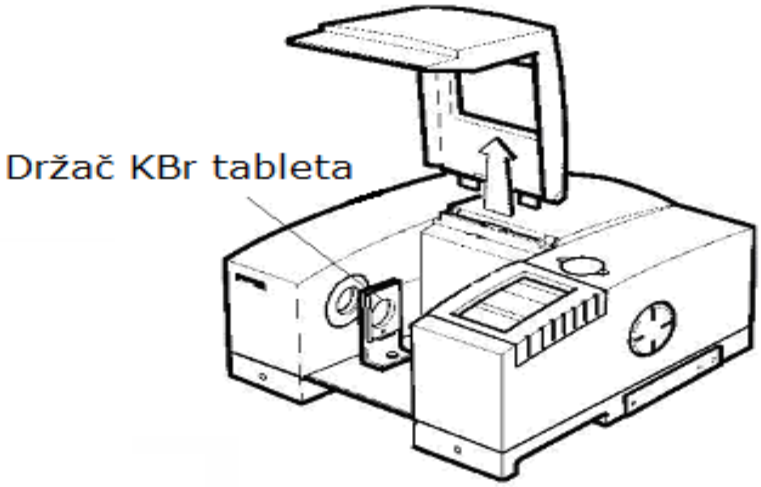
1.8. Metode infracrvene spektroskopije

Svaki polimerni uzorak mora se pripremiti prikladnom tehnikom za IR spektroskopijsko ispitivanje. Postoje samo rijetki slučajevi kada se polimerni uzorak može staviti u zraku spektrometra bez pripreme. Kako bi se dobio što kvalitetniji IR spektar potrebno je mijenjati oblik, agregatno stanje ili koncentraciju polimernog uzorka.

Najčešće upotrebljavana tehnika za topljive polimere je tehnika filma koja se sastoji od izlijevanja polimerne otopine odgovarajuće gustoće na podlogu, uklanjanja otapala, odvajanja filma od podloge i neposrednog spektroskopiranja filma. Za ovu tehniku polimer mora biti topljiv i da se otapalo može lako ukloniti. Film mora biti debeo

20-50 μm, proziran, glatke površine i bez ostatka otapala. Filmovi termoplastičnih polimera mogu se preraditi za potrebe ispitivanja u tanje filmove prešanjem u kalupu pri povišenoj temperaturi. Nedostatak ove tehnike je razgradnja polimera tijekom zagrijavanja.

Za pripremu čvrstih uzorka i polimera primjenjuju se KBr tehnika i Nujol tehnika. KBr tehnika je prikladna kod kvalitativnih mjerenja krtih, tvrdih tvari i materijala koji se mogu pretvoriti u prah. KBr ima svojstvo hladnog taljenja pod tlakom pri čemu se preoblikuje u prozirnu tabletu sličnu kristalu koja ima sposobnost uključivanja praha ispitka (slika 5). Ova tehnika nije prikladna za kvantitativna mjerenja, a valja pripaziti i na uzajamno djelovanje ispitka i KBr-a te na postupak priprave tableta koje može dovesti do deformacije spektra. U tom slučaju se primjenjuje Nujol tehnika. Ta tehnika je starija od tehnike prešanja KBr praha, a temelji se na pravljenju suspenzije fino mljevene tvari u parafinskom ulju ili heksaklorbutadienu. Nedostatak tehnike je prekrivanje spektra uzorka sa spektrom Nujola (parafinskog ulja) pa se uglavnom primjenjuje za jako higroskopne uzorke s kojima se ne mogu pripremiti KBr tablete zadovoljavajućih karakteristika.



Slika 5. FT-IR spektrometar s dodatkom za snimanje KBr tehnikom

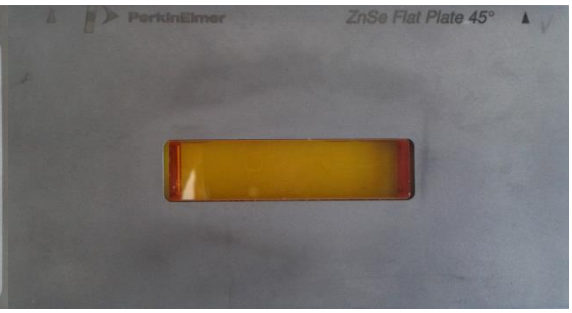
Za kapljevite uzorke primjenjuje se tehnika kapilarnog filma. Uzorci se nanose neposredno između dvije NaCl pločice, ali pri tom valja paziti da uzorak nije otapalo za NaCl pločice (slika 6). Također kapljeviti uzorci se mogu jednako kao i čvrsti topljivi materijali pripremati otapanjem u odgovarajućem otapalu. Najpogodnija otapala su

ugljikov tetraklorid (CCl_4) koji ne apsorbira u području 12000 do 1000 cm^{-1}, te ugljikov disulfid (CS_2) koji ne apsorbira u području 4000 do 1000 cm^{-1}.

Slika 6. NaCl pločice za infracrvenu spektroskopiju

Tehnika vodoravne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) omogućava spektroskopiranje prahova, pasti, gelova, kapljevina i čvrstih uzoraka. Uzorak se stavi na kristal visokog refrakcijskog indeksa (npr. cinkov selenid ili germanij), osigura dobar kontakt uzorka s kristalom i snimi spektar. Ovisno o agregatnom stanju uzorka, postoje različite izvedbe kristala (slike 7 i 8). U ovom radu korištena je upravo HATR tehnika.

Slika 7. ZnSe kristal za kapljevite i praškaste uzorke



Slika 8. ZnSe kristal za čvrste uzorke

Uzorak pripremljen odabranom tehnikom stavi se u spektrometar te se iz dobivenog spektrograma koristeći korelacijske tablice s karakterističnim IR vibracijama i/ili usporedbom sa spektrogramima poznatih polimera u IR atlasima ili računalnim bazama identificira polimer.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U radu su korišteni različiti polimera, polimerni materijali i dodatci polimernim materijalima.

2.2. Priprema polimernih materijala

Prikupljene polimerne materijale je potrebno dobro očistiti budući da HATR tehnika analizira površinski sloj uzorka.

2.3. Metoda rada i aparatura

Metoda rada je HATR tehnika, a uređaj je infracrveni spektrometar (Spectrum One Perkin-Elmer).

2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija provedena je pomoću Spectrum One Perkin-Elmer spektrometra. Ovaj spektrometar ima mogućnost analize krutih, kapljevitih i plinovitih uzoraka primjenom odgovarajućih dodataka osnovnoj postavci uređaja. Za spekroskopiranje krutih uzoraka najprikladnije je koristiti tehniku vodoravne prigušene totalne refleksije (HATR). Uzorci su snimljeni HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe (kut upadne zrake 45°) u području valnih brojeva od 4000-650 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1}. Svaki uzorak je spektroskopiran 10 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu srednju vrijednost.

Snimanje IR spektra izvršeno je pomoću Perkin Elmerovog Spectrum One računalnog programa. Nakon pokretanja programa snimljen je spektar pozadine koji instrument

automatski oduzima od spektra uzorka. Ravni uzorak je postavljen na kristal ZnSe i pomoću poluge za primjenu sile osiguran dobar kontakt uzorka i kristala (slika 9). Odabrani su radni uvjeti i snimljeni spektri uzoraka. Pomoću istog računalnog programa izvršena je analiza dobivenih spektara.

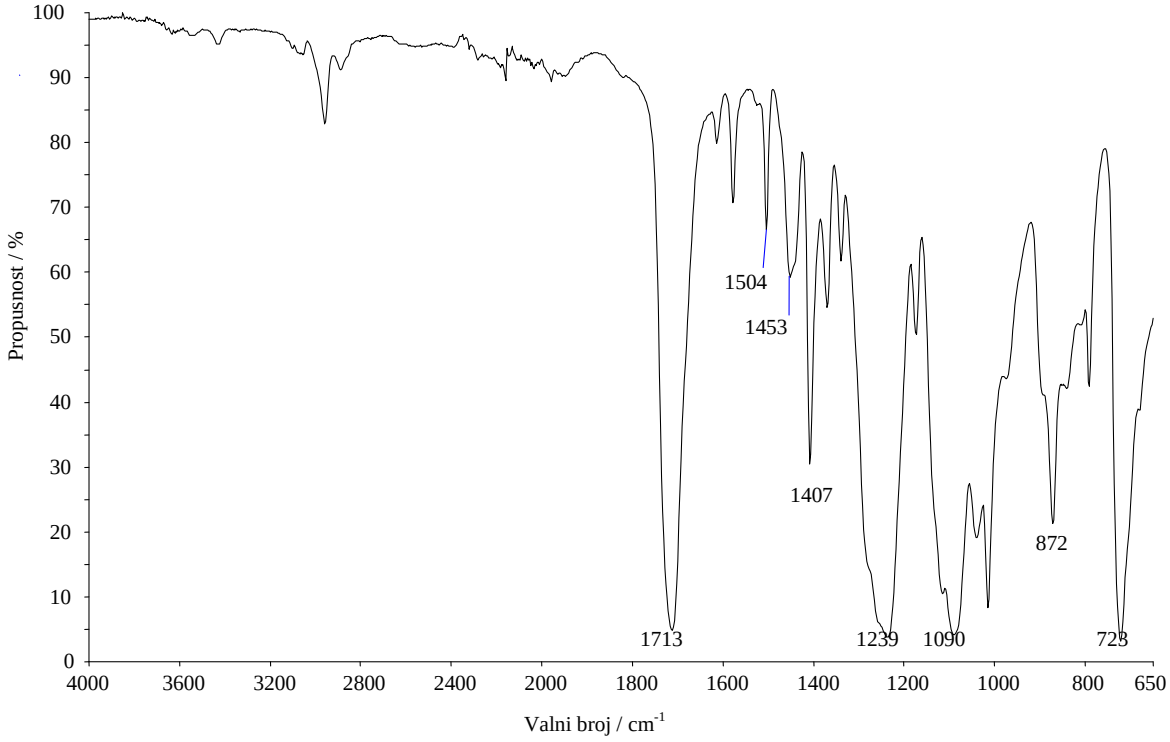
Slika 9. Spectrum One spektrometar s dodatkom za snimanje uzorka HATR tehnikom

Postupak rada :

1. uključiti računalo, zatim FTIR spektrometar te nakon pokretanja programa snimiti spektar pozadine (*engl. background*)
2. u izbornik unijeti oznaku uzorka i eventualne napomene, valno područje (4000 do 650cm^{-1}), spektralnu rezoluciju od 4 cm^{-1} te broj snimanja (10 puta)
3. prikupljene polimerne materijale dobro očistiti budući da HATR tehnika analizira površinski sloj uzorka
4. uzorak postaviti na kristal ZnSe i pomoću poluge za primjenu sile osigurati dobar kontakt uzorka i kristala
5. po završetku snimanja popustiti pritisak i ukloniti uzorak

3. REZULTATI RADA

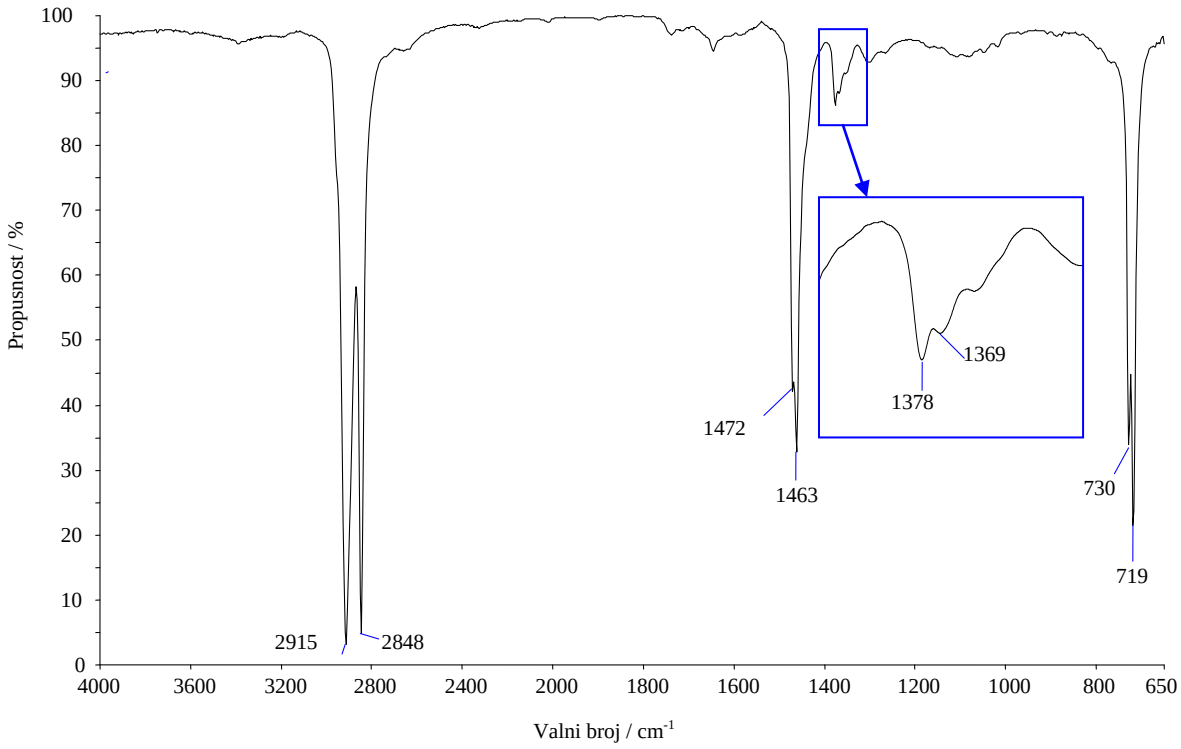
Snimanje IR spektra izvršeno je pomoću Perkin-Elmerovoga Spectrum One računalnog programa. Uzorci su snimljeni HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe te su FTIR spektri ispitivanih uzorka prikazani na slikama 10-53 te tablicama 2-24. Na svakom uzorku obavljeno je 10 skeniranja, a snimljeni su pri rezoluciji 4 cm^{-1}.



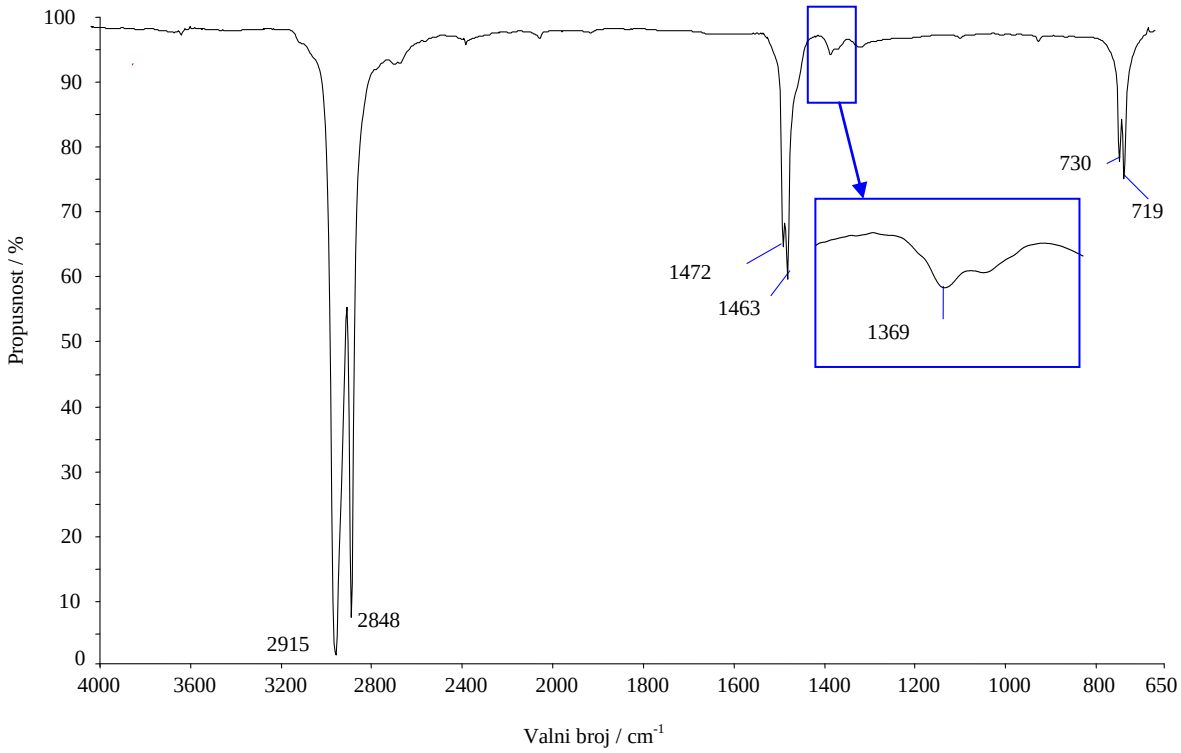
Slika 10. FT-IR spektar PET-a

Tablica 2. Prikaz karakterističnih vrpca za poli(etilen-tereftalat) (PET)

Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
asimetrično istezanje (v_{as}) C-H veze u CH_3 skupini	2960
C=O istezanje iz COOH skupine	1713
istezanje C-C veze aromatskog prstena	1504
savijanje C-H veze u CH_2 skupini	1453
savijanje u ravnini C-H veze	1407
asimetrično istezanje C-O-C	1239, 1090
savijanje C-H veze aromata	872
simetrična deformacija C-H	723



Slika 11. FT-IR spektar polietilena niske gustoće (PE-LD)

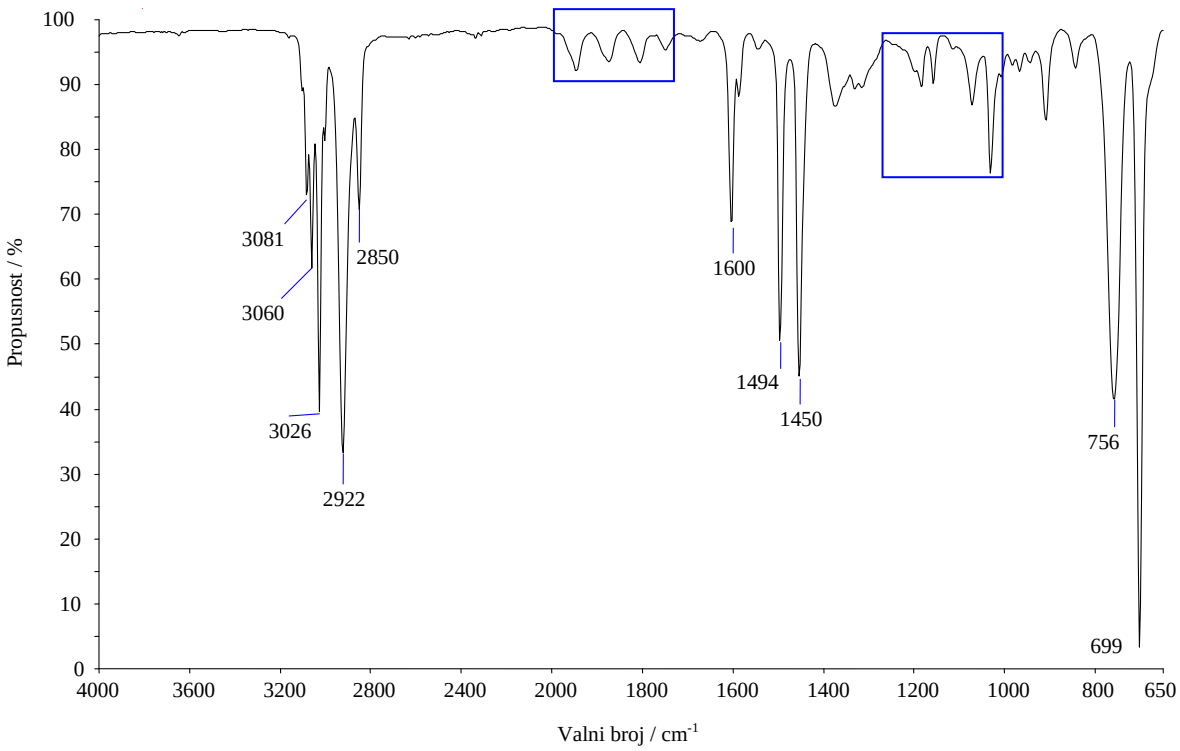


Slika 12. FT-IR spektar polietilena visoke gustoće (PE-HD)

Tablica 3. Prikaz karakterističnih vrpci za PE-LD i PE-HD

Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
simetrično (v_s)i asimetrično (v_{as})C-H istezanje iz -CH_2 skupine	2915, 2847
CH_2 savijanje	1463,1472
CH_2 asimetrična deformacija u ravnini	730, 719

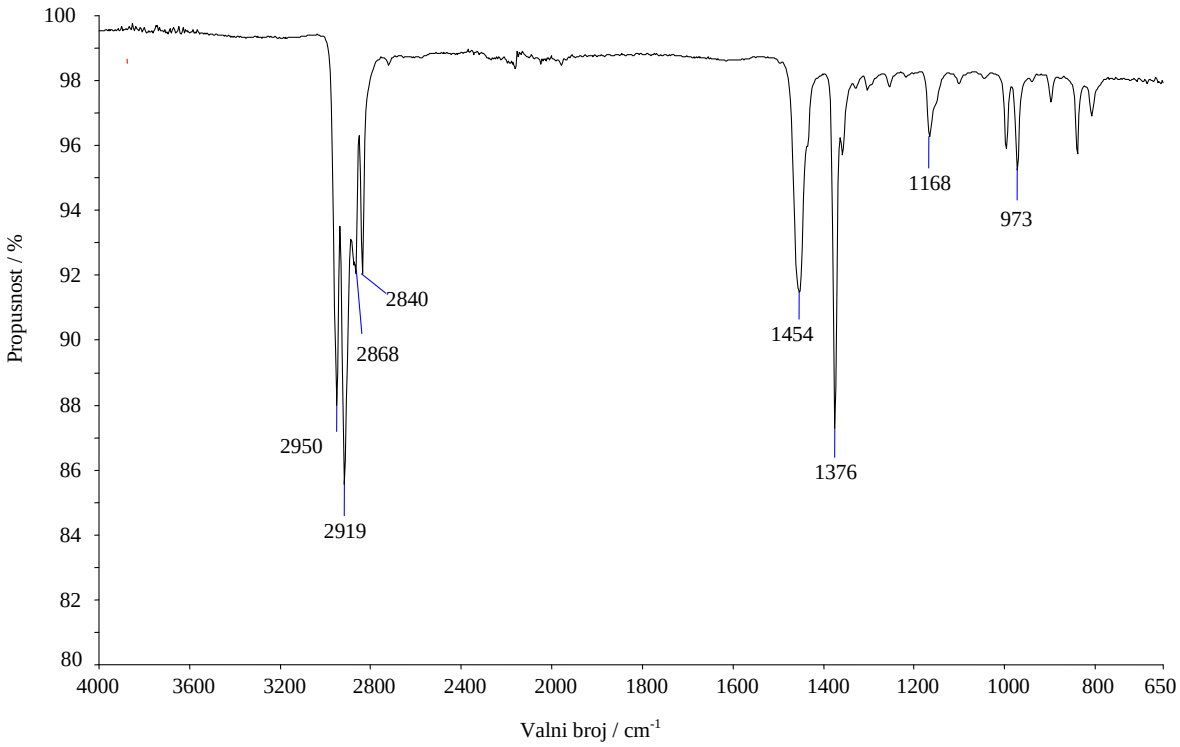
Razlika između PE-LD i PE-HD vezana je za vrpcu pri 1377cm^{-1} koja potječe odCH_3 skupina iz dugolančane i kratkolančane granatosti koja je karakteristična za PE-LD, ali ne i za PE-HD. Dakle, vrpca pri 1377 cm^{-1} ukazuje da se radi o PE-LD-u, a ukoliko je nema na spektru radi se o PE-HD-u.



Slika 13. FT-IR spektar polistirena (PS)

Tablica 4. Prikaz karakterističnih vrpci za PS

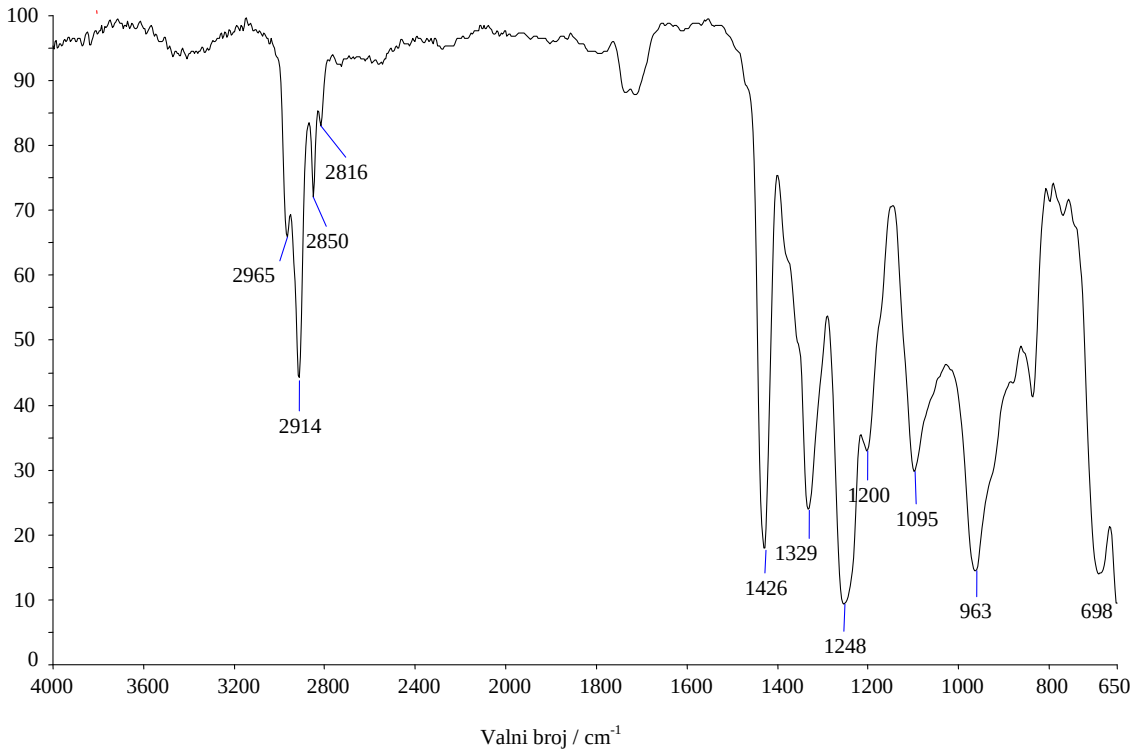
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
C-H aromatsko istezanje	3100-3000
v_{as} i v_sC-H istezanje iz -CH_2 skupine	2922, 2850
C-H savijanje	2000-1650
istezanje aromatskog prstena u ravnini	1600, 1494, 1450
C-H savijanje u ravnini	1300-1000
C-H savijanje izvan ravnine	900-600



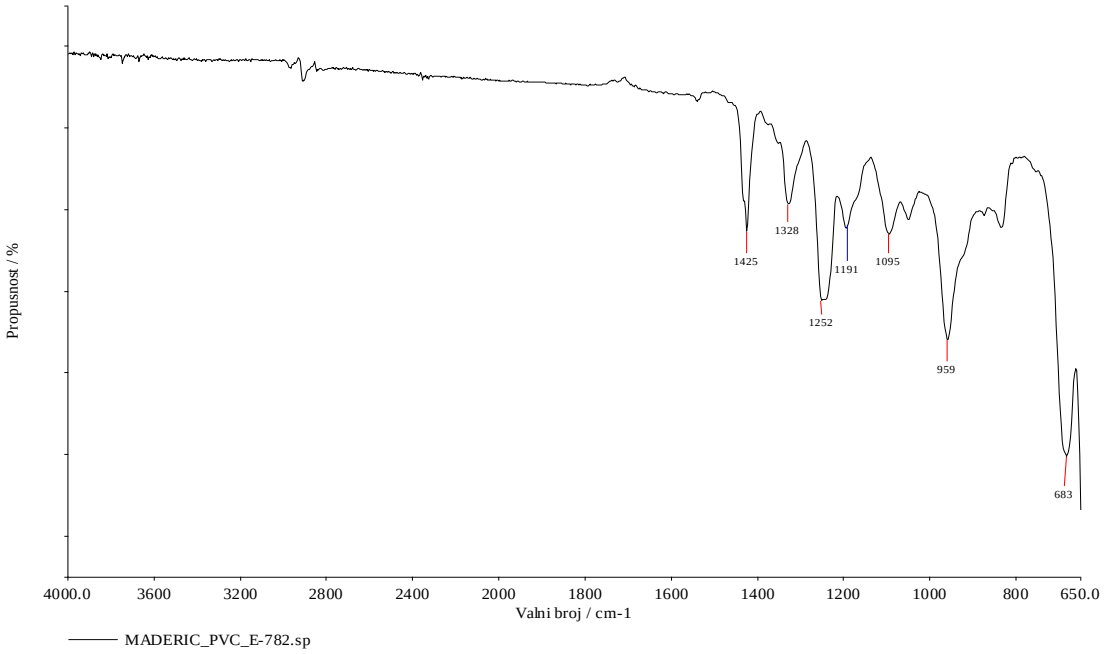
Slika 14. FT-IR spektar polipropilena (PP)

Tablica 5. Prikaz karakterističnih vrpci za PP

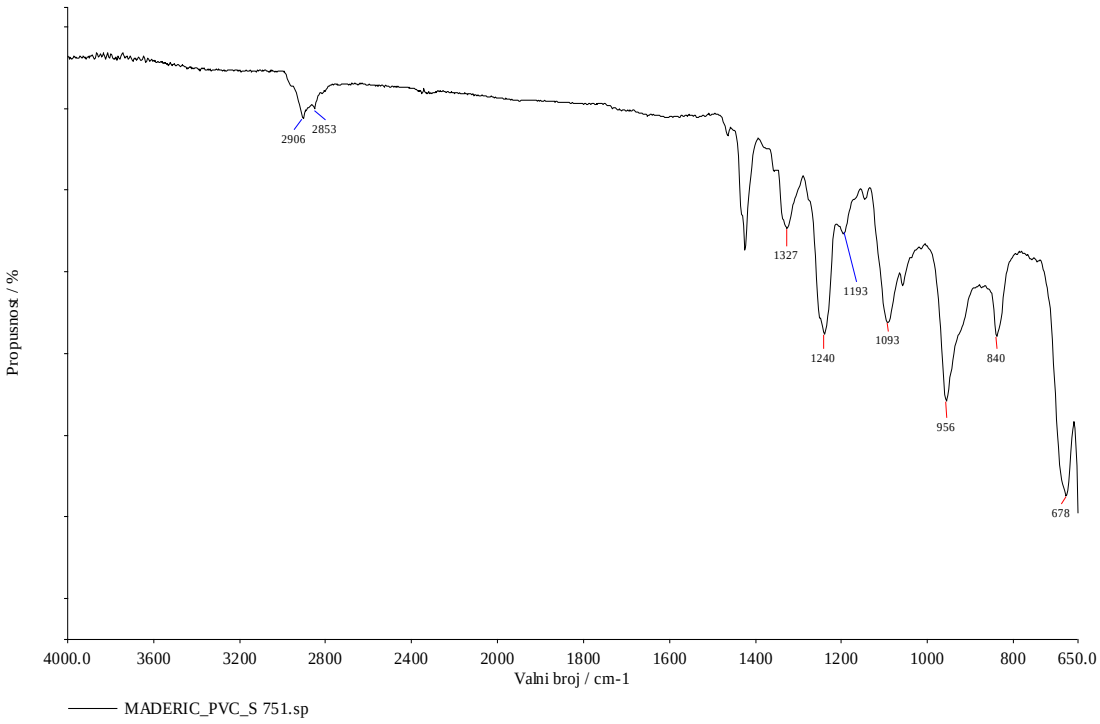
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
v_{as}C-H veze u CH_3skupini	2868
v_{as} i v_s C-H veze u –CH_2skupini	2919, 2840
asimetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH_2skupine	1456
simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH_3	1376
rastezanje C-C veze	167
CH_3 njihajna deformacija	973



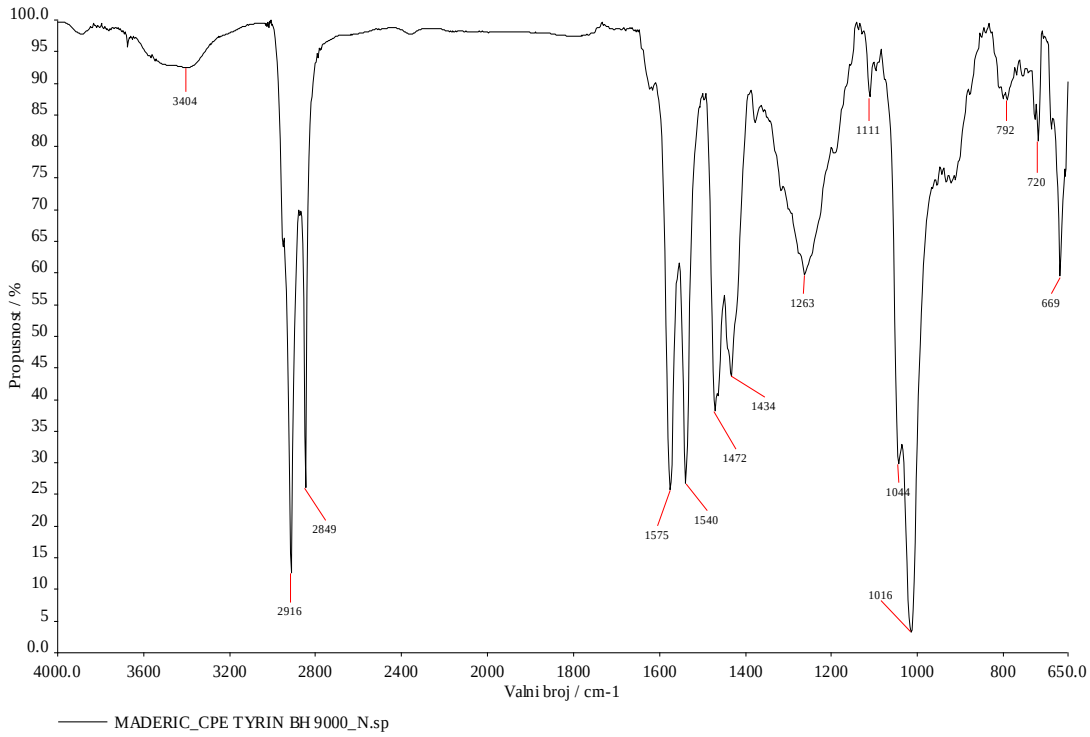
Slika 15. FT-IR spektar poli(vinil-klorida) (PVC)



Slika 16. FT-IR spektar PVC E-782



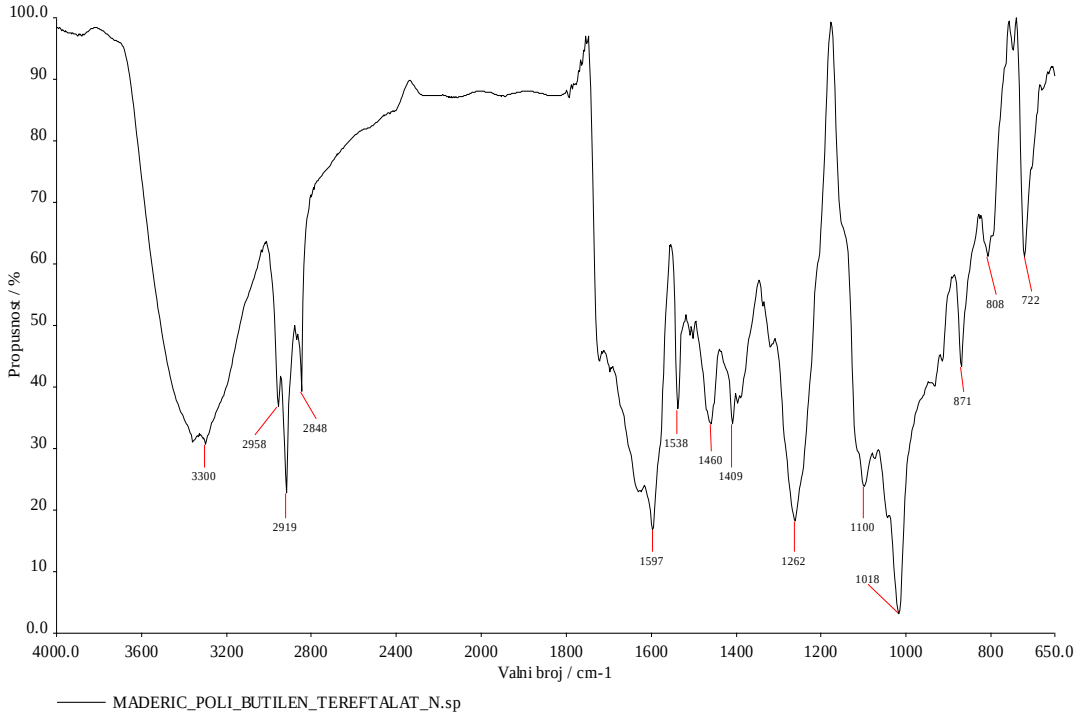
Slika 17. FT-IR spektar PVC S-751



Slika 18. FT-IR spektar CPE TYRIN BH 9000 (klorirani PVC)

Tablica 6. Prikaz karakterističnih vrpci za PVC i PVC materijale prikazane na slikama 15-18

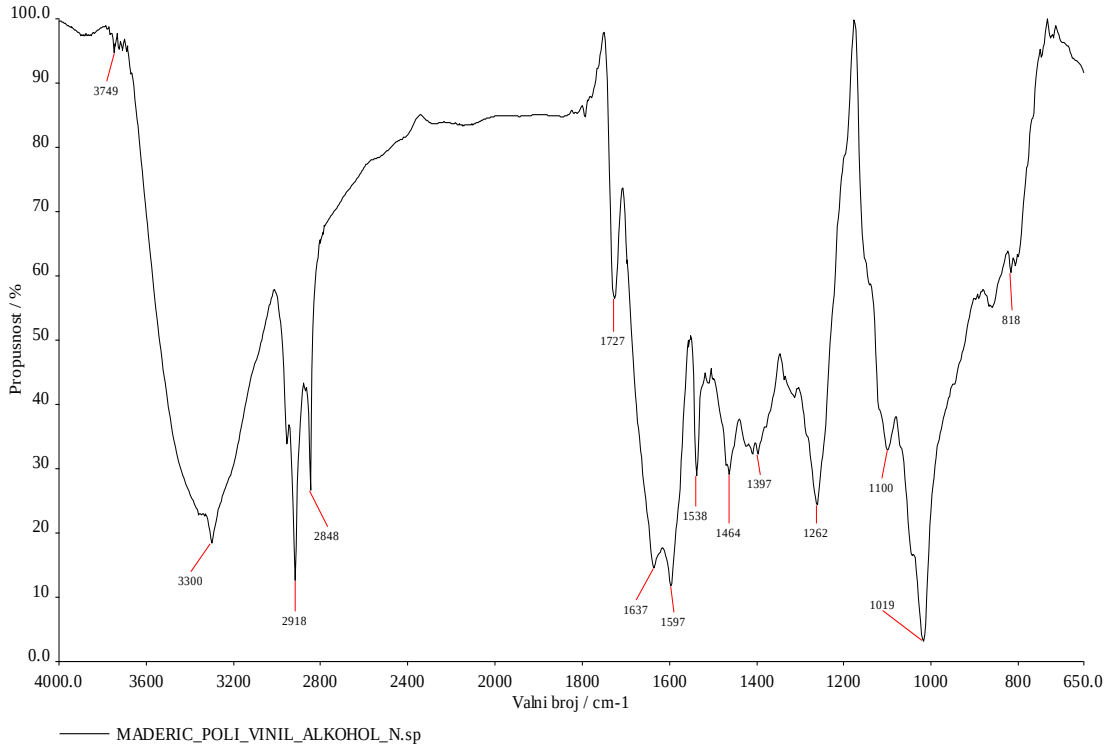
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
vrpca savijanja C-H veze iz –CH-Cl	1329-1328
vrpca savijanja C-H veze iz –CH-Cl u ravnini	1263-1241
savijanje C-H veze iz CH skupine	1196
vrpca rastezanja C-Cl veze	1096
asimetrično savijanje C-H veze iz CH_2 skupine u ravnini	966-957
rastezanje C-Cl veze	699-664



Slika 19. FT-IR spektar poli (butadien-tereftalata) (PBT)

Tablica 7. Prikaz karakterističnih vrpci za PBT

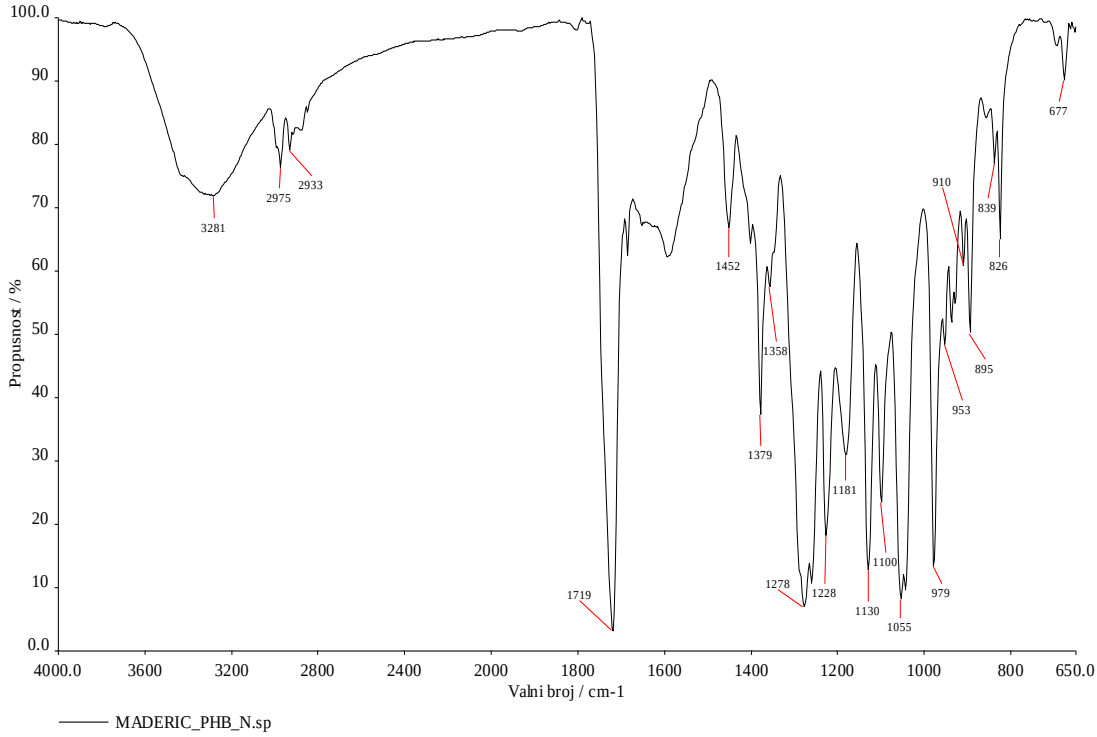
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2958
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2919
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2848
C-O-C deformacija u ravnini	1262, 1100
savijanje u ravnini C-H veze	1409
Savijanje C-H aromatske veze	871
Savijanje C-H veze iz CH_2 skupine (n > 4)	722



Slika 20. FT-IR spektar poli(vinil-alkohola) (PVAL)

Tablica 8. Prikaz karakterističnih vrpci za PVAL

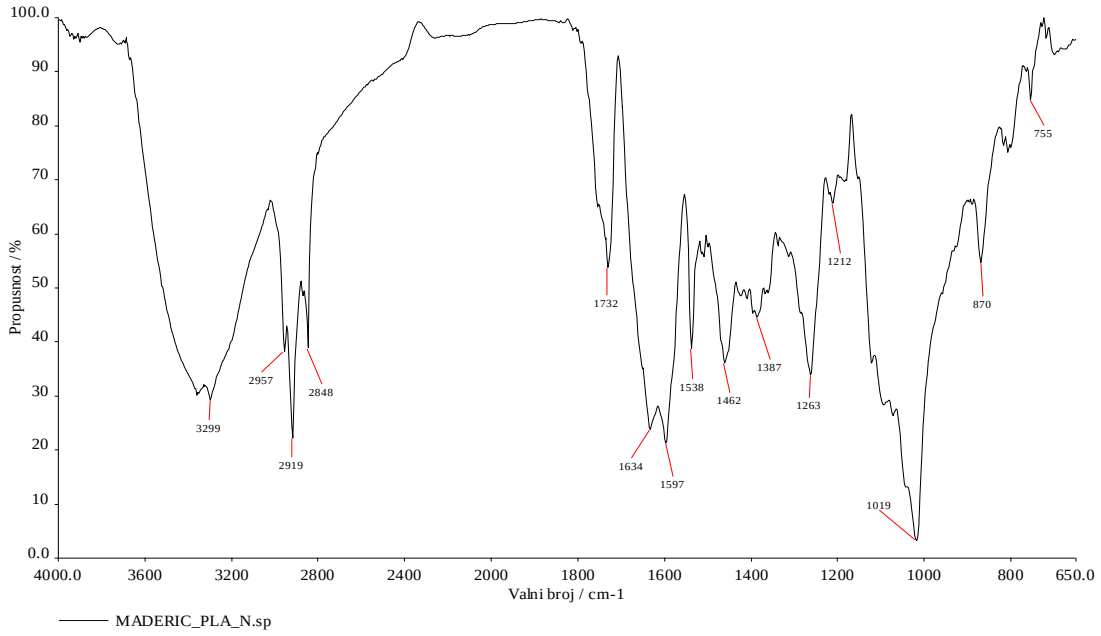
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
OH istezanje	3300
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2848
C=O istezanje	1727, 1597
H-O-H savijanje	1637
C-H i O-H savijanje	1464
C-O istezanje	1100
talk (punilo)	3749, 1019



Slika 21. FT-IR spektar poli(3-hidroksibutirata) (PHB)

Tablica 9. Prikaz karakterističnih vrpci za PHB

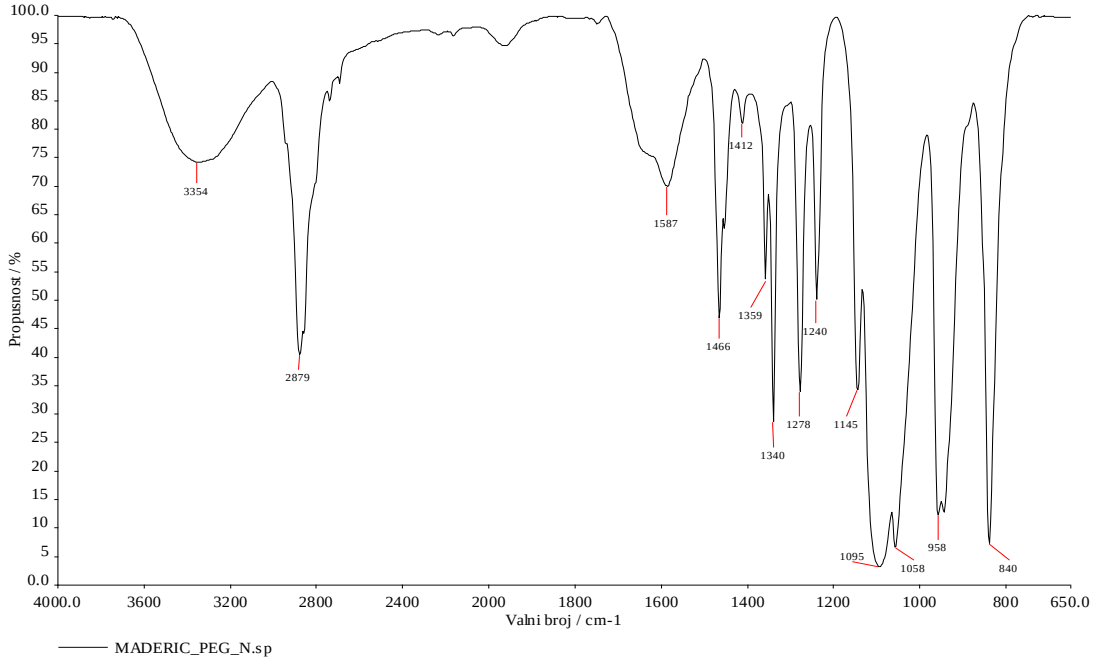
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
OH istezanje	3281
C-O-H savijanje u ravnini	1379, 1358
C-O-C istezanje	1280-1055
C=O istezanje	1719
CH_3 asimetrično savijanje	1452



Slika 22. FT-IR spektar polilaktida (PLA)

Tablica 10. Prikaz karakterističnih vrpci za PLA

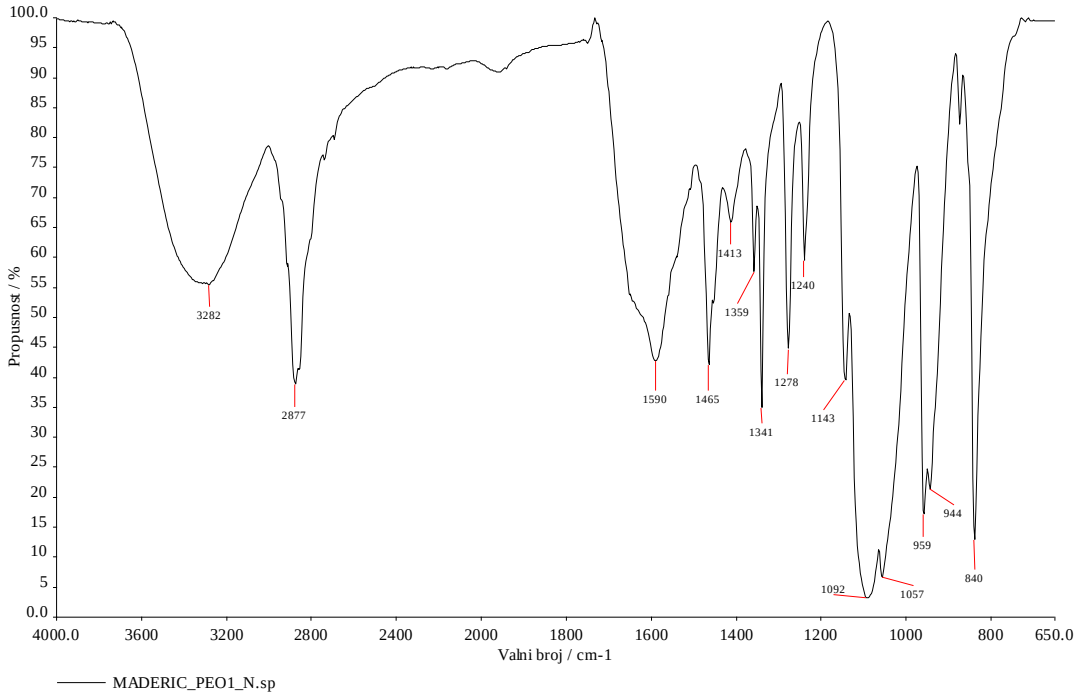
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
v_sC-H veze u CH_3 skupini	2957
v_{as}i v_sC-H veze u CH_2 skupini	2919, 2848
C=O istezanje	1732
CH_3asimetrično savijanje	1462, 1538
C-O-C	1263, 1387, 1212
OH grupa	3200



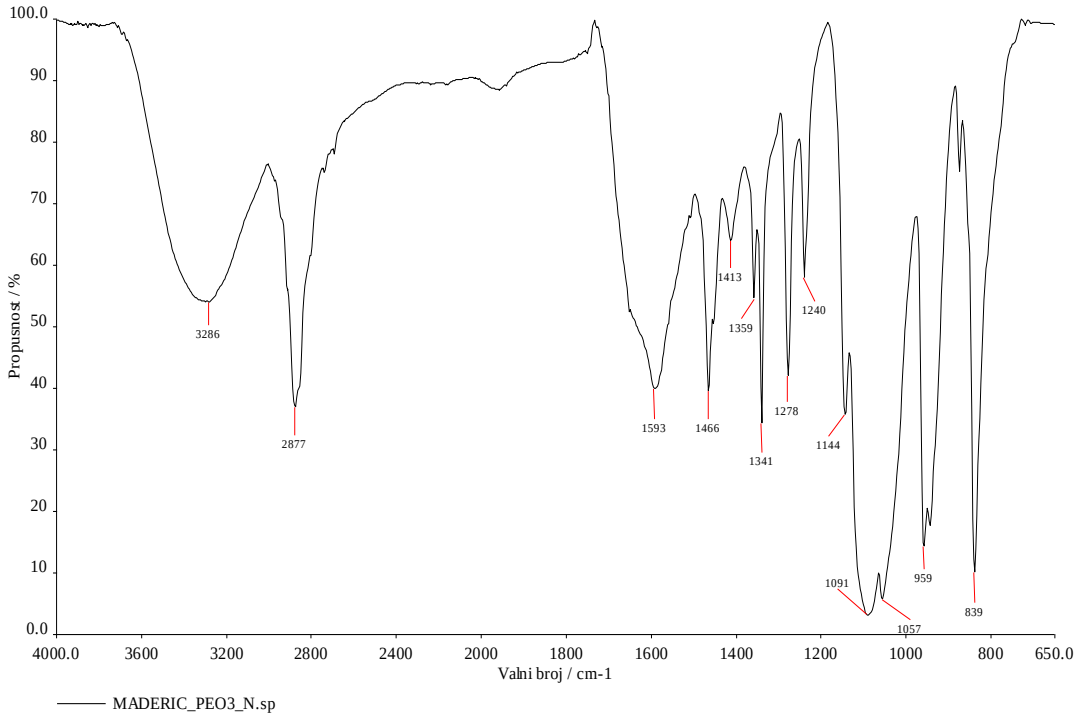
Slika 23. FT-IR spektar poli(etilen-glikola) (PEG)

Tablica 11. Prikaz karakterističnih vrpci za PEG

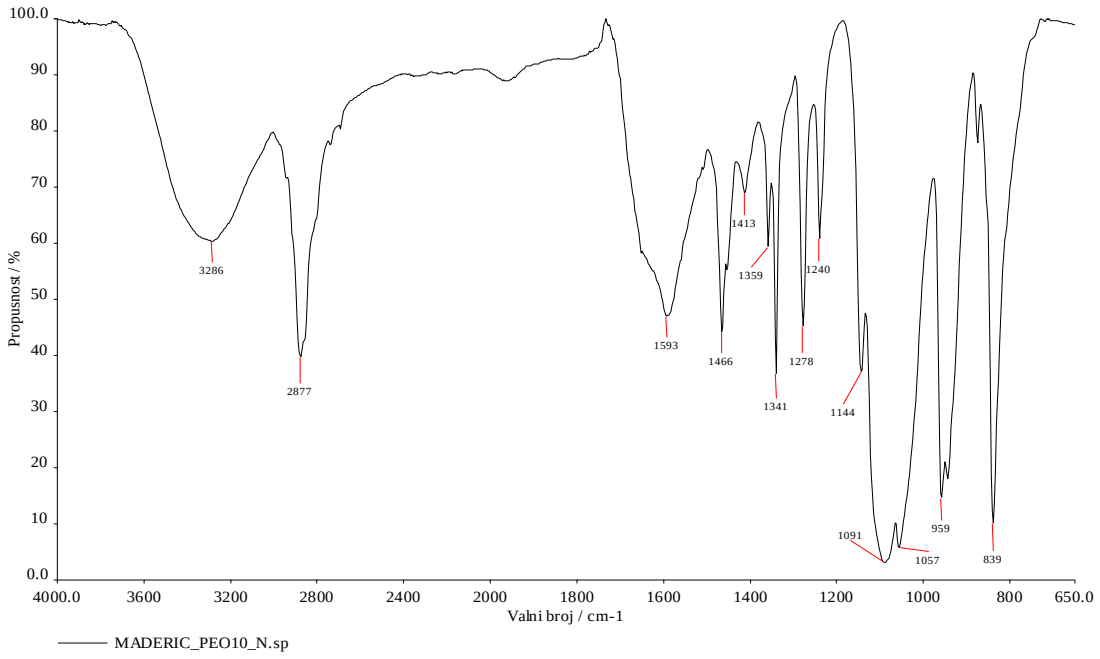
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
OH istezanje	3354
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2879
C-O istezanje	1340, 1278, 1240
C-O i C-C istezanje	1058, 958, 840
C=O istezanje	1587



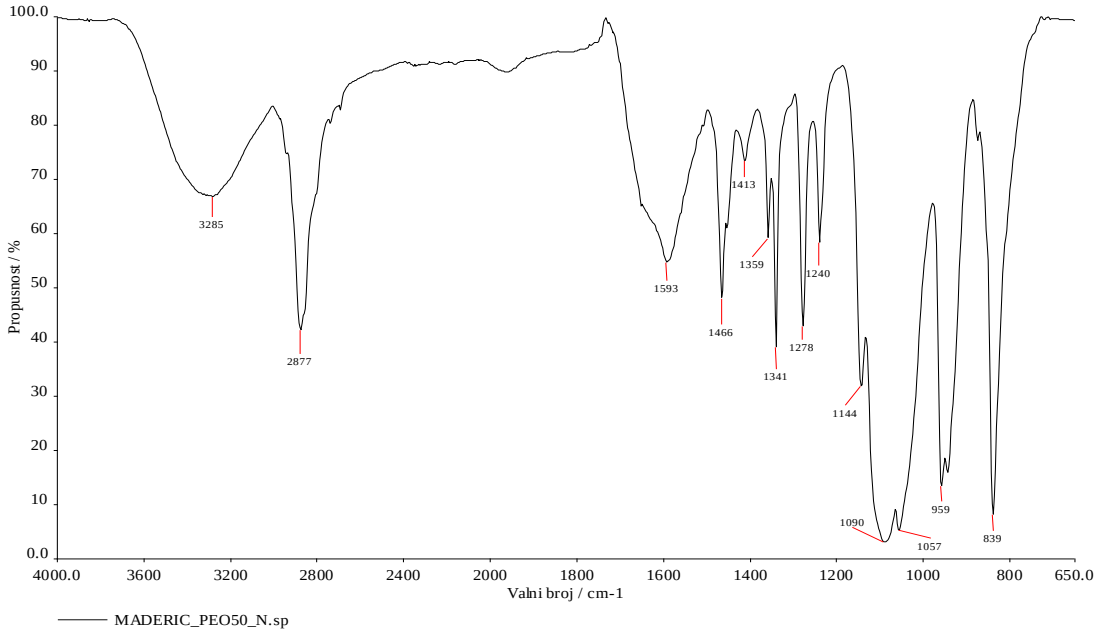
Slika 24. FT-IR spektar poli(etilen-oksida) molekulske mase 100 000 (PEO1)



Slika 25. FT-IR spektar poli(etilen-oksida) molekulske mase 300 000 (PEO3)



Slika 26. FT-IR spektar poli(etilen-oksida) molekulske mase 1 000 000 (PEO10)

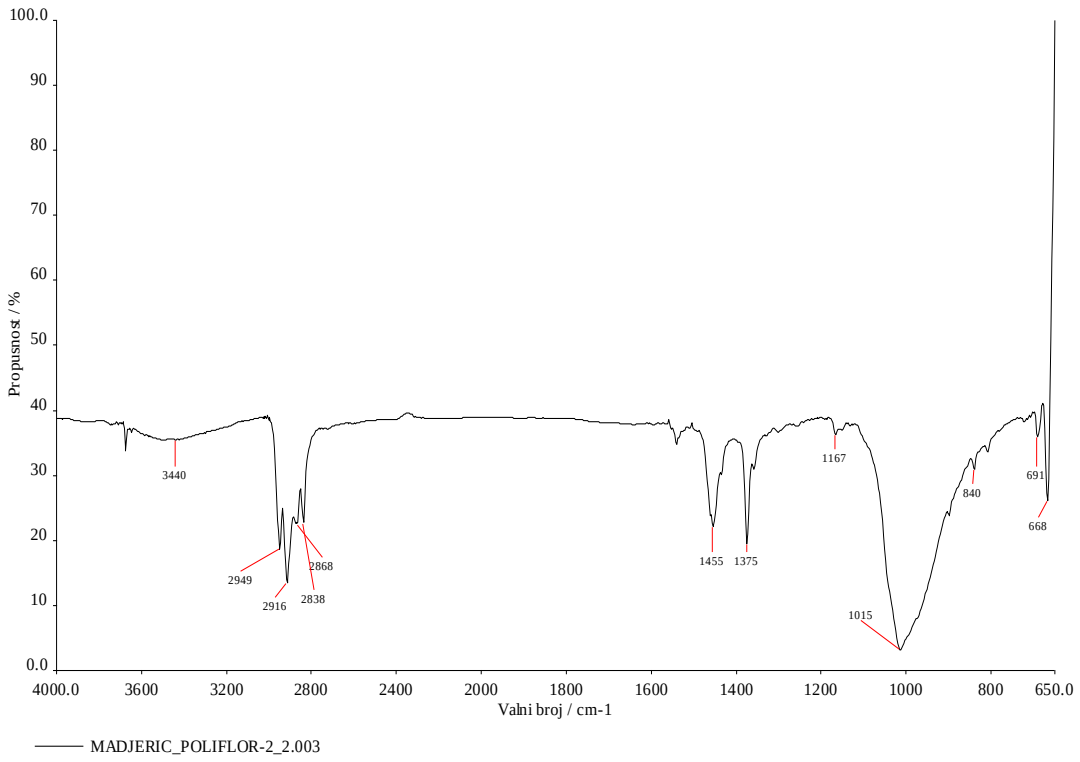


Slika 27. FT-IR spektar poli(etilen-oksida) molekulske mase 5 000 000 (PEO50)

Tablica 12. Prikaz karakterističnih vrpca za PEO prikazanih na slikama 24-27

Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
OH istezanje	3286-3282
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2877
C-O istezanje	1341, 1278, 1240
C-O i C-C istezanje	1057, 944, 959, 840, 839
C=O istezanje	1593

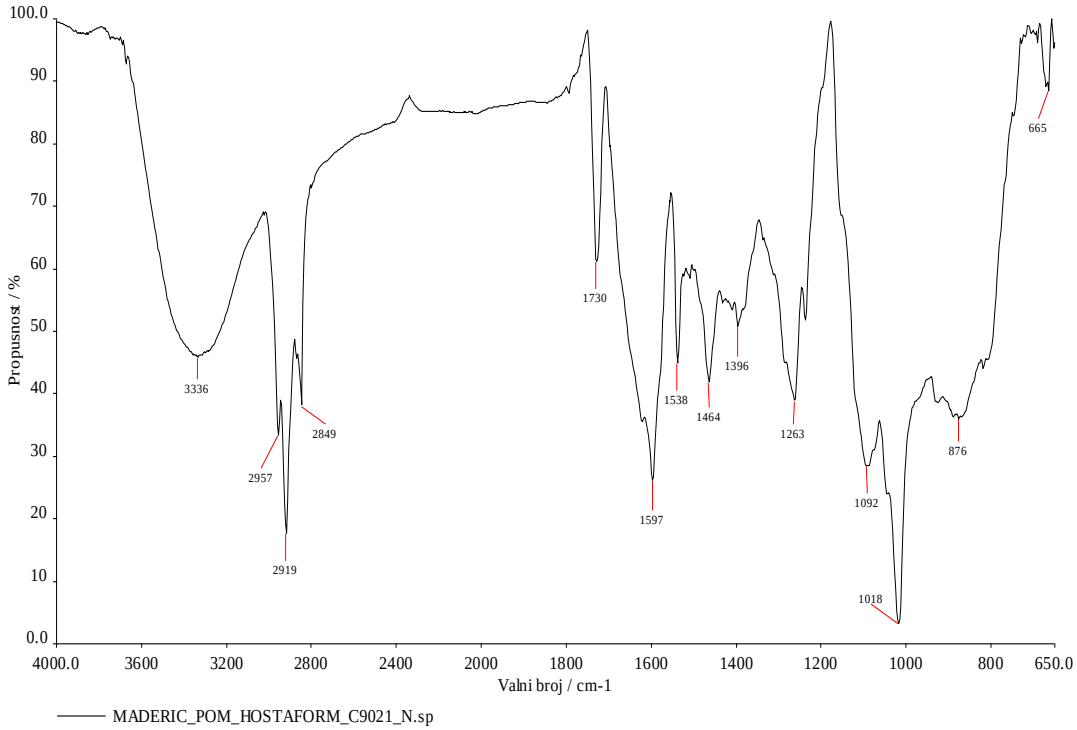
.



Slika 28. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena Poliflor

Tablica 13. Prikaz karakterističnih vrpci za Poliflor

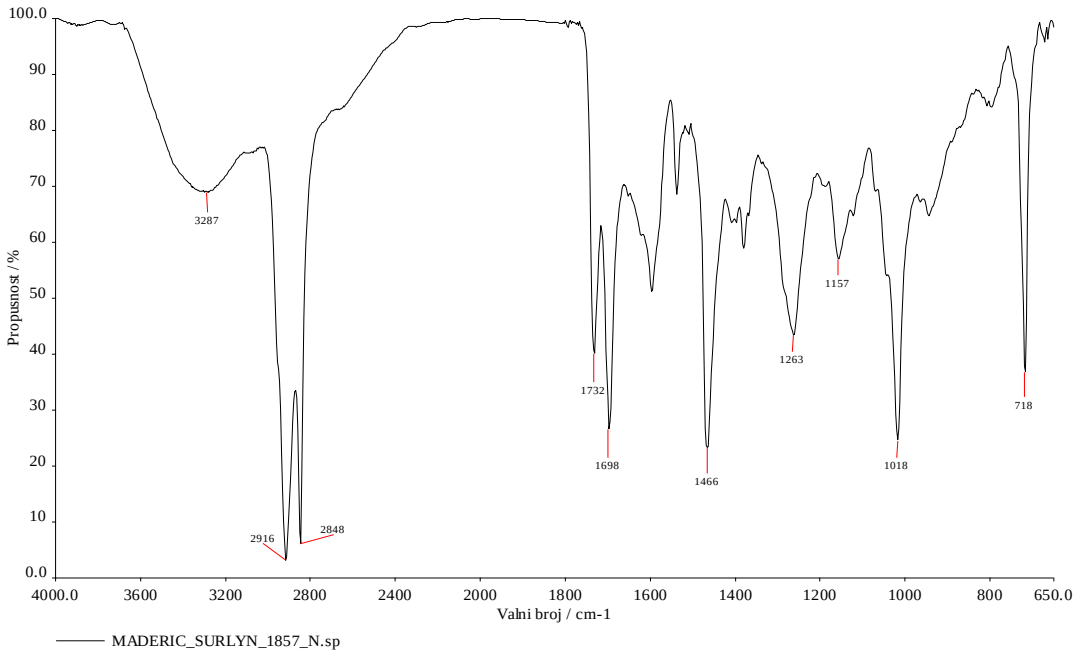
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
talk (punilo)	3440, 1015
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2949
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2916
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2838, 1455
rastezanje C-C veze	1167



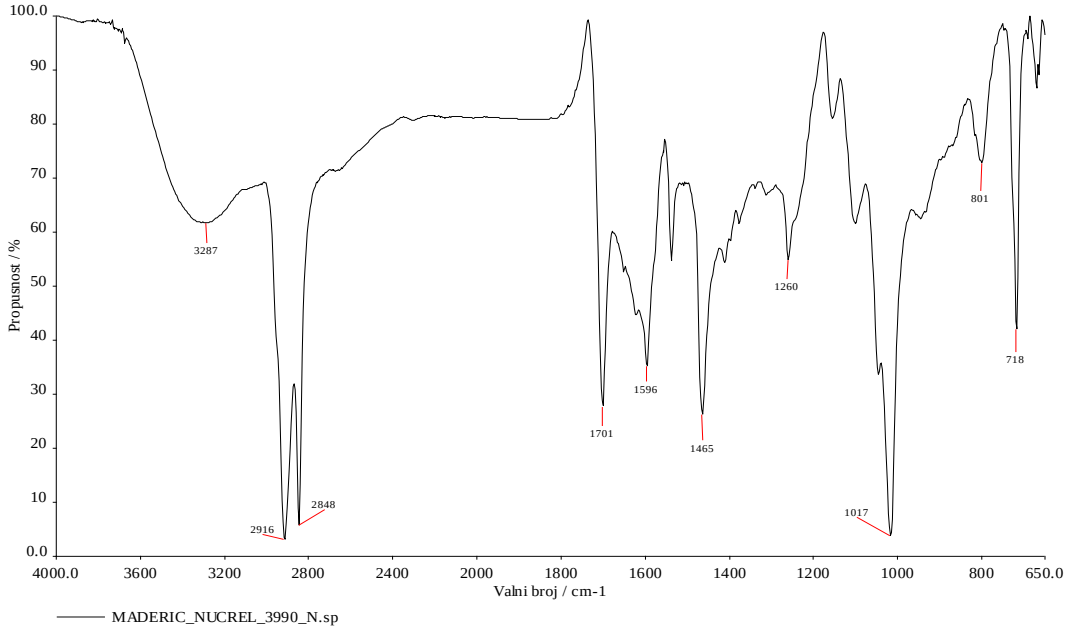
Slika 29. FT-IR spektar kopolimera polioksimetilena (POM)

Tablica 14. Prikaz karakterističnih vrpca za POM

Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
v_sC-H veze u CH_3 skupini	2957
v_{as}i v_sC-H veze u CH_2 skupini	2919, 2849
vibracija C-H veze u CH_2 skupine	1464
istezanje C-O veze iz C-O-C skupine	1300-1000
C-O-C asimetrično istezanje	1092



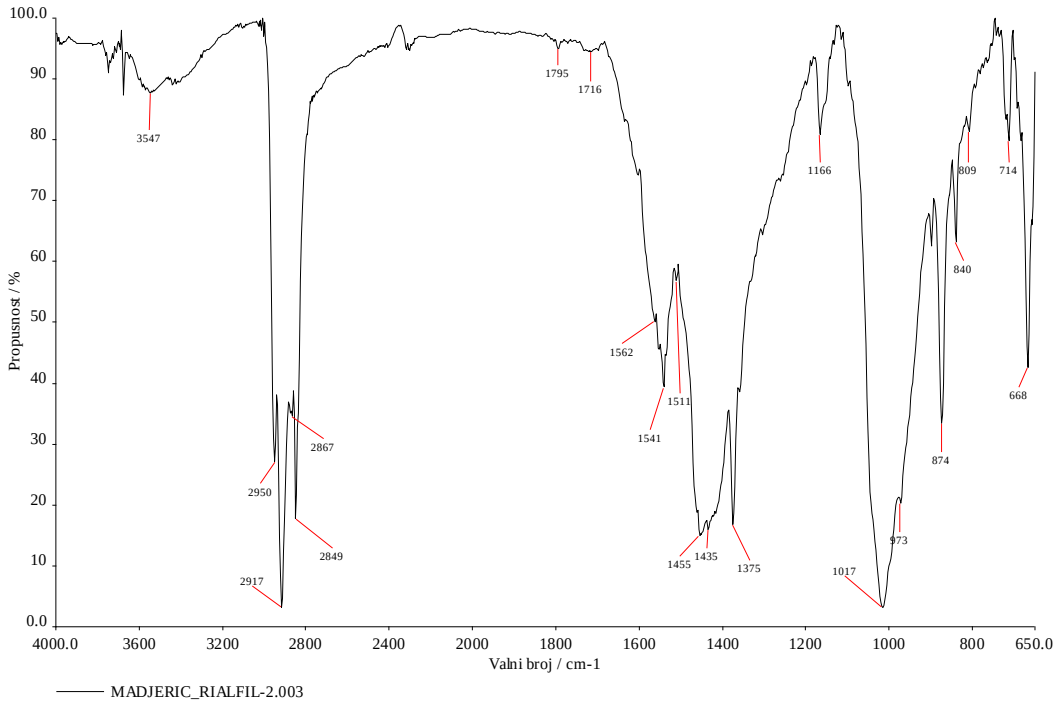
Slika 30. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena SURLYN 1857



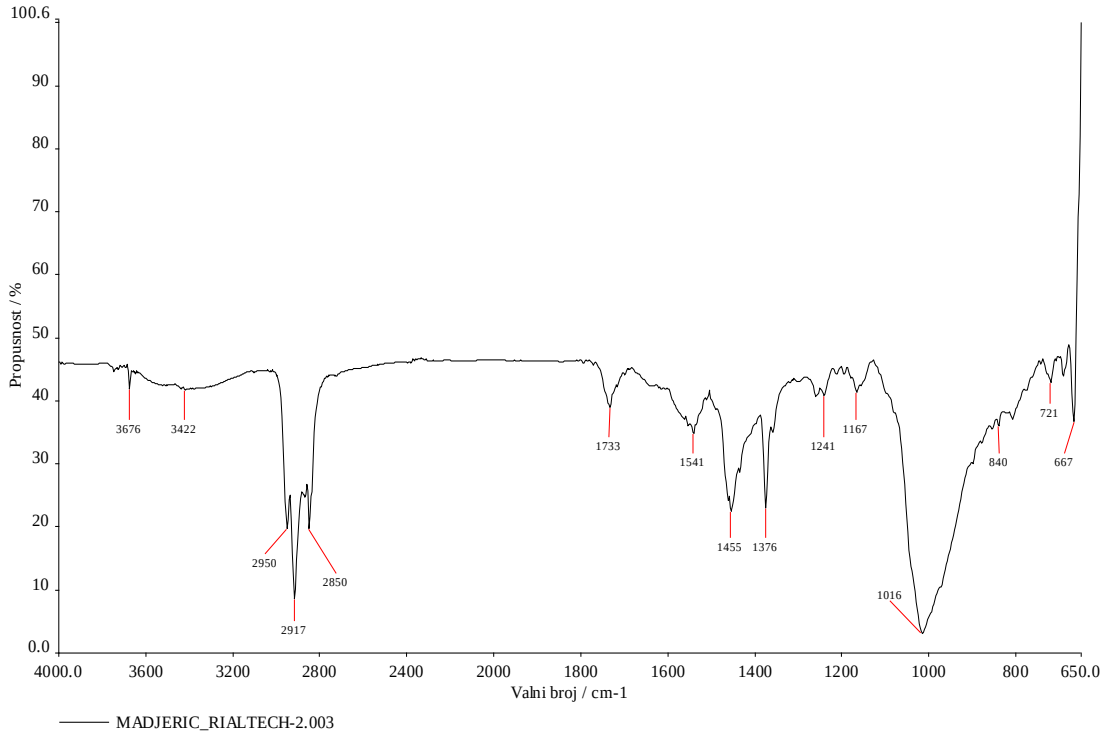
Slika 31. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena NUCREL 3990

Tablica 15. Prikaz karakterističnih vrpci za SURLYN 1857 i NUCREL 3990

Vibracije	Valni broj / cm^{-1}
C=O istezanje	1732, 1702
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2848, 1466
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2916
C-O istezanje	1260
C-Na	718



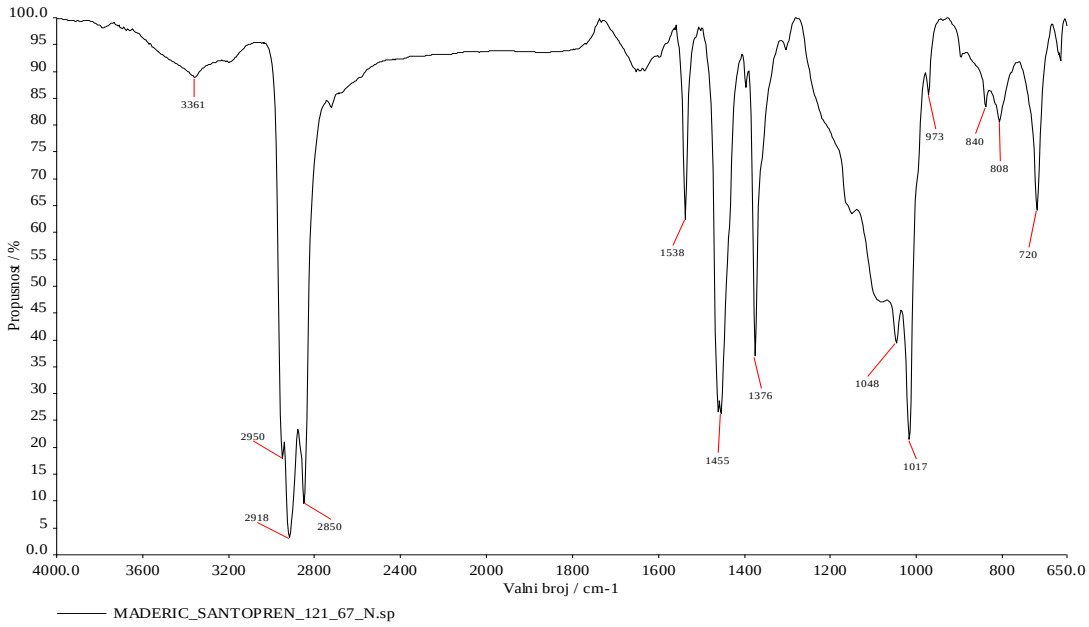
Slika 32. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena RIALFIL



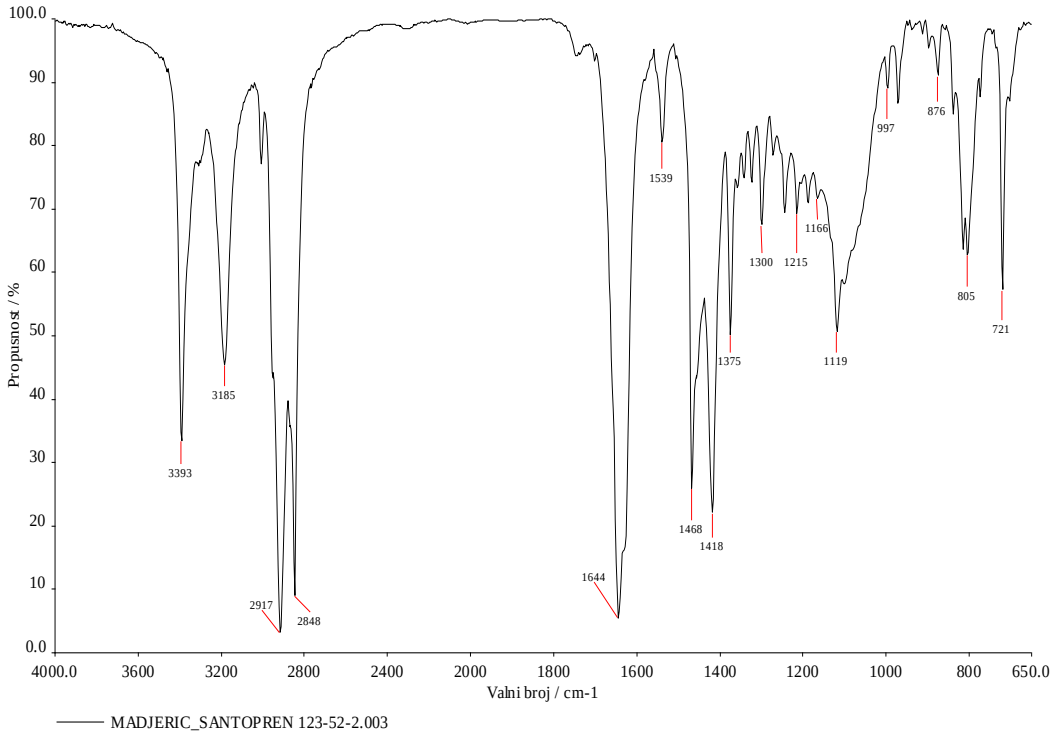
Slika 33.FT-IR spektar materijala trgovačkog imena RIALTECH

Tablica 16. Prikaz karakterističnih vrpca za RIALFIL i RIALTECH

Vibracije	Valni broj / cm^{-1}
talk (punilo)	3676, 1016-1017
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2950
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2917
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2850, 2849, 1455
rastezanje C-C veze	1166, 1167



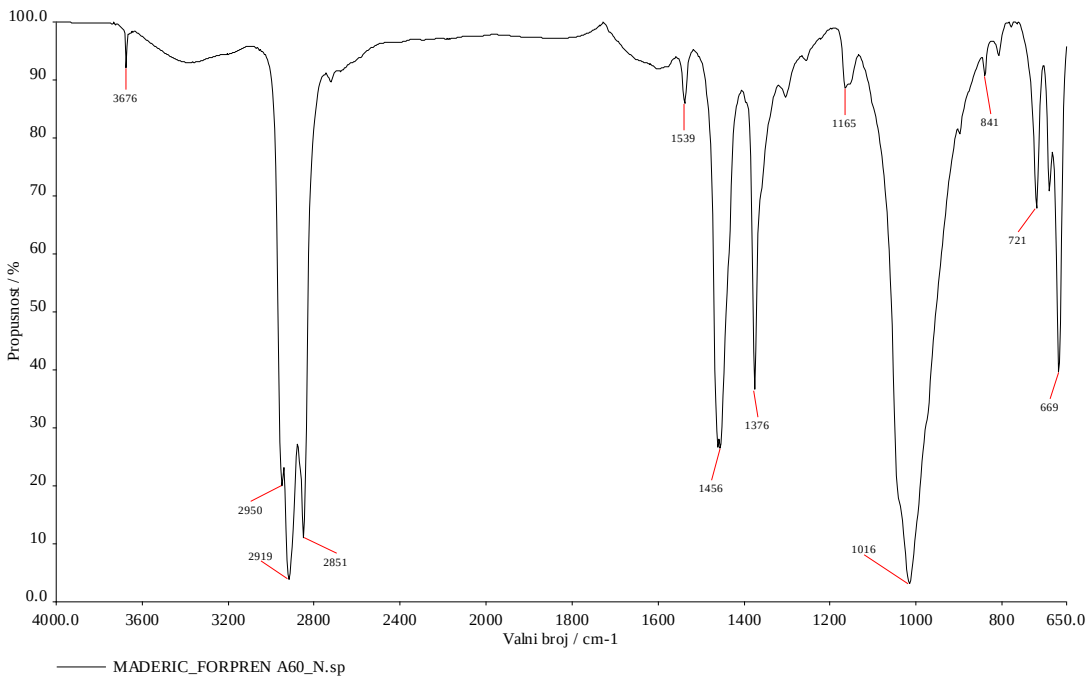
Slika 34. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena SANTOPREN 121-67



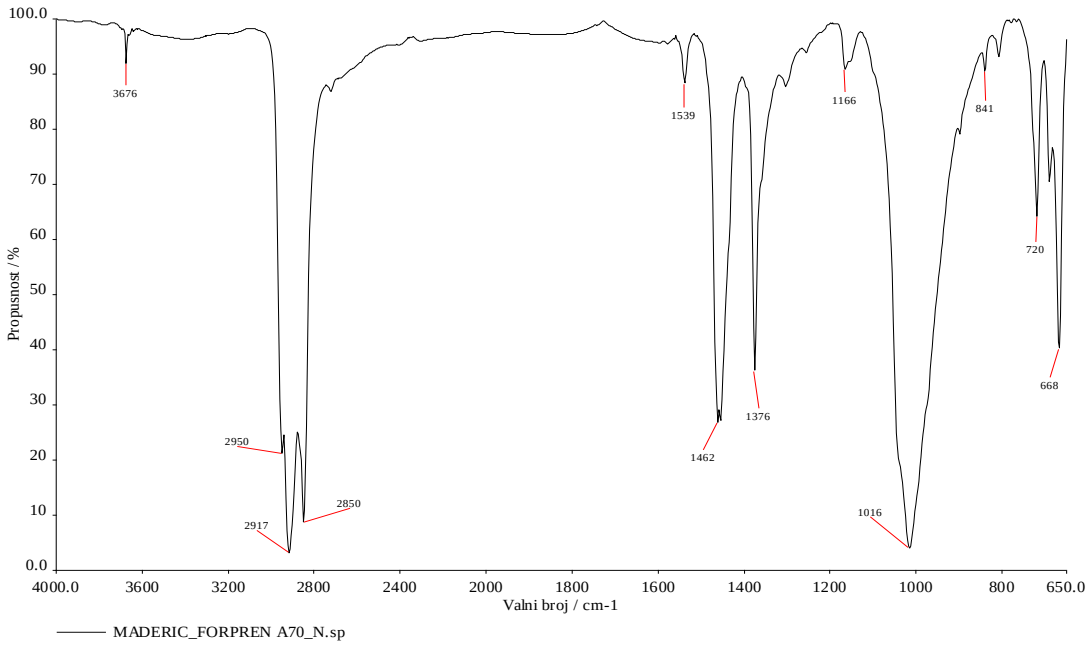
Slika 35. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena SANTOPREN 123-52

Tablica 17. Prikaz karakterističnih vrpca za SANTOPREN 121-67 i SANTOPREN 123-52

Vibracije	Valni broj / cm^{-1}
N-H istezanje (amid)	3393, 3185
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2950
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2918-2915
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2850, 1455
talk (punila)	1017



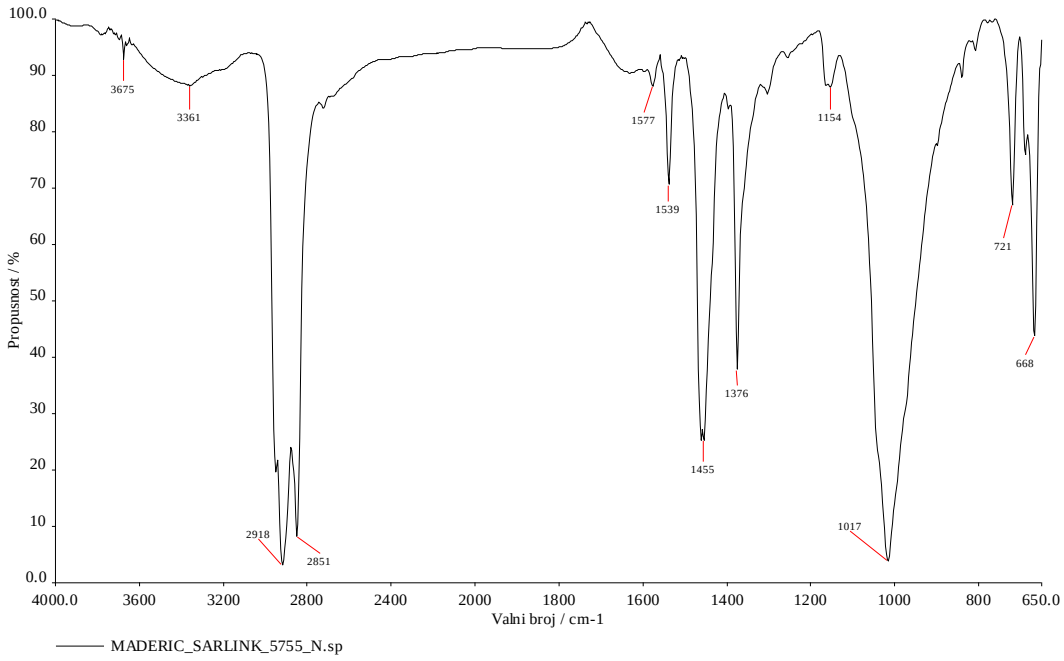
Slika 36. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena FORPREN A60



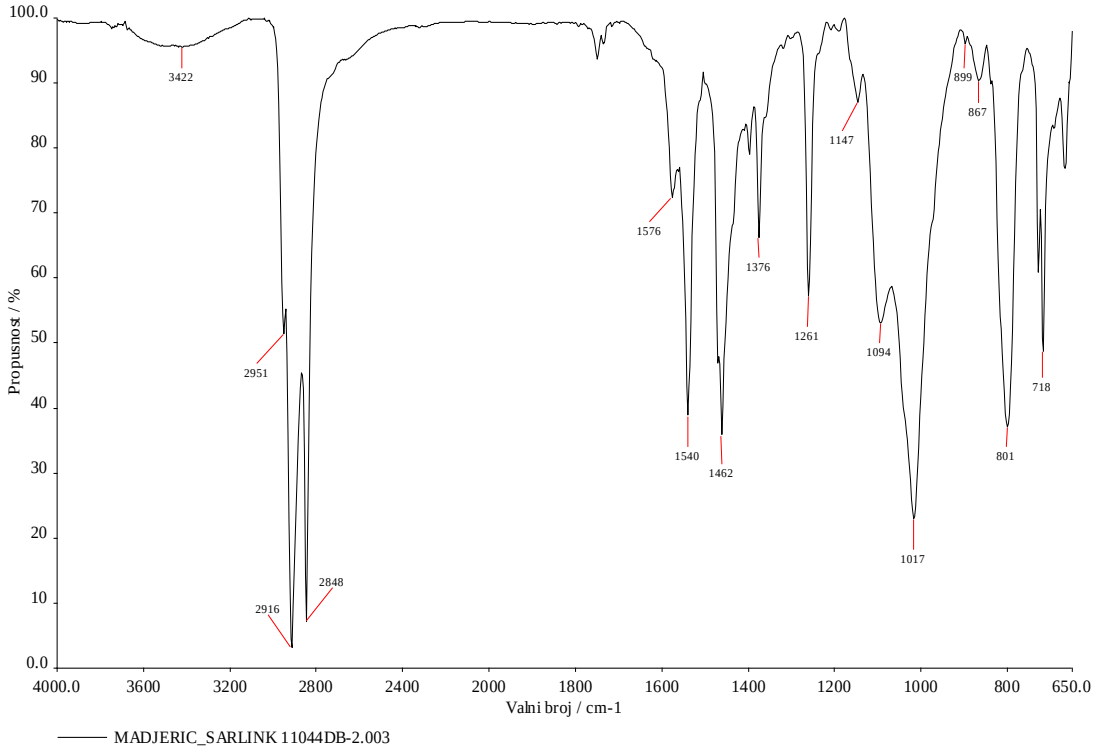
Slika 37. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena FORPREN A70

Tablica 18. Prikaz karakterističnih vrpca za FORPREN A60 i FORPREN A70

Vibracije	Valni broj / cm^{-1}
talk (punilo)	3676, 1016
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2950
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2919
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2851, 1456
rastezanje C-C veze	1166



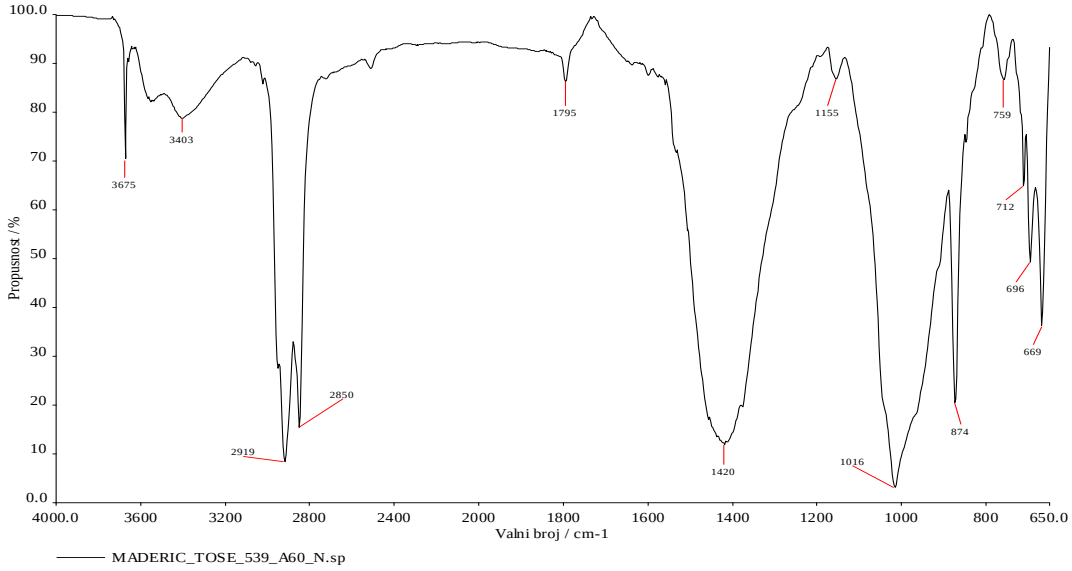
Slika 38. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena SARLINK 5755



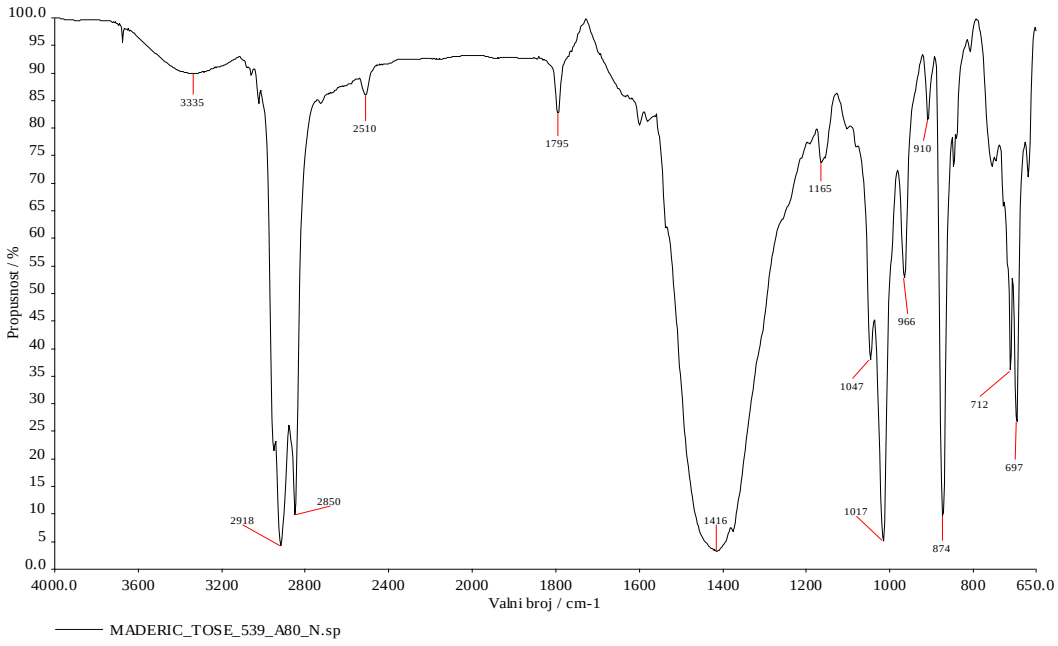
Slika 39. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena SARLINK 11044DB

Tablica 19. Prikaz karakterističnih vrpca za SARLINK 5755 I SARLINK 11044 DB

Vibracije	Valni broj / cm^{-1}
talk (punilo)	3675, 1017
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	1916, 1918
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2847, 2851
rastezanje C-C veze	1154
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2950



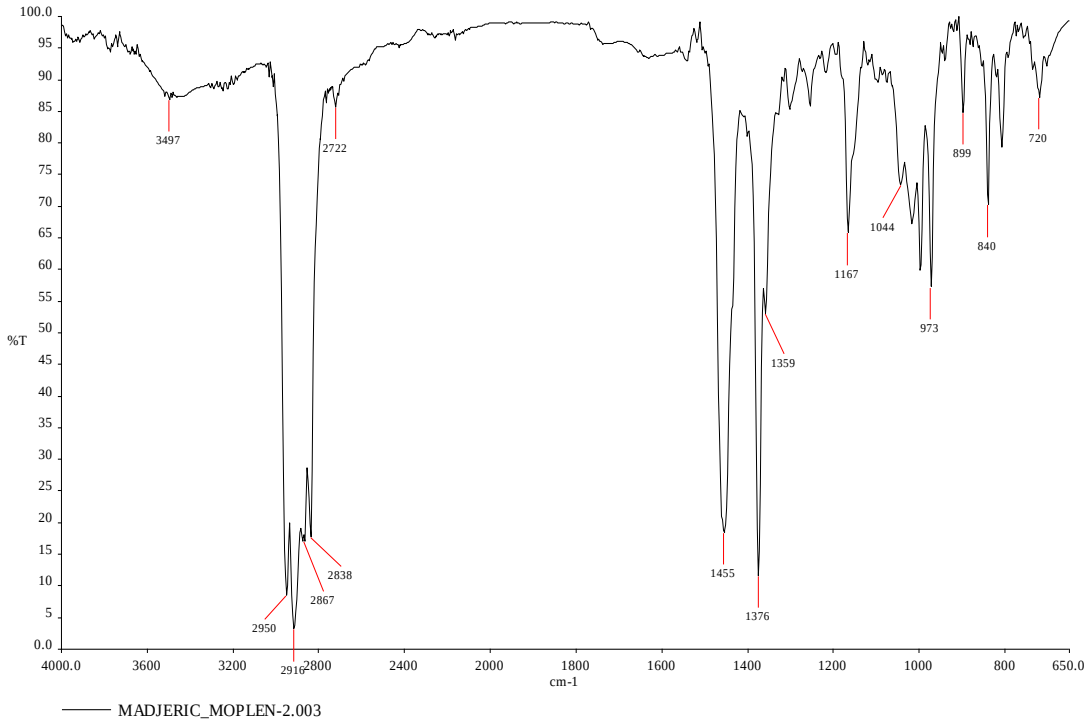
Slika 40. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena TOSE 539 A60



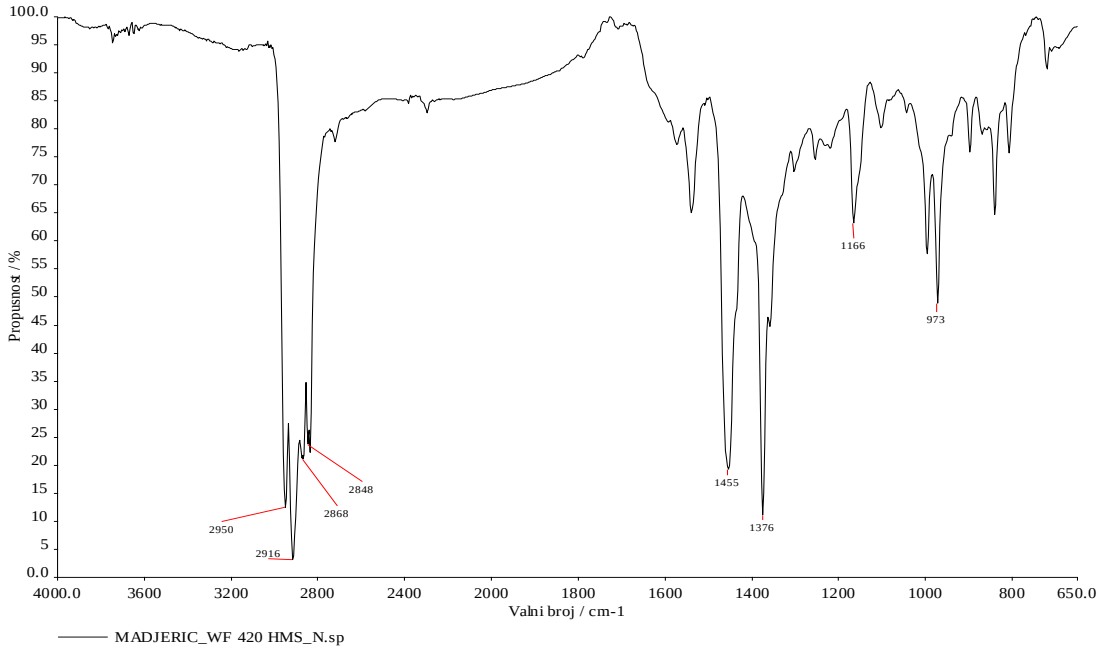
Slika 41. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena TOSE 539 A80

Tablica 20. Prikaz karakterističnih vrpca za TOSE 539 A60 I TOSE 539 A80

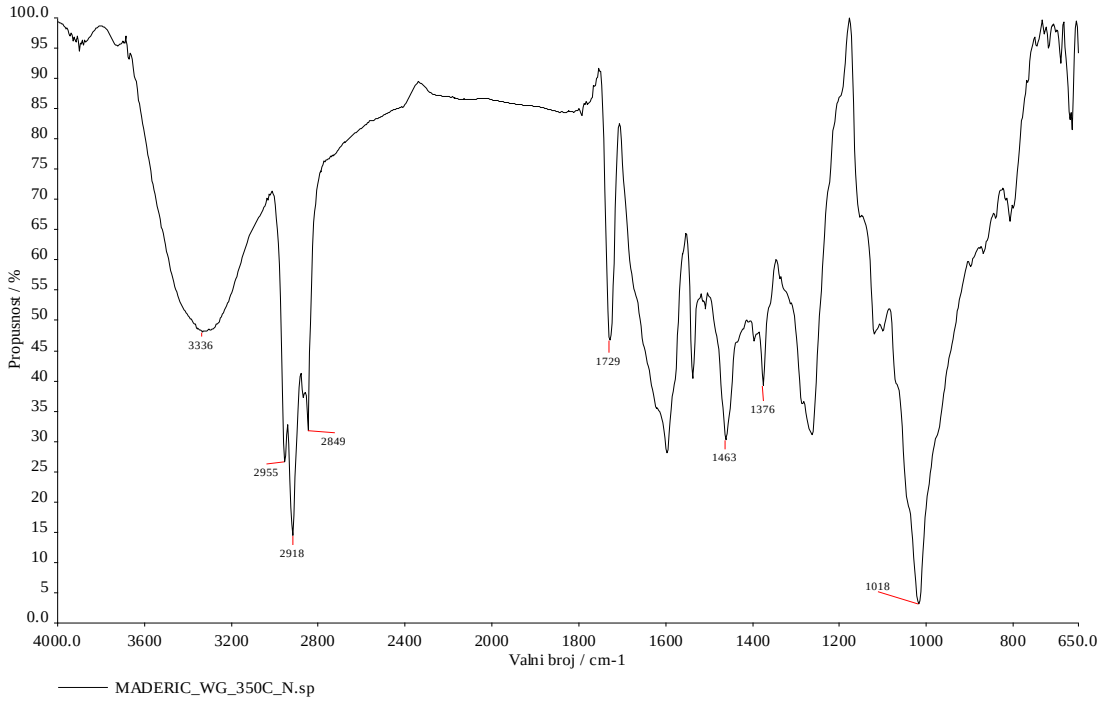
Vibracije	Valni broj / cm^{-1}
talk (punilo)	3675, 1016-1017
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2019
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2850
rastezanje C-C veze	1165, 1155



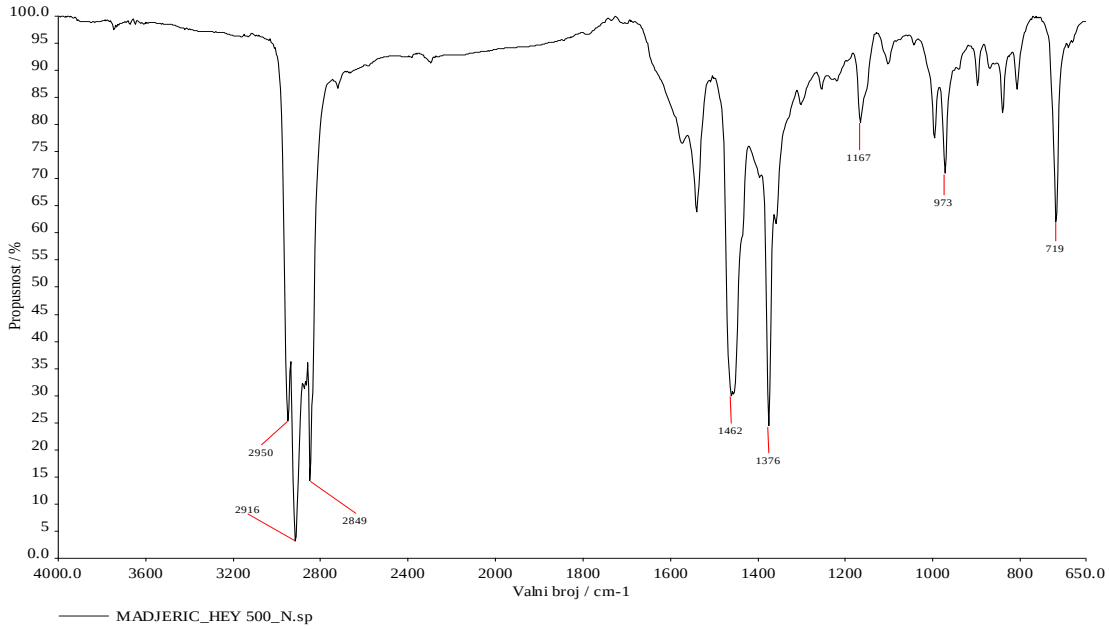
Slika 42. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena MOPLEN



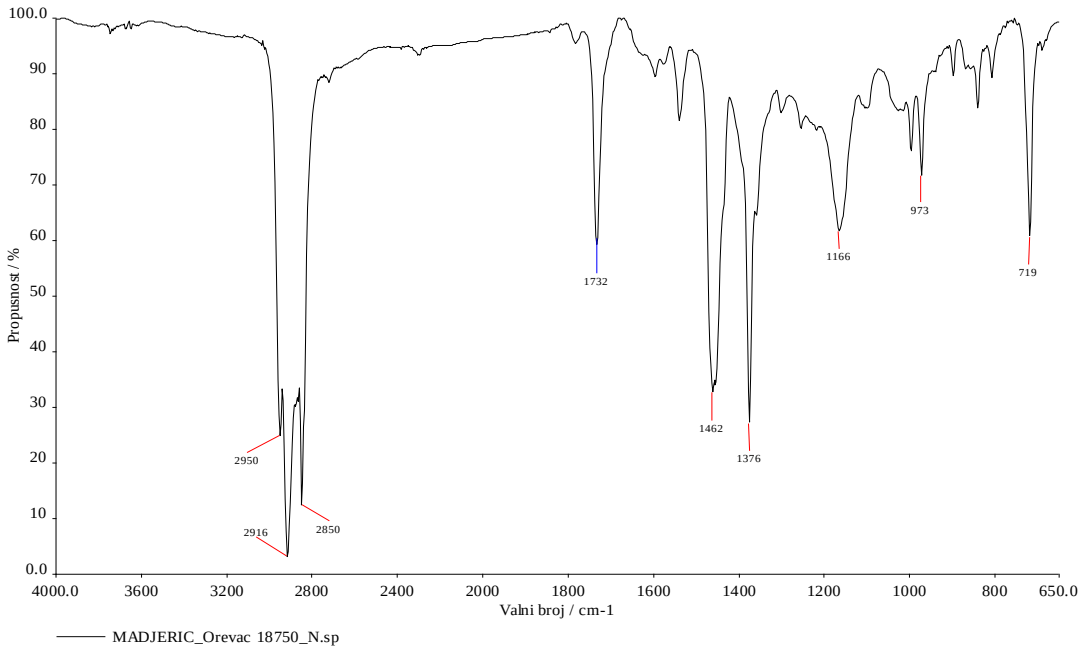
Slika 43. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena WF 420 HMS



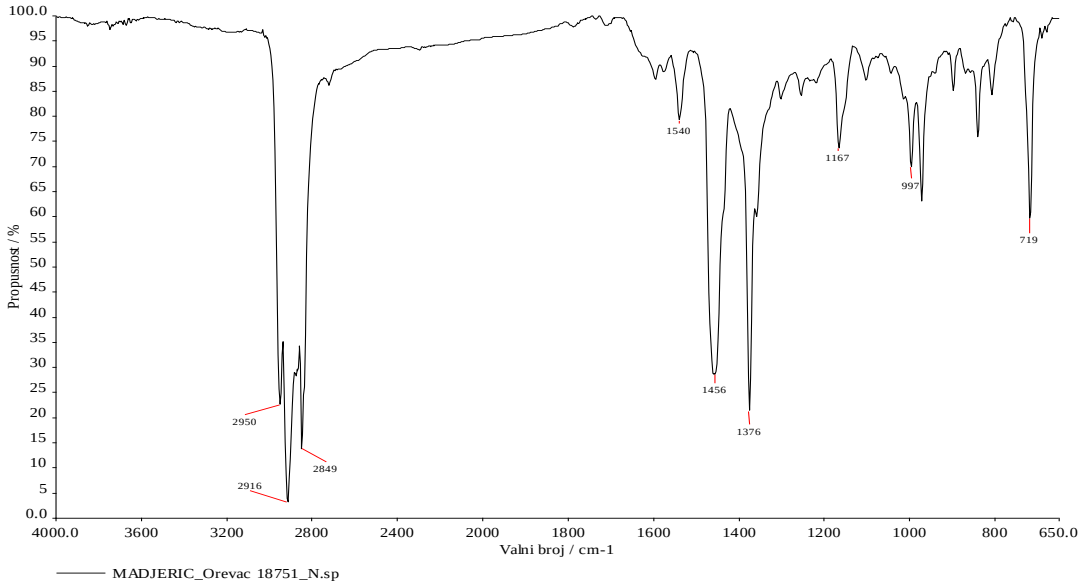
Slika 44. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena WF 350C



Slika 45. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena HEY 500



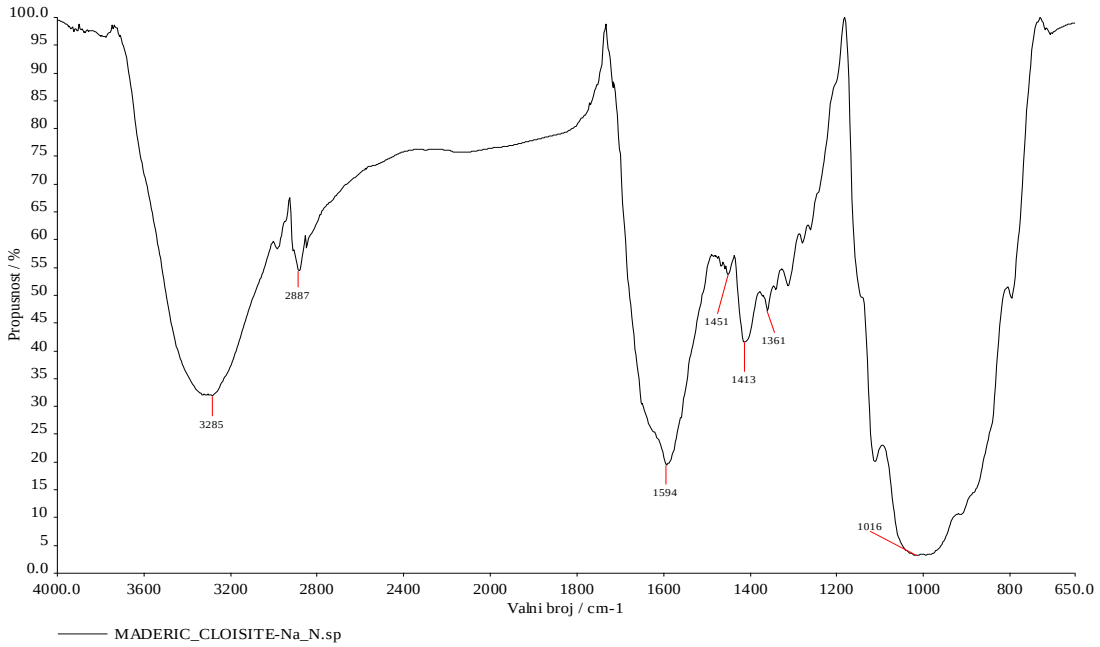
Slika 46. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena OREVAC 1870



Slika 47. FT-IR spektar materijala trgovačkog imena OREVAC 18751

Tablica 21. Prikaz karakterističnih vrpca za PP-materijale prikazanih na slikama 42-47

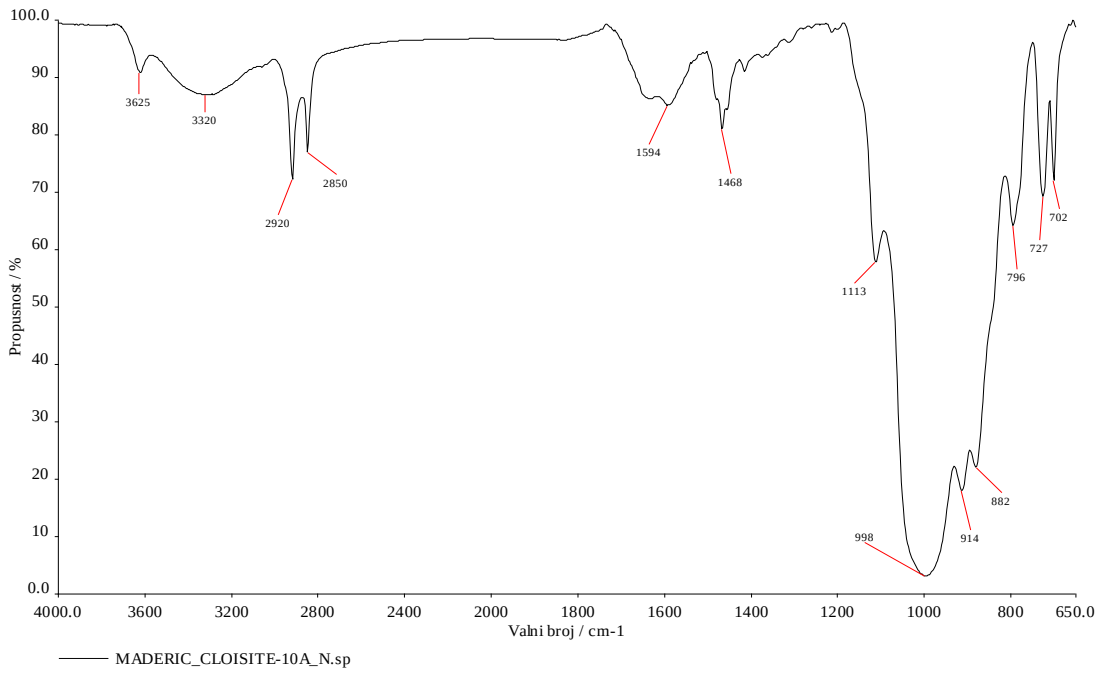
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
v_{as}C-H veze u CH_3 skupini	2950
v_{as}C-H veze u CH_2 skupini	2917,2916
v_sC-H veze u CH_3 skupini	2868
v_sC-H veze u CH_2 skupini	2849, 2847, 2850
v C-C	1166, 1161
CH_3njihajna deformacija	973



Slika 48. FT-IR spektar CLOISITE-Na

Tablica 22. Prikaz karakterističnih vrpci za FT-IR spektar CLOISITE-Na

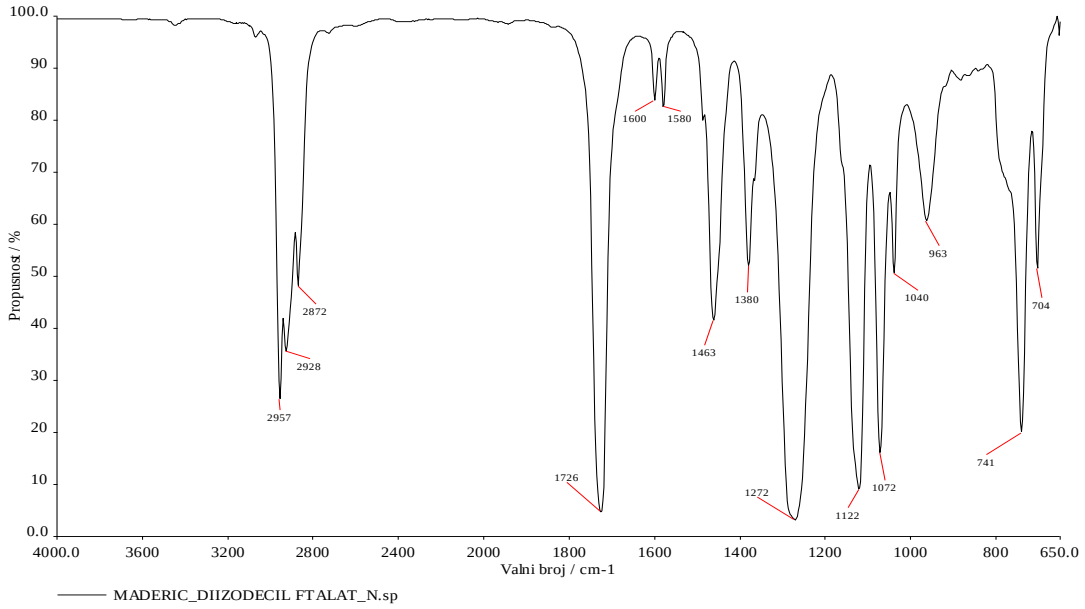
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
OH istezanje	3285
C-H istezanje	2887
OH savijanje	1594
S=O	1016



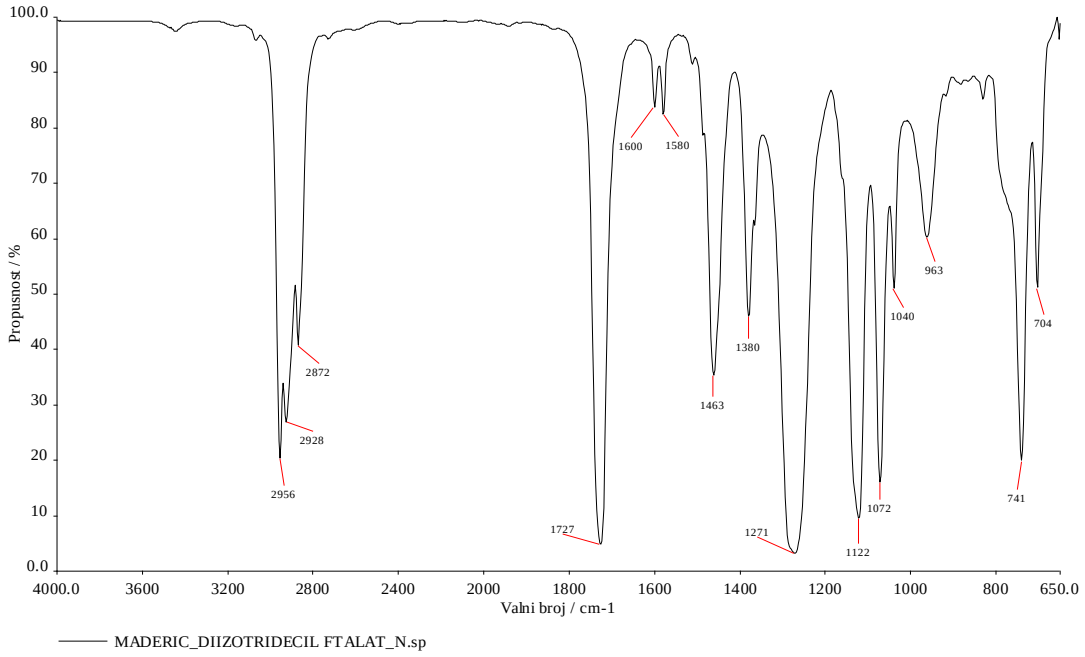
Slika 49. FT-IR spektar CLOISITE-10A

Tablica 23. Prikaz karakterističnih vrpca za CLOISITE-10A

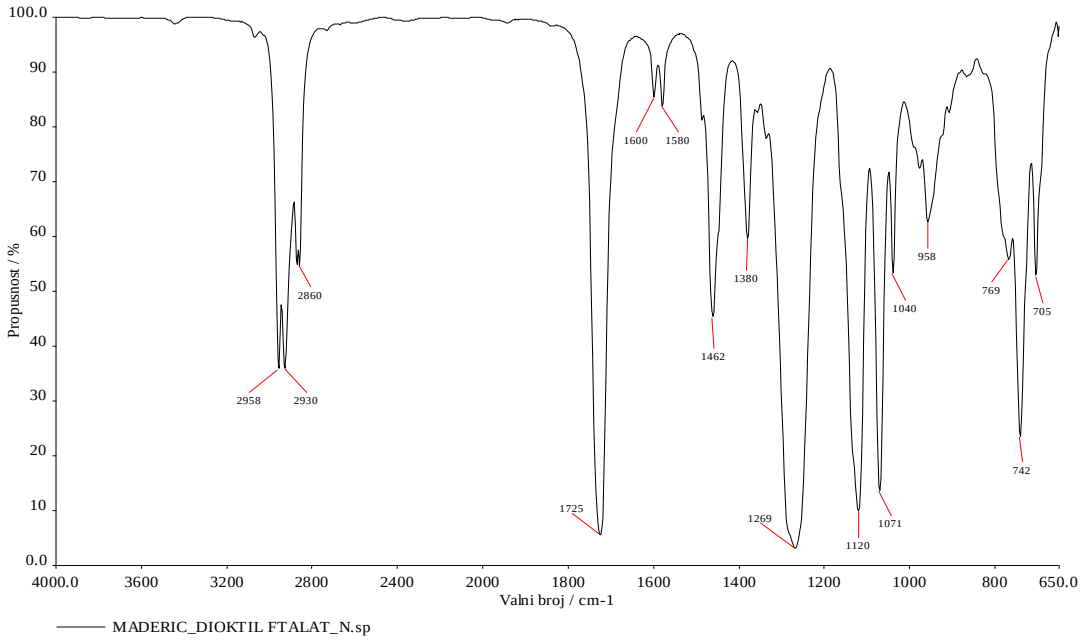
Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
N-H istezanje	3625-3320
C-H istezanje	2850, 1113
N-H	1594
S-O	998



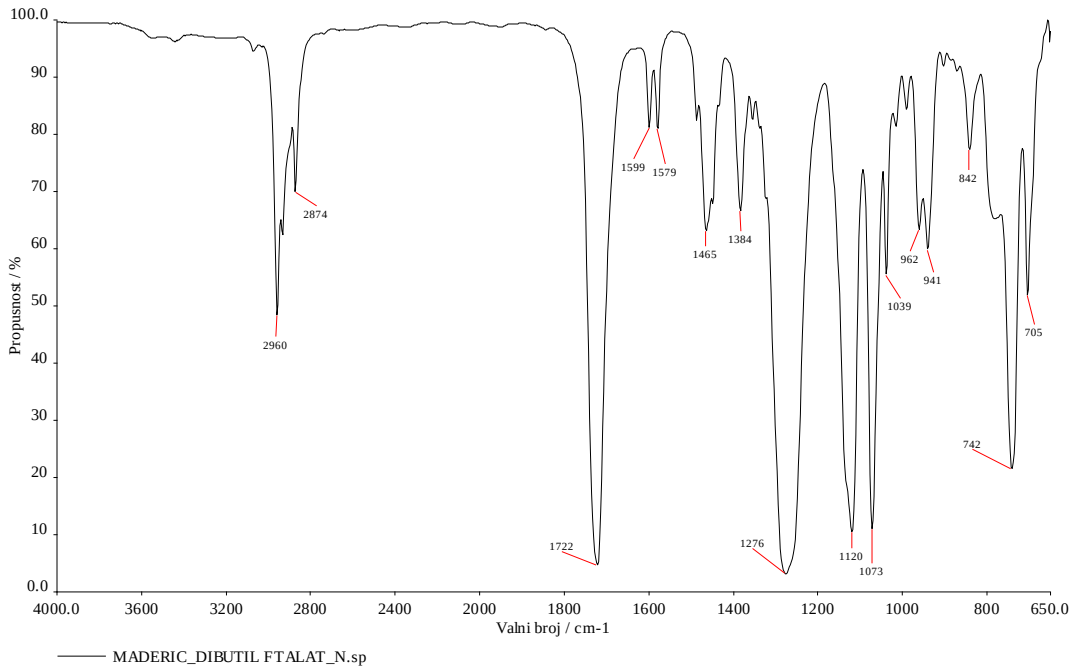
Slika 50. FT-IR spektar diizodecil ftalata



Slika 51. FT-IR spektar diizotridecil ftalata



Slika 52. FT-IR spektar dioktilftalata



Slika 53. FT-IR spektar dibutil ftalata

Tablica 24. Prikaz karakterističnih vrpca za ftalateprikazane na slikama 50-53

Vibracija	Valni broj / cm^{-1}
v(C=O)	1730,1726
v(C=C)	1599
C-H istezanje	2960-2928
v_{as}(C-O-C=O)	1276-1271, 1122-1120
C-O istezanje iz CH_2	1073-1071

4. RASPRAVA

Infracrvena spektroskopija jedna je od najčešće upotrebljavanih metoda za identifikaciju polimera, polimera i polimernih materijala. Zadatak ovog završnog rada je prikupiti što veći broj polimernih materijala i dodataka polimerima, snimiti njihove spektre pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te dobivene FT-IR spektre uporabiti za izradu vlastite baze podataka.

Za potrebe ovog završnog rada prikupljeni su polimerni materijali i dodatci prikazani na slikama 54 i 55. Uzorci polimernih materijala snimljeni su HATR tehnikom na ravnom kristalu od ZnSe, u području valnih brojeva od 4000-650 cm^{-1}. Prilikom obrade dobivenih spektara polimernih materijala, uočeno je da se spektri polimernih materijala razlikuju od spektara polimerizata. Zapravo se polimerizat, koji se dobiva procesom polimerizacije, rijetko kad izravno upotrebljava već mu se svojstva se poboljšavaju i modificiraju različitim dodatcima.

Slika 54. Prikaz uzoraka za infracrvenu (IR) spektroskopiju

Slika 55. Prikaz uzoraka za infracrvenu (IR) spektroskopiju

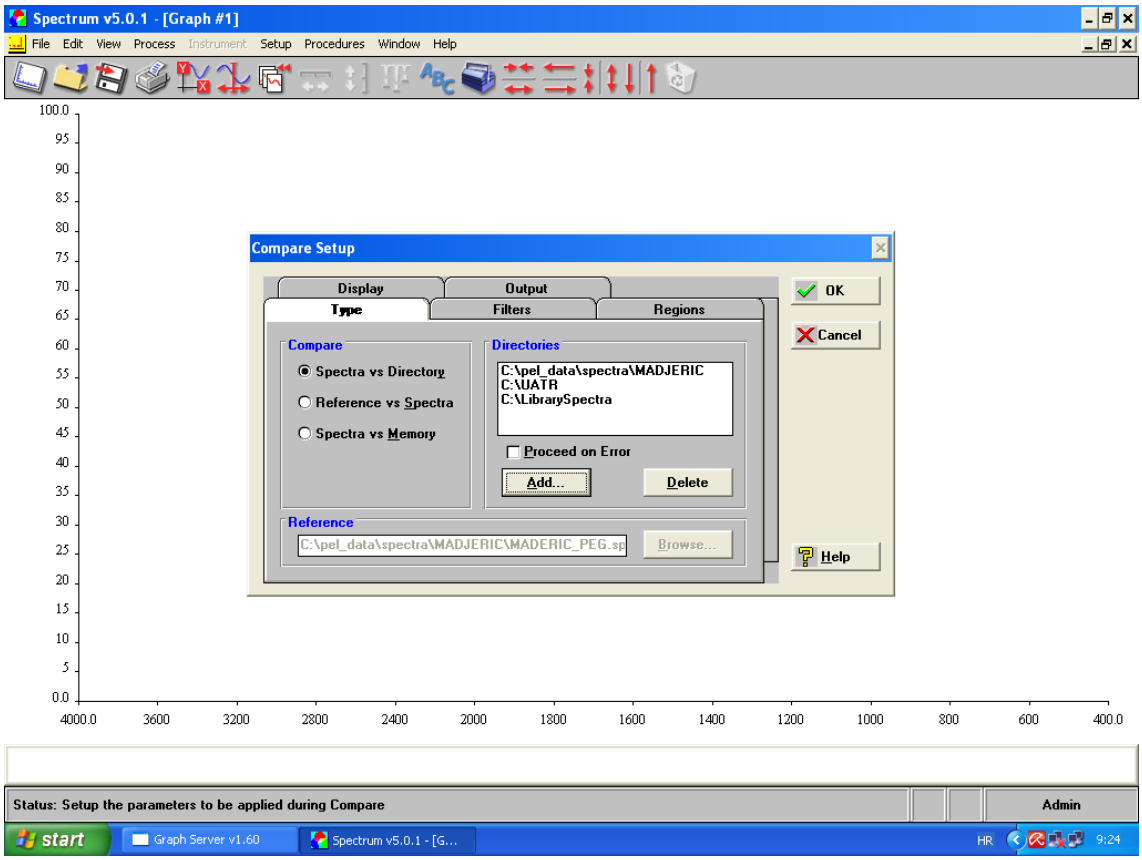
Dodatci se dijele u dvije velike skupine:

a) dodatci za poboljšavanje svojstava (mehaničkih, površinskih, optičkih, trajnosti...)

b) dodatci za poboljšavanje preradljivosti

Na slikama 10-47 prikazani su IR spektri polimernih materijala prikupljenih za potrebe ovog završnog rada, a na slikama 48-53 spektri dodataka polimernim materijalima. Ispod svakog spektra (ili skupine sličnih polimernih materijala ili dodataka) dana je tablica s karakterističnim pripadajućim vrpcama.

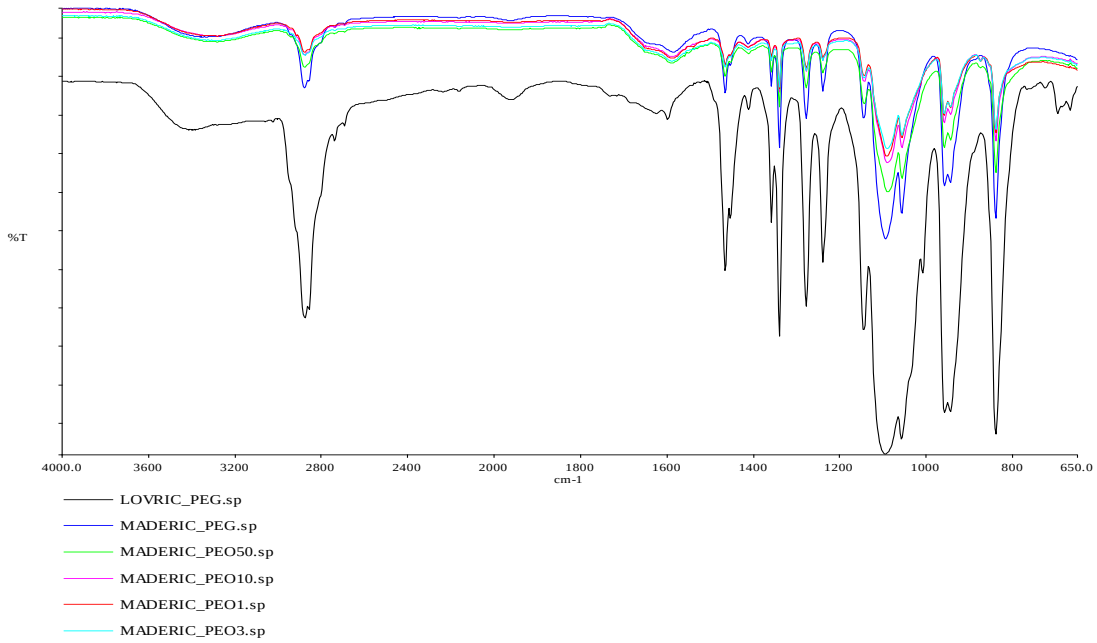
Dobiveni spektri su normalizirani i kao takvi uporabljeni za izradu male baze podataka. U tu svrhu napravljena je posebna mapa (engl. *folder*) naziva MADJERIC u koju su spremljeni spektri svih ispitivanih materijala i dodataka, a koja se može nadopunjavati. Zatim je u Spectrum One računalnom programu mapa MADJERIC postavljena kao jedna od baza podataka s kojom je moguće vršiti usporedbu spektara „nepoznatih“ uzoraka (slika 56).



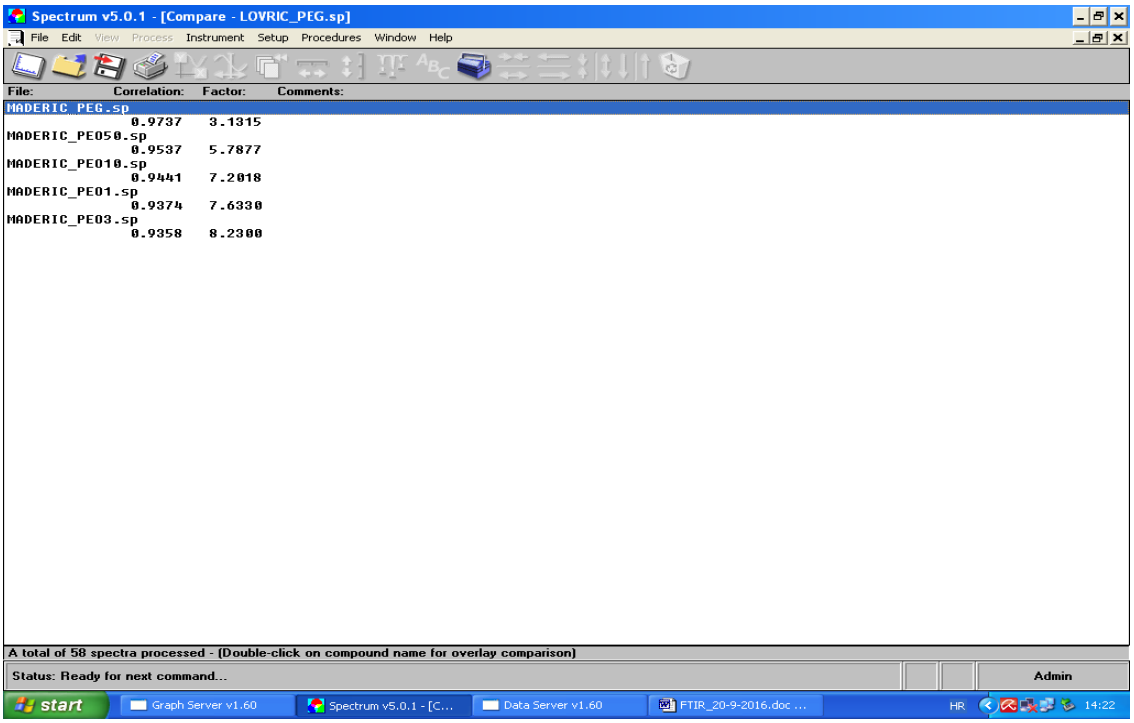
Slika 56. Postavke za uspoređivanje spektara u Spectrum One računalnom programu

Nakon kreiranja mape i postavljanja iste kao jedne od baza podataka za usporedbu, provedeno je testiranje na već poznatim uzorcima. Tako su odabrani uzorci PEG-Lovrić, Katran U9 i ADP_extracted sample. Usporedbe su prikazane na slikama 57, 59 i 61, a slaganje rezultata na slikama 58, 60 i 62.

Uzorak PEG_Lovrić je čisti PEG prah pa je dobiveno očekivano visoko podudaranje s bazom podataka (koeficijent korelacije 0,9737). No, slaganje je vrlo dobro i s ostalim poli(etilen-oksidima) pa samo na osnovi FT-IR analize ne bi bilo moguće sa sigurnošću utvrditi da li se radi o PEG-u ili PEO-u. Stoga su prilikom IR analize uvijek potrebne dodatne informacije o uzorku.

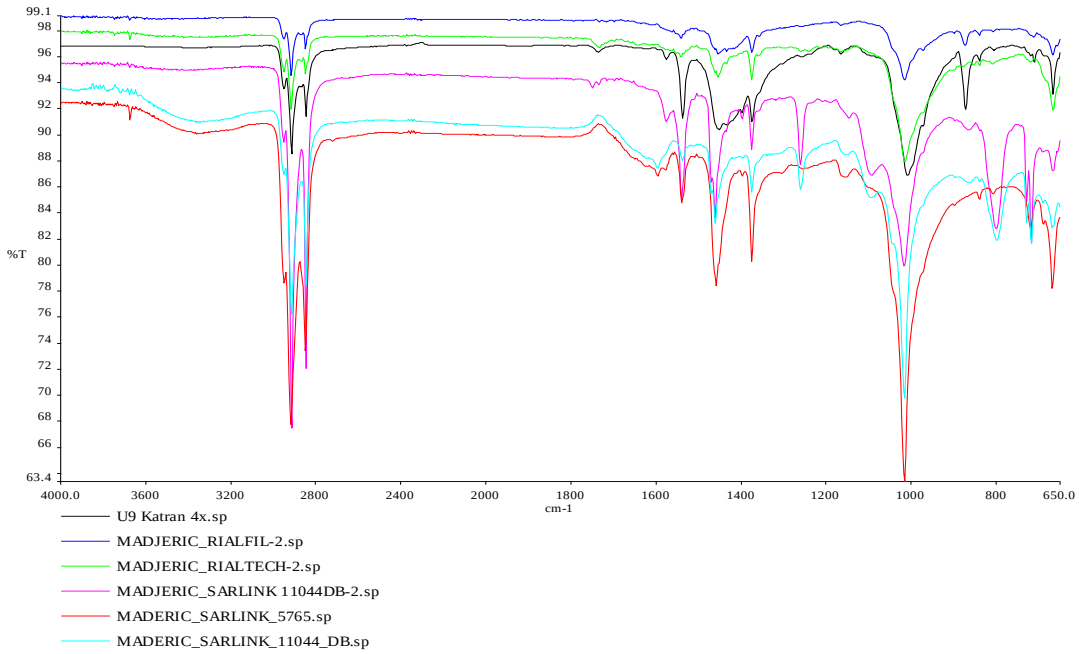


Slika 57. Analiza spektra uzorka PEG-Lovrić

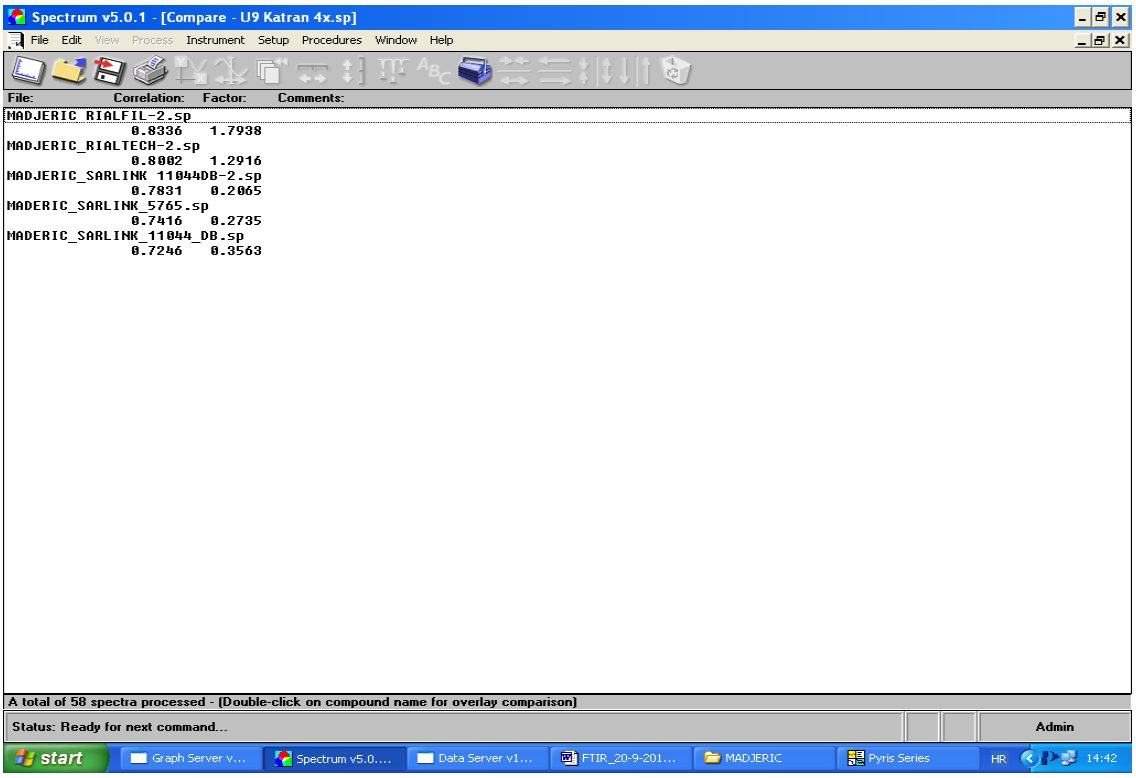


Slika 58. Prikaz dobivenih rezultata analize uzorka PEG-Lovrić

Uzorak U9 Katran je polipropilenski materijal s dodatkom talka kao punila, a najbolje podudaranje (koeficijent korelacije 0,8336) pokazuje s materijalom RIALFIL koji je u homopolimer polipropilena s dodatkom talka kao punila.

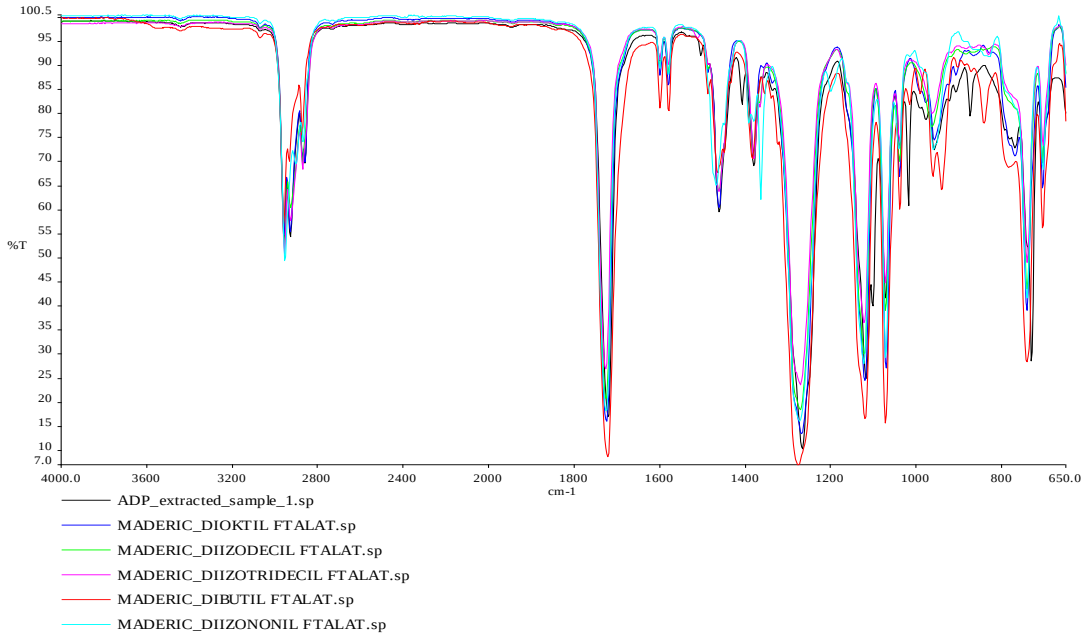


Slika 59. Analiza spektra uzorka Katran U9

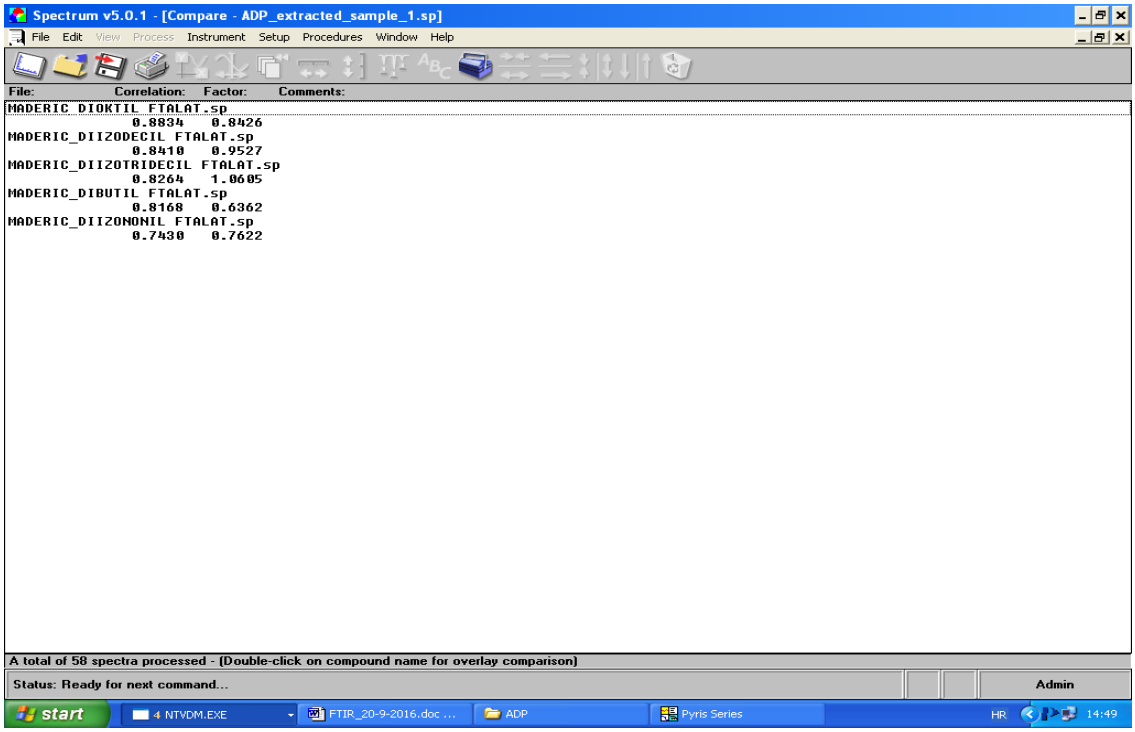


Slika 60. Prikaz dobivenih rezultata analize uzorka Katran U9

Uzorak označen kao ADP_extracted_sample je omekšavalo dioktil-ftalat ekstrahirano iz cijevi od omekšanog poli(vinil-klorida). Rezultati usporedbe pokazuju da se radi o ftalatnom omekšavalu, a najbolje slaganje (koeficijent korelacije 0,8834) pokazuje upravo s dioktil-ftalatom.



Slika 61. Analiza spektra ekstrahiranog uzorka iz PVC materijal



Slika 62. Prikaz dobivenih rezultata analize ekstrahiranog uzorka iz PVC materijala

5. ZAKLJUČAK

Infracrvena spektroskopija je jedna od najviše korištenih metoda analize i identifikacije polimera, polimernih materijala i njihovih dodataka. Za njihovu identifikaciju u svakodnevnoj analitičkoj i proizvodnoj praksi koriste se specijalizirane baze podataka. Te baze podataka sadrže veliki broj spektara polimera, polimernih materijala i njihovih dodataka.

Cilj ovog rada je započeti izradu vlastite baze podataka. U tu svrhu prikupljeni su polimeri, polimerni materijali i dodatci ili su uporabljeni postojeći na Zavodu za organsku kemijsku tehnologiju. Primjenom HATR tehnike snimljeni su njihovi spektri, od kojih je nakon obrade napravljena mala spektroskopska baza.

Stvorena baza podataka testirana je spektrima ranije identificiranih uzoraka. Analiza je pokazala dobru podudarnost, što ukazuje da je postupak snimanja i obrade spektara proveden u skladu s pravilima rada u infracrvenoj spektroskopiji.

Preporuka je da se svaki „novi polimer“, polimerni materijali i dodatak unosi u ovu bazu podataka kako bi se vremenom olakšao rad na identifikaciji „nepoznatih uzoraka“.

6. LITERATURA

1.I. Čatić, A. Rogić, D. Godec,Polimeri i polimerne tvorevine, Društo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008, str.13.

2.T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 1.

3. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 3, 4.

4. Z. Popović, Infracrvena spektroskopija, Zagreb, 1999, str. 2-11.

5. H. Günzel, H. Gremlich. Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb, 2006, str. 14, 21.