

Instrumentalne metode analize biorazgradivih polimera tijekom proizvodnje i nakon odlaganja u okoliš

Sedlar, Jurica

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:126639>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

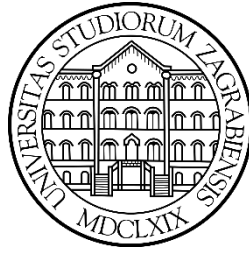
Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE POLIMERA TIJEKOM
PROIZVODNJE I NAKON ODLAGANJA U OKOLIŠ

Jurica Sedlar

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Zavod za primjenjenu kemiju

ZAVRŠNI RAD

INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE POLIMERA TIJEKOM
PROIZVODNJE I NAKON ODLAGANJA U OKOLIŠ

izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić

Jurica Sedlar, 10310

Zagreb, rujan 2019.

INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE POLIMERA TIJEKOM PROIZVODNJE I NAKON ODLAGANJA U OKOLIŠ

Jurica Sedlar
juricatedlar1@gmail.com

Ispitivanje instrumentalnim metodama nam služi za utvrđivanje kemijskog sastava, stukture, raspodjele i veličine molekula u lancu, stupnjeva amorfnosti i kristaliničnosti, topljivosti i morfologije. U ovome ću završnom radu pobliže definirati i objasniti princip rada spektrofotometrijskih, kromatografskih i mikroskopskih metoda analize polimernih materijala.

Članovi povjerenstva:

1. Doc. dr. sc. Maya Somogy Škoc, predsjednik
2. Izv. prof. doc. dr. dr. Iva Rezić, član, mentor
3. Doc. dr. sc. Karlo Lelas, član
4. Prof. dr. sc. Mario Cetina, zamjenik člana

Rad je pohranjen u knjižnici Tekstilno – tehnološkog fakulteta u Zagrebu

Mentor: izv. prof. dr. dr. sc. Iva Rezić

SADRŽAJ

1. POLIMERI	1
2. PODJELA POLIMERA	2
3. INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE POLIMERA	6
3.1. Kromatografija	6
3.1.1. Gel-filtracijska kromatografija (GPC)	6
3.1.2. Tekućinska kromatografija (LC)	9
3.1.3. Plinska kromatografija (GC)	10
3.2. Spektroskopija	12
3.2.1. Infracrvena spektroskopija (IR)	13
3.2.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)	15
3.2.3. Ramanova metoda mikroskopije	16
3.3. Metode ispitivanja toplinskih svojstava	18
3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)	18
3.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)	20
3.3.3. Diferencijalna termalna analiza (DTA)	21
3.4. Mikroskopske metode	22
3.4.1. SEM mikroskopska metoda	22
3.4.2. TEM mikroskopska metoda	23
4. UTJECAJ POLIMERA NA OKOLIŠ	24
5. ZAKLJUČAK – TEKSTILNA INDUSTRIJA I ODRŽIVI RAZVOJ	26
6. LITERATURNE REFERENCE	28
7. SLIKOVNE REFERENCE	29

1. POLIMERI

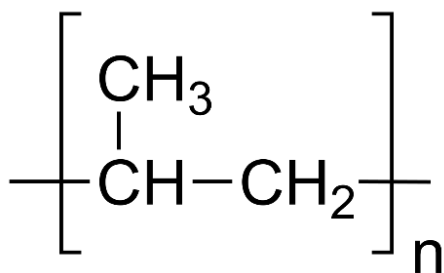
Riječ polimer je složenica koja potječe od grčkih riječi: πολυ (poli) – i mnogo μέρος (meros)–dio. Polimeri su makromolekulni spojevi koji se sastoje od istovrsnih jedinica koje se ponavljaju u lancu, mera. Broj merova u polimeru mora bit toliko velik da se promjenom za jednu jedinicu bitno ne mijenjaju njegova svojstva.

Makromolekule su kemijski spojevi velikih relativnih molekulnih masa (do nekoliko milijuna), dužine od 10 do 1000 nm, time ulaze u područje koloidnog razdjeljenja tvari. Većina makromolekula je izgrađena od istovrsnih jedinica koje se ponavljaju pa ih nazivamo polimerima.

Polimeri se mogu dobiti modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari ili sintetskom metodom polimerizacije. Polimerizacija je kemijska reakcije u kojoj se monomeri međusobno vežu kovalentnim vezama i stvaraju polimere velikih molekulnih masa i dimenzija.

Stupanj polimerizacije (D_p) označava broj ponavljanih jedinica polimerne molekule. Iz prosječnog stupnja polimerizacije (D_p) i relativne molekulske mase M_{rm} , može se izračunati prosječna relativna molekulska masa polimera (M_{rp}).

Polimeri su većim dijelom organskog porijekla i sastoje se od ugljika, vodika, dušika, kisika i sl. U svojoj građi mogu sadržavati i anorganske elemente kao što su Si, B, P, S, Cl i F pa ovisno o njihovom udjelu polimeri mogu biti poluorganski ili anorganski. Anorganski polimeri u svojoj strukturi ne sadrže ugljikove atome neko njihove makromolekule sadrže anorganske lance i postranične skupine. [1][2]



Slika 1. Struktura polipropilena [1]

2. PODJELA POLIMERA

Polimere možemo podijeliti na sljedeće načine:

1) S OBZIROM NA PORIJEKLO

Prirodni (biopolimeri):

- celuloza - polisaharid (stijenke biljnih stanica)
- škrob - polisaharid (gomolji, zrnje)
- keratin - polipeptid (dlaka, koža, nokti, rogovi, svila, vuna)
- kaučuk - poliizopren (mliječni sok nekih biljaka)

Polusintetski polimeri (kemijsko modificirani biopolimeri)

- iz celuloze: celuloid, acetatna svila
- iz bjelančevina (kazein iz mlijeka)

Organsko sintetski polimeri

- dobiveni su kemijskom sintezom (polimerizacijom) iz jednostavnih organskih spojeva
- npr. PE, PP, PVC, PS..

Anorganski sintetski polimeri

- dobiveni kemijskom sintezom (polimerizacijom) iz jednostavnih organskih i anorganskih spojeva, a lanac makromolekule nije iz ugljikovih atoma, npr. silikoni (ulja za podmazivanje)

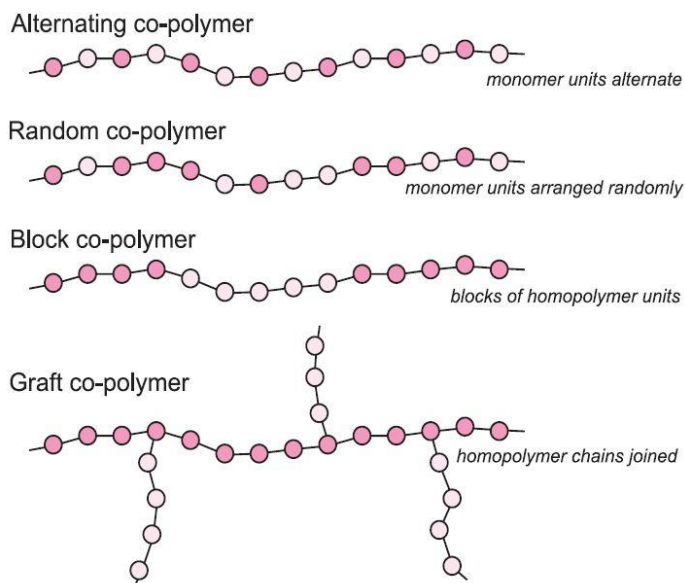
2) S OBZIROM NA VRSTU MONOMERA U MAKROMOLEKULI

Homopolimeri - polimeri koji se sastoje od istovrsnih jedinica koje se ponavljaju

Heteropolimeri – polimeri koji se sastoje od dvije ili više vrsta jedinica koje se ponavljaju u polimeru

S obzirom na raspored slaganja ponavljajućih jedinica kod heteropolimera, možemo ih podijeliti na:

- statističke polimere – ponavljajuće jedinice se unutar polimera ponavljaju slučajnim redoslijedom
- alternirajuće polimere – ponavljajuće jedinice u polimeru se ponavljaju nekim pravilnim redoslijedom
- blok polimere – u lančastom nizu se naizmjenično izmjenjuju blokovi jedne vrste mera s drugom vrstom mera
- cijepljene polimere – kratki lanci jedne vrste monomera nacijepljeni su na glavni lanac druge vrste monomera



Slika 2. Različite vrste heteropolimera [2]

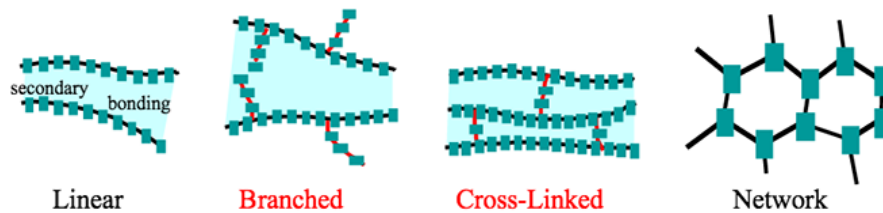
3) S OBZIROM NA GRAĐU MOLEKULA

Linearni polimeri - monomeri lanaca linearnih polimera uzajamno su povezani kovalentnim vezama dok su lanci uzajamno povezani Van der Waalsovima silama

Granati polimeri - pri formiranju granatih polimera mjestimično dolazi do bočnog odvajanja grana kovalentno povezanih s osnovnim lancem

Poprečno vezani polimeri - kod poprečno vezanih polimera susjedni osnovni lanci polimera mjestimično su povezani kovalentnim vezama

Mrežasti polimeri - prostorno umrežene strukture polimera formiraju monomeri s tri vezna C-atoma



Slika 3. Vrste polimera s obzirom na građu molekula [3]

4) S OBZIROM NA STUPANJ UREĐENOSTI STRUKTURE

Amorfni – molekule čija je struktura bez pravilnosti

Kristalni – molekule s visokom geometrijskom pravilnosti

Kristalasti – sastavljeni od amornih i kristalnih područja

Kapljeviti kristalni – orijentirane molekule ne tvore kristalnu strukturu nego međufazu između 3-D uređenosti kristala i kapljevin

5) S OBZIROM NA PONAŠANJE PRI POVIŠENOJ TEMPERATURI

Plastomeri (termoplasti) – rastom temperature omekšavaju, padom temperature se skrućuju

- lako se prerađuju u različite proizvode
- otapaju se u raznim otapalima, a otopine su im jako viskozne
- mogu se reciklirati zbog slabih međumolekulskih veza

Duromeri (duroplasti) – postupkom polimerizacije ne polimerizira do umrežavanja

- nego samo do prvog stupnja
- proizvodi se oblikuju iz još neumreženog polimera
- zagrijavanjem vrlo malo mekšaju ili uopće ne mekšaju, dolazi do umrežavanja
- netopljivi, netalivi i nemogu bubriti
- ne mogu se plastično preoblikovati (zagrijavanjem dolazi do termogradacije)

Elastomeri – rahlo prostorno umrežene makromolekule

- materijali koji pri sobnoj temperaturi mogu biti višestruko produljeni, a nakon prestanka istežanja se vraćaju na početne dimenzije
- netopljivi, netaljivi i ne bubre
- mogu se oblikovati u omekšanom stanju [1][2]

3. INSTRUMENTALNE METODE ANALIZE POLIMERA

Instrumentalne metode analize polimera sam u sljedećem poglavlju podjelio na 4 grupe:

- 3.1. Kromatografija
- 3.2. Spektrofotometrija
- 3.3. Metode ispitivanja toplinskih svojstava
- 3.4. Mikroskopske metode

3.1. Kromatografija

Odvajanje i karakterizacija polimera može se provesti korištenjem različitih kromatografskih tehnika. Kromatografske metode osiguravaju sveobuhvatnu karakterizaciju složenih makromolekula s višestrukoum raspodjelom. Unatoč brojnim prednostima kromatografskih metoda, postoje i neke poteškoće, poput otapanja polimera u otapalu, što predstavlja interakciju komponente miješanog otapala s polimernim lancem. Funkcionalne skupine duž polimernog lanca mogu tvoriti veze s različitim polarnim komponentama miješanog otapala. [3]

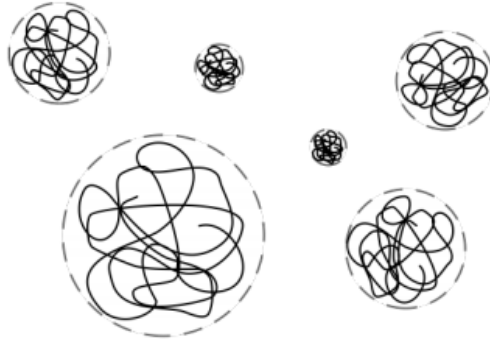
Kromatografija je instrumentalna metoda koja odjeljuje sastojke smjese ovisno o njihovoj raspodjeli između dviju faza, pri čemu je jedna nepokretna, a druga se kreće u određenom smjeru (pokretna faza). Nepokretnu fazu nazivamo sorbens (lat. sorbere – upijati), i ta faza je najčešće čvrsta tvar, ali može biti i tekućina ili gel. Pokretnu fazu nazivamo eluens (lat. eluere – ispirati), i ta faza je najčešće u tekućem obliku i ona prolazi kroz kolonu. [4]

3.1.1. Gel-filtracijska kromatografija (GPC)

Kromatografija isključenja, poznata i pod nazivom gel-filtracijska kromatografija (GPC) je uveliko prihvaćena analitička metoda korištena za razdvajanje, pročišćavanje i karakterizaciju biopolimera i sintetskih polimera.

Otpalo/eluens koje se koristi za gel-filtracijsku kromatografiju (GPC) mora biti kompatibilan s vrstama polimera koji se analiziraju kako bi formirali homogenu otopinu. Svaki polimerni lanac stvara samostalnu polimernu konformaciju u

razrijeđenoj otopini pri čemu ne dolazi do međusobne interakcije između pojedinih lanaca.



Slika 4. Tvorba nasumičnih namotaja polimera u razrijeđenoj otopini bez međusobnih interakcija između lanaca [4]

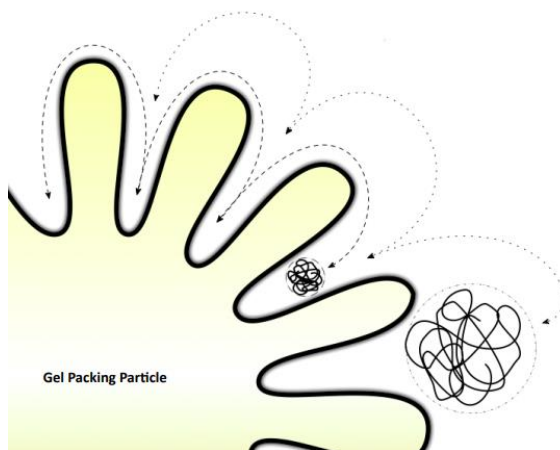
Različita otapala/eluensi će solvatirati ili nabubriti polimerne molekule do određenog stupnja. Preferiran stupanj solvatacije je umjeren do visokog. Polimerna molekula određenog polimernog tipa, i određene duljine lanca će u određenom otapalu zauzeti određen volumen.



Slika 5. Polimeri s dobrim i lošim stupnjem solvatacije [4]

Razrijeđena otopina polimera se unosi u kromatografsku kolonu koja je ispunjena punilom. Punila koja se koriste za gel-filtracijsku kromatografiju su porozna i veličina tih pora će odlučiti raspon molekularnih masa za koji su primjenjenije. Drugačije vrste punila su dostupne ovisno o tipu polimera, primjeni i očekivanom rasponu molekularnih masa.

Eluens će u prenositi otopinu polimera kroz kolonu. Polimerne molekule većeg volumena neće biti u mogućnosti da u porama punila provedu dulje vrijeme te će zbog toga prve napustiti kolonu. Polimerne molekule manjeg volumena se duže vrijeme zadržavaju u porama punila te zbog toga kasnije napuštaju kolonu. Ako je polimerna molekula prevelika da se zadržava u porama punila, ona će jednostavno proći kroz međuprostor čestica i napustiti kolonu. Za takve molekule kažemo da su iznad točke isključenja.



Slika 6. Prikaz interakcije punila u koloni i polimernih molekula različitih veličina [4]

Za uspješnu analizu je potrebno odabrati kolonu u kojoj će polimerne molekula bar neko vrijeme provesti u porama punila i da između molekula polimera i punila ne dolazi do kemijskih reakcija.

Detektorom koncentracije se mjeri količina polimernih molekula, razdjeljena po molekularnim veličinama kako izlazi iz kolone kroz vrijeme. Distribucija molekularnih veličina se tada prevodi u distribuciju molekularnih masa te se računaju:

M_n – prosječna molekulska masa

M_w – ukupna masa podijeljena s ukupnim brojem molekula

P_d – polidisperznost (M_w/M_n)

[5] [6]

3.1.2. Tekućinska kromatografija (LC)

Tekućinska kromatografija je postala jedan od najvažnijih alata za razdvajanje, identifikaciju i kvantifikaciju u analitičkim laboratorijima. Tekućinska kromatografija je moćan instrument za karakterizaciju polimera te se njegova svojstva kao što su distribucija molarne mase, kemijski sastav kao i interakcije između polimera i otapala. Razlikujemo dvije vrste tekućinske kromatografije: klasična tekućinska kromatografija (LC) i tekućinska kromatografija visoke učinkovitosti (HPLC). Razlika je u tome što kod klasične tekućinske kromatografije mobilna faza kroz kolonu prolazi djelovanjem sile gravitacije, dok kod HPLC mobilna faza prolazi kroz kolonu uz pomoć pumpe. HPLC je manje osjetljiva na sastav mobilne faze i na promjene u temperaturi, te također može podnijeti širi raspon molekularnih masa polimera. [3] [7]

Tekućinsku kromatografiju također možemo podijeliti prema prirodi stacionarne faze i načinu separacije:

1. Tekuća/tekuća kromatografija (LLC) - je pregradna kromatografija ili kromatografija otopine. Uzorak zadržava pregrada između pokretne i nepokretne faze. Pokretna tekućina ne može biti otapalo za stacionarnu tekućinu, tj. između tekućina nepokretne i tekućina pokretne faze ne smije doći do kemijske reakcije.
2. Tekuća/kruta kromatografija (LSC) – je tip adsorpcijske kromatografije. Adsorbentom kao što je npr. silika gel se ispuni kolona za kromatografiju i zatim se pokretna faza pokreće kroz kolonu i na taj način provodi separacija uzorka.
3. Kromatografija ionske izmjene – koristi zeolite i sintetičke organske i anorganske smole za kromatografsku separaciju na način izmjene iona između uzorka i smole. Spojevi koji imaju ione različitih afiniteta od smola mogu se odvojiti.
4. Kromatografija isključenja – u postupku se koristi jednolični neionski gel koji odvaja molekule u skladu s njihovim molekularnom veličinom. Male molekule lakše provode vrijeme u porama punila u koloni pa se tamo dulje zadržavaju, dok veće molekule prve izlaze iz kolone.

Prednosti tekuće kromatografije:

- odvajanje uzoraka s visokom temperaturom vrelišta
- nije ograničena isparljivosti uzorka
- pokretna faza omogućava dodatnu kontrolu nad separacijom

Nedostaci tekuće kromatografije:

- manje osjetljivija od plinske kromatografije
- detektori mjerenja mogu odgovoriti na nosač otapala, kao i na ispitivani uzorak

[8]

3.1.3. Plinska kromatografija (GC)

Plinska kromatografija (GC) uspostavljena je kao jednostavan i brz način elementarne analize polimernih materijala.

Ona je metoda koja se zasniva na razlici u raspodjeli tvari između dviju faza koje se međusobno ne miješaju. Pri tome se mobilna (pokretna) faza u plinovitom obliku kreće preko ili kroz stacionarnu (nepokretnu) fazu sadržanu u koloni. Plinska kromatografija primjenjiva je za tvari koje su hlapljive na njezinim radnim temperaturama, a uglavnom se temelji na mehanizmima adsorpcije, masene distribucije ili isključivanja po veličini

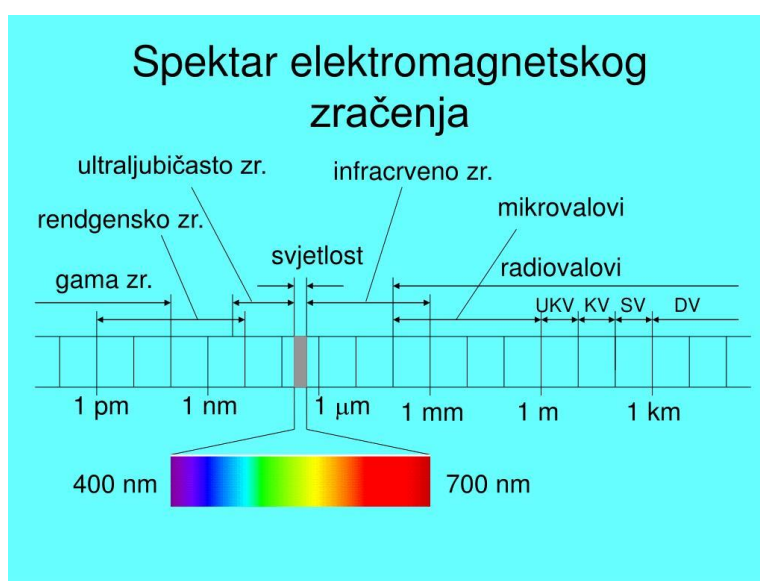
Pod plinskom kromatografijom uobičajeno se podrazumijeva plinsko-tekućinska kromatografija (GLC) čiji je temelj funkcioniranja razdjeljenje tvari između pokretne plinovite i nepokretne tekuće faze. Ona se provodi tako da se analizirani spojevi prevedeni u plinoviti oblik eluiraju pomoću plina kao pokretne faze uzduž kolone. Pokretna faza je sam plin nosač pa nema interakcija s analitom. Kod GSC (plinsko-adsorpcijska kromatografija) odjeljivanje se temelji na adsorpcijsko-desorpcijskom procesu između plinovite i čvrste faze. Tipične nepokretne faze čine anorganski adsorbensi. Prednosti GSC pred razdjelnom GLC su široki radni temperaturni interval, stabilnost bazne linije te brzo uravnoteženje. Nedostatci su asimetrični pikovi koji nastaju zbog uskog linearnog područja adsorpcijske izoterme, duga vremena zadržavanja zbog velikih adsorpcijskih entalpija, heterogene površine i katalitičke aktivnosti

mnogih adsorbenasa te ograničeni broj adsorpcijskih medija koje je teško standardizirati. [9] [10]

3.2. Spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja proučava interakciju elektromagnetskog zračenja i materije. Spektroskopija se koristi u mnogim granama prirodnih znanosti jer daje informacije o građi i sastavu tvari, njezinoj temperaturi, tlaku. Kao rezultat spektroskopskog istraživanja dobiva se spektar. Za svako snimanje spektra, potrebno je imati: izvor zračenja, uzorak, monokromator i detektor.

Elektromagnetsko zračenje se iz izvora usmjerava na uzorak, koji može apsorbirati, raspršiti, ili reflektirati svjetlo. Ukoliko uzorak emitira zračenje, izvor zračenja je sam uzorak. Zračenje sa uzorka se vodi prema monokromatoru, koji propušta samo jednu valnu duljinu prema detektoru. Kao monokromator se najčešće koristi optička rešetka. U starijim instrumentima se koristila i optička prizma, ali ona je nepraktična jer ima nelinearni lom svjetla. Detektor primljeno zračenje pretvara u signal, koji se može zapisati kao spektar svjetla. Detektor primljeno zračenje pretvara u signal, koji se može zapisati kao spektar. Svjetlost je elektromagnetsko zračenje koje je vidljivo ljudskom oku. Ljudsko oko može u prosjeku vidjeti svjetlost s valnom duljinom u rasponu od 390 do 750 nm. Elektromagnetsko zračenje možemo predočiti kao roj čestica koje se nazivaju fotoni. Svaki foton nosi određenu količinu energije. Cjelokupni raspon zračenja koje nastaje u svemiru nazivamo elektromagnetski spektar. [11]



Slika 7. Spektar vidljivog zračenja [5]

3.2.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrvena spektroskopija je instrumentalna metoda za detekciju, odnosno identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli. Kada govorimo o infracrvenoj spektroskopiji, podrazumijevamo područje spektra elektromagnetskog zračenja u rasponu od 2,5-15,0 mm. [4]

Infracrveni spektar je snimka apsorbiranog svjetla kao funkcija valne duljine. Apsorbira se samo svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste kako bi došlo do apsorpcije. Faktori koji određuju apsorpcijski položaj su: jačina veze, masa atoma u vezi (uz istu jakost veze) i vrsta vibracije, a jačinu energije određujemo iz energija disocijacije molekule promatrane molekule.

Postoje dvije vrste vibracija: 1. Istezanje (stretching)

- dolazi do promjene duljine veze

- vibracijama istezanja odgovaraju veći valni brojevi

2. Savijanje (bending)

- dolazi do promjene kuta veze

- vibracije istezanja možemo dalje podijeliti na sjeckanje, (scissoring), ljuljanje(rocking), klanjanje(wagging) i uvrtnje(twisting)

- vibracijama savijanja odgovaraju manji valni brojevi

Pri svakoj promjeni oblika molekule dolazi do vibracija, tj. istezanja veza, savijanja veza ili interne rotacija oko pojedinih veza. Asimetrično istezanje/savijanje i interna rotacija mijenjaju dipolni moment molekule, stoga je ono IR aktivno. Simetrično istezanje/savijanje ne mijenja dipolni moment molekule i nije IR aktivno.

IR spektar najčešće se dobiva mjerenjem apsorpcije IR zračenja, premda se koriste i IR emisija i refleksija. IR spektar nekog spoja daje važne informacije o njegovog kemijskoj prirodi i molekulskoj strukturi, a može se podijeliti u dva područja: područje funkcionalnih skupina ("fingerprint" regija) (4000-1000 cm^{-1}) i područje otiska prsta ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$). Najviše informacija kod interpretacije IR spektara dobije se iz područja

funkcionalnih skupina (polarne kovalentne veze). Neke funkcionalne skupine mogu se vidjeti kao kombinacija različitih vrsta veza. Npr. ester, COOR sadrži C=O i C-O veze. U području otiska prsta asigniranje je otežano zbog kompleksnosti spektra. Kada govorimo o interpretaciji IR spektara, treba naglasiti da se općenito samo određeni signali interpretiraju u IR spektrima, te se nikada ne pripisuju sve vrpce nekoj funkcionalnoj skupini. Zapravo se iz podataka o valnom broju na kojima se pojavljuju određene vrpce pri definiranim područjima IR spektra, definira tip molekule, vrsta veze koja u promatranoj molekuli postoji. Na taj način, nepoznata molekula, može se svrstati u određenu skupinu molekula prema posjedovanju karakterističnih veza/skupina, ali se nikako ne može donijeti interpretacijom IR spektra zaključak o kompletnoj strukturi ispitivane molekule. Za tako nešto, potrebno je kombinirati informacije prikupljene analizom rezultata drugih spektroskopskih/spektrometrijskih tehnika. [4]

3.2.2. Nuklearna magnetska rezonancija (NMR)

Nuklearna magnetska rezonancija je najučinkovitija i najznačajnija metoda za promatranje strukture i dinamike polimernih lanaca kako u talini, tako i u čvrstom stanju. Nesumnjivo najšira primjena NMR spektroskopije je na području određivanja strukture.[12]

Ova vrsta spektroskopije uključuje energijske promjene atomskih jezgara, za što je nužno magnetsko polje da bi se te promjene zapazile. Sve elementarne čestice atoma – elektrone, protone i neutrone karakterizira svojstvo koje se naziva spin (engl. spin vrtnja, kutni moment). Spin je karakteriziran kvantnim brojem ukupnog spina jezgre I . Jezgre koje rotiraju i imaju kvantni broj spina jezgre različit od nule ponašaju se kao mali magneti, tj. magnetni dipoli.

Budući da je jezgra građena od protona i neutrona, a protoni su pozitivno nabijeni, vrtnja naboja inducira magnetsko polje, tj. magnetski moment jezgre (μ) i moguć je efekt nuklearne magnetske rezonancije.

Magnetski moment jezgre definiran je spinskim kvantnim brojem I ($I=0, 1/2, 1, 3/2$ itd). One jezgre koje imaju nuklearni spin jednak $1/2$ imaju sfernu raspodjelu naboja, dok jezgre čiji je spin veći od $1/2$ imaju nesferičnu raspodjelu naboja. [4]

- Tri su vrste jezgara:
1. -jezgre s $I=0$ - nemaju interakciju s primijenjenim magnetskim poljem tj. one nisu NMR kromofori
-imaju jednak broj protona i neutrona i nemaju vrtnju oko osi
 2. -jezgre s $I=1/2$ - imaju magnetsko polje različito od 0 i primjenjuju se u NMR-u, a to su najčešće izotop vodika ^1H i ugljika ^{13}C
 3. -jezgre s $I > 1/2$ - imaju oba magnetska momenta
-ova skupina uključuje i izotope poput ^2H i ^{14}N

U principu svaka jezgra može biti smatrana kao NMR aktivna jer posjeduju nuklearni spin, ali za jednostavnu upotrebu se koriste samo one jezgre s nuklearnim spinom koji iznosi $1/2$. Do toga dolazimo iz činjenice da te jezgre mogu postojati samo na dvije energetske razine, i pošto promatramo promjene između te dvije razine, krajnji NMR spektar će biti lakši za razumijevanje. Jezgre s većim brojem nuklearnog spina se mogu

naći na većem broju energetskih razina stoga je krajnji NMR spektar mnogo kompliciraniji. [13]

Općenito, nuklearnu magnetsku rezonanciju možemo pratiti na dva načina. Može se promatrati nuklearna apsorpcija, odnosno razlika apsorbiranih energija i ta metoda se naziva metoda kontinuiranog vala ili CW NMR. Na tome tipu su se bazirali stariji tipovi NMR instrumenata, te su preparati potrebni za analizu imali masu od 30 mg što je poprilično velika količina. Ovim principom se mijenja vanjska frekvencija u vidu kontinuiranog vala, i jezgra apsorbira točno onu energiju koja je pogodna i dolazi do naglog skoka u energiji. Mjeri se razlika u apsorbiranoj energiji.

Druga metoda je metoda nuklearne indukcije, odnosno praćenje tzv. relaksacijskog efekta, na osnovu zračene energije. Ova metoda koristi svega nekoliko mg uzorka te se na njoj temelje današnji instrumenti. Radi se o tzv. FT NMR metodi kod koje se jezgra pobudi djelovanjem radiofrekventnog pulsa, apsorbira frekvenciju te dolazi do rezonancije. Jezgra se zatim relaksira i vraća u niži energijski nivo i upravo se mjeri taj fenomen koristeći Fourierove transformacije kao matematičku podlogu. [13]

3.2.3. Ramanova metoda mikroskopije

Ramanova metoda spektroskopije se oslanja na otkrivanje neelastično raspršenih fotona, dok se većina ostalih spektroskopskih metoda, poput apsorpcije infracrvenog zračenja koja se koristi za daljinsko uzorkovanje, oslanja na detekciju propuštene svjetlosti kroz struju uzorka. Nerazorna priroda Ramanove metode spektroskopije i fleksibilnost u uzorkovanju u načelu daju idealnu metodu za analizu. Istraživanje polimera Ramanovom spektroskopijom dugo je bilo poželjna, ali vrlo složena tehnika. Problemi povezani s fluorescencijom, povećani s prisutnošću aditiva u polimeru, značili su da su vibracijski spektri polimera uglavnom ograničeni na infracrvenu spektroskopiju. Konvencionalna Ramanska spektroskopija koristila se samo za materijale koji imaju nisku fluorescenciju i koji su prošli opsežnu pripremu prije ispitivanja.

To je posebno nesretno jer tehnika, sa svojom visokom osjetljivošću na nepolarne vrste (poput C=C i C=S) koje čine polimerne lance i proizvode, ima očite potencijalne prednosti u odnosu na metodu infracrvene spektroskopije.

Nedavni napreci, koji kombiniraju uporabu izvora infracrvenog zračenja s tehnikama prikupljanja Fourier-ove transformacije za proizvodnju Ramanovih spektra, omogućili su da se ovi problemi značajno smanje ili prevladaju u potpunosti. To je pokrenulo ponovno preispitivanje uloge Ramanove spektroskopije u istraživanju polimera.

Prednosti ove metode su:

- posebna pogodnost za proučavanje polimera zbog osjetljivosti metode na strukturu molekula koje sadrže nepolarne vrste [C–O–C] koje obično čine okosnicu sintetskih polimera
- nije potrebna posebna priprema uzoraka
- metoda se temelji na raspršavanju, ne pati od ograničenog uzorkovanja
- metoda se može koristiti za rutinske analize

Nedostaci ove analize su:

- prisutstvo fluorescencije može stvoriti problem
- rasut signal je relativno slab
- uzorci se mogu razgraditi na svjetlosti

3.3. Metode ispitivanja toplinskih svojstava

Polimeri se susreću s povišenim temperaturama gotovo na svakom koraku u fazama proizvodnje, sastavljanja i obrade, pa čak i u upotrebi, pa je potrebno mnogo informacija o njihovom toplinskom ponašanju.

Toplinska analiza smatra se naprednijom od kvalitativnog do kvantitativnog mjerenja. Toplinsko frakcioniranje je poboljšan korak u modernim metodama za razumijevanje strukture polimera i njegovu vezu sa svojstvima. Na raspolaganju su instrumentalne metode za identifikaciju i karakterizaciju kako bi se odredile mnoge karakteristike polimernog materijala. Toplinska analiza može se provesti uz pomoć termogravimetrijske analize (TGA), diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i diferencijalne termičke analize (DTA). Ispitivanje polimera pokazuje podugačke lance i prirodu polimera velike molekulske mase.

3.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG) je tehnika u kojoj se masa polimera mjeri kao funkcija temperature ili vremena dok se uzorak podvrgava programu kontrolirane temperature u kontroliranoj atmosferi. Raspon temperature za komercijalne termogravimetrijske analize iznosi oko 1000 °C ili više, što je dovoljna gornja granica za primjenu polimera.

Polimeri općenito pokazuju gubitak mase, iako se može primijetiti porast mase prije razgradnje pri sporim brzinama zagrijavanja u oksidirajućoj atmosferi. Gubitak mase može se kategorizirati kao isparljive komponente poput apsorbirane vlage, zaostalih otapala, aditiva niske molekularne mase ili oligomera koji obično isparavaju na temperaturi oko 300 °C; produkti reakcije, kao što su voda i formaldehid iz stvrdnjavanja fenolnih i amino smola, koji uglavnom nastaju između 100 °C i 250 °C; i stvaranje hlapljivih produkata razgradnje dobivenih lančanom cijedenjem za koje su obično potrebne temperature iznad 200 °C, ali ne više od 800 °C.

Svi ovi postupci gubitka mase karakteriziraju termogravimetrijsku analizu i prinose informacijama kao što su sastav, stupanj očvršćivanja i toplinska temperatura stabilnost. Kinetikom ovih procesa također se može odrediti stvrdnjavanje, toplinska stabilnost i starenje zbog toplinskih i termo-oksidativnih procesa. [14][15]

Prednosti termogravimetrijske analize:

- pomaže identificirati potpuni profil raspadanja polimera određivanjem gubitaka mase različitih molekularnih fragmenata koji se odvajaju zagrijavanjem malog uzorka sobne temperature kontroliranom brzinom grijanja dok se u potpunosti ne sagorijeva u pepelu
- pomaže u razvoju novih proizvoda s kontroliranom molekularnom strukturom proizvoda prilagođenih specifičnim karakteristikama taljenja, kristalizacije i/ili raspada
- moguća identifikacija polimernih materijala na temelju različitih ponašanja kristaliničnosti

Nedostaci termogravimetrijske analize:

- analizom se uništava uzorak [3]

Termogravimetrijskom analizom dobivamo krivulju koja nam predstavlja promjene u masi uzorka u odnosu na temperaturu. Derivacijom te krivulje dobivamo DTG krivulju koja nam govori o ovisnosti brzine promjene mase o temperaturi. Najznačajnije točke tih krivulja su:

T° - temperatura pri kojoj počinje razgradnja

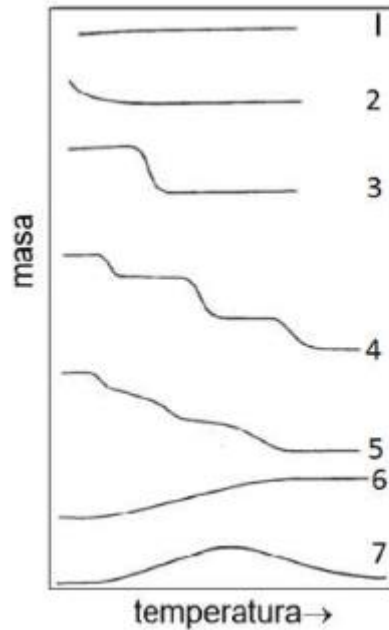
T_{max} - temperatura maksimalne brzine razgradnje ($^{\circ}C$)

α_m - konverzija maksimalne brzine razgradnje ($^{\circ}C$)

m_f - konačna masa uzorka (g)

R_{max} – brzina gubitka mase uzorka (%)

Δm – gubitak mase uzorka (g) [14] [15]



Slika 8: Prikaz termogravimetrijskih krivulja različitih oblika [6]

3.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je instrumentalna metoda koja omogućuje mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzoraka (nekoliko miligrama). Toplinska analiza diferencijalnom skenirajućom metodom zasniva se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i inertnog, referentnog materijala određenom brzinom. Mjeri se razlika dovedene energije u ispitivani i referentni uzorak kao funkcija temperature pri izlaganju kontroliranom temperaturnom programu. Za vrijeme mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ($\Delta T = 0$), a da bi se to ostvarilo uzorku treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira s endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet, C_p , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, ΔC_p , temperature faznih prijelaza (talište, T_t ; staklište, T_g ; kristalište, T_c), topline faznih prijelaza (toplina

kristalizacije, ΔH_c ; toplina taljenja, ΔH_t), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji).

Prednosti - mjerenja se koriste samo u uskim rasponima temperature kako bi se zabilježili fazni prijelazi poput taljenja a ne kako bi se promatrali toplinski učinci degradacije pri visokoj temperaturi

- mogu se zabilježiti entalpijske promjene
- brza metoda provjere novih materijala

Nedostaci – destruktivna metoda (od uzorka ostaje samo pepeo) [3]

3.3.3. Diferencijalna termalna analiza (DTA)

Diferencijalna termalna analiza (DTA) je postupak koji se često koristi pri analizi materijala koji reagira ili se raspada na višim temperaturama. Prati se razlika u temperaturi između uzorka i inertnog referentnog materijala. Fazne promjene i kemijske reakcije što se odvijaju u uzorku s povećanjem temperature povećavaju temperaturnu razliku na temperaturama koje su karakteristične za uzorak. [16]

Diferencijalna toplinska analiza je tehnika razvijena za proučavanje pojava koje nastaju prilikom zagrijavanja materijala. DTA karakterizira polimerne molekularne strukture u smislu prijelaza prvog i drugog reda. Diferencijalna toplinska analiza s grijanjem, hlađenjem ili grijanjem i izotermalnim ispitivanjima tehnološkog razvoja pomaže u izmjeri uzoraka u usporedbi sa standardima. On mjeri temperaturnu razliku između uzorka i norma tijekom cijelog sustava grijanjem ili hlađenjem pod kontroliranim stupnjem grijanja ili hlađenja. Rezultati daju podatke o prijelazima prve i druge faze. DTA je nezamjenjiv alat za rad s polukristalnim polimerima.[3]

3.4. Mikroskopske metode

Za veliko povećanje slika vrlo sitnih predmeta za proučavanje strukture različitih tijela služi mikroskop. U biti on se sastoji od dviju sabirnih ili konveksnih leća koje su centrično smještene u jednoj cijevi (tubusu). Optička leća koja stoji nasuprot predmetu, takozvani objektiv, ima malu žarišnu duljinu i mali promjer. Objektiv se prema predmetu namjesti tako da se predmet nalazi izvan žarišne daljine. Kako je predmet vrlo malen, osvjetljava se pomoću konkavnog (ispupčenog) sfernog zrcala. Pomoću objektivna dobiva se od predmeta stvarna (realna), obrnuta i uvećana slika. Ta se slika promatra drugom lećom većeg promjera koja se zove okular, a smještena je tako da stvarna slika, koju daje objektiv, pada blizu žarišne daljine okulara. Okular koji pri tom služi kao povećalo stvara uvećanu i prividnu (virtualnu) sliku predmeta na daljini jasnog vida. [17]

3.4.1. SEM mikroskopska metoda

SEM pruža koristan alat za procjenu polimera i njihovih krajnjih proizvoda tijekom proizvodnih procesa, a pokazao se kao vrlo koristan instrument za procjenu morfologije polimera. Sa SEM mikroskopom možemo vidjeti: topografiju (teksturu/površinu uzorka), morfologiju (veličinu, oblik, poredak čestica), sastav (elementarni sastav uzorka), kristalnu strukturu (poredak prisutan u uzorku). Uzorci moraju biti dovoljno mali da stanu u komoru za uzorke. Uzorci moraju biti električno provodljivi. Uzorci polimera se obično trebaju premazati metalnom legurom kako bi postali provodni i kako bi se sačuvala dobra rezolucija slike. Kad se uzorak pravilno pripremi, stavlja se u komoru za uzorke. Jednom kada je komora pod vakuumom, visoki napon se postavlja preko volframove niti kako bi se stvorilo snop visokoenergetskih elektrona koji služi kao katoda. Položaj anode omogućuje da generirani elektroni ubrzavaju prema uzorku. Kondenzacijske leće sažimaju elektrone u snop, a leće objektivna fokusiraju snop na uzorak. Trodimenzionalne slike proizvedene od strane SEM-a jasno pokazuju površinske značajke, poput prisutnosti modifikacija površine, završne primjene, habanja, kao i prirode i uzroka kvara polimera. SEM je stoga koristan za procjenu konstrukcije, pokrivenosti, ujednačenosti, strukture površine i učinaka habanja. [3] [17]

Prednosti: - lakša priprema uzoraka

- mogućnost promatranja većih uzoraka
- mogućnost pregleda veće površine uzorka

Nedostaci: - maksimalno povećanje je manje nego kod TEM-a (500,000 puta)

- moguće oštećenje površine uzorka nanošenjem legure

3.4.2. TEM mikroskopska metoda

TEM je važna instrumentalna metoda koja se koristi za bolje razumijevanje organizacije funkcionalnih polimernih sustava. TEM se intenzivno koristi od svog osnutka. Daljnjim razvojem elektronske tomografije, detaljna analiza 3-D oblika s nanometarskom razlučivošću je postala dostupna. Rezultati analize TEM slike pokazuju raspodjelu i temeljne korelacije strukture i svojstva. Korisna je za temeljnu i primijenjenu analizu perspektivnih polimernih materijala. S TEM-om možemo vidjeti: morfologiju (oblik, veličinu, poredak čestica u uzorku), kristalnu strukturu (raspored atoma u uzorku i nedostaci u strukturi (defekti)), sastav (elementarni sastav uzorka).

Uzorci moraju biti izuzetno tanki da bi bili elektroni transparentni kako bi snop elektrona mogao prodrijeti. Ultramikrotomija je metoda koja se koristi za rezanje uzoraka. Odrezi moraju biti debljine 50-100 nm za učinkovitu TEM analizu s dobrom rezolucijom. Umjesto korištenja rasterskog skeniranja preko površine uzorka, snop elektrona se ovdje 'prenosi' kroz uzorak. Tamnija područja na mikrografu indiciraju gušće pakiranje atoma što se povezuje s manjim brojem elektrona koji dosežu fluorescentni ekran. Elektroni koji prodiru uzorak sakupljaju se na ekranu/detektoru i pretvaraju u sliku.

Prednosti: - moguća su uvećanja do 50,000,000 puta

- moguć je prikaz individualnih atoma

Nedostaci: - zahtjevna priprema uzoraka

- struktura uzorka može biti oštećena tokom pripreme
- vidno polje je vrlo usko i moguće je da ne predstavlja čitav uzorak kao cjelinu

4. UTJECAJ POLIMERA NA OKOLIŠ

Utjecaj industrijaliziranih nacija na svjetski okoliš pitanje je sve veće zabrinutosti. U nekim krugovima izražava se mišljenje da se ovaj problem pojavio tek nedavno, ali to nije istina. Okoliš je bio na političkom planu još davne 1970. godine, kada je proglašena Europskom godinom očuvanja. Međutim, u mnogim se područjima učinilo malo kako bi se pokazalo da je naučena lekcija tijekom godina. Potrošnja i dalje neumoljivo raste i nema dokaza o bilo kakvoj dubokoj ili učinkovitoj zabrinutosti za ograničenost Zemljinih resursa. Što god određeni ekonomisti i političari govore, zakoni termodinamike govore nam da postoji granica rasta. Prije ili kasnije moramo prihvatiti tu činjenicu i u skladu s tim prilagoditi naše navike.

Zagađenje se definira kao čovjekovo unošenje tvar u okoliš koje uzrokuju opasnosti za ljudsko zdravlje, štete životnim resursima i ekološkim sustavima, oštećuju strukturu ili ometaju zakonito korištenje okoliša (slika 10).

Ta sveobuhvatna definicija uključuje utjecaj polimera na okoliš, u izvornom obliku kao sirovine, na primjer u obliku termoplastičnih peleta i u njihovom gotovom obliku kao odbačene predmete, izrađene za određenu upotrebu. U oba je slučaja plastični otpad vrlo vidljiv, a ljudska inertnost na njega uzrokuje sve veću zabrinutost (slika 10).



Slika 9: neodgovorno odlaganje pokimera u okoliš [7]

Ostaci plastike su rasprostranjeni po cijelom svijetu. To je na primjer postala uobičajena odlika plaža i priobalnih voda blizu gusto naseljenih regija svijeta, poput Europe i Sjeverne Amerike. Rasprostranjena je duž glavnih rijeka u industrijaliziranim nacijama. Sve je veći problem daleko na otvorenom moru, daleko od glavnih navigacijskih putova. U posljednjim godinama, plastično zagađenje obično ima oblik kuglice ili peleta, kako ih je pripremio proizvođač polimera. Ovi peleti ulaze u okoliš na brojne načine, uključujući prosipanje tijekom utovara tereta i gubitke tijekom prijevoza.

Učinak tako širokog onečišćenja polimerima na morski život je značajan. Morske kornjače, npr., mogu zamijeniti plastične pelete za hranu. Konzumirajući ove pelete, kornjače ne mogu više pravilno roniti za hranom i stoga umiru. Morske ptice također mogu zamijeniti pelete za hranu. Posljedice su također smrtonosne (neprobavljivi polimer im začepljuje crijeva).

Smanjenje u kvaliteti ponašanja na obali je također ozbiljno. Uživanje ljudi je ozbiljno oštećeno kada su plaže prekrivene plastičnim ostacima, kao što su odbačene polietilenske vrećice i plastične boce za piće. Zbog vidljivosti takvih ostataka nema sumnje da generalna javnost postaje sve svjesnija o zagađenju plastikom. [18]

5. ZAKLJUČAK – TEKSTILNA TEHNOLOGIJA I ODRŽIV RAZVOJ

Tekstilna industrija je jedna od najvećih svjetskih zagađivača okoliša. U svakom koraku proizvodnje tekstila i procesima nakon proizvodnje potrebna joj je velika količina energije, vode i kemikalija. Prema procjenama, tekstilna industrija emitira 1.7 milijardi tona CO₂ godišnje stoga znatno pridonosi globalnom zatopljenju. Utječe na vodu njenim zagađenjem i velikom uporabom prilikom uzgajanja usjeva i prerade tkanine. Tekstilna industrija koristi mnoge toksične kemikalije te znatno utječe na vodu, tlo i bioraznost. Uz sve to, industrija proizvodi 2.1 milijardu tona otpada od kojeg samo 20% bude reciklirano. Pritisak na okoliš je pojačan zato što potražnja za odjećom raste te potrošači svoju odjeću koriste upola kraće nego što su prije 15 godina. Globalna potrošnja odjeće se između 2000. i 2014. udvostručila. Pretpostavlja se da će količina potrošnje robe od 2015. kada je iznosila 62 milijuna tona, do 2030. doseći 103 milijuna tona, a time će rasti i pritisak na okoliš. Do 2030. svjetska tekstilna industrija će iskoristavati 50% više vode, emitirati 63% više stakleničkih plinova i proizvoditi 62% više otpada u odnosu na stanje 2015. godine.

Zbog jeftine radne snage i nedostatka zakona i regulativa vezanih za okoliš, tekstilna industrija je svoju proizvodnju preselila u nerazvijene zemlje. Kako je padao broj zaposlenih tekstilne industrije u SAD-u i Europi, tako je rastao broj u nerazvijenim zemljama. Države poput Bangladeša, Kine, Indije, Pakistana i Vijetnama najveći su proizvođači odjeće. Neke od država izuzetno i ovise o tekstilnoj industriji. U Bangladešu, na Haitiju i u Kambodži tekstil i odjeća su zaslužni za više od 80% prihoda. Sličan broj se i odnosi na broj zaposlenih u tekstilnoj industriji.

Globalizacija je omogućila da se proizvodnja tekstila odvija pod sve nižim cijenama. Cijene su već toliko niske da mnogi potrošači takvu odjeću smatraju proizvodom za jednokratnu upotrebu. Neki to zovu "brza moda" te ju uspoređuju sa brzom hranom. Koncept brze mode prije svega se odnosi na ubrzani proizvodni ciklus i smanjeni životni vijek proizvoda. Globalna potrošnja odjeće se u periodu između 2000. i 2014. udvostručila. U prosjeku svaki čovjek kupi 5 kilograma odjeće svake godine, dok u Europi i SAD-u masa kupljene robe doseže i 16 kilograma.

Jedno od rješenja kako smanjiti utjecaj tekstilne industrije na okoliš je uzgajanjem različitih sorti pamuka i različitih vrsta kao izvor tekstila koji je okolišno prihvatljiviji.

Organski pamuk je proizveden bez korištenja umjetnih gnojiva, herbicida, pesticida. On se uzgaja korištenjem prirodnog gnojiva te se umjesto korištenja pesticida koriste biološkom kontrolom, odnosno unose organizme koji se hrane organizmima koji štete pamuku. Nakon što je ubran, organski pamuk se skladišti bez korištenja fungicida.

Prirodno obojeni pamuk je pamuk dostupan u različitim bojama, a nastao je selektivnim križanjem prirodno mutiranih biljaka te se vlakno može obrađivati bez korištenja bojila. Nadalje, prirodno obojane biljke pamuka imaju bolju otpornost na štetnike i bolesti nego konvencionalni pamuk što također može smanjiti upotrebu pesticida i fungicida.

Povećavanjem transparentnosti i označavanja ekološko prihvatljivih proizvoda se također može smanjiti šteta utjecaj tekstilne industrije na okoliš. Neke tvrtke svojim potrošačima pružaju informacije o utjecaju njihovih proizvoda na okoliš, kao što su emisije CO₂ i upotreba vode. Jasnijim i standardiziranim označavanjem ekološki povoljnih proizvoda bi kupac imao lakši izbor održivije opcije.

Kako pranje i sušenje daju velik doprinos utjecaju odjeće na okoliš, industrija bi mogla pomoći kupcima s pružanjem boljih informacija o smanjivanju tog efekta, npr. sa boljim uputama za njegu odjeće na ušivnim etiketama. [19] [20]

LITERATURNE REFERENCE:

- [1] <http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf>, pristupljeno dana 29.08.2019.
- [2] http://bib.irb.hr/datoteka/901644.2015-09-11_Zavrni_rad_Doli_Ivona.pdf
- [3] Muralisrinivasan Subramanian: Polymer testing: New instrumental methods, 2012
- [4] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_Tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf
- [5] https://www.smithersrapra.com/SmithersRapra/media/Materials-Testing/Chemical%20Testing/GPC_theory_understanding.pdf, pristupljeno dana 30.08.2019.
- [6] https://jordilabs.com/wp-content/uploads/filebase/White_Paper_GPC_Conventional_v_Light_Scattering.pdf, pristupljeno dana 30.08.2019.
- [7] https://hr.wikipedia.org/wiki/Kromatografija#Tekućinska_kromatografija, pristupljeno dana 28.08.2019.
- [8] <https://www.unpa.edu.mx/~aramirez/caracterizacion%20de%20polimeros.pdf>, pristupljeno dana 29.08.2019.
- [9] http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/09/091/0912.htm, pristupljeno dana 30.08.2019.
- [10] <https://repositorij.pharma.unizg.hr/islandora/object/pharma%3A1124/datastream/PDF/view>, pristupljeno dana 28.08.2019.
- [11] https://www.phy.uniri.hr/files/nastava/stranice_kolegija/fizicki_praktikum_IV_ECTS_6/8%20Spektroskopija.pdf, pristupljeno datuma 01.09.2019.
- [12] <https://www.imc.cas.cz/nmr/down/unesco2006p1.pdf>, pristupljeno datuma 29.09.2019.
- [13] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Odredjivanje_struktura_organiskih_spojeva_nastavni_tekst.pdf, pristupljeno dana 31.08.2019.
- [14] https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI_RAD__ANA_PAIC.pdf, pristupljeno dana 01.09.2019.
- [15] https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf, pristupljeno dana 31.08.2019.

- [16] <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=diferencijalna+termalna+analiza>, pristupljeno dana 28.08.2019.
- [17] <https://www.scribd.com/document/83437831/SEM-n-TEM-in-Polymer-Characterization>, pristupljeno dana 29.08.2019.
- [18] The Chemistry of Polymers Fourth Edition; John W. Nicholson 2012
- [19] <https://repositorij.pmf.unizg.hr/islandora/object/pmf%3A4901/datastream/PDF/view>, pristupljeno dana 02.09.2019.
- [20] [http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/633143/EPRS_BRI\(2019\)633143_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/633143/EPRS_BRI(2019)633143_EN.pdf), pristupljeno dana 02.09.2019

SLIKOVNE REFERENCE:

- [1] <https://bs.wikipedia.org/wiki/Polimer>, pristupljeno dana 29.08.2019
- [2] <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html>, pristupljeno dana 31.08.2019.
- [3] <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2210>, pristupljeno dana 31.08.2019.
- [4] https://www.smithersrapra.com/SmithersRapra/media/Materials-Testing/Chemical%20Testing/GPC_theory_understanding.pdf, pristupljeno dana 01.09.2019.
- [5] <https://www.slideserve.com/samuel-buck/spektar-elektromagnetskog-zraenja>, pristupljeno dana 01.09.2019.
- [6] M.E. Brown, Introduction to Thermo Analysis, Kluwer Academic New York, 2004, str 45, prilagođeno prema literaturnom izvoru
- [7] <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy/guest/40356591-ffe5-43ee-9ed2-7bdd822a675e/kemija-8/m03/j05/indeks.html>, pristupljeno 03.09.2019.