

14. maj 2020.

Napomena: poslednje predavanje

24. Makromolekuli

Makromolekuli ili polimeri su veoma dugački molekuli (slični lancima) koji nastaju povezivanjem **kovalentnom vezom** velikog broja (stotine ili hiljade) malih molekula, takozvanih **monomera** (pavilnije, monomernih jedinica ili ponavljajućih jedinica).

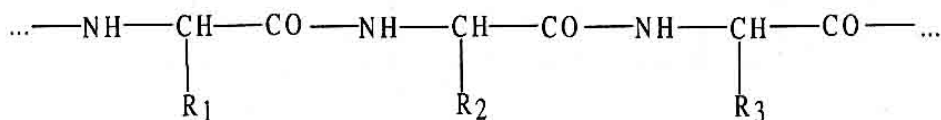
Stepen polimerizacije predstavlja broj monomernih jedinica u makromolekulu, a drugačije se može opisati odnosom M/M_0 (molarne mase polimernog lanca, M , i molarne mase monomera, M_0).

Izraz **polimer** izveden je od grčkih reči **poli** i **meros** što znači »mnogo delova«.

Makromolekuli su svuda oko nas, i mogu biti **prirodni** i **sintetički**.

Prirodni makromolekuli su na primer ugljeni hidrati, proteini, nukleinske kiseline kao i prirodni kaučuk, prirodne smole, pamuk, vuna, svila.

Kod proteina (polipeptida) različite aminokiseline vezuju se peptidnim (amidnim) vezama $-CO-NH-$ u peptidne lance,



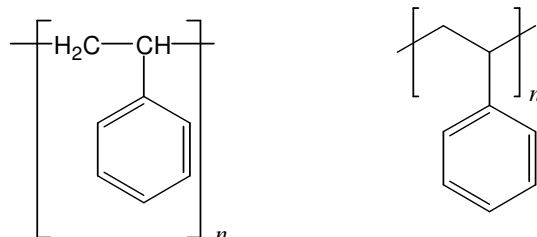
Slika 1. Struktura polipeptidnog lanca (sa $R_1, R_2, R_3 \dots$, označeni su bočni lanci aminokiselina).

Sintetičke polimere čovek je sintetisao u cilju dobijanja materijala boljih svojstava i niže cene od već postojećih. Broj sintetičkih makromolekula je ogroman.

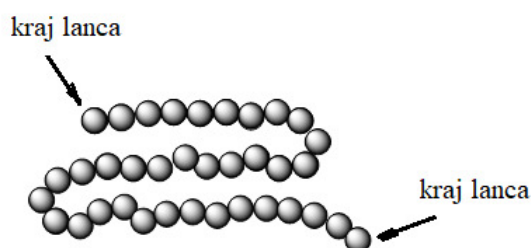
Struktura polimera

Ponavljajuća jedinica u polimeru je deo polimera takav da se ceo polimer može dobiti međusobnim povezivanjem velikog broja ovih jedinica. Struktura polimera crta se uobičajeno prikazivanjem samo jedne ponavljajuće jedinice koja se stavlja u zagradu sa donjim indeksom n . Ovaj indeks označava **broj ponavljajućih jedinica** u makromolekulu. To je prikazano na primeru polistirena, sintetičkog polimera slika 2.

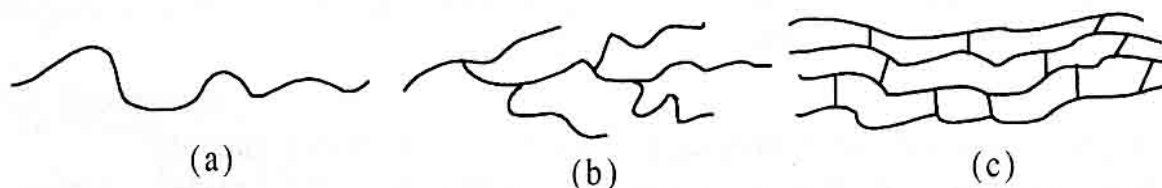
Za polimer se kaže daje **linearan** kada ima samo dva kraja (slika 3, slika 4a). Postoje i razgranati polimeri koji imaju broj krajeva lanca veći od 2, zbog prisustva grana (slika 4b), kao i umreženi (slika 4c) u kojima se u tačkama spoja lanci međusobno povezuju formirajući mrežu.



Slika 2. Dva načina prikazivanja strukture polistirena. Indeks n označava broj ponavljajućih jedinica u molekulu polimera.



Slika 3. Model linearnog polimera



Slika 4. Struktura polimera a) linearan, b) razgranat c) umrežen

Klasifikacija polimera

Polimeri se mogu klasifikovati na nekoliko načina.

1. **Prirodni** (celuloza, skrob, proteini, nukleinske kiseline, prirodni kaučuk, alumosilikati) i **sintetički polimeri** (koje čovek sintetiše sam laboratorijski – primeri su polietilen, polistiren, poli(vinil hlorid)).



polietilen (kese, boce)



polistiiren (ambalaža)

2. Termoočvršćavajući i termoplastični

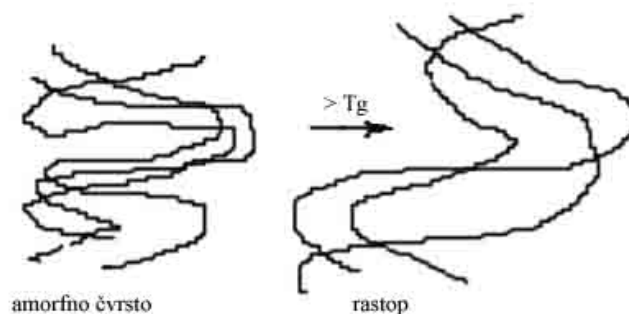
Termoočvršćavajući polimeri su stvrdnuti, stegnuti u **stalan oblik**, odnosno za vreme prerade pri povišenoj temperaturi očvršćavaju usled ireverzibilnog umrežavanja oligomera. Proizvodi koji nastaju više se ne mogu topiti ni menjati preradom dobijeni oblik. Termoplastični polimeri se razlikuju od termoočvršćavajućih u tome da pri zagrevanju omekšavaju u pokretno, tečljivo stanje kada se mogu oblikovati u korisne predmete. Pri hlađenju, termoplastike očvršćavaju i zadržavaju dati oblik. One mogu ponovo da omekšaju zagrevanjem i pri tome opet oblikuju.

Primeri termoočvršćavajućih polimera su fenol-formaldehidne smole, nezasićeni poliestri, epoksidne smole, a primeri termoplastičnih polimera su polietileni, polistiren, polipropilen, poli(vinil-hlorid), poli(metil-metakrilat).

3. Amorfni i kristalni

Amorfni polimeri su tvrdi, nesavitljivi ispod oštro definisane temperature koja se zove **temperatura staklastog prelaza, T_g** . Iznad ove temperature amorfni polimer postaje mekan, gumast i fleksibilan i može se oblikovati. Temperatura T_g zavisi od hemijske prirode ponavljajućih jedinica.

Amorfni polimeri se sastoje od **proizvoljno zapletenih polimernih lanaca** koji su u stanju kretanja. Kada je polimer u čvrstom stanju lanci se kreću sporo. Sa dovođenjem toplote lanci se kreću brže. Kada se dovoljno energije dovede polimeru i **temperatura bude veća od T_g** molekulska kretanje značajno raste i lanci počinju da se **raspliću**. Ovo je prikazano na Slici 5.



Slika 5. Molekularne promene amornog polimera, proizvoljne zapletenosti pri zagrevanju. T_g je temperatura staklastog prelaza. Iznad ove temperature dešava se rasplitanje lanaca.

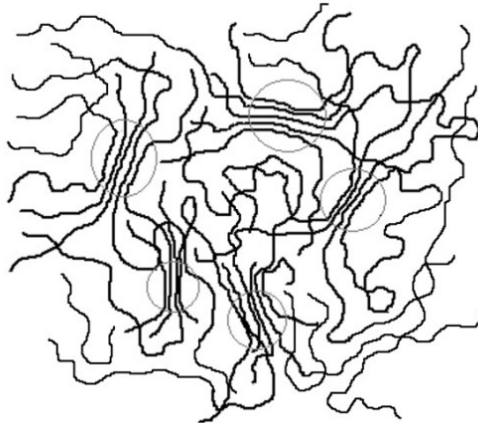
U blizini T_g dolazi do izraženih promena mehaničkih osobina amornog polimera.

Gume (ili elastomeri) su polimeri sa T_g **ispod sobne temperature**. Oni imaju osobine gume na **sobnoj temperaturi**, a to znači da se mogu istežati značajno u odnosu na njihovu polaznu dužinu i zatim vraćati nazad u polazno stanje. **Ispod T_g** , elastomeri **postaju kruti i gube njihovu gumielastičnost**. Elastomeri se umrežavaju da bi dobili permanentan oblik kako bi se sprečilo njihovo tečenje iznad T_g .

Kod **kristalnih polimera** hemijska struktura omogućava da se polimerni lanci međusobno drže i pakuju zajedno na organizovan način. Rezultujući **organizovani regioni ispoljavaju karakteristike kristala**, Slika 6. Formiranje velikih uređenih regiona je teško ostvarivo zbog dužine i fleksibilnosti lanaca, kao i zbog njihove neizbežne zapletenosti. Otuda, **kristaliničnost retko može biti kompletna, najčešće je prisutan deo amornog materijala**. Iz tog razloga, kristalni polimeri često se zovu **semikristalni** (polukristalni), slika 6. Većina semikristalnih polimera nisu više od 90 % kristalni, a

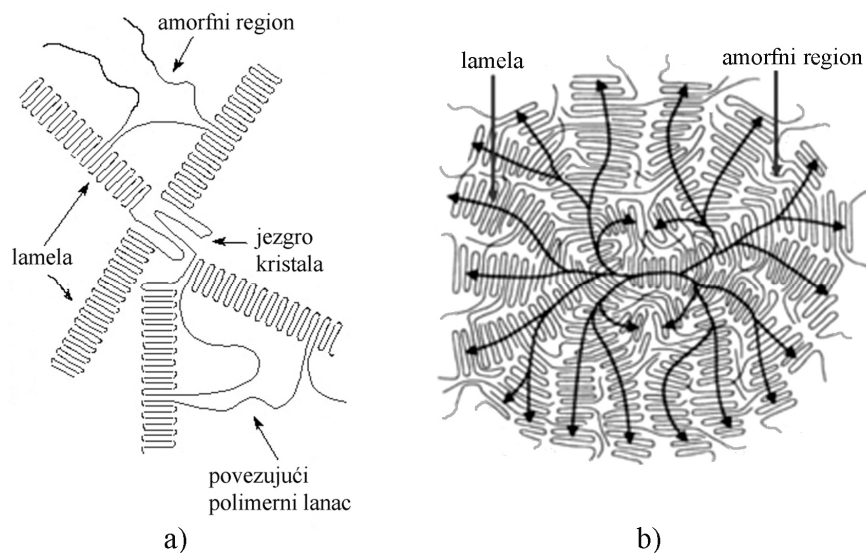
stepen kristaliničnosti je često značajno manji. Stepem kristaliničnosti i morfologija kristalne faze imaju važan uticaj na mehanička svojstva polimera.

Svaki semikristalni polimer ima **kristalnu tačku topljenja, T_m** , koja je **iznad temperature T_g** . Ispod tačke topljenja T_m nema dovoljno raspoložive energije da bi se kristalni regioni razrušili i tekli. Iznad T_m ovi kristali se tope i polimer teče.



Slika 6. Shematski prikaz kristalnih regiona i amorfne faze u semikristalnom (delimično kristalnom) polimeru sa niskim stepenom kristaliničnosti (kristalni regioni su zaokruženi).

Kada je stepen kristaliničnosti visok, u polimeru postoji organizacija višeg reda kristalnih zona. Kristalne zone predstavljaju glavninu uzorka i samo-organizuju se u *lamelle* napravljene od naboranih lanaca. Kod polimera sa visokim stepenom kristaliničnosti mogu se javljati **kristaliti sferne simetrije izgrađeni od lamela**, koji se nazivaju **sferuliti** (slika 7). Rast kristala (kristalizacija iz rastopa) u ovom slučaju počinje od mikrokristalnog jezgra,



Slika 7. Shematski prikaz formiranja sferulita: a) početni rast sferulita iz mikrokristalnog jezgra, b) kasnija faza rasta sferulita (pravci rasta lamela označeni su strelicama).

Posebna klasa polukristalnih polimera su polimerni tečni kristali, koji zadržavaju visok stepen kristalne uređenosti u stanju rastopa.

Sinteza polimera

Proces formiranja polimera iz monomera zove se **polimerizacija**. Dva su osnovna tipa procesa polimerizacije

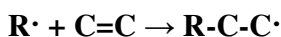
1. **lančana** polimerizacija
2. **postepena (stupnjevita)** polimerizacija.

Lančana polimerizacija

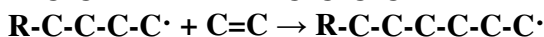
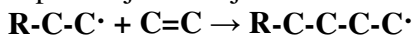
U fazi **inicijacije** formira se **aktivno mesto** u molekulu monomera. Kod slobodno-radikalske polimerizacije molekul inicijatora R-R se homolitički razlaže formirajući radikale:



Zatim dolazi do **adicije** kada se dvostruka veza monomera adira na aktivno mesto slobodnog radikala:

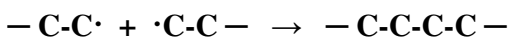


U **propagaciji** odnosno **fazi rasta lanca**, dvostruka veza se adira na aktivno mesto. Aktivno mesto se uspostavlja na kraju lanca:

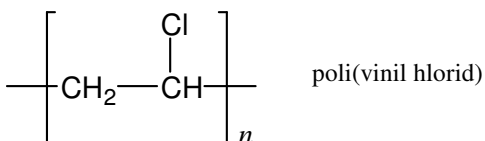
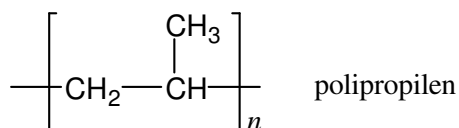


...

Terminacija, odnosno završna faza, podrazumeva **gubitak aktivnog mesta** na polimernom lancu čime se reakcija rasta zaustavlja:



Primeri polimera koji se sintetišu lančanom polimerizacijom prikazani su na Slici 8, a ovoj grupi pripada i ranije prikazani polistiren



Slika 8. Neki polimeri koji se sintetišu lančanom polimerizacijom

Postepene (stupnjevite) reakcije polimerizacije

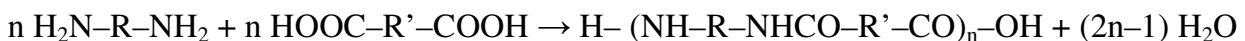
Kod stupnjevutih reakcija polimerizacije ne postoje faze inicijacije, propagacije i terminacije kao što je to slučaj sa lančanim reakcijama polimerizacije. Polimerizacija zavisi isključivo od reakcija funkcionalnih grupa monomera. Na osnovu mehanizma stupnjevite reakcije polimerizacije se dele na **kondenzacione i adicione polimerizacije**.

Kondenzaciona polimerizacija (polikondenzacija)

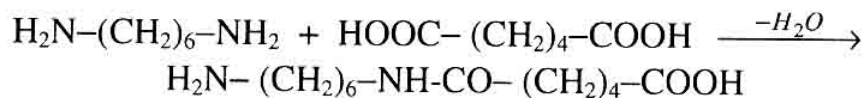
Polikondenzacije su stupnjevite polimerizacije koje se odvijaju kroz međumolekulsku kondenzaciju dve različite funkcionalne grupe, na primer hidroksilne i karboksilne ili amino i karboksilne, pri čemu nastaju nove grupe (estarska ili amidna) uz uklanjanje sporednih proizvoda – malih molekula kao što su voda ili alkohol.

Ovde je ključno da se kao monomeri koriste molekuli koji **imaju dve ili više reaktivnih funkcionalnih grupa**.

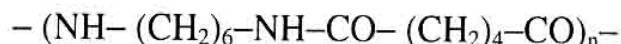
Primeri su formiranje **poliestara** i **poliamida**. Formiranje poliamida iz diamina i dikarbonskih kiselina prikazano je sledećom jednačinom:



Najpoznatiji poliamid je **najlon**, koji nastaje kondenzacijom diamino jedinjenja, kao što je 1,6-diamino heksan i dikarboksilne kiseline, kakva je adipinska kiselina. Prvi korak, nastajanja dimera, prikazan je jednačinom:



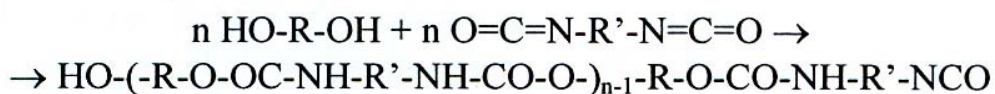
Nastali dimer ima na jednom kraju amino grupu koja može dalje reagovati sa karboksilnom grupom kiseline kao monomerom, a takođe sadrži na drugom kraju COOH grupu preko koje može dalje reagovati sa diaminom kao monomerom. Opšta formula najlona je



Adiciona polimerizacija (poliadicija)

Poliadicije su stupnjevite reakcije polimerizacije koje se odvijaju kroz adiciju jedne funkcionalne grupe na drugu, na primer amino grupe na izocijanatnu grupu, ali za razliku od polikondenzacija bez uklanjanja malih molekula.

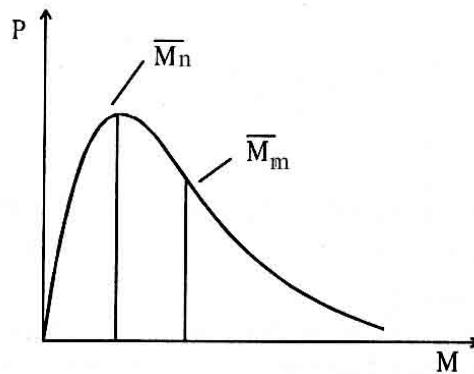
Primer je sinteza poliuretana, koji nastaju reakcijom adicije hidroksilne grupe na izocijanatnu grupu:



Molarna masa polimera

Za polimer se kaže da je **monodisperzan** kada ima molekule (lance) istih dužina, odnosno kada je jedinstvena molarna masa u celom uzorku.

Sintetički polimeri su generalno **polidisperzni**, a to znači da se sastoje od lanaca različitih dužina, tj. molarnih masa, tako da postoji **raspodela molekulskih masa**, Slika 9.



Slika 9. Raspodela molarnih masa i vrste srednjih molarnih masa makromolekula. P je verovatnoća nastajanja lanaca određene molarne mase

Vrste srednjih molarnih masa

1. Srednja brojna molarna masa $\bar{M}_n = \frac{1}{N} \sum N_i M_i$ (1)

N_i je broj molekula molarne mase M_i , a N je broj svih molekula u uzorku

Srednja brojna molarna masa određuje se osmometrijski i metodom brzine sedimentacije

2. Srednja masena molarna masa $\bar{M}_m = \frac{1}{m} \sum m_i M_i$ (2)

gde je m_i ukupna masa makromolekula molarne mase M_i , a m je totalna masa uzorka.

Srednja masena molarna masa određuje se preko rasejanja svetlosti

Kod monodisperznih sistema \bar{M}_n i \bar{M}_m su jednake, a kod polidisperznih sistema nisu i njihov količnik \bar{M}_m / \bar{M}_n predstavlja **indeks polidisperznosti**.

Sintetički polimeri se smatraju monodisperznim ako je vrednost ovog indeksa manja od 1,1. Kod tipičnih sintetičkih materijala ima vrednost oko 4, a kod komercijalnih polietilena dostiže vrednosti do 30.

Na osnovu relacija $n_i = m_i / M_i$ i $n_i = N_i / N_a$ gde je N_a Avogadrov broj, dobija se relacija

$$m_i = (N_i M_i) / N_a \quad (3)$$

odnosno

$$m = \sum m_i = \sum \frac{N_i M_i}{N_a} \quad (4)$$

Kada se m izraženo preko (4) ubaci u izraz (2) za srednju masenu molarnu masu dobija se sledeća forma izraza

$$\bar{M}_m = (\sum N_i M_i^2) / \sum N_i M_i \quad (5)$$

Pomoću $N_i = n_i N_a$ poslednja relacija dobija oblik

$$\bar{M}_m = (\sum n_i M_i^2) / \sum n_i M_i \quad (6)$$

a relacija (1) se prevodi u relaciju

$$\bar{M}_n = (\sum n_i M_i) / \sum n_i \quad (7)$$

Zadatak

1. Izračunati srednju brojnu i srednju masenu molarnu masu uzorka poli(vinil hlorida) na osnovu sledećih podataka

molarna masa/kg mol⁻¹ (M_i)	7,50	12,5	17,5	22,5	27,5	32,5
količina (broj molova) /mmol (n_i)	1,30	0,70	0,51	0,25	0,11	0,052

i odrediti indeks polidisperznosti uzorka. Ukupna masa uzorka je 37,6 g.

Rešenje

Ukupan broj molova u uzorku je $\sum n_i = 1,3 + 0,7 + 0,51 + 0,25 + 0,11 + 0,052 = 2,92$ mmol

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= (\sum n_i M_i) / \sum n_i = \\ &= \frac{1,3 \times 7,5 + 0,7 \times 12,5 + 0,51 \times 17,5 + 0,25 \times 22,5 + 0,11 \times 27,5 + 0,052 \times 32,5}{2,92} = 13000 \text{ g mol}^{-1} = 13 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_m &= (\sum n_i M_i^2) / \sum n_i M_i = \\ &= \frac{1,3 \times 7,5^2 + 0,7 \times 12,5^2 + 0,51 \times 17,5^2 + 0,25 \times 22,5^2 + 0,11 \times 27,5^2 + 0,052 \times 32,5^2}{37,6} = \\ &= 16000 \text{ g mol}^{-1} = 16 \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

Indeks polidisperznosti je $\bar{M}_m / \bar{M}_n = 1,2$

Metode za određivanje molarnih masa polimera

Metode za određivanje molarnih masa polimera su:

1. masena spektrometrija
2. merenje osmotskog pritiska
3. određivanje viskoznosti rastvora polimera
4. metod rasejanja svetlosti
5. gel-propustljiva hromatografija
6. analiza terminalnih grupa
7. sedimentacija, ultracentrifuga

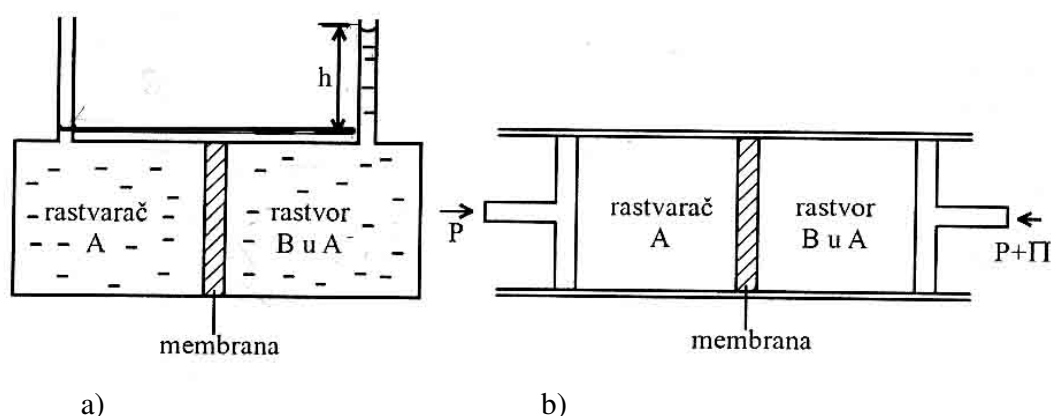
1. Masena spektrometrija

To je najdirektnija metoda za merenje molarnih masa. Problem isparavanja uzorka rešen je u novije vreme unošenjem uzorka u substrat koji isparavajući nosi sa sobom makromolekule u paru, u jonskom izvoru. Sasvim nova metoda masene spektrometrije je MALDI metoda (matrix-assisted laser-desorption ionization) pogodna za sintetičke polimere uske raspodele molarnih masa, tj. sa indeksom polidisperznosti manjim od 1,2).

2. Osmotski pritisak

Osmometrija se koristi za određivanje molarnih masa u opsegu $8000 - 100000 \text{ g mol}^{-1}$.

Podsetimo se da **osmoza** predstavlja pojavu **spontanog prolaska rastvarača kroz polupropustljivu membranu (koja dopušta prolaz rastvarača a ne dozvoljava prolaz rastvoraka) u rastvor**, ili u opštem slučaju, prolaz rastvarača iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor, Slika 10. Supstancija teče iz oblasti većeg u oblast manjeg hemijskog potencijala. Usled osmoze rastvarač ulazi u rastvor kroz membranu stvarajući pritisak koji se može meriti manometrom. Ovaj **pritisak, kojim treba delovati na rastvor da bi se sprečio ulazak rastvarača u rastvor kroz polupropustljivu membranu zove se osmotski pritisak, Π** , Slika 10. To je hidrostatički pritisak stuba tečnosti koji nastaje usled povećane zapremine rastvora, usled prodiranja rastvarača u rastvor.



Slika 10. Merenje osmotskog pritiska, a) shema aparature za merenje osmotskog pritiska b) ravnoteža pritiska pri osmozi- ako je pritisak na rastvarač P tada je pritisak na rastvor $P + \Pi$, kada je sistem u ravnoteži.

Kod idealnih rastvora (vrlo razblaženih, koncentracije do 1 %) zavisnost osmotskog pritiska Π od koncentracije rastvora c data je van't Hoff-ovom jednačinom

$$\Pi = c_B RT \quad (8)$$

c_B je molarna koncentracija rastvorka B u rastvoru koji je u membranskoj ravnoteži sa čistim rastvaračem

Polimerni rastvori pokazuju znatna odstupanja od ponašanja idealno razblaženog rastvora, čak i za vrlo niske koncentracije. Kod njih se koristi **McMillan – Mayer** izraz za osmotski pritisak **neidealnog, razblaženog dvo-komponentnog rastvora**

$$\Pi = RT (c_B / M_B + A_2 c_B^2 + A_3 c_B^3 + \dots) \quad (9)$$

gde je M_B molarna masa rastvorene supstancije, a c_B je sada **masena koncentracija** rastvorka B u rastvoru zapremine V

$$c_B = m_B / V \quad (10)$$

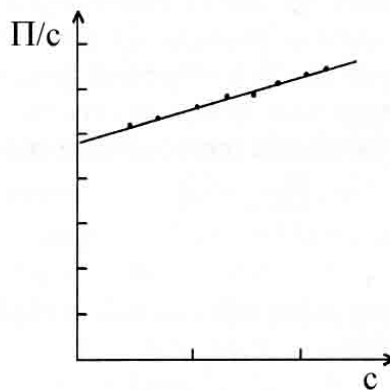
m_B je masa rastvorka B. Veličine A_2, A_3, \dots su povezane sa rastvorak-rastvorak međumolekulskim silama i zavise od temperature. U razblaženim rastvorima često je dovoljno da izraz (9) završava sa A_2 članom, tj.

$$\Pi/RT = c_B / M_B + A_2 c_B^2$$

odnosno

$$\Pi / c_B = RT/M_B + RTA_2 c_B \quad (11)$$

Za polimerne rastvore, meri se osmotski pritisak Π za nekoliko koncentracija (niskih) i crta grafik zavisnosti Π / c_B od c_B (slika 11). Ekstrapolacijom dobijene prave na beskonačno razblaženje ($c_B = 0$) dobija se odsečak na ordinati jednak RT/M_B , odakle sledi M_B , slika 11.



Slika 11. Zavisnost Π / c_B od c_B .

Sintetički polimeri najčešće sadrže lance različitih dužina (i molarnih masa) pa u izrazima (9) i (11) molarna masa predstavlja **srednju brojnu molarnu masu** M_n , koju smo prethodno definisali.

3. Viskoznost rastvora polimera

Rastvori polimera imaju mnogo veću viskoznost od običnih rastvora.

Viskoznost rastvora η zavisi od koncentracije rastvora c i viskoznosti rastvarača rastvora prema sledećoj jednačini

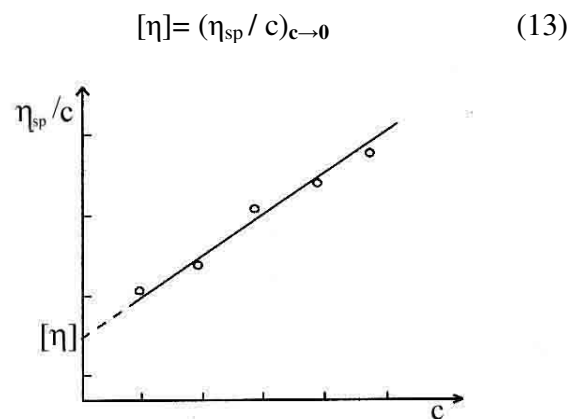
$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta] c + \dots) \quad (12)$$

gde je c masena koncentracija, η_0 viskoznost rastvarača, a $[\eta]$ je takozvana **unutrašnja viskoznost**.

Relativna viskoznost rastvora definiše se kao odnos koeficijenata viskoznosti rastvora i rastvarača η/η_0 .

Specifična viskoznost rastvora η_{sp} definiše se kao $\eta_{sp} = \eta/\eta_0 - 1$.

Grafik zavisnosti η_{sp} / c od koncentracije c je približno pravolinijska, kao što je prikazano na slici 12. Ekstrapolacijom ove zavisnosti za beskonačno razblaženje rastvora ($c=0$) dobija se unutrašnja viskoznost $[\eta]$ (prema izrazu (12) kao vrednost odsečka na ordinati).



Slika 12. Zavisnost η_{sp} / c od koncentracije c rastvora makromolekula. Odsečak na ordinati dobiven ekstrapolacijom prave za $c=0$ predstavlja unutrašnju viskoznost $[\eta]$.

Na osnovu unutrašnje viskoznosti određuje se srednja viskozna molarna masa \bar{M}_v . Ove dve veličine međusobno su povezane jednačinom

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (14)$$

gde su K i α empirijske konstante, koje zavise od oblika makromolekula, prirode rastvarača i temperature.

4. Metoda rasejanja svetlosti

Ova metoda daje srednju masenu vrednost molarne mase, M_m .

U sudaru fotona i molekula može doći do rasejanja fotona, što znači da se **menja pravac kretanja fotona**. Najveći deo rasejanih fotona ne menja frekvenciju ni energiju i to je Rejljevo rasejanje

(Rayleigh). (Mala frakcija rasejanih fotona razmenjuje energiju sa molekulom u toku sudara, a rezultujući porast ili smanjenje energije rasejanih fotona je Ramanov efekat, iskorišćen u ramanskoj spektroskopiji).

Kada svetlost interaguje sa elektronskim oblakom u makromolekulu se indukuje trenutni dipolni moment koji osciluje u fazi sa upadnom svetlošću. Rasejana svetlost, koja ima istu talasnu dužinu kao upadni zrak, rasprostire se u svim pravcima.

Intenzitet rasejane svetlosti I_s proporcionalan je **molarnoj masi M** i **koncentraciji makromolekula c** , a obrnuto srazmeran četvrom stepenu talasne dužine

$$I_s \sim M c \alpha^2 / \lambda^4 \quad (15)$$

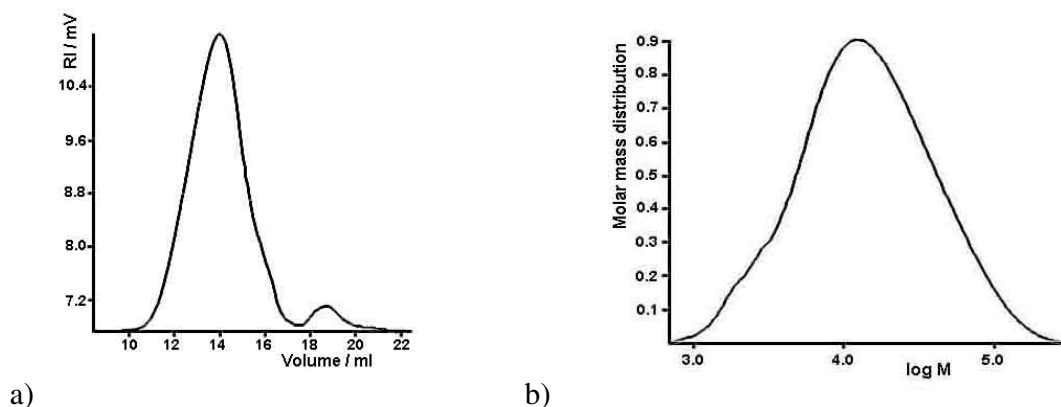
gde je α polarizabilnost polimera. Tako, za datu koncentraciju polimera, uzorci većih molarnih masa rasejavaju više svetlosti nego oni nižih molarnih masa.

5. Gel-propusna hromatografija (GPC)

Ova metoda je jedna od najkorišćenijih. Ona je generalno relativna tehnika koja zahteva kalibraciju pomoću polimernih uzoraka poznatih molarnih masa. Kada se jednom izvrši kalibracija, GPC može dati raspodelu molarnih masa kao isrednje molarne mase za 30- ak minuta.

Kod GPC metode, makromolekuli se razdvajaju na osnovu njihove veličine. Uzorak se ubacuje u **hromatografsku kolonu** koja sadrži porozni materijal. Ova hromatografija funkcioniše kao molekulsko sito. Osnova metode je da se **molekuli različitih veličina propuštaju kroz pore kolone različitim brzinama**.

Kada uzorak prolazi kroz kolonu, veliki molekuli su suviše veliki da bi ulazili u male pore materijala kolone i zato izlaze prvi. Manji molekuli izlaze kasnije jer prodiru u pore materijala (gela) kojim je kolona punjena i tako se duže zadržavaju u koloni odnosno imaju duže vreme eluiranja. Pre ispitivanja datog polimernog uzorka izvrši se kalibracija pomoću serije polimernih standarda poznatih molarnih masa i dobije se zavisnost $\log M$ od zapremine eluenta (mobilne faze). Na osnovu ove zavisnosti određuje se raspodela molarnih masa uzorka kao i srednje molarne mase, M_n i M_m .



Slika 13. a) hromatogram dobijen GPC metodom, signal spektrofotometrijskog detektora prema zapremini eluenta b) Relativna količina pojedinih makromolekula molarnih masa M_i prema $\log M$, odnosno raspodela molarnih masa (G.Ćirić-Marjanovic, sopstveni rezultati)

6. Analiza terminalnih grupa

Ova analiza vrši se **spektrofotometrijskim metodama, titracijom ili NMR spektroskopijom.**

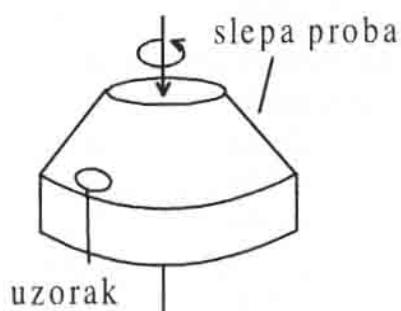
Ako su terminalne grupe polimernog lanca poznate i hemijski se razlikuju od ostalih funkcionalnih grupa u polimeru, moguće je odrediti M_n hemijskom analizom ili spektroskopski, određivanjem sadržaja terminalnih grupa.

7. Sedimentacija molekula polimera u rastvoru

Slično molekulima u gasu koji u zemljinom gravitacionom polju pokazuju ravnotežnu raspodelu prema Bolcmanovom zakonu raspodele (koncentracija molekula opada sa porastom visine) i molekuli rastvorka u rastvoru pokazuju raspodelu. U rastvoru postoji neto strujanje molekula rastvorka nadole, sve dok se ne dostigne ravnoteža. **Sedimentacija znači transport mase od površine prema dnu. Brzina sedimentacije** zavisi od jačine polja, mase i oblika čestica i koristi se za određivanje molarnih masa polimera. Sferni molekuli imaju veću brzinu sedimentacije od izduženih. Kada se uspostavi ravnoteža čestice su raspoređene u opsegu visina prema Bolcmanovoj raspodeli. **Određivanje raspodele molekula u stanju sedimentacione ravnoteže** je drugi način za određivanje molarnih masa.

Sedimentacija je spora u gravitacionom polju i može se ubrzati zamenom gravitacionog polja centrifugalnim poljem. To se postiže u **ultracentrifugi**, uređaju koji okreće rastvor polimera veoma velikom brzinom. U sedimentaciji ultracentrifugom makromolekuli u rastvoru su pod dejstvom centrifugalne sile koja je 100 000 puta veća od gravitacione.

Suprotno od kivete sa uzorkom stavlja se kiveta sa slepom probom, Slika 14 , sedimentacija se dešava u radijalnom pravcu. Usled sedimentacije komponenti većih molarnih masa, formira se pokretan granični sloj iza koga je samo čist rastvarač. Koncentracija rastvorka prati se obično spektrofotometrijski ili se kretanje graničnog sloja prati preko gradijenta indeksa prelamanja.



Slika 14 . rotor ultracentrifuge