әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар , табиғи қоспалар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасы

«Биотехнология және биоинженериядағы полимерлер» пәні бойынша

6 дәріс. Биотехнология мен биоинженерияға арналған полимерлер мен олардың негізіндегі материалдарды сипаттаудың негізгі физика-химиялық әдістері

PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

Дәрістің мақсаты, міндеттері және жоспары

Дәрістің мақсаты

Биотехнология мен биоинженерияда қолданылатын полимерлердің молекулалық массасын, химиялық құрылымын, термиялық және бөлшектік сипаттамаларын анықтайтын негізгі физика-химиялық әдістерді түсіндіру.

Дәрістің жоспары

Гель-хроматография (GPC/SEC): молекулалық масса және оның таралуы.

Инфрақызыл спектроскопия (FTIR): функционалдық топтар мен химиялық байланыстар.

Ядролық магниттік резонанс (ЯМР): молекулалық құрылым.

Дифференциалдық сканирлеуші калориметрия (DSC) және термогравиметриялық талдау (TGA).

Динамикалық жарық шашырауы (DLS): бөлшек өлшемі мен таралуы.

Міндеттері

Әр әдістің принципін түсіндіру; алынатын параметрлерді сипаттау; артықшылықтары мен шектеулерін салыстыру; эксперименттік графиктерді түсіндіру.

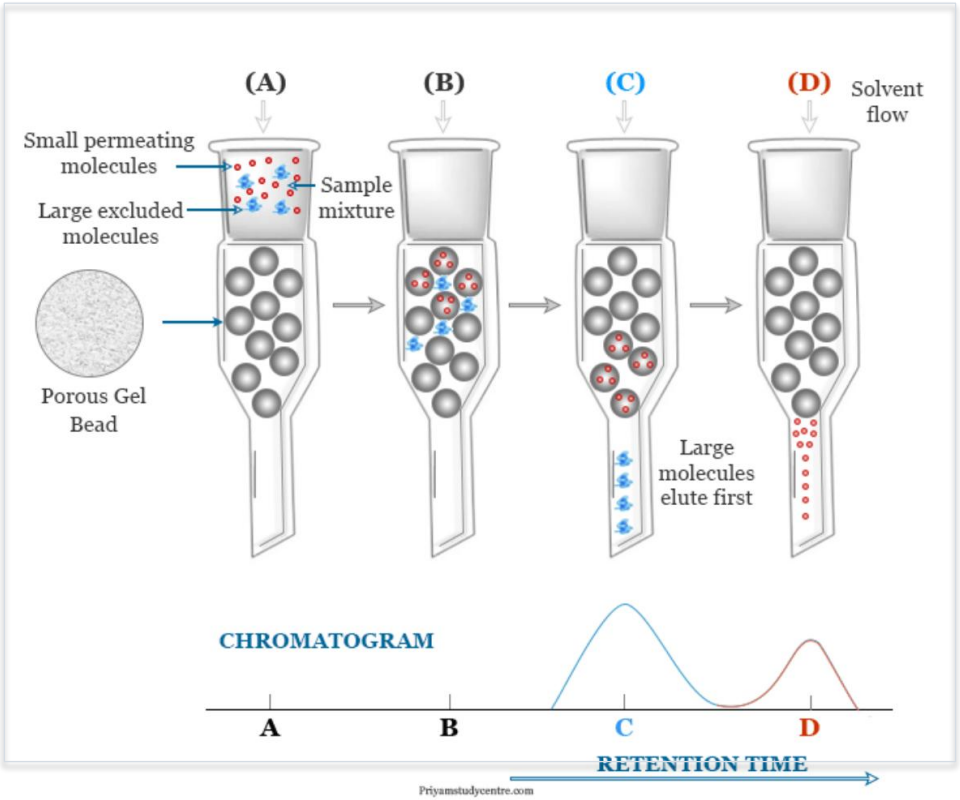
Полимерлерді зерттеу әдістері: әдіс нені анықтайды?

Әдіс	Негізгі зерттеу нысаны	Алынатын ақпарат
GPC / SEC	Макромолекулалардың гидродинамикалық өлшемі бойынша бөлінуі	M_n, M_w, молекулалық-массалық таралу және дисперстілік.
FTIR / ИҚС	Инфрақызыл сәуленің молекулалық тербелістермен жұтылуы	Функционалдық топтар мен химиялық байланыстар туралы ақпарат.
ЯМР	Магниттік ядролардың радиожиіліктегі резонанстық жұтылуы	Химиялық ығысу, атомдардың химиялық ортасы, құрылымдық буындар.
DSC	Үлгі мен эталон арасындағы жылу ағынының айырмасы	Шынылану, кристалдану және балқу өтулері.
TGA	Температура/уақыт өзгергендегі үлгі массасы	Термиялық тұрақтылық және ыдырау профилі.
DLS	Бөлшектердің Броундық қозғалысына байланысты шашыраған жарық	Гидродинамикалық диаметр және бөлшек өлшемдерінің таралуы.

Әдістер бірін-бірі толықтырады: құрылымды, молекулалық өлшемді, термиялық мінез-құлықты және дисперстік күйді кешенді бағалауға мүмкіндік береді.

Гель-хроматография (GPC/SEC): әдістің принципі

Гель арқылы ену хроматографиясы (гельдік фильтрация, өлшем бойынша бөліну хроматографиясы) заттарды молекулалық өлшеміне қарай бөледі.



Стационарлық фаза

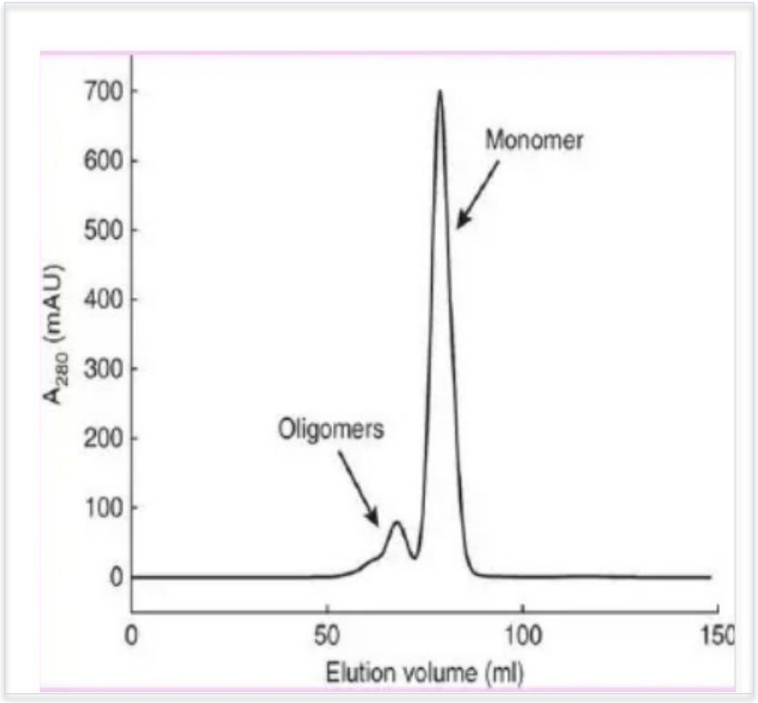
Кеуекті матрица; бастапқы материалда айқаспалы полистирол, декстран, полиакриламид және агароза мысалдары келтірілген.

Бөліну механизмі

Гель молекулалық елек қызметін атқарады: ірі молекулалар кеуектерге аз енеді, ал кіші молекулалар көбірек кіреді.

Қолданылуы: ақуыздар, полисахаридтер, ферменттер және синтетикалық полимерлер.

GPC: өлшеу кезеңдері және хроматограмманы түсіндіру



Өлшеудің негізгі кезеңдері

Полимер үлгісін еріткіште еріту.

Үлгіні қозғалмалы фазаға енгізу.

Еріткішпен GPC/SEC бағанасы арқылы өткізу.

Элюция кезінде детектор сигналын хроматограмма түрінде тіркеу.

Элюцияны түсіндіру

Ірі молекулалар кеуектерге аз еніп, бағанадан ертерек шығады.

Кіші молекулалар кеуектерге көбірек еніп, кейінірек элюцияланады.

Хроматограммадағы шыңдар молекулалық өлшем бойынша фракциялардың таралуын көрсетеді.

GPC негізінен молекулалық массасы 2000-нан жоғары үлгілер үшін қолданылатыны көрсетілген; олигомерлер де талдануы мүмкін.

GPC: PEOx және PMOx үшін мысалдық нәтижелер

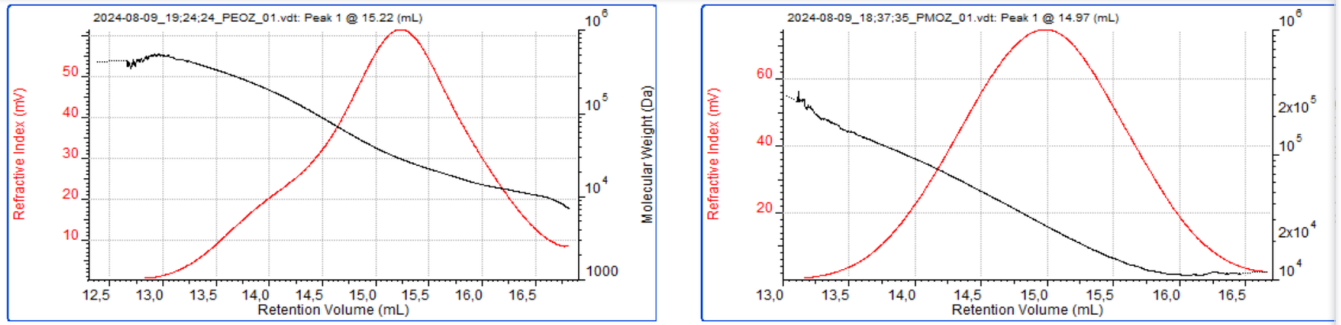


Figure 1. GPC chromatogram of PEOx (A) and PMOx (B).
Table 1. Molecular weight and dispersity values of PEOx and PMOx
Note: [1] $Đ = M_w/M_n$.

Polymer	M_n (kDa)	M_w (kDa)	Đ [1)]
PEOx	26.6	64.4	2.4
PMOx	23.7	36.8	1.6

Полимер	Mn, кДа	Mw, кДа	Đ
PEOx	26.6	64.4	2.4
PMOx	23.7	36.8	1.6

Артықшылықтары

Жылдам және салыстырмалы қарапайым; молекулалық-массалық таралуды, шың пішінін және төмен молекулалық қоспаларды салыстыруға болады.

Шектеулері

Тек еритін үлгілерге қолданылады; еріткіш пен температура әсер етеді; стандарт пен зерттелетін полимердің құрылымы өзгеше болса, масса бағасы дәл болмауы мүмкін.

Инфрақызыл спектроскопия (FTIR): принципі және үлгіні дайындау

Негізгі принцип

Инфрақызыл сәулеленудің молекуладағы тербелістермен жұтылуына негізделеді. Спектрдегі жолақтар функционалдық топтар мен химиялық байланыстарды сәйкестендіруге көмектеседі.

Спектр диапазоны

Бастапқы материалда $\lambda = 2{,}5–25$ мкм және 4000–400 $см^{-1}$ толқын саны диапазоны келтірілген.

KBr дискі әдісі бойынша үлгі дайындау

1. Кептіру

Үлгіні кептіру.

2. Араластыру

KBr ұнтағымен біртекті араластыру.

3. Престеу

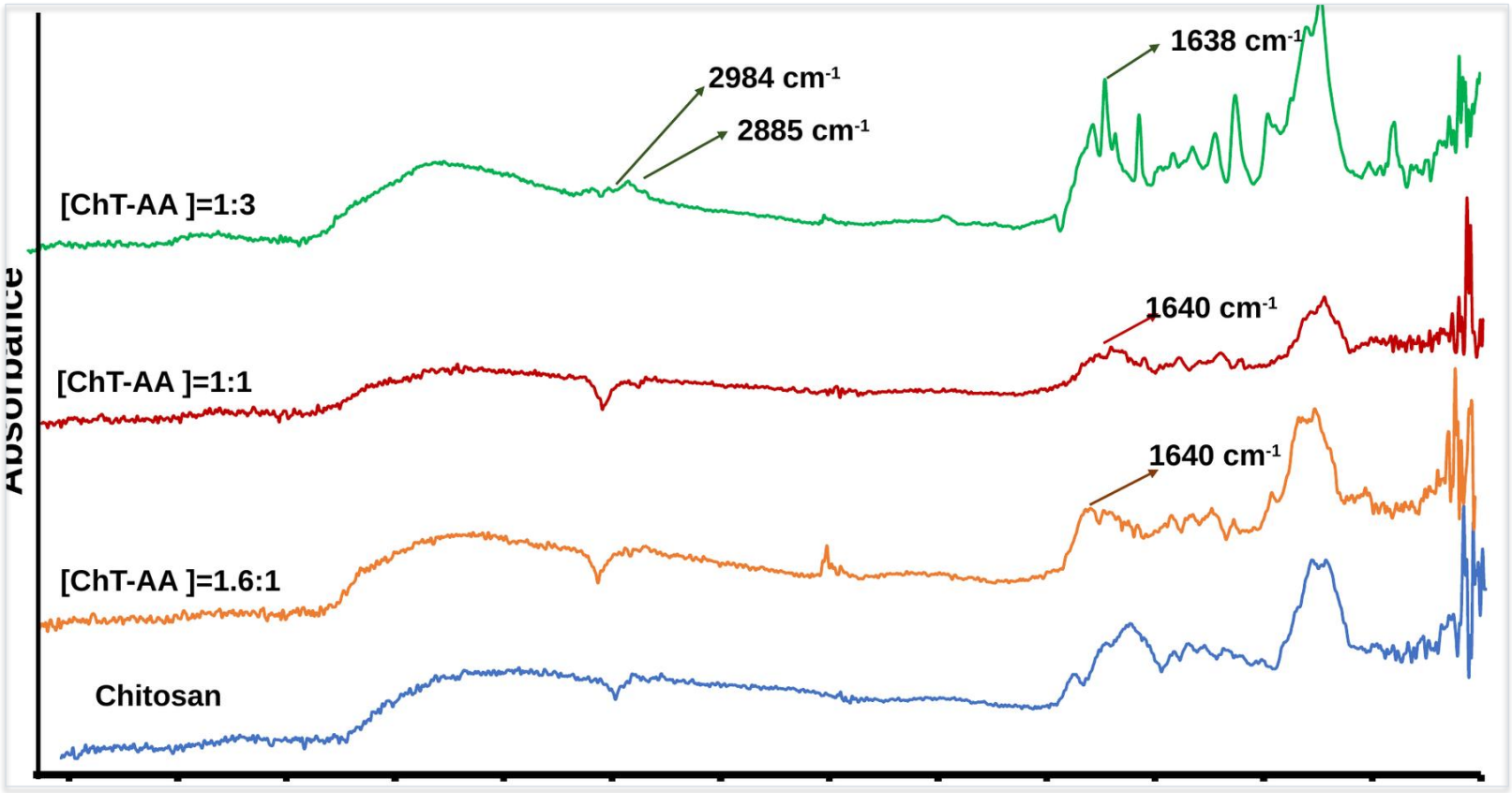
8 т қысымда 1 минут престеп, диск алу.

4. Өлшеу

4000–400 $см^{-1}$ аралығында спектр түсіру.

FTIR артықшылығы: функционалдық топтарды жылдам сәйкестендіру және аз мөлшердегі үлгіні зерттеу. Шектеуі: үлгі дайындау, шағылысу/өткізу режимі және үлгінің оптикалық қасиеттері нәтижеге әсер етуі мүмкін.

FTIR спектрлері: хитозан және ChT–AA жүйелері



Спектрде белгіленген жолақтар

2984 см$^{-1}$
2885 см$^{-1}$
1638–1640 см$^{-1}$

Салыстыру

Хитозан мен ChT–AA үлгілерінің спектрлері әртүрлі қатынастарда берілген; жолақтардың орны мен қарқындылығын салыстыруға болады.

Графиктегі белгілеулер: Chitosan; [ChT–AA] = 1.6:1, 1:1 және 1:3.

Ядролық магниттік резонанс (ЯМР): негізгі ұғымдар

Әдістің принципі

Сыртқы магнит өрісіндегі полимер ядролары радиожиілік диапазонындағы электромагниттік сәулеленуді жұтады. Жұтылу магниттік қасиеті бар ядроларға байланысты.

ЯМР-белсенді ядролар

Бастапқы материалда келтірілген мысалдар: ^{1}H, ^{2}H, ^{19}F, ^{14}N және ^{31}P. Көрсетілген радиожиілік диапазоны: 1–500 МГц.

Спектрді түсіндіру

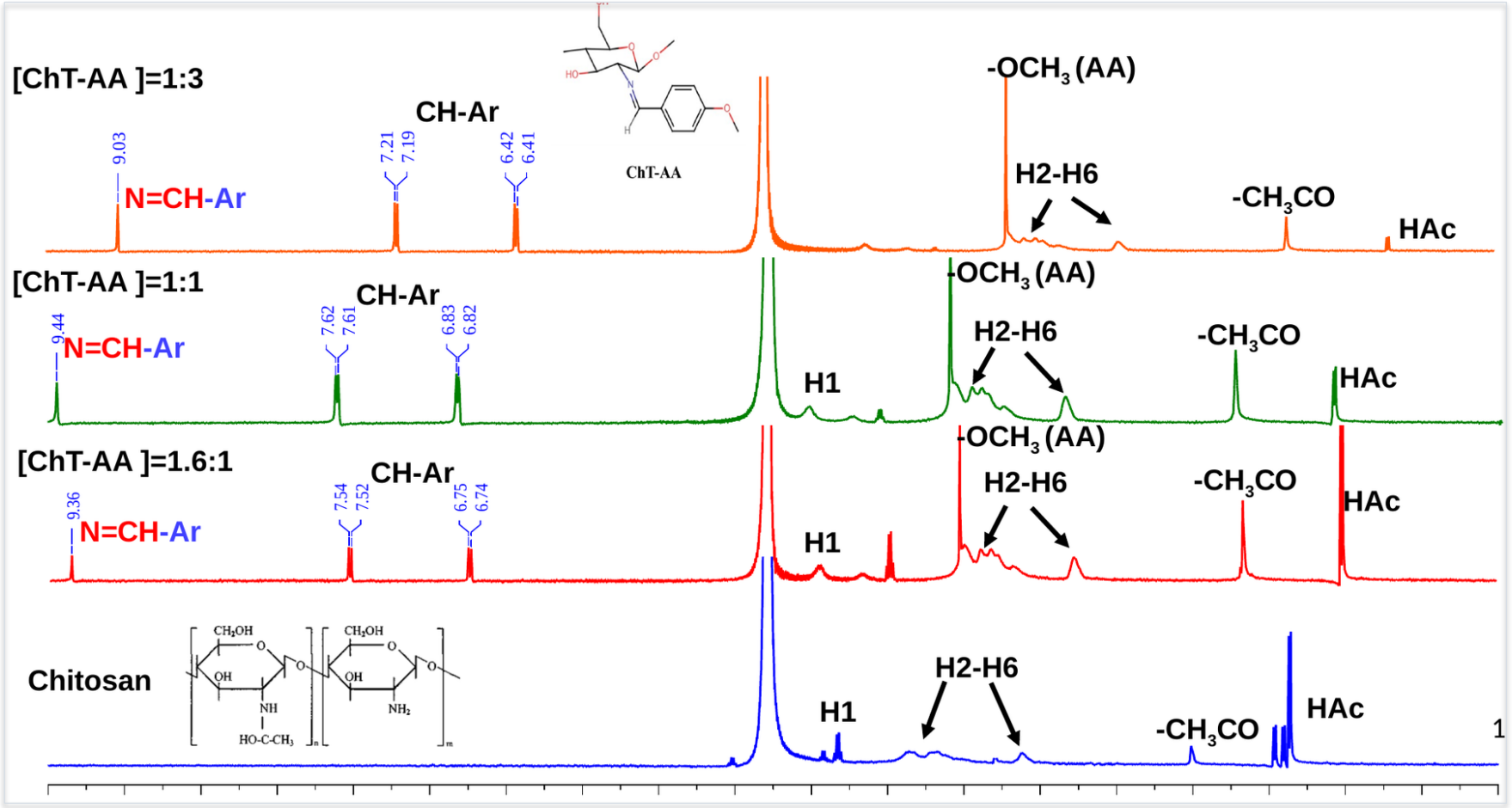
Химиялық ығысу ядроның электрондық ортасына тәуелді және эталон сигналына қатысты өлшенеді.

Сигналдарды химиялық ығысу кестелерімен салыстырып, функционалдық топтар мен атомдардың химиялық ортасын сәйкестендіреді.

Сигнал интенсивтілігі мен спин-спиндік бөлінуі құрылымдық буындар мен протондар саны туралы ақпарат береді.

Артықшылығы: ЯМР арқылы калибрлеусіз абсолютті сандық анықтаулар жүргізуге болады; негізгі шектеуі — үлгінің жеткілікті ерігіштігі.

ЯМР спектрлері: хитозан–АА жүйесінің құрылымдық талдауы



Спектрдегі топтар

N=CH–Ar
CH–Ar
–OCH_3 (AA)
H1, H2–H6

Қосымша сигналдар

–CH_3CO және HAc белгілері бастапқы спектрде көрсетілген.

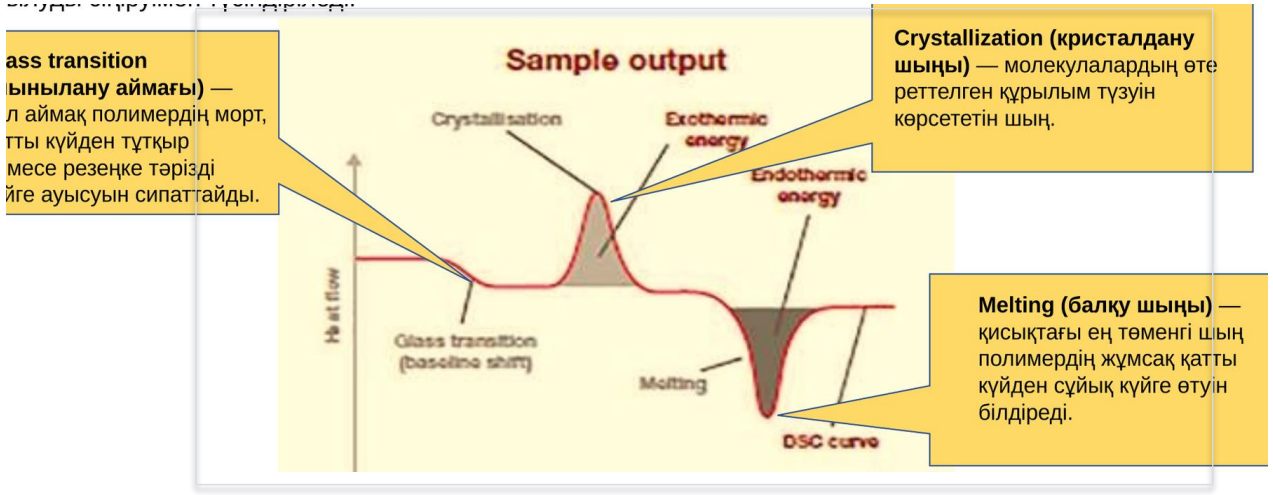
Дифференциалдық сканирлеуші калориметрия (DSC)

Әдістің принципі

Үлгі мен эталонды бірдей температуралық бағдарламада қыздыру кезінде олардың арасындағы жылу ағынының айырмасы температураға байланысты өлшенеді.

Нені анықтайды?

Полимердегі шынылану, кристалдану және балқу сияқты жылулық өтулерді анықтауға мүмкіндік береді.



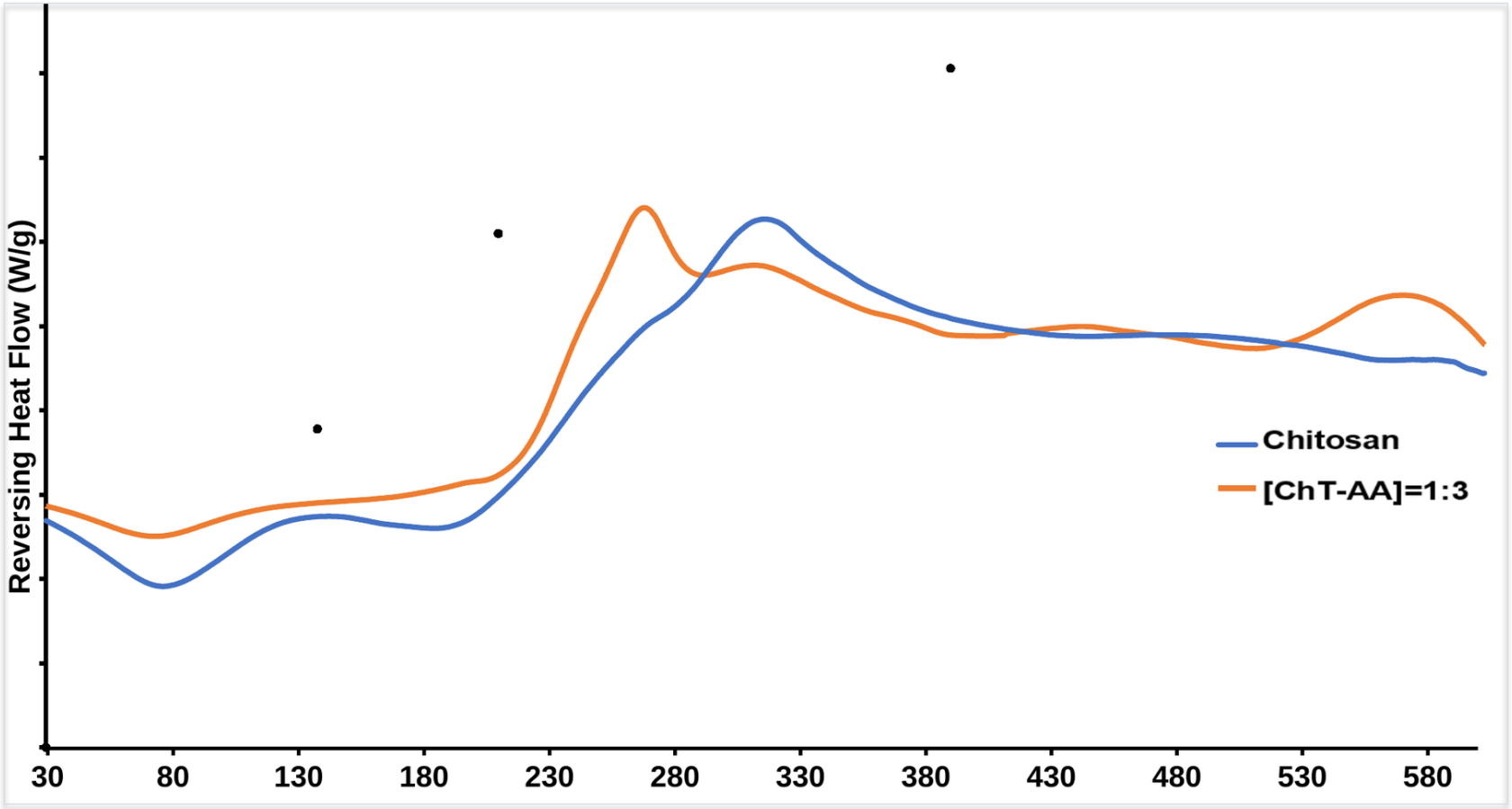
Шынылану (T_g): қатты-морт күйден тұтқыр немесе резеңке тәрізді күйге өту.

Кристалдану: реттелген құрылымдардың түзілуі.

Балқу (T_m): қатты фазадан сұйық күйге өту.

DSC бағдарламасында үлгі ұстағышының температурасы уақыт бойынша сызықтық арттырылады; эталонның жылу сыйымдылығы зерттелетін температура аралығында белгілі болуы керек.

DSC: хитозан және ChT–AA жүйесінің термограммалары



Үлгілер

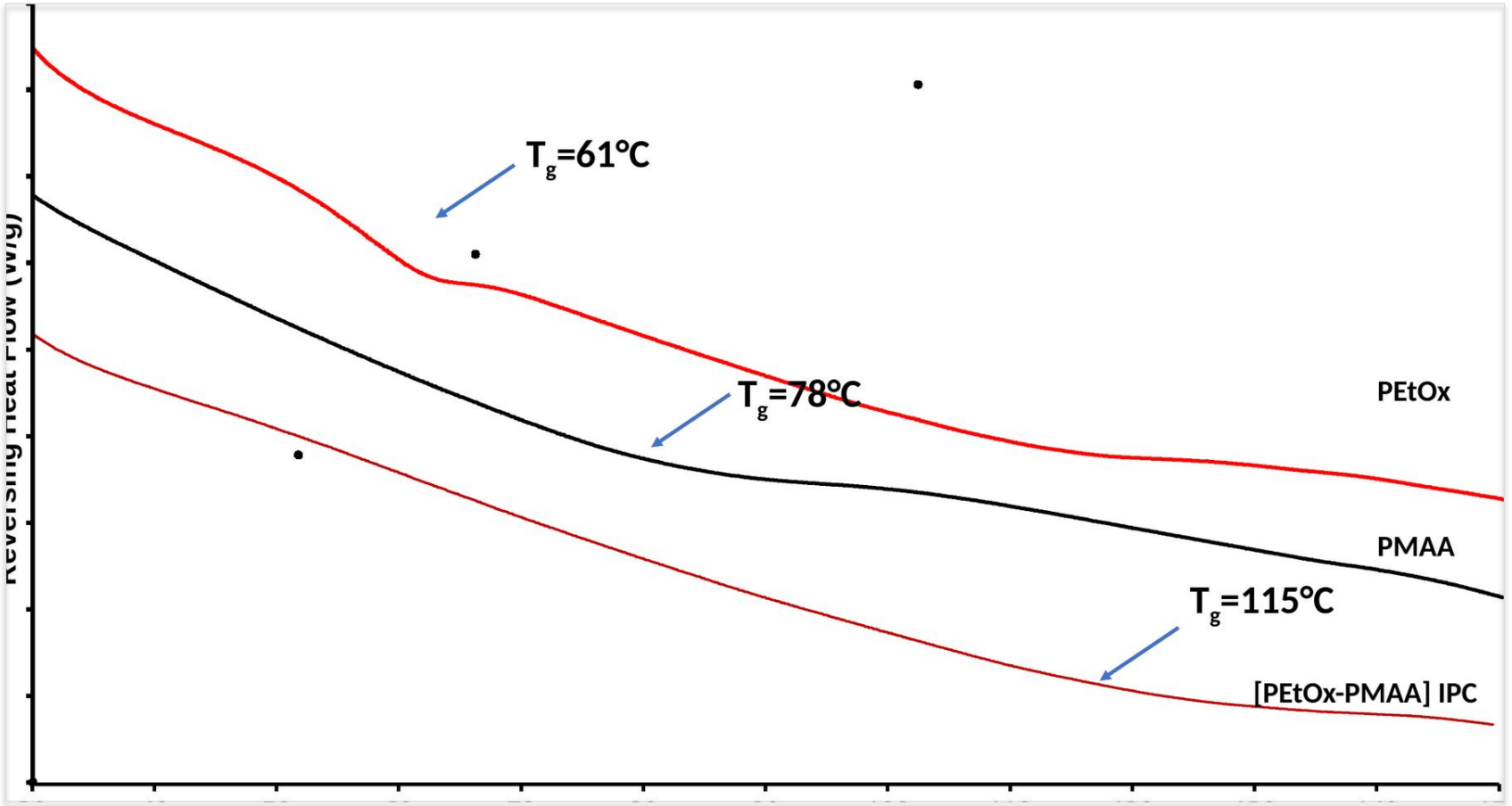
Chitosan
[ChT–AA] = 1:3

График осьтері

Reversing Heat Flow (W/g)
Температура, °C

Термограмма бастапқы деректегі температура диапазонында (шамамен 30–600 °C) берілген.

DSC: полимерлер мен интерполимерлік кешеннің Tg мәндері



Үлгі	Tg, °C
PEtOx	61
PMAA	78
PEtOx–PMAA IPC	115

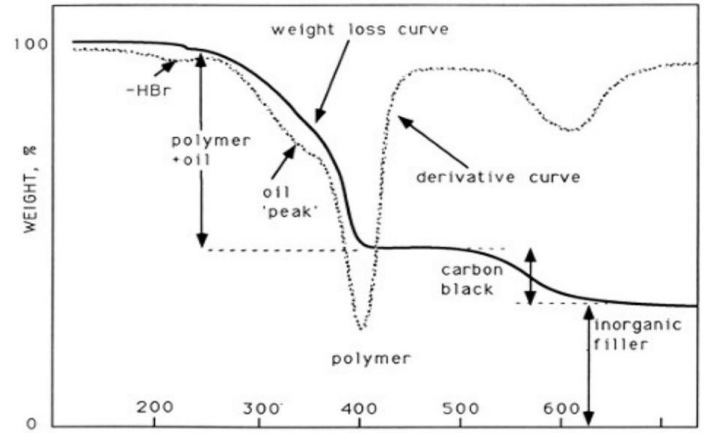
Кешен түзілгенде Tg мәнінің жоғарылауы графикте көрсетілген.

Термогравиметриялық талдау (TGA): принципі

Термогравиметриялық талдау — температура немесе уақыт өзгерген кезде үлгі массасының өзгерісін өлшейтін термоаналитикалық әдіс.

Термогравиметриялық талдау (ТГТ)

Термогравиметриялық талдау — бұл материалдардың физикалық және химиялық қасиеттерінің температураның немесе уақыттың өзгеруіне байланысты өзгерісін өлшеуге арналған жылулық талдау әдісі.
ТГТ әдісі материалдың **жылулық тұрақтылығын бағалау** үшін қолданылады.





Негізгі параметр

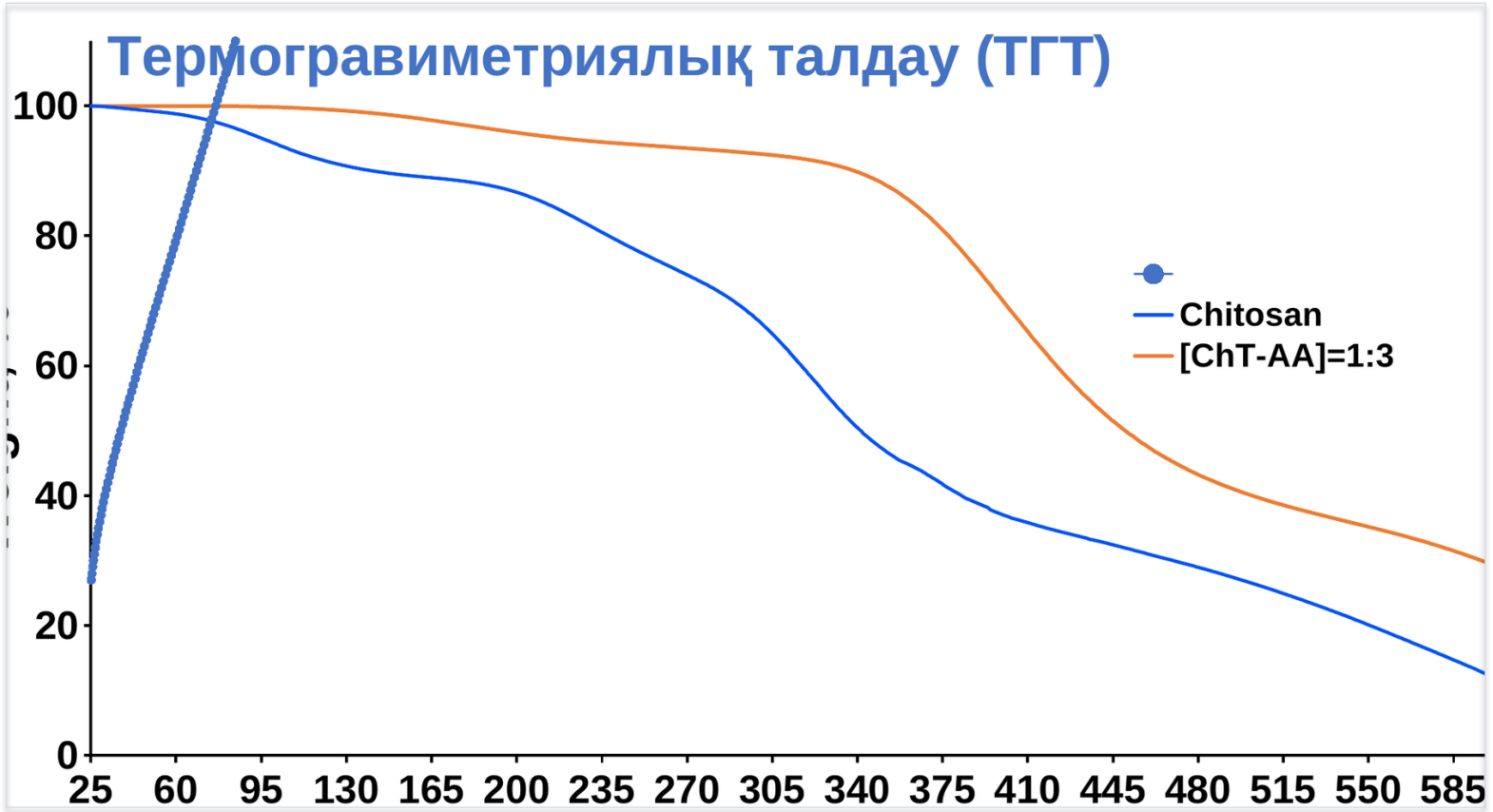
Температураға немесе уақытқа тәуелді масса өзгерісі (Weight, %).

Зерттеу мақсаты

Полимердің термиялық тұрақтылығын және термиялық ыдырау профилін бағалау.

TGA үлгі массасының кему кезеңдерін температураға байланысты көрсетуге мүмкіндік береді.

TGA: хитозан және ChT–AA жүйесінің термиялық тұрақтылығы



Артықшылықтары

• Термиялық ыдырау профилін анықтау.
• Массаның азаю кезеңдерін салыстыру.
• Белсендіру энергиясы мен реакция ретін бағалауға мүмкіндік.

Кемшілігі

Талдау үлгіні бұзатын (деструктивті) әдіс болып табылады.

Графикте хитозан мен [ChT–AA] = 1:3 үлгісінің Weight, % – Temperature, °C тәуелділігі берілген.

Динамикалық жарық шашырауы (DLS): өлшеу принципі



ктердің қозғалысына әсер ететін факторлар:

Негізгі идея

Бөлшектердің Броундық қозғалысы шашыраған жарық интенсивтілігінің уақыт бойынша өзгеруіне әкеледі.

Қозғалысқа әсер ететін факторлар

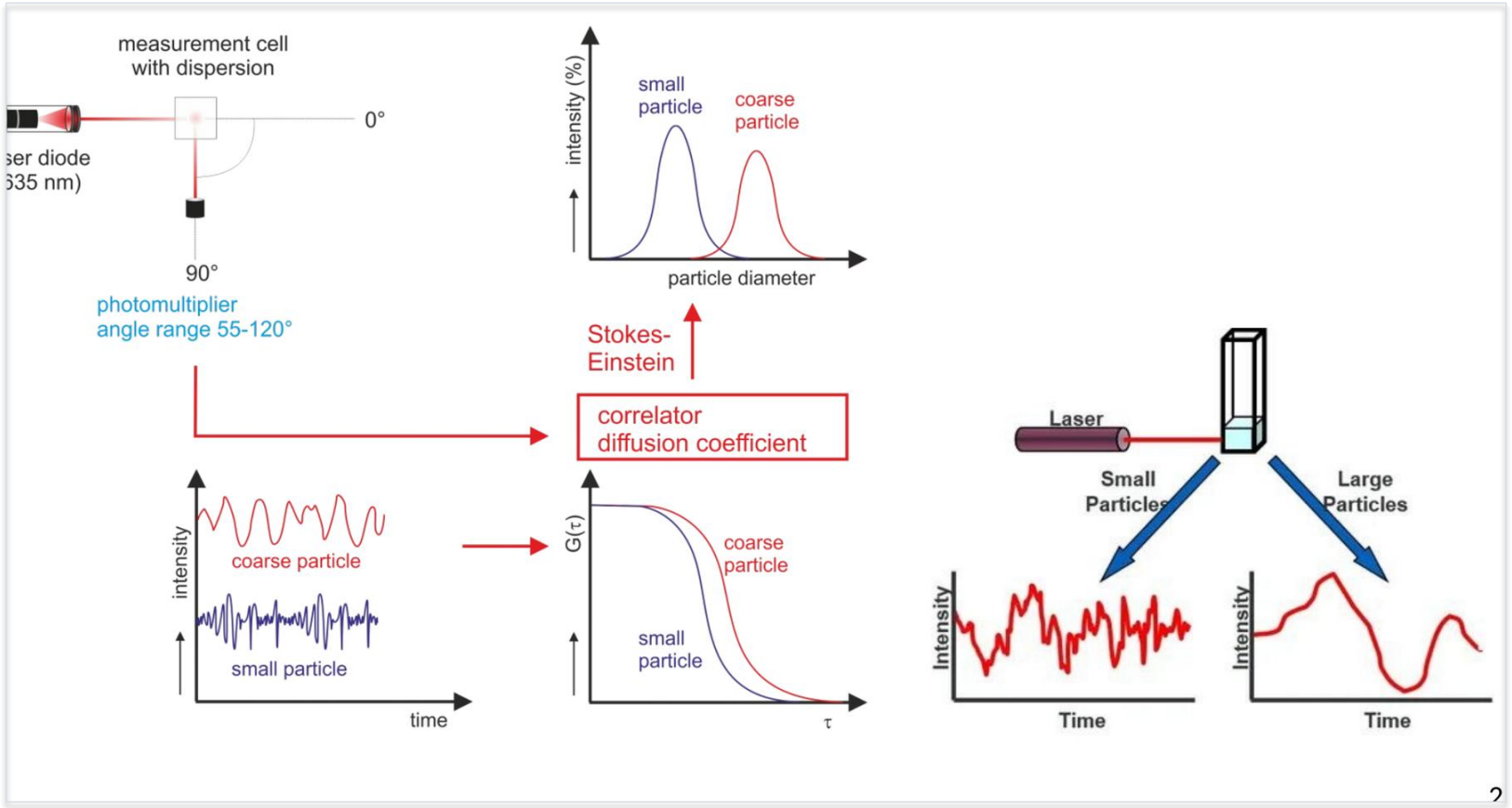
Бөлшек өлшемі: ұсақ бөлшектер жылдамырақ қозғалады.

Температура: жоғарылағанда қозғалыс жылдамдайды.

Еріткіш тұтқырлығы: артқан сайын бөлшектер қозғалысы баяулайды.

DLS деректері бөлшектердің гидродинамикалық диаметрі мен өлшемдік таралуын бағалау үшін қолданылады.

DLS өлшеу сызбасы және сигналды өңдеу



Өлшеу кезеңі

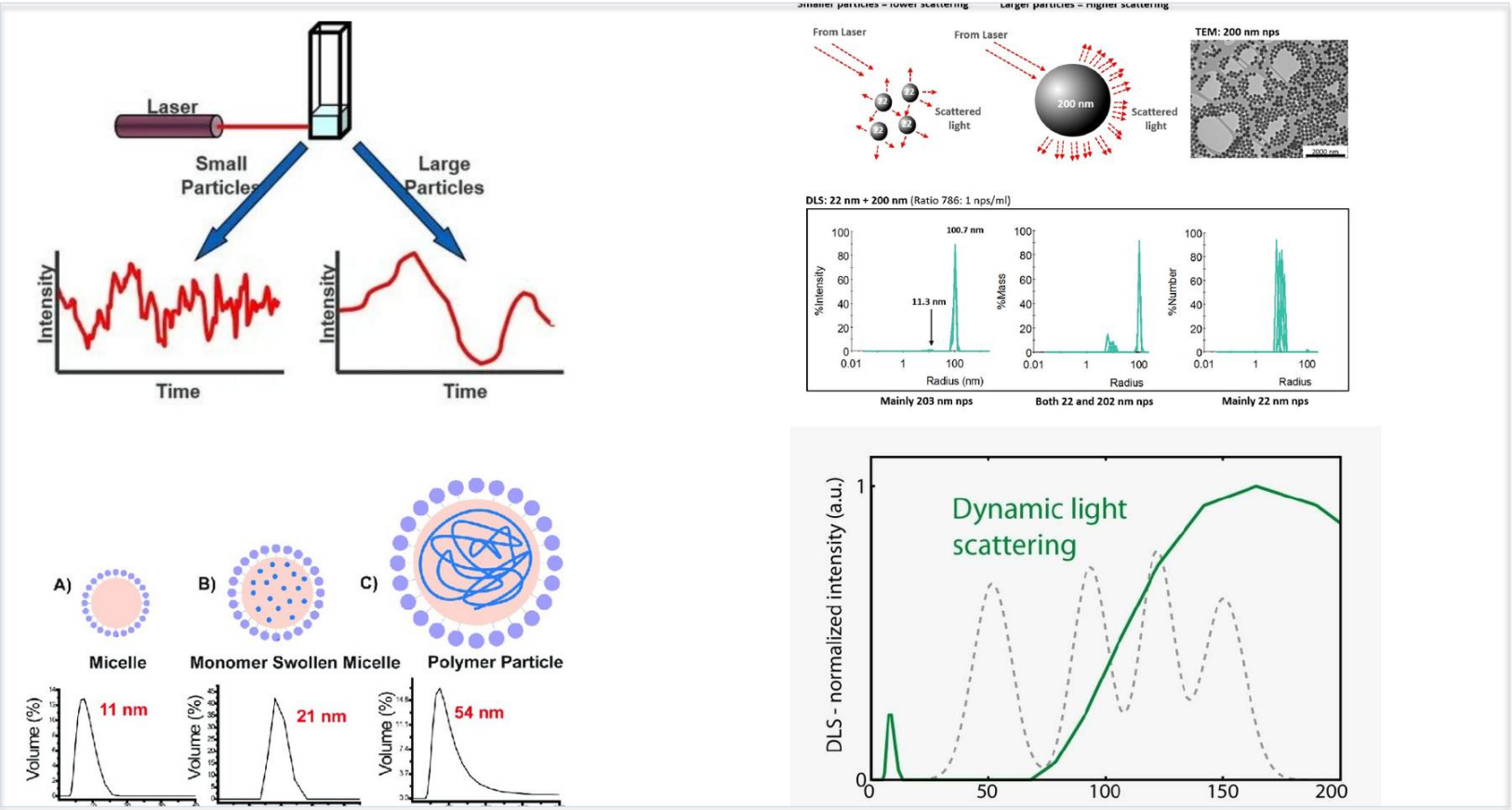
Лазер дисперсияға түседі; шашыраған жарық белгілі бұрышта детектормен тіркеледі.

Сигналды өңдеу

Интенсивтіліктің уақыттық өзгерісі коррелятормен өңделеді; диффузия коэффициенті арқылы өлшем бағаланады.

Сызбада ұсақ және ірі бөлшектер үшін шашырау сигналдарының айырмашылығы көрсетілген.

DLS: мицеллалар мен полимер бөлшектерінің өлшемдік мысалдары



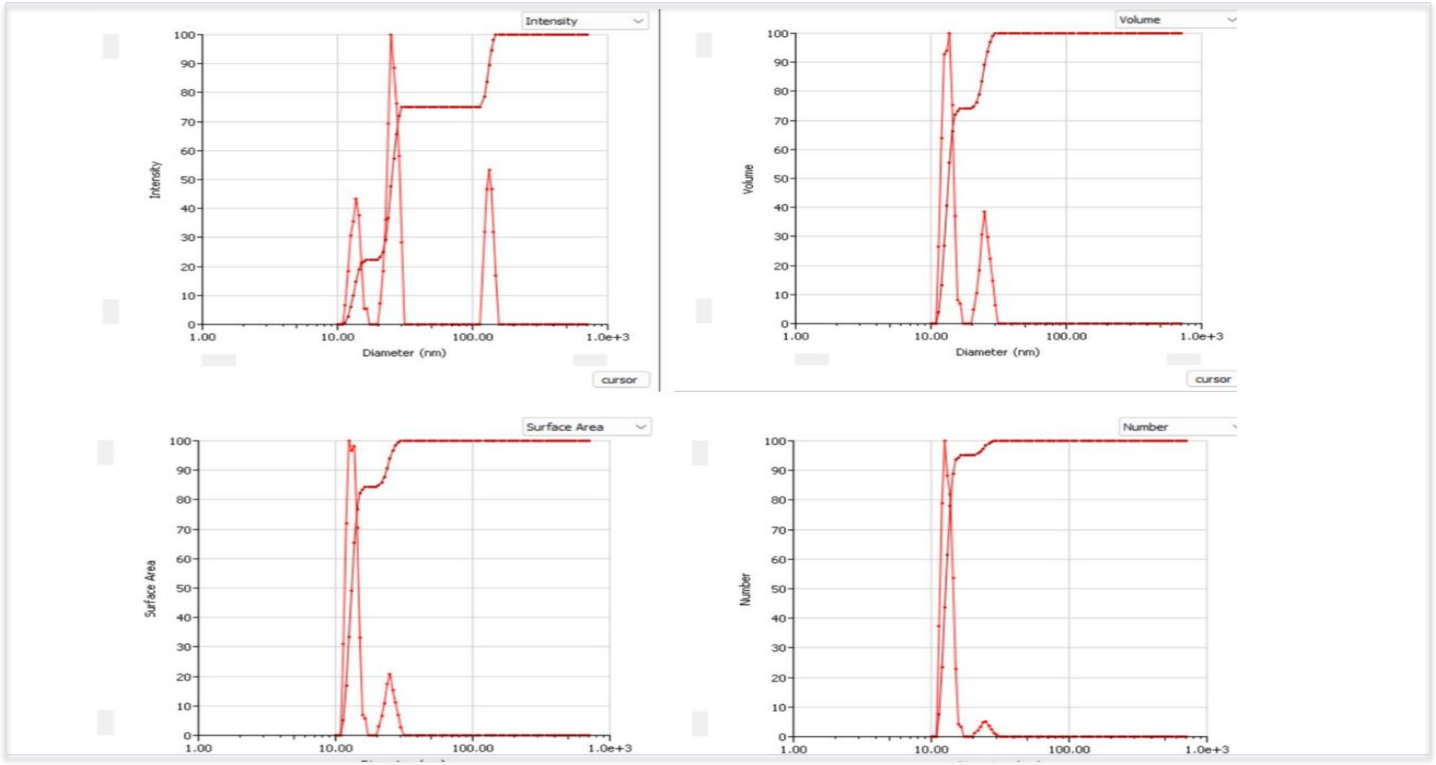
Көрсетілген нысандар

Мицелла; мономер ісіндірген мицелла; полимер бөлшегі.

Мысалдық өлшемдер

Бастапқы суреттегі белгілеулер: 11 нм, 21 нм және 54 нм.

DLS нәтижелерін ұсыну: интенсивтілік, көлем, бет ауданы және сан



Бір өлшеу нәтижесі зерттеушіні қызықтыратын параметрге қарай әртүрлі түрде көрсетілуі мүмкін.

Нәтижені көрсету түрлері

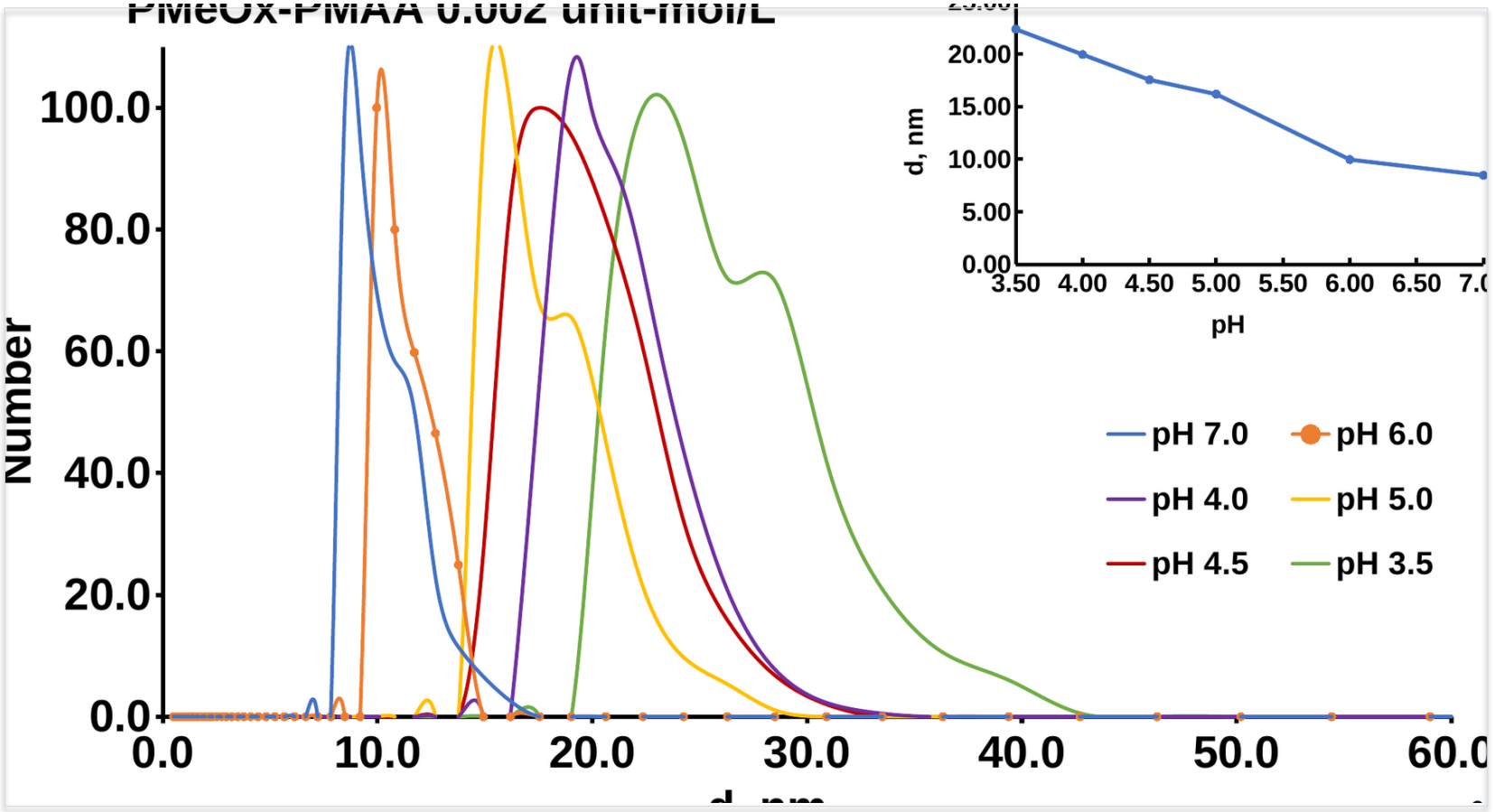
Интенсивтілік (Intensity): шашыраған жарық қарқындылығының өлшемге тәуелділігі.

Көлем (Volume): өлшем фракцияларының жалпы көлемдегі үлесі.

Бет ауданы (Surface Area): бөлшектер өлшемдерінің таралуын бет ауданы бойынша көрсету.

Саны (Number): бөлшектердің сандық үлестірімі.

DLS мысалы: pH-тың PMeOx–PMAA жүйесіндегі бөлшек өлшеміне әсері



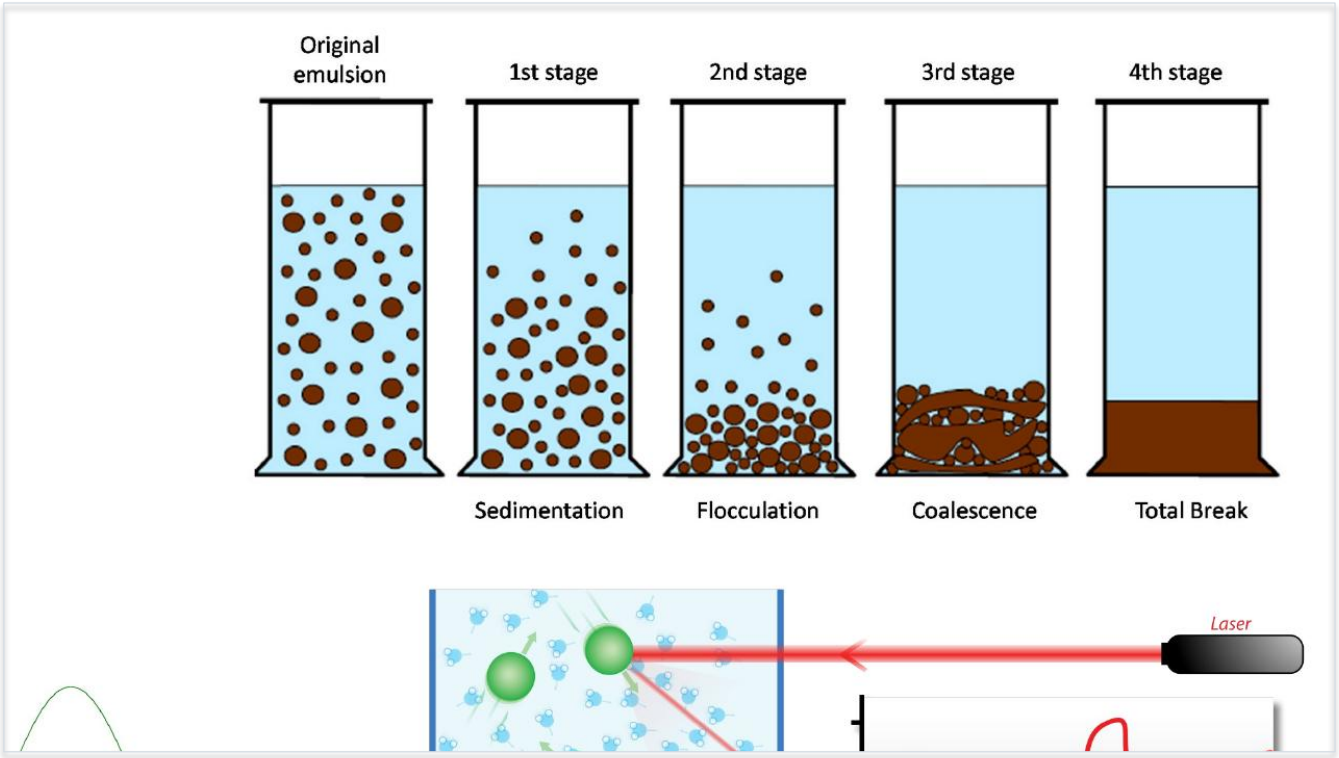
Зерттеу жүйесі

PMeOx–PMAA
График тақырыбындағы бастапқы белгілеу: 0.002 unit-mol/L.

Графиктегі үрдіс

pH жоғарылаған кезде бөлшектердің гидродинамикалық диаметрінің кішіреюі байқалады.

Дисперстік жүйелердің тұрақсыздану сатылары



Седиментация

Бөлшектердің ауырлық әсерінен тұнуы.

Флокуляция

Бөлшектердің агрегаттарға бірігуі.

Коалесценция және бұзылу

Тамшылардың бірігуі және дисперстік жүйенің толық бұзылуы.

Қорытынды

GPC/SEC полимерлердің молекулалық массасын, молекулалық-массалық таралуын және дисперстілігін бағалауға мүмкіндік береді.

FTIR функционалдық топтар мен химиялық байланыстар туралы ақпарат береді, ал ЯМР макромолекуланың химиялық ортасы мен құрылымын тереңірек сипаттайды.

DSC шынылану, кристалдану және балқу сияқты жылулық өтулерді тіркейді; TGA температураға байланысты масса өзгерісін және термиялық тұрақтылықты бағалайды.

DLS бөлшектердің Броундық қозғалысына сүйеніп, дисперсиядағы гидродинамикалық өлшемдер мен олардың таралуын сипаттайды.

Полимерлік материалдарды толық бағалау үшін бірнеше әдістің нәтижелерін бірге қарастыру қажет.

Бақылау сұрақтары

1. GPC/SEC әдісінің бөліну принципі қандай және стационарлық фазаның кеуектілігі қандай рөл атқарады?
2. GPC хроматограммасында ірі және кіші молекулалар қандай ретпен элюцияланады?
3. Mn, Mw және Đ көрсеткіштері нені сипаттайды?
4. FTIR спектрінде толқын саны қандай бірлікпен беріледі және функционалдық топтар қалай сәйкестендіріледі?
5. ЯМР әдісінде химиялық ығысу нені көрсетеді?
6. DSC әдісімен қандай термиялық өтулерді анықтауға болады?
7. TGA әдісінің негізгі өлшенетін параметрі қандай және оның кемшілігі неде?
8. DLS өлшеміне бөлшек диаметрі, температура және еріткіш тұтқырлығы қалай әсер етеді?
9. DLS нәтижелерін интенсивтілік, көлем, бет ауданы және саны бойынша көрсету нені білдіреді?