



EUROPOS SOCIALINIO
FONDO AGENTŪRA



Ričardas Makuška

POLIMERŲ TYRIMO METODAI

METODINĖ PRIEMONĖ
(PASKAITŲ KONSPEKTAS)

© R. Makuška, 2011
© VU Chemijos fakultetas, 2011
© UAB TEV, 2011

ISBN

TURINYS

ĮVADAS	5
CHEMINIAI ANALIZĖS METODAI	6
Išankstinė polimerų analizė.....	8
Kokybinė cheminė analizė.....	14
Kiekybinė cheminė analizė.....	17
SPEKTROSKOPINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI	22
UV spektroskopija.....	25
FT-IR spektroskopija.....	31
Ramano spektroskopija.....	58
BMR spektroskopija.....	72
EPR spektroskopija.....	106
RFES spektroskopija.....	116
POLIMERŲ MOLEKULINĖS MASĖS NUSTATYMO METODAI	128
Polimerų molekulinė masė.....	129
M_n nustatymas.....	135
Membraninė osmometrija.....	138
Statinė šviesos sklaida.....	142
Dinaminė šviesos sklaida.....	150
MALDI TOF MS.....	157
CHROMATOGRAFINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI	167
Dujų chromatografija.....	170
Pirolizinė dujų chromatografija.....	175
Atvirkštinė dujų chromatografija.....	180
Skysčių chromatografija.....	182
Plonasluoksnė chromatografija.....	188
Molekulinių sietų chromatografija.....	193
MSC su trimis jutikliais.....	207
TERMINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI	218
Terminiai tyrimo metodai.....	219
Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija.....	223
Termogravimetrinė analizė.....	245
Termomechaninė analizė.....	258
Dinaminė mechaninė analizė.....	265

MIKROSKOPINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI	273
Optinė mikroskopija	277
Elektroninė mikroskopija (TEM)	283
Elektroninė mikroskopija (SEM)	289
Atominės jėgos mikroskopija	298
LITERATŪRA	307

ĮVADAS

Metodinė priemonė (paskaitų konspektas) „Polimerų tyrimo metodai“ skirta Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto magistrantams. Kai kurie šio konspekto skyriai turėtų būti naudingi ir Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto studentams, taip pat mokslininkams ir tyrėjams, tiriantiems įvairias polimerines medžiagas, tarp jų plastikus, kompozitus, polimerines plėveles ir dangas.

Pirmiausia aptariami polimerų gryninimo būdai, mokoma, kaip juos paruošti analizei, trumpai aprašoma kokybinė ir kiekybinė polimerų cheminė analizė. Toliau supažindinama su įvairiais šiuolaikiniais instrumentiniais polimerų tyrimo metodais, kurie taikomi svarbiausiems individualias makromolekulių ar jų agregatų savybes nusakantiems rodikliams nustatyti. Aptariami spektroskopiniai, chromatografiniai, terminiai, mikroskopiniai, polimerų molekulių masių nustatymo metodai. Mokoma, kaip naudojant tyrimo duomenis atpažinti polimerą, nustatyti jo sudėtį ir struktūrą, įvertinti svarbiausius jo rodiklius (molekulinę masę ir molekulių masių pasiskirstymą, makromolekulės matmenis ir formą, polimero stiklėjimo ir lydymosi temperatūras, kristališkumo laipsnį ir kt.).

Išstudijavęs metodinės priemonės medžiagą, studentas gebės paruošti polimerą tirti įvairiais metodais, savarankiškai atlikti cheminę polimero analizę, pasirinkti tinkamą tyrimo instrumentinį metodą, supras aparato pateiktą informaciją ir gebės ją interpretuoti, nustatyti tam tikrus polimero rodiklius, vertinti įvairiais metodais nustatytų polimero rodiklių verčių tikslumą ir patikimumą, taip pat žinos įvairių tyrimo metodų galimybes ir trūkumus.

Paskaitų konspektas parengtas taip, kad juo būtų patogus naudotis ir paskaitų metu, ir dirbant savarankiškai. Kiekviename lape pateikiama skaidrė ir trumpai aptariamos joje pavaizduotos aparatų schemas, spektrai, chromatogramos, termogramos ir kt. Taip paskaitų konspektas papildo teorinę mokomąją medžiagą, tačiau ji pateikiama glaustai, pabrėžiami svarbūs praktiniai dalykai (pavyzdžiui, kokį metodą pasirinkti tam tikram rodikliui įvertinti, kaip interpretuoti eksperimentinius duomenis, kokias priklausomybes reikėtų tirti ir t. t.).



POLIMERŲ TYRIMO METODAI

I skyrius

CHEMINIAI ANALIZĖS METODAI

Prof. Ričardas Makuška

XX amžiaus viduryje prasidėjus polimerų sintezės ir jų naudojimo bumui, pagrindinis būdas polimerams identifikuoti, kopolimerų sudėčiai nustatyti, polimerizacijos ir cheminio modifikavimo reakcijų eigai sekti, net polimerų mikrostruktūrai įvertinti buvo cheminės analizės metodai. Po kelių dešimtmečių cheminės polimerų analizės metodus iš dalies pakeitė instrumentiniai (spektriniai, chromatografiniai, terminiai ir kt.), nes leido atlikti analizę paprasčiau, greičiau ir dažniausiai – tiksliau.

Pastaruoju metu cheminė polimerų analizė, palyginti su kitais polimerų tyrimo metodais, nėra pagrindinis, tačiau gana svarbus metodas. Atlikus kokybinę cheminę analizę, lengviau parinkti instrumentinius tyrimo metodus arba interpretuoti gautus duomenis. Atlikus kiekybinę cheminę analizę, įvertinamas kai kurių elementų ir funkcinių grupių kiekis polimeruose; pagal pastaruosius duomenis lengva apskaičiuoti kopolimero sudėtį arba cheminius pokyčius. Chemine analize nustatomi svarbūs kai kurių komercinių polimerų rodikliai (pavyzdžiui, poliesterių rūgščių, hidroksilų skaičiai).

Išankstinė polimerų analizė

POLIMERŲ ATPAŽINIMO SCHEMA

1. Išankstinė polimerų analizė

Polimero apibūdinimas pagal išvaizdą (formą, spalvą, skaidrumą, kietumą, kvapą ir kt.), tirpumą, degumą ir degimo produktus, pirolizės pobūdį ir jos metu susidariusių produktų cheminę prigimtį, polimero skilimo produktų kvapą.

2. Kokybinė polimerų analizė

Kai kurių cheminių elementų (dažniausiai halogenų, azoto, sieros, fosforo ir silicio) ir funkcinių grupių atpažinimas. Spalvinės reakcijos, būdingos konkrečios klasės polimerams. Polimerą sudarančių monomerinių grandžių identifikavimas.

3. Kiekybinė polimerų analizė

Elementų kiekybinės sudėties ir funkcinių grupių kiekio nustatymas.

Polimerines medžiagas galima atpažinti taikant cheminės, instrumentinės (fizikocheminės) analizės metodus arba šių metodų (cheminės plus instrumentinės analizės) derinį. Polimerų atpažinimas cheminės analizės metodu apima išankstinę, kokybinę ir kiekybinę polimerų analizę.

Atliekant išankstinę polimerų analizę apibūdinama tiriamojo bandinio išvaizda (forma, spalva, skaidrumas, kietumas, kvapas ir kt.), tirpumas, degumas ir degimo produktai, pirolizės pobūdis ir jos metu susidariusių produktų cheminę prigimtį, skilimo produktų kvapas.

Atliekant kokybinę polimerų analizę atpažįstami kai kurie cheminiai elementai (dažniausiai halogenai, azotas, siera, fosforas, silicis) ir funkcinės grupės. Jei atpažinus elementus ir funkcines grupes polimero cheminę prigimtį dar neaiški, daromi bandymai, būdingi konkrečios klasės polimerams, arba nustatomi monomerai, iš kurių buvo gautas tiriamasis polimeras.

Atliekant kiekybinę polimerų analizę nustatoma, kiek (%) konkretaus elemento ar funkcinės grupės yra tiriamajame bandinyje.

Išankstinė polimerų analizė

MAŽAMOLEKULIŲ MEDŽIAGŲ ATSKYRIMAS

1. Plastifikatorių pašalinimas

Ekstrahuojant Soksleto aparate lakiu organiniu tirpikliu, tirpinančiu tik plastifikatorių.

Tirpinant tiriamąjį polimerą tirpiklyje arba tirpiklių mišinyje ir nusodinant į didelį nusodiklio kiekį.

2. Užpildų ir pigmentų pašalinimas

Ekstrahuojant Soksleto aparate polimerą tirpinančiu tirpikliu. Polimero tirpinimas tirpiklyje ar tirpiklių mišinyje.

3. Monomerų, iniciatorių, katalizatorių ir reguliatorių pašalinimas

4. Dažiklių pašalinimas

Prieš atliekant cheminę analizę, tiriamosios polimerinės medžiagos gryninamos, nuo jų atskiriamos mažamolekulės medžiagos.

Polimerinėse medžiagose esantys plastifikatoriai pašalinami tiriamąjį polimerą ekstrahuojant Soksleto aparate lakiu organiniu tirpikliu, tirpinančiu tik plastifikatorių, arba tiriamąjį polimerą tirpinant tirpiklyje (tirpiklių mišinyje) ir nusodinant į penkis kartus didesnę nusodiklio kiekį.

Polimerinėse medžiagose esantys užpildai ir pigmentai pašalinami tiriamąjį polimerą ekstrahuojant Soksleto aparate organiniu tirpikliu, tirpinančiu polimerą; kitas variantas – polimeras tirpinimas tirpiklyje (ar tirpiklių mišinyje), filtruojant gautąją suspensiją atskiriami užpildai ir pigmentai, ir polimeras nusodinamas pilant į nusodiklio perteklių.

Monomerai, iniciatoriai, katalizatoriai, reguliatoriai ir kiti polimeruose esantys mažamolekuliniai organiniai junginiai pašalinami taip pat kaip plastifikatoriai (paprastai jie pašalinami kartu su plastifikatoriumi).

Išankstinė polimerų analizė

POLIMERŲ TIRPUMAS

Kokybinis tyrimas. Į atskirus mėgintuvėlius įberama smulkiai sutrinto polimero, užpilama skirtingais tirpikliais ir stebimi kokybiniai polimero pokyčiai: brinkumas, tirpumas, tirpalo klampa, drumstumas, spalvos kitimas.

Tirpumas šildant. Jei polimeras kambario temperatūroje netirpsta, šildoma vandens vonioje žemesnėje negu tirpiklio virimo temperatūroje.

Tiriamąjį polimero tirpumo rezultatai palyginami su pateiktais lentelėse.

Kiekybinis tyrimas. Porcelianiniame tiglyuke 0,01 g tikslumu atsveriami 2–3 ml polimero tirpalo, perfiltruoto per stiklo filtrą. Tirpiklis išgarinamas ir polimeras krosnyje 110–140°C temperatūroje džiovinamas iki pastovios masės.

Polimerų tirpumo įvertinimas svarbus dviem požiūriais: 1) pagal tirpumą įvairiuose tirpikliuose polimerą galima priskirti tam tikrai klasei; 2) reikia žinoti polimero tirpumą, kad būtų galima paruošti jo tirpalus cheminei ar instrumentinei analizei atlikti.

Kokybinis tirpumo tyrimas. Į atskirus mėgintuvėlius įberama po 0,05–0,1 g smulkiai sutrinto polimero ir užpilama 1–5 ml įvairių tirpiklių. Mėgintuvėliai retkarčiais supurtomi ir dvi valandas stebimi kokybiniai polimero pokyčiai: brinkumas, tirpumas, tirpalo klampa, drumstumas, spalvos pokytis. Jei polimeras kambario temperatūroje norimame tirpiklyje netirpsta, šildoma vandens vonioje žemesnėje nei tirpiklio virimo temperatūroje. Tiriamojo polimero tirpumo rezultatai palyginami su pateiktais lentelėse.

Kiekybinis tirpumo tyrimas. Porcelianiniame tiglyuke 0,01 g tikslumu atsveriami 2–3 ml polimero tirpalo, perfiltruoto per stiklo filtrą. Tirpiklis išgarinamas, ir polimeras krosnyje 110–140 °C temperatūroje džiovinamas iki pastoviosios masės.

Išankstinė polimerų analizė

POLIMERŲ TIRPUMAS

Polimeras	Tirpiklis												
	Acto rūgštis	Benzenas	Chloroformas	Dichlorešanas	Dietileteris	Dioksanas	DMF	DMSO	Etanolis	Etilacetatas	Piridinas	Skruzdžių r.	Vanduo
Acetilceliuliozė	t	–	t	dt	n	t	–	–	n	(t)	t	t	n
Epoksidinė derva	–	t	t	–	t	t	–	–	t	t	t	n	n
Etilceliuliozė	t	dt	t	t	dt	t	–	–	b	t	t	–	n
Nitroceliuliozė	t	n	dt	n	n	t	–	–	b	t	t	dt	n
Poliakrilnitrilas	t	n	n	–	n	n	t	t	n	n	n	–	n
Polibutadienas	–	–	t	–	t	n	n	n	–	n	–	–	n
Polibutimetakrilatas	–	–	t	–	t	t	–	–	–	t	–	–	n
Polidimetilsiloksanas	–	t	t	–	t	n	n	n	–	n	–	–	n
Polietilakrilatas	–	t	t	–	–	t	–	–	n	t	–	–	n
Polietilenas	n	(t)	n	n	n	n	–	–	n	n	(t)	dt	n
Polietilmetakrilatas	–	t	t	t	t	t	t	–	t	–	–	t	n
Polikarbonatai	n	(t)	t	t	n	t	dt	n	n	n	–	n	n
Polimetilakrilatas	t	t	t	–	–	t	–	–	b	t	t	–	n
Polimetilmetakrilatas	t	t	t	t	t	t	t	t	b	t	t	–	n

Pastaba: t – polimero tirpumas, (t) – tirpumas šildant, dt – dalinis tirpumas, b – brinkumas, n – netirpumas. Apie kai kurių polimerų tirpumą išvardytuose tirpikliuose duomenų nėra.

Polimerų savybes aprašančiuose vadovėliuose ir žinyuose pateikiama įvairių polimerų tirpumo lentelių. Kai kuriose lentelėse išvardijami konkrečių polimerų tirpikliai. Informatyvesnės ir patogesnės lentelės, nurodančios polimerų tirpumą (arba netirpumą) tipiniuose organiniuose tirpikliuose, kurie skiriasi pagal poliškumą ir juose esančias funkcines grupes. Pavyzdžiui, skaidrėje pavaizduotoje lentelėje (žinyuose pateikiamose lentelėse išvardijama daugiau tirpiklių ir gerokai daugiau polimerų) siūlomi tokie tirpikliai: mažai poliniai (dietileteris), aromatiniai (benzenas), chlorintieji (chloroformas, dichlorešanas), vidutiniškai poliniai (etilacetatas, dioksanas), labai poliniai aprotoniniai (DMF, DMSO), baziniai (piridinas), rūgštiniai (acto ir skruzdžių rūgštys), alkoholis (etanolis) ir vanduo. Paprastai „panašus tirpsta panašiam“, t. y. polinis tirpiklis tirpina polinį polimerą ir pan.

Išankstinė polimerų analizė

POLIMERŲ DEGUMAS

Deginant polimerus stebimas degimo greitis, liepsnos spalva, degimo produktų kvapas ir reakcija, degančios medžiagos agregatinės būsenos pokyčiai, degimo produktų liekanos, jų spalva, kiekis ir kt. rodikliai.

Trys polimerų grupės:

- 1. Polimeras neužsidega**, jo forma liepsnoje nepakinta, jaučiamas formaldehido kvapas.
- 2. Polimeras užsidega**, tačiau ištrauktas iš liepsnos gęsta.
- 3. Polimeras dega** ir ištrauktas iš liepsnos.

Polimerus vienoje grupėje galima atskirti pagal liepsnos spalvą, kvapą, degimo greitį.

Deginant polimerus stebimas degimo greitis, liepsnos spalva, degimo produktų kvapas ir reakcija, degančios medžiagos agregatinės būsenos pokyčiai, degimo produktų liekanos, jų spalva, kiekis ir kt. rodikliai.

Pagal degimo pobūdį ir degančios medžiagos pokyčius skiriamos trys polimerų grupės:

1. Polimeras neužsidega, jo forma liepsnoje nepakinta. Šiai grupei priskiriamos įvairios formaldehidinės dervos (paprastai jaučiamas formaldehido kvapas).
2. Polimeras užsidega, tačiau ištrauktas iš liepsnos gęsta. Šiai grupei priskiriami chlorintieji kaučiukai, polivinilchlorido dariniai, kazeinas.
3. Polimeras dega ir ištrauktas iš liepsnos. Tokių polimerų dauguma.

Juos galima atskirti pagal liepsnos spalvą, kvapą, degimo greitį: pavyzdžiui, jeigu jaučiamas degančių daržovių kvapas, o liepsna beveik mėlyna – poliamidai; jeigu liepsna mėlyna, jos viršūnė balta, jaučiamas stiprus salsvas gėlių ar vaisių kvapas – polimetilmetakrilatas.

Išankstinė polimerų analizė

POLIMERŲ PIROLIZĖ

Polimerų pirolizė (termolizė, pirogeninis skaidymas) – tai polimerų skaidymas aukštoje temperatūroje be oro.

Polimero įberiama į mėgintuvėlį, stikliniu vamzdeliu sujungtą su kitu mėgintuvėliu, kuriame yra vandens. **Mėgintuvėlis su polimeru kaitinamas** dujų degiklio liepsna (~400 °C).

Baigus pirolizę, **analizuojamas pirolizės produktus absorbavęs vanduo**. Pvz., įpylus AgNO_3 tirpalo, tikrinamas halogenų, BaCl_2 tirpalo – sulfato jonų buvimas. Indikatoriais nustatoma tirpalo pH vertė.

Jei **reakcija rūgšti**, yra polivinilacetato, karboksigrupę turinčių polimerų ir kopolimerų bei celiuliozės acetato skilimo produktų, **jei šarminė** – azoto turinčių polimerų skilimo produktų.

Polimerų pirolizė (termolizė, pirogeninis skaidymas) – tai polimerų skaidymas aukštoje temperatūroje be oro. Pirolizė dažnai derinama su IR, masių spektroskopija ir dujų chromatografija.

Apie 0,2 g polimero įberiama į mėgintuvėlį, stikliniu vamzdeliu sujungtą su kitu mėgintuvėliu, kuriame yra apie 5 ml vandens. Mėgintuvėlis su polimeru kaitinamas dujų degiklio liepsna (~400 °C). Baigus pirolizę, analizuojamas pirolizės produktus sugėręs vanduo. Pavyzdžiui, įpylus AgNO_3 tirpalo, tikrinamas halogenų, BaCl_2 tirpalo – sulfato jonų buvimas. Indikatoriais nustatoma tirpalo pH vertė. Jei reakcija rūgšti, galėjo būti polivinilacetato, karboksigrupę turinčių polimerų ir kopolimerų bei celiuliozės acetato skilimo produktų, jei šarminė – azoto turinčių polimerų skilimo produktų.

Kartais polimerai pirolizuojami tiriamąją medžiagą mėgintuvėlyje užpylus 25 % H_2SO_4 tirpalu. Jei kaitinant šiame tirpale tiriamoji medžiaga nekinta, vadinasi, tai gali būti polietilenas, poliizobutilenas, polivinilchloridas ar politetrafluoretilenas.

Išankstinė polimerų analizė

LYBERMANO, ŠTORCHO IR MORAVSKIO REAKCIJA

Spalvinės reakcijos – tai polimerų funkcinių grupių reakcijos su tam tikrais reagentais, per kurias susidaro spalvoti junginiai.

Polimeras	Spalva
Acetilceliuliozė	Nuo bespalvės iki šviesiai rudos
Benzilceliuliozė	Nuo oranžinės iki rudos
Etilceliuliozė	Oranžinė, paskui ruda ir juoda
Metilceliuliozė	Nuo geltonos iki alyvinės
Polimetakrilatas	Šviesiai ruda
Polimetilmetakrilatas; polistirenas	Spalvotų junginių nesusidaro
Polivinilacetatas	Žalia (lėtai)
Polivinilchloridas	Žydra (lėtai)
Polivinilidenchloridas	Geltona (lėtai)

Spalvinės reakcijos – tai polimerų funkcinių grupių reakcijos su tam tikrais reagentais, kurioms vykstant susidaro spalvoti junginiai. Atrankiosios spalvinės reakcijos naudojamos iš anksto atpažinti kai kurias stambiamolekules medžiagas. Viena iš labiausiai paplitusių ir gana universalių spalvinių reakcijų yra vadinamoji Lybermano, Štorcho ir Moravskio reakcija.

Polimero gabaliukas ant porcelianinės plokštelės suvilgomas keliais acto rūgšties anhidrido lašais. Ant sudrėkinto polimero užlašinamas koncentruoto H_2SO_4 tirpalo lašas ir stebima, kokia spalva nusidažo polimeras bei skystis, kaip spalva pakinta maždaug per pusvalandį nuo jos atsiradimo. Palyginimui daromi kontroliniai bandymai su žinomais polimerais. Deja, tokią pačią spalvą gali duoti keli polimerai (pavyzdžiui, ir acetilceliuliozė, ir polimetakrilatas). Dar daugiau problemų kyla, jeigu pagal spalvines reakcijas bandoma atpažinti kopolimerus arba pasenusius polimerus.

Kokybinė cheminė analizė

CHEMINIŲ ELEMENTŲ ATPAŽINIMAS

Polimeras suardomas, cheminiai elementai paverčiami joniniais junginiais, o šiuos galima lengvai atpažinti pagal kokybines reakcijas.

Laseno būdas – polimeras **lydomas su metaliniu natriu**. Jei polimere buvo C, N, S ar halogenų, lydant šie elementai sudaro metalo cianidą (MeCN), sulfidą (Me₂S) arba halogenidą (MeHal).

Azoto atpažinimas



Jei polimere buvo azoto, tirpale susidaro Berlyno mėlynasis, ir tirpalas nusidažo **intensyvia mėlyna spalva**.

Atliekant cheminę polimerinės medžiagos analizę reikėtų žinoti, kokie cheminiai elementai ją sudaro. Anglis paprastai nenustatinėjama (jos yra visuose organinės kilmės polimeruose), nustatyti deguonį cheminiais metodais sunku, todėl dažniausiai nustatomi azotas (N), siera (S) ir halogenai (Cl, F, Br).

Pirmiausia polimeras suardomas, cheminiai elementai paverčiami joniniais junginiais, o šiuos lengva atpažinti pagal kokybines reakcijas. Polimerą galima suardyti įvairiais būdais, tačiau dažniausiai naudojamas Laseno būdas – polimeras lydomas su metaliniu natriu. Jei polimere buvo C, N, S ar halogenų, lydant šie elementai sudaro natrio cianidą (NaCN), sulfidą (Na₂S) arba halogenidą (NaHal). Įkaitęs mėgintuvėlio galas merkiamas į vandenį, mėgintuvėlis suskilinėja ir jo turinys patenka į vandenį, kuriame susidarę natrio druskos ištirpsta. Gautas mišinys perfiltruojamas, ir filtratas naudojamas analizei.

Nustatant azotą į filtratą pilama sočiojo divalenčio geležies sulfato ir pavirinama. Jei polimere buvo azoto, tirpale susidaro Berlyno mėlynasis, ir tirpalas nusidažo intensyvia mėlyna spalva.

Kokybinė cheminė analizė

CHEMINIŲ ELEMENTŲ ATPAŽINIMAS

Sieros atpažinimas



Jei polimere buvo sieros, susidaro juodos švino sulfido nuosėdos.

Halogenų atpažinimas

Į tirpalą įlašinami keli lašai 10 % AgNO_3 tirpalo. Varškės pavidalo nuosėdų susidarymas rodo, kad yra Cl^- , Br^- ar I^- .

Fosforo atpažinimas

Polimeras suardomas azoto rūgštimi. Tirpalas praskiedžiamas vandeniu ir į jį įlašinami keli lašai amonio molibdato tirpalo. Jei polimere buvo fosforo, susidaro geltonos amonio fosfomolibdato $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nuosėdos.

Filtratas, gautas Laseno būdu skaidant polimerinę medžiagą, naudojamas halogenams ir sierai atpažinti.

Sierai nustatyti į filtratą lašinama švino acetato tirpalo. Jei polimere buvo sieros, susidaro juodos švino sulfido nuosėdos.

Halogenams nustatyti 10 % azoto rūgštimi parūgštintas filtratas pavirinamas ir į atšaldytą tirpalą įlašinami keli 10 % sidabro nitrato tirpalo lašai. Jei polimere buvo halogenų, susidaro varškės pavidalo nuosėdos. Sidabro chlorido nuosėdos yra baltos, sidabro bromido – gelsvos, sidabro jodido – geltonos.

Norint atpažinti fosforą, naudojamas kitas polimero suardymo būdas – polimeras skaidomas virinant koncentruotame azoto rūgšties tirpale. Tirpalas praskiedžiamas vandeniu ir į jį įlašinami keli amonio molibdato tirpalo lašai. Jei polimere buvo fosforo, susidaro geltonos amonio fosfomolibdato nuosėdos.

Kokybinė cheminė analizė

SVARBESNIŲ POLIMERŲ ATPAŽINIMAS

Polistireno atpažinimas

Jei bandinyje yra polistireno, jį užpylus metilenchlorido ir koncentruotos HNO_3 mišiniu, tirpalas nusidažo raudonai ruda spalva.

Poliuretanų atpažinimas

Polimero bandinys ištirpinamas ledinėje acto rūgštyje ir pridedama *p*-dimetilaminobenzaldehido. Jei bandinyje yra poliuretano, tirpalas po 20–30 min. nusidažo geltona spalva.

Polivinilchlorido atpažinimas

Polimero bandinys ištirpinamas piridine mėgintuvėlį šildant vandens vonioje. Į lėtai verdantį tirpalą įpilama 0,2% NaOH alkoholinio tirpalo. Jei bandinyje yra polivinilchlorido, tirpalas nusidažo ruda spalva.

Kai kuriems svarbesniems polimerams atpažinti naudojamos savitosios spalvinės reakcijos. Šioje skaidrėje pateikiami tik trys pavyzdžiai, tačiau tokios spalvinės reakcijos tinka daugumai polimerų. Spalvinėmis reakcijomis galima atpažinti homopolimerus, bet jei analizuojamoji medžiaga yra kopolimeras, jos dažniausiai klaidina.

Norint atpažinti polistireną, polimero bandinys užpilamas metilenchlorido ir koncentruotu azoto rūgšties mišiniu. Jei bandinyje buvo polistireno, tirpalas nusidažo raudonai ruda spalva.

Norint atpažinti poliuretaną, polimero bandinys ištirpinamas ledinėje acto rūgštyje ir pridedama *p*-dimetilaminobenzaldehido. Jei bandinyje buvo poliuretano, tirpalas po 20–30 min. nusidažo geltona spalva.

Norint atpažinti polivinilchloridą, polimero bandinys ištirpinamas piridine mėgintuvėlį šildant vandens vonioje. Į lėtai verdantį tirpalą įpilama 0,2 % NaOH alkoholinio tirpalo. Jei bandinyje buvo polivinilchlorido, tirpalas nusidažo ruda spalva.

Kiekybinė cheminė analizė

ELEMENTŲ KIEKIO POLIMERUOSE NUSTATYMAS

Azoto kiekio nustatymas Kjeldalio metodu



Chloro kiekio nustatymas Eškės metodu

Sumaišytas su Eškės mišiniu polimeras sudeginamas, susidarę chloridai ištirpinami ir titruojami AgNO_3 tirpalu.

Sieros kiekio nustatymas Šionigerio metodu



Norint įrodyti, kad tiriamoji medžiaga yra homopolimeras, arba nustatyti kopolimero sudėtį, būtina atlikti kiekybinę cheminę analizę, t. y. nustatyti cheminio elemento arba funkcinės grupės kiekį analizuojamojoje medžiagoje. Šioje skaidrėje pateikta tik keletas tipinių tokios analizės schemų.

Azoto kiekis polimerinėse medžiagose dažniausiai nustatomas Kjeldalio metodu. Polimeras suskaidomas jį virinant koncentruotoje sieros rūgštyje; susidaręs amonio sulfatas suskaidomas reakcijos mišinį neutralizuojant šarmu, išsiskyres amoniakas nudistiliuojamas ir absorbuojamas praskiestu sieros rūgšties tirpalu, kurio perteklius titruojamas šarmu.

Nustatant chloro kiekį, sumaišytas su Eškės mišiniu polimeras sudeginamas, susidarę chloridai ištirpinami ir titruojami sidabro nitrato tirpalu.

Nustatant sieros kiekį, polimeras oksiduojamas naudojant katalizatorių (deginamas), degimo produktai papildomai oksiduojami vandenilio peroksidu, ir susidarę sulfato jonai titruojami bario nitrato tirpalu.

Kiekybinė cheminė analizė

Rūgščių, hidrolizės, hidroksilų ir jodo skaičių nustatymas

Rūgščių skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia laisvosioms rūgštims, esančioms 1 g medžiagos, neutralizuoti.

Medžiagos tirpalas titruojamas NaOH tirpalu.

Hidrolizės skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia laisvosioms ir iš esterių susidarantioms rūgštims, esančioms 1 g medžiagos, neutralizuoti.

Polimero tirpalas virinamas KOH tirpale ir titruojamas HCl tirpalu.

Hidroksilų skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia acto rūgščiai, susidariusiai acetilinant 1 g tiriamosios medžiagos, neutralizuoti.

Tiriamoji medžiaga acetilinama acto rūgšties anhidridu ir susidariusi acto rūgštis titruojama KOH.



Jodo skaičius – tai jodo kiekis (g), kurį prisijungia 100 g medžiagos. Šis skaičius rodo medžiagos nesotumo laipsnį.

Istoriškai susiklostė, kad iki šių dienų naudojami (ypač pramonės įmonių laboratorijose) kai kurie techniniai rodikliai, kiekybiškai apibūdinantys daugelį polimerų. Tai vadinamieji rūgščių, hidrolizės, hidroksilų ir jodo skaičiai.

Rūgščių skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia laisvosioms rūgštims, esančioms 1 g medžiagos, neutralizuoti. Šiuo atveju tiriamosios medžiagos tirpalas titruojamas šarmo tirpalu. Rūgščių skaičius rodo rūgštinių grupių kiekį.

Hidrolizės skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia laisvosioms ir iš esterių susidarantioms rūgštims, esančioms 1 g medžiagos, neutralizuoti. Šiuo atveju polimero tirpalas virinamas šarmo tirpale ir ataušinus titruojamas rūgšties tirpalu. Šis skaičius rodo rūgštinių ir esterinių grupių kiekį.

Hidroksilų skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia acto rūgščiai, susidariusiai acetilinant 1 g tiriamojo produkto, neutralizuoti. Tiriama medžiaga acetilinama acto rūgšties anhidridu ir susidariusi acto rūgštis titruojama KOH. Šis skaičius rodo hidroksigrupių kiekį.

Jodo skaičius – tai jodo kiekis (g), kurį prisijungia 100 g medžiagos. Šis skaičius rodo medžiagos nesotumo laipsnį.

Kiekybinė cheminė analizė

Funkcinių grupių kiekio polimeruose nustatymas

Karboksigrupių kiekio nustatymas
Hidroksigrupių kiekio nustatymas
Aminogrupių kiekio nustatymas
Epoksigrupių kiekio nustatymas
Acetato grupių kiekio nustatymas
Aldehido grupių kiekio nustatymas
Metoksigrupių kiekio nustatymas
Izocianato grupių kiekio nustatymas
Oksietileno grupių kiekio nustatymas

Cheminiiais metodais galima nustatyti daugumą funkcinių grupių, esančių polimeruose. Būtina tokios analizės sąlyga – tiriamasis polimeras turi tirpti tam tikrame tirpiklyje (arba turi ištirpti ar suskilti vykstant cheminei reakcijai). Polimerų analizę aprašančiuose vadovėliuose pateikiama metodikų, kaip nustatyti amino-, epoksi- ir metoksigrupes, taip pat acetato, aldehido, izocianato, oksietileno ir kitas grupes. Polimerų analizė, skirta funkcinių grupių kiekiui nustatyti, yra gana tiksli, tikslesnė, pavyzdžiui, net už ^1H BMR spektroskopijos metodą. Deja, pastaruoju metu tokios analizės nėra populiarios, nes jos reikalauja daug darbo, kruopštumo ir gerų įgūdžių.

Kopolimero sudėties skaičiavimas

Kopolimero sudėties (masės %) apskaičiavimas pagal elemento (funkcinės grupės) kiekį

$$a = \frac{g \cdot M_1}{M_2}$$

a – elementą (funkcinę grupę) turinčio monomero grandžių kiekis kopolimere, %,
g – elemento (funkcinės grupės) kiekis kopolimere, %,
M₁ – elementą (funkcinę grupę) turinčios monomerinės grandies molekulinė masė,
M₂ – elemento (funkcinės grupės) molekulinė masė.

Molinės kopolimero sudėties apskaičiavimas

$$X = \frac{\frac{a}{M_1}}{\frac{a}{M_1} + \frac{100-a}{M_2}} \cdot 100$$

X – pirmojo monomero grandžių kiekis kopolimere, mol%,
a – pirmojo monomero grandžių kiekis kopolimere, masės %,
M₁ – pirmojo monomero molekulinė masė,
M₂ – antrojo monomero molekulinė masė.

Kopolimero molinę sudėtį lengva apskaičiuoti žinant vieno monomero kiekį kopolimere masės %, taip pat funkcinų grupių arba kai kurių elementų, esančių tik vienoje iš monomerinių grandžių, kiekį. Kopolimero sudėtį galima apskaičiuoti ir tais atvejais, kai į kopolimerą įeinančių monomerų elementinė sudėtis gerokai skiriasi pagal vieno ir to paties elemento kiekį. Pavyzdžiui, galima apskaičiuoti kopolimero sudėtį pagal kopolimere esančios anglies kiekį.

Žinant, kad tam tikras cheminis elementas arba funkcinė grupė yra tik vienoje monomerinėje grandyje ir nustačius jų kiekį polimere, pirmiausia apskaičiuojama kopolimero masinė sudėtis (masės %). Paskui pagal skaidrėje pateiktą universalią formulę apskaičiuojama molinė kopolimero sudėtis. Norint skaičiuoti molinę kopolimero sudėtį, reikia žinoti, kokios grandys tą kopolimerą sudaro.

Kopolimero sudėties skaičiavimas

Kopolimero sudėties skaičiavimas pagal rūgščių, hidrolizės arba hidroksilų skaičių

$$a = \frac{N}{L} \cdot 100$$

N – eksperimentiškai nustatytas rūgščių, hidrolizės ar hidroksilų skaičius,
L – maksimalus tos rūšies polimero rūgščių, hidrolizės ar hidroksilų skaičius.

L vertė apskaičiuojama teoriškai, taikant rūgščių, hidrolizės ar hidroksilų skaičiaus apibrėžtį.

M – rūgšties (hidroksi-) grupę turinčios ar hidrolizuojamos grandies molekulinė masė.

$$L = \frac{56,11}{M} \cdot 1000$$

Polimero molekulinės masės skaičiavimas pagal rūgščių arba hidroksilų skaičių

$$M_n = \frac{56,11}{N} \cdot 1000$$

Karboksi- (hidroksi-) grupė turi būti tik grandinės galuose.
 M_n – vidutinė skaitinė molekulinė masė.

Kopolimero sudėtį galima skaičiuoti ir pagal techninius rodiklius, kiekybiškai apibūdinančius kai kuriuos polimerus (rūgščių, hidrolizės ar hidroksilų skaičius). Skaičiuojant pagal šiuos rodiklius, nustatyta rūgščių, hidrolizės ar hidroksilų skaičiaus vertė lyginama su maksimaliu tos rūšies polimerų atitinkamu rodikliu. Maksimali rodiklio vertė apskaičiuojama teoriškai, naudojant rūgščių, hidrolizės ar hidroksilų skaičiaus apibrėžtį. Pavyzdžiui, metilmetakrilato ir metakrilato rūgšties kopolimerų sudėtį galima apskaičiuoti nustatant šių kopolimerų rūgščių skaičių ir jį palyginus su poli(metakrilato rūgšties) rūgščių skaičiumi.

Jeigu karboksi- arba hidroksigrupės yra makromolekulės galuose, pagal rūgščių arba hidroksilų skaičių galima apskaičiuoti polimero molekulinę masę. Taip nustatoma, pavyzdžiui, poliesterių molekulinė masė, sekama poliesterių susidarymo kinetika. Jei polimero molekulinė masė didesnė nei 5000, pagal galinių grupių kiekį ji nustatoma labai netiksliai.



POLIMERŲ TYRIMO METODAI

II skyrius

SPEKTROSKOPINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI

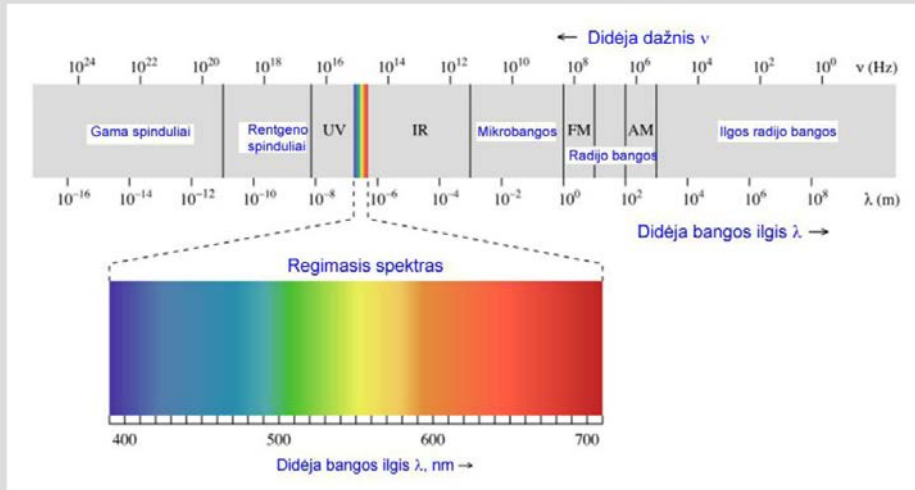
Prof. Ričardas Makuška

Spektrinės analizės metodai šiuo metu yra svarbiausias instrumentas organinėms ir polimerinėms medžiagoms atpažinti ir tirti. Derinant kelis spektrinės analizės metodus (pavyzdžiui, IR, BMR ir masių spektroskopiją), galima nustatyti net labai sudėtingų organinių medžiagų struktūrą. Paprastai sunkiau tirti polimerus, nes klasikinės masių spektrometrijos negalima pritaikyti polimerams, be to, gali būti sudėtinga didelių makromolekulių architektūra.

Svarbiausi spektrinės analizės metodai polimerų struktūrai nustatyti yra IR ir BMR spektroskopija. Pastaruoju metu vis didesnės reikšmės įgauna Ramano spektroskopija, kuri leidžia tirti vandeninius polimerų ir biopolimerų tirpalus, įvertinti makromolekulių konformaciją ir pan. UV spektroskopija taikoma nustatant chromoforinių grupių turinčių kopolimerų sudėtį ir cheminius pokyčius. Daug informacijos apie polimerinių dangų paviršinius ir paviršiuose sorbuotus nanosluoksnius gaunama RFES spektroskopijos metodu. EPR spektroskopija taikoma radikaliams polimerizacijos ir polimerų destrukcijos procesams tirti.

Spektroskopija

ELEKTROMAGNETINIŲ BANGŲ SPEKTRAS

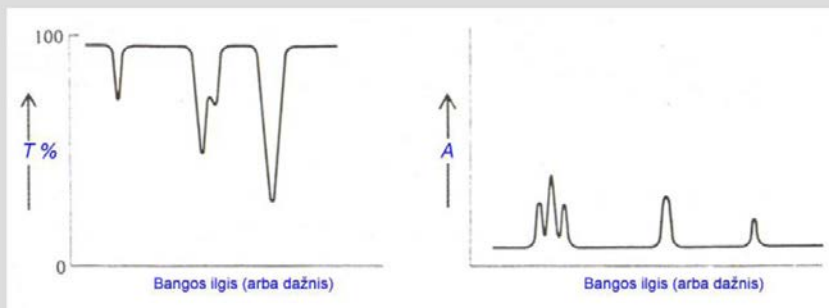


Elektromagnetinė banga suprantama kaip du erdvėje sklindantys kintamieji laukai – elektrinis ir magnetinis, kurie statmeni vienas kitam ir bangos sklidimo kryptčiai. Elektromagnetinę bangą apibūdina virpesių dažnis, bangos ilgis, bangos skaičius, amplitudė, spinduliuotės galia ir spinduliuotės stipris. Visų elektromagnetinės spinduliuotės dažnių (bangos ilgių) visuma vadinama elektromagnetinių bangų spektru, kuris apima sritį nuo radijo bangų ($\lambda = 10^{-3} - 10^4$ m) iki γ spindulių ($\lambda < 4 \times 10^{-10}$ m). Pateiktame paveiksle bangos skaičių ir bangos ilgių skalės logaritminės. Didžiausią energiją turi trumpi γ spinduliai, mažiausią – ilgos radijo bangos. Regimosios šviesos spektras sudaro labai mažą elektromagnetinių bangų spektro dalį.

Spektroskopija jau seniai naudojama medžiagų sandarai ir cheminių medžiagų pokyčiams nustatyti – tai spektrinės analizės metodai. Šios analizės metodų pranašumas tas, kad nesuardoma tiriamoji medžiaga, be to, galima nustatyti nedidelius medžiagų kiekius net gana sudėtingose sistemose.

Spektroskopija

Pralaidumo (kairėje) ir sugerties (dešinėje) spektrai



$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

Spektroskopija yra elektromagnetinio spinduliavimo (energijos) ir medžiagos sąveikos tyrimo metodas ...

Spektroskopija yra elektromagnetinio spinduliavimo (energijos) ir medžiagos sąveikos tyrimo metodas. Medžiaga sugeria tik tokios energijos (dažnio) spinduliuotę, nuo kurios ima virpėti ryšių ilgiai ir valentiniai kampai arba elektronai pereina į aukštesnę (sužadintąją) būseną.

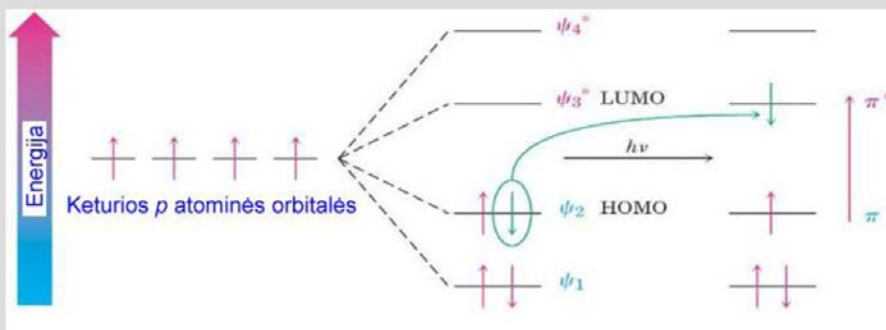
IR ir UV spektrus galima užrašyti kaip pralaidumo arba sugerties spektrus. Abiem atvejais abscisėje pateikiamas bangos ilgis (arba dažnis). Pralaidumas T – tai praleistos ir kritusios spinduliuotės intensyvumų santykis. Jei sugerties nėra, praleidžiama didžioji spinduliuotės dalis (šiek tiek – išsklaidoma), todėl bazinė linija yra aukštai (arti 100 %). Jei esant tam tikram dažniui dalis spinduliuotės sugeriama, pralaidumas sumažėja, t. y. spektre matomas signalas (sugerties juosta).

Sugerties spektrų ordinatėje pateikiama sugertis A , kuri yra kritusios ir praleistos spinduliuotės intensyvumų logaritmas. Šiuo atveju bazinė linija yra žemai, arti nulinės sugerties vertės. Tokia forma paprastai užrašomi UV ir regimosios šviesos spektrai. IR spektrai dažniausiai užrašomi kaip pralaidumo spektrai, nors pastaruoju metu ir jie kartais pateikiami kaip sugerties spektrai, nes sugerties spektrai lengviau aproksimuojami, skaidomi į komponentus ir pan.

UV spektroskopija

ELEKTRONINIAI ŠUOLIAI

Ultravioletinė (UV) spektroskopija remiasi elektronų šuoliu į aukštesnį energinį lygmenį. Gavę energijos, valentiniai medžiagos elektronai peršoka į **sužadintąjį lygmenį**, ir tie šuoliai užfiksuojami UV spektre – gaunamas elektroninis sugerties spektras.

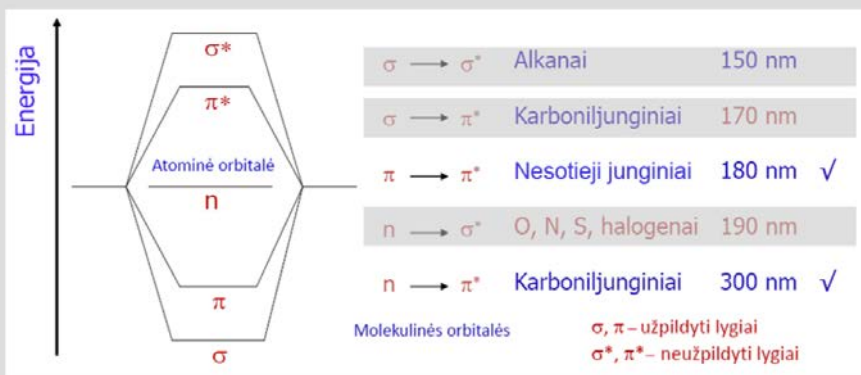


Ultravioletinė ir regimosios šviesos spinduliuotė (UV-RŠ) grindžiama medžiagos savybe atrankiai sugerti ultravioletinės ir regimosios spektro dalies elektromagnetinę spinduliuotę. UV spektro dalis apima bangų ilgus nuo 10 iki 400 nm, RŠ – nuo 400 iki 780 nm. Cheminėje analizėje paprastai naudojama UV-RŠ spektro dalis nuo 190 iki 800 nm.

Ultravioletinė (UV) spektroskopija pagrįsta elektronų šuoliu į aukštesnį energinį lygmenį. Gavę energijos, valentiniai medžiagos elektronai peršoka į sužadintąjį lygmenį, ir tie šuoliai užfiksuojami UV spektre – gaunamas elektroninis sugerties spektras.

UV spektroskopija

ELEKTRONINIAI ŠUOLIAI



Molinė sugertis ϵ gali kisti per kelias eiles!

Esant $\pi \rightarrow \pi^*$ šuoliui, ϵ dažniausiai **10000–50000** l·mol⁻¹·cm⁻¹.

Esant $n \rightarrow \pi^*$ šuoliui, ϵ dažniausiai **10–100** l·mol⁻¹·cm⁻¹.

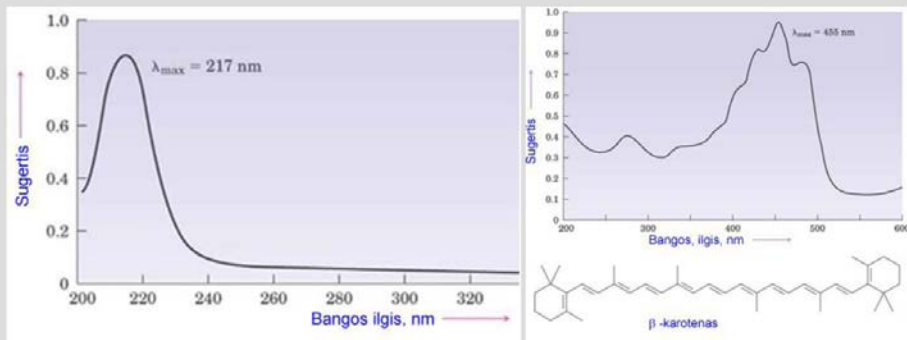
Pagrindinis elektroninis lygmuo atitinka rišančiąją σ arba π orbitalę ir nerišančiąją n orbitalę, o elektroninis lygmuo, į kurį elektronas peršoka sugėręs fotoną, atitinka skiriančiąsias π^* ir σ^* orbitales. Pagal energijos dydį skiriančiosios orbitalės yra aukščiau už nerišančiąsias. Dažniausiai šios orbitalės pagal energijos dydį išsidėsto taip: $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$.

Šuoliai $n \rightarrow \pi^*$ susiję su fotonų, turinčių mažą energiją, sugertimi. Tokios spinduliuotės bangos ilgis atitinka regimąjį spektrą. Sugerties, kurią sukelia $\pi \rightarrow \pi^*$ ir $n \rightarrow \sigma^*$ šuoliai, juostų paprastai aptinkama UV spektre. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ šuolių energija yra labai didelė, todėl tokia sugertis galima tik tada, kai $\lambda < 170$ nm. Taigi, jeigu molekulėje yra tik σ -ryšiai, tai UV ir RŠ spektre sugerties nebus. Jei yra π -ryšių, junginys gali sugerti elektromagnetinę spinduliuotę.

$n \rightarrow \pi^*$ šuolio tikimybė maža, nes nerišančioji n orbitalė yra plokštumoje, statmenoje π^* orbitalei. Sugerties juosta labai silpna, maža molinės sugerties ϵ vertė (dažniausiai 10–100 l·mol⁻¹·cm⁻¹). Kadangi π ir π^* orbitalės yra vienoje plokštumoje, tokio šuolio tikimybė didelė. Šiuo atveju sugerties juosta bus intensyvi, molinės sugerties ϵ vertė didelė (dažniausiai 10000–50000 l·mol⁻¹·cm⁻¹).

UV spektroskopija

BUTADIENO IR KAROTENO UV (RŠ) SPEKTRAI



UV spektro X ašyje žymimas bangos ilgis, Y ašyje – sugertis.
Bangos ilgis λ dažniausiai būna nuo 200 iki 700 nm.
Sugertis A apskaičiuojama pagal formulę: **A = log₁₀ (I₀/I)**.

J. Mc. Murry, *Organic Chemistry*. – Belmont, CA: Thomson-Brooks / Cole, 2004.

Ilgėjant konjuguotųjų dvigubųjų ryšių grandinei, atsiranda naujų rišančiųjų ir skiriančiųjų π orbitalių, kartu mažėja skirtumas tarp viršutinės rišančiosios ir apatinės skiriančiosios π orbitalių. Šiuo atveju $\pi \rightarrow \pi^*$ šuolių sugerties juosta vis labiau slenka į ilgesnių bangų pusę.

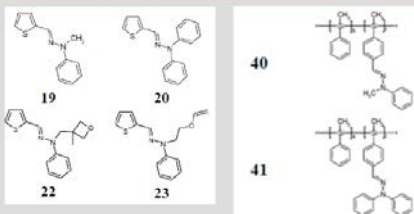
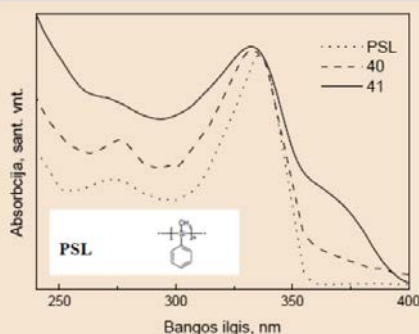
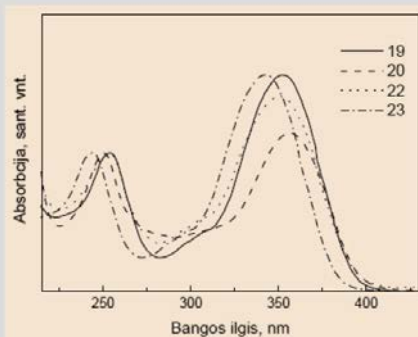
UV spektruose matomos daugumos monomerų, ypač turinčių elektronoakceptorinius pakaitus, sugerties juostos (210–220 nm). Sugerties juosta čia pasislinkusi (nuo 170 nm) į ilgesnių bangų pusę, nes C-C dvigubą ryšio π elektronų orbitalės yra susiklojusios su pakaitų π elektronų orbitalėmis (pavyzdžiui, karbonilgrupės). Esant ilgai konjuguotajai sistemai (karotenai), sugerties juosta pasislenka į regimąją spektro dalį – medžiaga tampa spalvota.

Dėl aromatinių konjuguotųjų junginių savitumo gali atsirasti papildomų elektronų šuolių ir sugerties juostų. Aromatiniai junginiai paprastai sugeria 250 – 350 nm srityje.

Dažnai UV spektrai nerodomi, tik užrašomas sugerties smailės viršūnės bangos ilgis, kartais – ir molinė sugertis ϵ (intensyvumas).

UV spektroskopija

AROMATINIŲ JUNGINIŲ UV SPEKTRAI



Mažamolekulių aromatinių junginių (kairėje) ir aromatinės grupės turinčių polimerų (dešinėje) praskiestų tirpalų THF UV spinduliuotės spektrai, $c = 10^{-5}$ mol/l

A. Michalevičiūtė. Daktaro disertacija. – Kaunas: KTU, 2009.

Paveiksle pateikti mažamolekulių aromatinių junginių (kairėje) ir aromatinės grupės turinčių polimerų (dešinėje) praskiestų tirpalų THF UV spinduliuotės spektrai. Iš paveikslo matyti, kad sugerties juostų padėtis (bangos ilgis) ir forma mažai priklauso nuo aromatinių junginių struktūros; didesni skirtumai atsirastų tada, jeigu būtų tiriami kondensuotieji aromatiniai junginiai. Polimeruose, palyginti su panašios struktūros mažamolekuliais junginiais, matomas tam tikras sugerties juostos poslinkis (nuo 250 iki 275 nm); kita vertus, panašios struktūros polimerų UV spektrai labai panašūs.

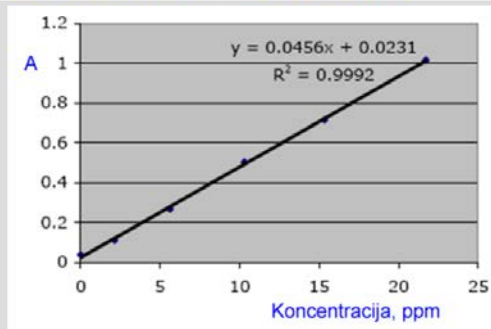
UV spektroskopija

KIEKYBINĖ ANALIZĖ

Kiekybinė analizė naudojant UV spektrus remiasi Lamberto ir Bero dėsnio:

$$A = \epsilon c l$$

ϵ – molinė sugertis (ekstinkcijos koeficientas), $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;
 c – koncentracija, mol/l; l – kiuvetės storis, cm.



Bandinius ištirpinus tirpiklyje, užrašomi UV-RŠ spektrai. Šis metodas labai jautrus – spektrai užrašomi esant 10^{-5} – 10^{-4} M koncentracijai.

Kiekybinė spektrofotometrinė (UV spektroskopinė) analizė pagrįsta Lamberto ir Bero dėsnio. Jei elektromagnetinė spinduliuotė sugerama pagal šį dėsnį, tirpalo sugertis A yra tiesiog proporcinga šviesą sugeriančios medžiagos koncentracijai c tirpale. Į lygtį dar įeina molinė sugertis (ekstinkcijos koeficientas) ir matavimams naudojamos kiuvetės storis. Šiuo atveju koordinatėse „sugertis–koncentracija“ gaunama tiesi linija, einanti per koordinatinių pradžių. Tiesės polinkio kampas priklauso nuo molinės sugerties ϵ vertės.

Jei tirpalas neatitinka Lamberto ir Bero dėsnio, vietoj tiesios linijos gali būti gauta kreivė. Tokiu atveju matavimams reikia parinkti tokį koncentracijų intervalą, kuriame galioja tiesinė priklausomybė.

UV spektroskopija

TAIKYMAS POLIMERŲ TYRIMUI

1. Chromoforines grupės turinčių **mažamolekulių medžiagų kiekio polimeruose nustatymas**: inhibitoriai, antioksidantai, likę monomerai.
2. **Kopolimero sudėties nustatymas**, kai vienas iš monomerų turi chromoforines grupes. Dažniausiai tiriami stireno kopolimerai.
3. **Galinių chromoforinių grupių kiekio nustatymas**. Galima nustatyti benzoilo peroksido skilimo produktus ar RAFT GPA fragmentus polimeruose.
4. **Kompleksų tarp polimerų ir tarp polimerų bei mažamolekulių medžiagų tyrimas**. Gali būti tiriami krūvio pernašos kompleksai, joniniai kompleksai tarp polielektrolitų ir metalų druskų ir pan.

Svarbiausias UV pritaikymas – jutiklis aukšto slėgio skysčių chromatografijoje ir molekulinų sietų chromatografijoje.

Dauguma polimerų sugerties UV-RŠ srityje neturi. Jei polimero UV-RŠ spektre yra sugerties juostų, beveik neklystama tvirtinant, kad šios medžiagos makromolekulėje (pagrindinėje grandinėje ar pakaituose) yra aromatinių grupių. Lyginant sugerties juostos padėtį bangų skalėje, intensyvumą ir multiplietiškumą, kai kuriais atvejais galima nuspėti tiriamosios medžiagos makromolekulės struktūrą. UV spektroskopija gana dažnai naudojama kopolimerų, kurių viena grandis turi aromatinę grupę, o kita – ne, sudėčiai nustatyti. Dažniausiai šiuo metodu tiriami stireno kopolimerai.

Naudojant UV-RŠ spektroskopiją, galima nustatyti chromoforines grupes turinčių mažamolekulių medžiagų kiekį polimeruose, būtent – inhibitorių, antioksidantų ir pan. Kartais UV spektroskopija taikoma galinių chromoforinių grupių kiekiui polimeruose nustatyti. Pavyzdžiui, tokiu būdu galima nustatyti benzoilo peroksido skilimo produktus ar RAFT GPA fragmentus polimeruose. Dar viena UV spektroskopijos naudojimo galimybė – kompleksų tarp polimerų ir tarp polimerų bei mažamolekulių medžiagų tyrimas. Galima tirti krūvio pernašos kompleksus, joninius kompleksus tarp polielektrolitų ir metalų druskų ir pan.

Svarbiausias UV pritaikymas – jutiklis aukšto slėgio skysčių chromatografijoje.

FT-IR spektroskopija

MOLEKULINIAI VIRPESIAI

Infraraudonosios spinduliuotės (IR) ir polimerinės medžiagos sąlyčio metu kai kurių dažnių bangos sugeriamos, o kitos praleidžiamos. Sugeriant spinduliuotę, ryšiai ima virpėti, ir tų **virpesių visuma yra IR spektras**.

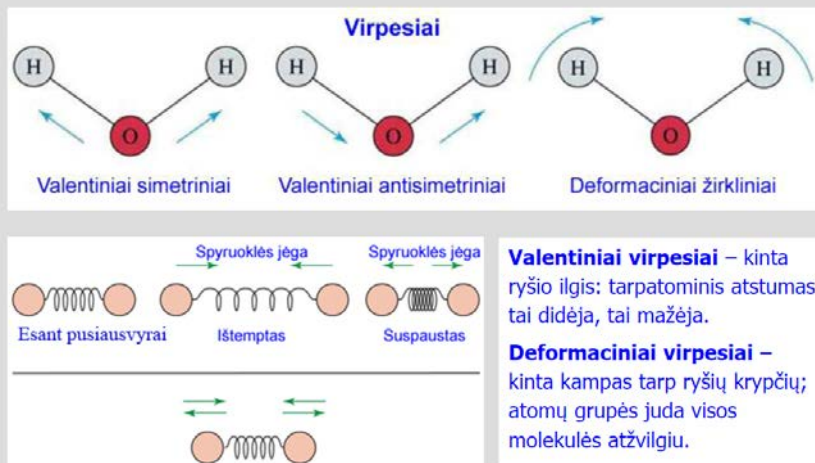
- Sugeriant IR spinduliuotę, energija pakinta apie 8–40 kJ/mol
- Šią energiją atitinkantys dažniai sukelia molekulių **kovalentinių ryšių**, turinčių tam tikrą **dipolio momentą**, valentinius ir deformacinius virpesius.
- **Valentiniams virpesiams** (angl. *stretching*) reikia daugiau energijos negu deformaciniams. Jie gali būti simetriniai ir asimetriniai.
- **Deformaciniai virpesiai** (angl. *bending*) yra keturių rūšių.

Infraraudonosios spinduliuotės (IR) ir polimerinės medžiagos sąlyčio metu kai kurių dažnių bangos sugeriamos, o kitos praleidžiamos. Sugeriant spinduliuotę, ryšiai ima virpėti, ir tų virpesių visuma yra IR spektras. Sugeriant IR spinduliuotę, energija pakinta apie 8–40 kJ/mol. Šią energiją atitinkantys dažniai sukelia molekulių kovalentinių ryšių, turinčių tam tikrą dipolio momentą, valentinius ir deformacinius virpesius.

Sugeriamos spinduliuotės bangų ilgis priklauso nuo tiriamosios medžiagos struktūros, todėl IR spektroskopijos metodu galima nustatyti nežinomų junginių struktūrą arba tirti jos pokyčius vykstant cheminėms reakcijoms.

FT-IR spektroskopija

MOLEKULINIAI VIRPESIAI



Organic Chemistry, 5th ed, Ed. L. G. Wade. – Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

Valentiniai virpesiai – kinta ryšio ilgis: atstumas tarp atomų tai didėja, tai mažėja. Valentiniais virpesiais (angl. *stretching*) reikia daugiau energijos negu deformaciniais. Jie gali būti simetriniai ir asimetriniai. Šių virpesių dažnis priklauso nuo atomo masės ir ryšio stiprio: kuo didesnė masė, tuo mažesnis dažnis. Didėjant ryšio stipriui, didėja ir virpesių dažnis.

Deformaciniai virpesiai – kinta kampas tarp ryšių krypčių; atomų grupės juda visos molekulės atžvilgiu. Deformaciniais virpesiais būdingi mažesni dažniai. Deformaciniai virpesiai (angl. *bending*) yra keturių rūšių: žirkliniai (angl. *scissoring*), svyrakliniai (angl. *rocking*), vėduokliniai (angl. *wagging*) ir sukamieji (angl. *twisting*).

FT-IR spektroskopija

MOLEKULINIAI VIRPESIAI

$$\Delta H = E_2 - E_1 = h\nu$$

h = Planko konstanta = 6.63×10^{-34} J·s
 ν = šviesos dažnis (Hz)

$$\begin{aligned} \text{Bangos ilgis: } \lambda &= c / \nu \\ \text{Bangos skaičius: } \nu &= \nu / c = 1 / \lambda \end{aligned}$$

Bangos ilgis paprastai yra 2,5–25 μm .

Įprastas vienetas IR spektroskopijoje yra **bangos skaičius, cm^{-1}** ; tai atvirkščias dydis bangos ilgiui centimetrais (4000–400 cm^{-1}).

Bangos skaičius yra proporcingas dažniui ir energijai.

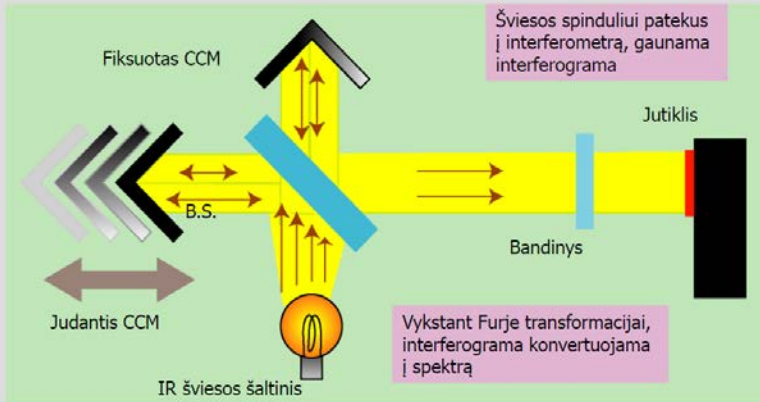
$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 10\,000 / \lambda (\mu\text{m})$$

Atliekant infraraudonojo spektro analizę, dažniau naudojamas ne bangos ilgis ir net ne dažnis, o pastarajam proporcingas dydis – bangos skaičius ν (cm^{-1}); tai yra bangos ilgiui atvirkščias dydis centimetrais. Jį su bangos ilgiu sieja paprastos lygtys. Bangos skaičius yra proporcingas dažniui ir energijai.

Infraraudonosios spinduliuotės spektras gana platus – nuo 780 nm (0,78 μm) iki 5×10^5 nm (500 μm). Visas IR spektro diapazonas sąlygiškai suskirstytas į tris sritis: artimąją IR spektro sritį – nuo 0,78 iki 2,5 μm (nuo 12820 iki 4000 cm^{-1}), pagrindinę – nuo 2,5 iki 25 μm (nuo 4000 iki 400 cm^{-1}) ir tolimąją – nuo 25 iki 500 μm (nuo 400 iki 20 cm^{-1}). Tyrimuose dažniausiai naudojama pagrindinė (vidurinioji) IR spektro dalis, kurioje bangos ilgis yra 2,5–25 μm (4000–400 cm^{-1}).

IR spektras – pralaidumo (kartais – sugerties) priklausomybė nuo bangos skaičiaus cm^{-1} (kartais – bangos ilgio μm).

FT-IR spektroskopija



FT-IR spektras užrašomas greičiau nei per sekundę.
Be to, jutiklį pasiekia iki 50 % pradinės šviesos šaltinio energijos –
žymiai daugiau negu dispersiniuose spektrometruose.

IR spektrus galima užrašyti naudojant klasikinius dispersinius arba FT-IR spektrometrus (interferometrus). Dispersiniuose spektrometruose naudojama dviejų spindulių optinė schema, spinduliuotės šaltiniai skleidžia ištisinį spektrą, o bangos skaičių keičia speciali pavara. Pastaruoju metu dažniausiai naudojami FT-IR spektrometrai.

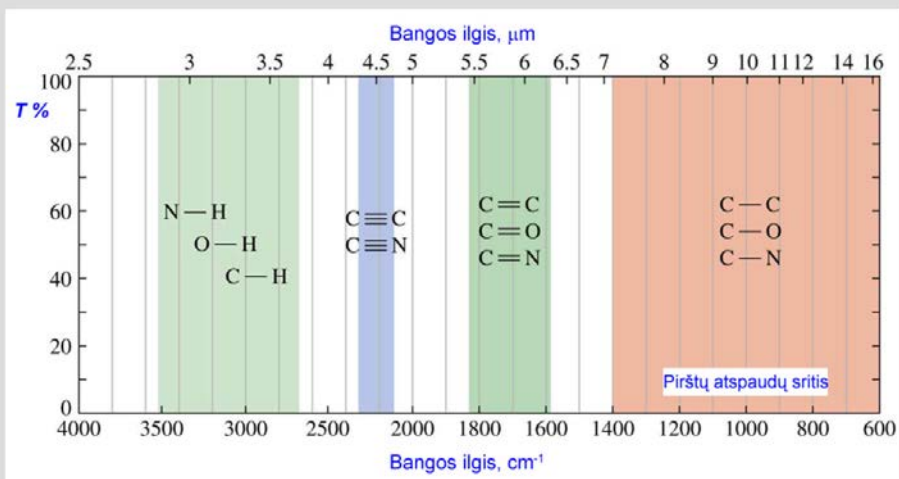
FT-IR spektrometruose spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į Maimkelsono (Michelson) interferometrą. Pagrindinės interferometro dalys yra du statmeni vienas kitam veidrodžiai – vienas judantis, kitas – ne. FT-IR spektrometruose interferavusi spinduliuotė nukreipiama tik į bandinį, lyginamasis bandinys nenaudojamas. Gaunama interferograma – spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo optinio kelio. Intensyvumo priklausomybė nuo dažnio (įprastas IR spektras) gaunama kompiuteriu atliekant Furjė (Fourier) transformaciją, t. y. integruojant spinduliuotės interferogramas.

FT-IR spektrų privalumai:

- 1) trumpa spektro registracijos trukmė (sekundės dalys);
- 2) didesnė skiriamoji geba (nereikia monochromatizavimo, galima užrašyti daug kartų);
- 3) didesnis tikslumas matuojant bangos skaičių ($0,01 \text{ cm}^{-1}$ vietoj 4 cm^{-1} dispersiniuose spektrometruose).

FT-IR spektroskopija

BŪDINGIEJI IR SUGERTIES JUOSTŲ DAŽNIAI



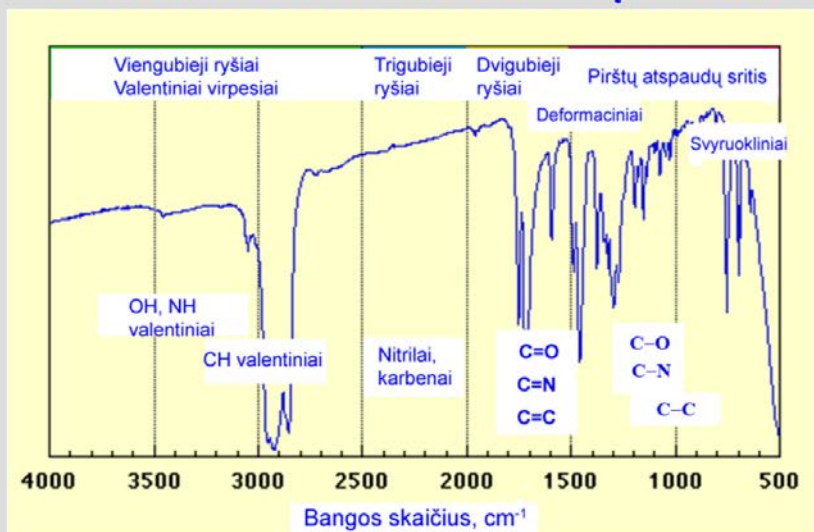
Organic Chemistry, 5th ed. Ed. L. G. Wade. – Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

Eksperimentiškai nustatyta, kad kai kurios funkcinės grupės (–CH, –OH, > C = O, > C = C < ir kt.), nesvarbu, kokios rūšies molekulėje jos yra, sugeria tam tikro dažnio spinduliuotę. Šie dažniai vadinami būdingaisiais, o sugerties juostos, atitinkančios šiuos dažnius – būdingosiomis sugerties juostomis. Jos sudaro galimybę junginyje greitai aptikti tam tikrą grupę.

Būdinguosius dažnius galima įvairiai sugrupuoti, surašyti į lenteles, sudaryti jų diagramas. Apytiksliai skiriamos šios spektro sritys: 1) 4000–2500 cm⁻¹ valentiniai virpesiai vyksta dalyvaujant vandenilio atomams (C–H, O–H, N–H, S–H); 2) 2500–2000 cm⁻¹ valentiniai virpesiai priklauso trigubiesiems (C≡C, C≡N) ryšiams ir konjuguotiems dvigubiesiems (C=C=C) ryšiams; 3) 2000–1560 cm⁻¹ valentiniai virpesiai priklauso dvigubiesiems (C=C, C=O, C=N) ryšiams ir –COOH, –COOR, –CONH₂ grupėms; 4) 1670–670 cm⁻¹ virpesiai priklauso viengubiesiems (C–H, N–H) ryšiams, taip pat –CH₃, –CH₂, –NH₂ grupėms; 5) 1400–400 cm⁻¹ spektro sritis dažnai vadinama pirštų atspaudų sritimi; šioje srityje susidaro įvairių grupių ir atomų sugerties juostų sanklota, todėl gaunamas unikalus to junginio sugerties juostų vaizdas.

FT-IR spektroskopija

BŪDINGIEJI IR SUGERTIES JUOSTŲ DAŽNIAI



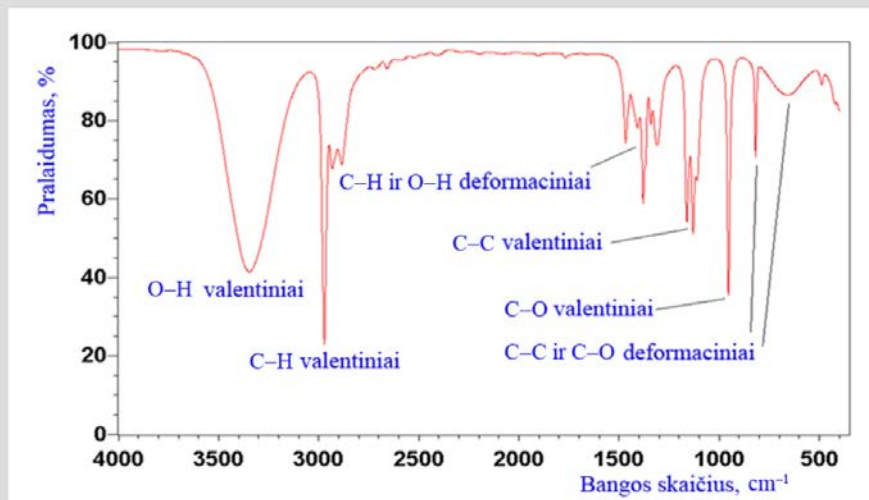
<http://iger.chm.bris.ac.uk/cm1/Rcqr/EC/welcome.htm>

Paveiksle pavaizduoti būdingieji IR sugerties juostų dažniai, susieti su konkretaus spektro vaizdu. Toks pateikimas vaizdingesnis ir chemikui jį lengviau įsiminti.

Būdingųjų juostų dažnis gali priklausyti nuo įvairių veiksnių ir kisti tam tikrame intervale. Tokie veiksniai – tai įvairūs elektroniniai reiškiniai, molekulių asociacija, vandeniliniai ryšiai, temperatūra ir kt. Paprastai kinta dažnis tų sugerties juostų grupių (atomų), kurios sąveikauja su tirpikliu ar kitomis medžiagoje esančiomis funkcinėmis grupėmis.

FT-IR spektroskopija

IZOPROPANOLIO FT-IR SPEKTRAS



Paveiksle pateiktas izopropanolio FT-IR spektro pavyzdys. Jame matyti įvairių būdingųjų sugerties juostų (–OH, –CH, –C–C ir –C–O valentinių virpesių, –OH, –CH, –C–C ir –C–O deformacinių virpesių). –OH valentinių virpesių sugerties juosta labai plati (būdinga alkoholiams). –CH valentinių virpesių juosta yra į dešinę nuo 3000 cm⁻¹, ji suskilusi į keletą skirtingo intensyvumo komponentų (būdinga sočiųjų angliavandenilių alkilgrandinei). –CH valentinių virpesių sugerties juosta siaura ir intensyvi, jos dažnis mažesnis nei 1000 cm⁻¹ (būdinga alkoholiams). 500–1500 cm⁻¹ spektro dalyje yra unikalus šiam alkoholiui būdingas vaizdas (vadinamasis pirštų atspaudas).

FT-IR spektroskopija

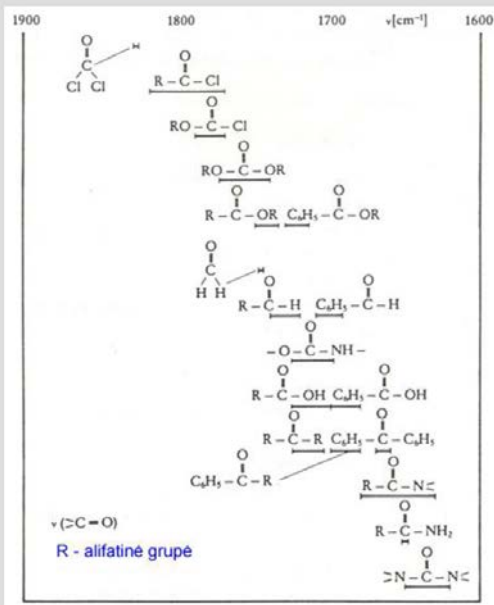
SVARBIAUSIEJI IR SUGERTIES JUOSTŲ DAŽNIAI

O–H	3600 cm ⁻¹ (rūgštys – labai platus, alkoholiai – platus)
N–H	3300–3500 cm ⁻¹ (2, 1, 0 smaيليų – pirminiai, antriniai, tretiniai aminai)
C≡N	2250 cm ⁻¹ (nitrilas)
C≡C	2150 cm ⁻¹ (acetilenas)
C=O	1685–1725 cm ⁻¹ (1715) (karbonilgrupė)
C=C	1650 cm ⁻¹ (alkenas); keturios sugerties juostos 1450-1600 cm ⁻¹ (arilgrupės)
CH₂	1450 cm ⁻¹ (metileno grupė)
CH₃	1375 cm ⁻¹ (metilgrupė)
C–O	900–1100 cm ⁻¹ (alkoholis, rūgštis, esteris, eteris, anhidridas)
–C–H	(sočiųjų alkanų sugertis į dešinę nuo 3000 cm ⁻¹)
=C–H	(nesočiųjų alkenų sugertis į kairę nuo 3000 cm ⁻¹)
≡C–H	(aromatinių junginių sugertis) patikrinti ties 1667–2000 cm ⁻¹
≡C–H	(nesočiųjų alkinų sugertis į kairę nuo 3000 cm ⁻¹)

Svarbiausieji IR sugerties juostų dažniai (iš spektro kairės):

O–H	3600 cm ⁻¹ (rūgštys – labai platus, alkoholiai – platus)
N–H	3300–3500 cm ⁻¹ (2, 1, 0 smaيليų – pirminiai, antriniai, tretiniai aminai)
C≡N	2250 cm ⁻¹ (nitrilas)
C≡C	2150 cm ⁻¹ (acetilenas)
C=O	1685–1725 cm ⁻¹ (1715) (karbonilgrupė)
C=C	1650 cm ⁻¹ (alkenas); keturios sugerties juostos 1450–1600 (aromatiniai junginiai)
CH ₂	1450 cm ⁻¹ (metileno grupė)
CH ₃	1375 cm ⁻¹ (metilgrupė)
C–O	900–1100 cm ⁻¹ (alkoholis, rūgštis, esteris, eteris, anhidridas)
–C–H	(sočiųjų angliavandenilių – alkanų – sugertis į dešinę nuo 3000 cm ⁻¹)
=C–H	(nesočiųjų angliavandenilių – alkenų – sugertis į kairę nuo 3000 cm ⁻¹)
≡C–H	(nesočiųjų angliavandenilių – alkinų – sugertis į kairę nuo 3000 cm ⁻¹)

FT-IR spektroskopija



C=O ryšio sugerties juostų dažniai

Kaimyninių grupių įtaka
C=O ryšio valentinių virpesių IR spektre dažniai.

Dėl valentinių karboksigrupės virpesių, nesvarbu, kokioje funkcinėje grupėje šis ryšys yra, 1850–1650 cm⁻¹ srityje atsiranda labai intensyvi sugerties juosta. Šioje spektro dalyje kitų sugerties juostų dažniausiai nebūna, todėl C=O valentiniai virpesiai yra vieni būdingiausių ir pagal tai galima nustatyti, ar yra karboksigrupė, ar jos nėra. Karboksigrupės padėtis IR spektre priklauso nuo to, kokiai medžiagų klasei priskiriamas analizuojamas junginys.

Įvairių funkcinė grupių apytiksliai karboksigrupės sugerties juostų dažniai yra tokie: aldehydų ir ketonų – 1750–1710 cm⁻¹; karboksirūgščių – 1770–1750 cm⁻¹ (monomerų), 1720–1706 cm⁻¹ (dimerų); esterų – 1750–1735 cm⁻¹; rūgščių amidų – 1685–1650 cm⁻¹; acilchloridų – 1815–1785 cm⁻¹; acilfluoridų – 1875–1865 cm⁻¹; rūgščių anhidridų – 1850–1800 cm⁻¹ (dvi juostos), 1790–1740 cm⁻¹; laktonų – 1795–1760 cm⁻¹.

FT-IR spektroskopija

FT-IR SPEKTROSKOPIJA POLIMERŲ ANALIZĖJE

- ✓ Polimerų atpažinimas
- ✓ Funkcinių grupių nustatymas
- ✓ Cheminio pokyčio polimeruose įvertinimas
- ✓ Kopolimerų sudėties nustatymas
- ✓ Struktūrinės izomerijos tyrimas (*trans* - ir *cis*-)
- ✓ Mikrostruktūros (taktiškumo, šakotumo) nustatymas
- ✓ Tarpmolekulinių sąveikų tyrimas (kristališkumo, orientacijos, kompleksų)
- ✓ Polimerizacijos kinetikos tyrimas pagal dvigubojo ryšio sugerties juostos intensyvumo mažėjimą
- ✓ Struktūros pokyčių įvertinimas pagal skirtuminius spektrus
- ✓ Priemaišų (plastifikatorių, stabilizatorių, ...) kiekio polimeruose nustatymas

FT-IR spektroskopija plačiai taikoma polimerams analizuoti. FT-IR spektrai naudojami:

- 1) polimerams atpažinti;
- 2) polimeruose esančioms funkcinėms grupėms nustatyti;
- 3) cheminiam pokyčiui vykstant reakcijai įvertinti;
- 4) kopolimerų sudėčiai nustatyti;
- 5) struktūrinei izomerijai polimeruose tirti (*trans*- ir *cis*- izomerija);
- 6) polimerų mikrostruktūrai (taktiškumui, šakotumui) nustatyti;
- 7) tarpmolekulinėms sąveikoms tirti (kristališkumui, orientacijos laipsniui, kompleksodarai įvertinti);
- 8) polimerizacijos kinetikai tirti pagal dvigubojo ryšio sugerties juostos intensyvumo mažėjimą;
- 9) cheminiams pokyčiams polimeruose įvertinti pagal skirtuminius spektrus;
- 10) priemaišų (plastifikatorių, stabilizatorių ir pan.) kiekiui polimeruose nustatyti.

FT-IR spektroskopija

POLIMERINIŲ BANDINIŲ PARUOŠIMAS

Tabletės pavidalo bandiniai

Apie 2 mg medžiagos sutrinama agato grūstuvėje, pridedama 300–400 mg specialaus (spektroskopijai naudojamo) **KBr** ir sumaišoma. KBr yra visiškai „skaidrus“ visoje vidurinėje IR srityje. Mišinys supresuojamas (slėgis ~1000 MPa), ir gaunama trapi tabletė.

Pastos pavidalo bandiniai

Apie 5 mg tiriamosios medžiagos sutrinama agato grūstuvėje, įlašinami 1–2 lašai **nujolo** arba heksachlorbutadieno ir toliau trinama, kol pasidaro pasta. Plona mentele pasta užtepama ant NaCl plokštelių ir jos suspaudžiamos.

Polimeriniai bandiniai IR spektrams užrašyti ruošiami specialiai.

Tabletės pavidalo bandiniai. Apie 2 mg medžiagos sutrinama agato grūstuvėje, pridedama 300–400 mg specialaus (spektroskopijai naudojamo) KBr ir sumaišoma. KBr yra visiškai „skaidrus“ visoje vidurinėje IR srityje. Mišinys supresuojamas (slėgis ~1000 MPa), ir gaunama trapi tabletė, kuri dedama į laikiklį, o šis įstatomas į spektrometrą. Tabletė turi būti permatoma. Jei tiriamosios medžiagos dalelės pernelyg didelės arba tabletė paruošta neteisingai, ji būna matinė. Kietųjų dalelių dydis turi būti mažesnis už spinduliuotės bangos ilgį, t. y. 2,75 μm.

Pastos pavidalo bandiniai. Kaip dispersinė terpė dažniausiai naudojama parafininė alyva, pavyzdžiui, nujolas arba heksachlorbutadienas. Pasta ruošama taip: apie 5 mg tiriamosios medžiagos sutrinama agato grūstuvėje, įlašinami 1–2 lašai nujolo arba heksachlorbutadieno ir trinama toliau, kol pasidaro pasta. Pasta plona mentele užtepama ant NaCl plokštelių ir jos suspaudžiamos.

Problema – reikia žinoti dispersinės terpės sugerties dažnius.

POLIMERINIŲ BANDINIŲ PARUOŠIMAS

Plėvelės pavidalo bandiniai

A. Plėvelė ant spektroskopinės plokštelės

1–2 % polimero tirpalas paliejamas ant švarios stiklo plokštelės arba tiesiog ant spektroskopinės NaCl plokštelės. Tirpiklis lėtai išgarinamas (pvz., plokštelę pridengus gaubtu).

B. Plėvelė ant vandens paviršiaus

Stiklo plokštelė apliejama vandeniu (jis turi padengti visą paviršių) ir užlašinama tiriamosios medžiagos tirpalo. Kai tirpiklis išgaruoja, plėvelė nuimama nuo vandens paviršiaus ir išdžiovinama.

C. Plėvelė iš polimero lydalo

Medžiaga dedama tarp dviejų karščiui atsparių stiklo plokštelių ir slegiant kaitinama. Keičiant aušinimo sąlygas, galima gauti kristalinio arba amorfinio polimero bandinius.

Plėvelės pavidalo bandiniai.

A. Plėvelė ant spektroskopinės plokštelės. 1–2 % polimero tirpalas paliejamas ant švarios stiklo plokštelės arba tiesiog ant spektroskopinės NaCl plokštelės. Tirpiklis lėtai išgarinamas (pavyzdžiui, plokštelę pridengus gaubtu). Jei polimero plėvelę nuo stiklo plokštelės reikės nuimti, prieš dengiant rekomenduojama atlikti stiklo plokštelės hidrofobinį apdorojimą, pavyzdžiui, dichlordimetilsilano tirpalu.

B. Plėvelė ant vandens paviršiaus. Stiklo plokštelė apliejama vandeniu (jis turi padengti visą paviršių) ir užlašinama tiriamosios medžiagos tirpalo. Dėmės dydis turi būti toks, kad susidariusi plėvelė būtų pakankamo dydžio spektrui užrašyti. Kai tirpiklis išgaruoja, plėvelė nuimama nuo vandens paviršiaus ir išdžiovinama.

C. Plėvelė iš polimero lydalo. Medžiaga dedama tarp dviejų karščiui atsparių stiklo plokštelių ir slegiant kaitinama. Taip galima gauti labai plonas plėveles. Keičiant aušinimo sąlygas, galima gauti kristalinio arba amorfinio polimero bandinius.

FT-IR spektroskopija

POLIMERINIŲ BANDINIŲ PARUOŠIMAS

Tirpalų pavidalo bandiniai

Tiriamoji medžiaga ištirpinama tirpiklyje ir tirpalu užpildoma kiuvetė. Kiuvetė – tai dvi stačiakampės **NaCl plokštelės**, suklijuotos taip, kad tarpas tarp jų būtų vienodas ir žinomas, paprastai 0,1 mm. Idealaus tirpiklio nėra, nes visi **organiniai tirpikliai sugeria šviesą** vienoje ar kitoje IR spektro srityje.

IR spektras nuo bandinio paviršiaus

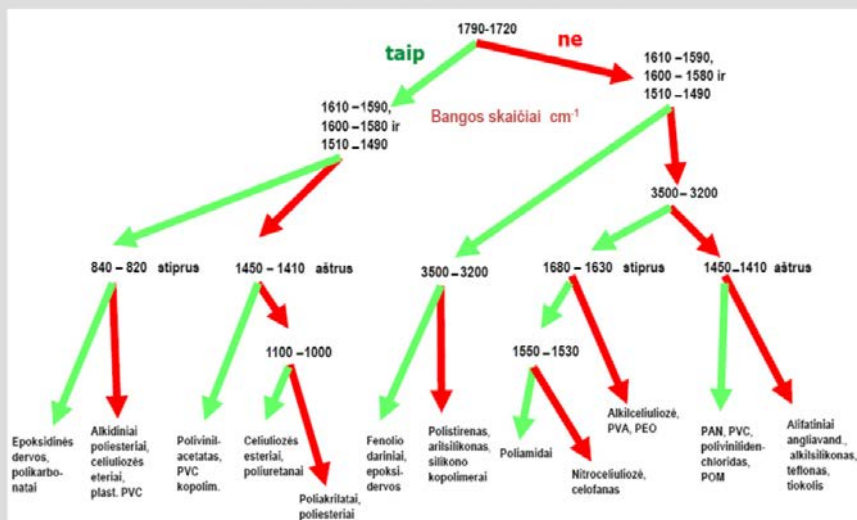
Užrašomi tiriamos medžiagos paviršiaus **atspindžio spektrai (ATR FT-IR)**, kurie **nevisiškai identiški sugerties spektrams** (dažniai tie patys, bet gali skirtis intensyvumas). Spektrometre turi būti papildoma veidrodžių sistema, kuri surenka atspindėtą spinduliuotę.

Tirpalų pavidalo bandiniai. Tiriamoji medžiaga ištirpinama tirpiklyje ir tirpalu užpildoma kiuvetė. Kiuvetė – tai dvi stačiakampės NaCl plokštelės, suklijuotos taip, kad tarpas tarp jų būtų vienodas ir žinomas, paprastai 0,1 mm. Kiuvėčių talpa yra maža, todėl IR spektrui registruoti pakanka 0,2–0,5 ml tirpalo. Švirkštu viena kiuvetė užpildoma polimero tirpalu, kita – tirpikliu. Idealaus tirpiklio nėra, nes visi organiniai tirpikliai sugeria šviesą vienoje ar kitoje IR spektro srityje. Vienas iš geriausių tirpiklių yra CHCl_3 , nes turi tik du stiprios sugerties signalus 1216 ir 759 cm^{-1} srityse.

IR spektras nuo bandinio paviršiaus. Užrašomi tiriamosios medžiagos paviršiaus atspindžio spektrai (ATR FTIR), kurie nevisiškai identiški sugerties spektrams (dažniai tie patys, bet gali skirtis intensyvumas). Spektrometre turi būti papildoma veidrodžių sistema, kuri surenka atspindėtą spinduliuotę.

FT-IR spektroskopija

POLIMERŲ ATPAŽINIMAS



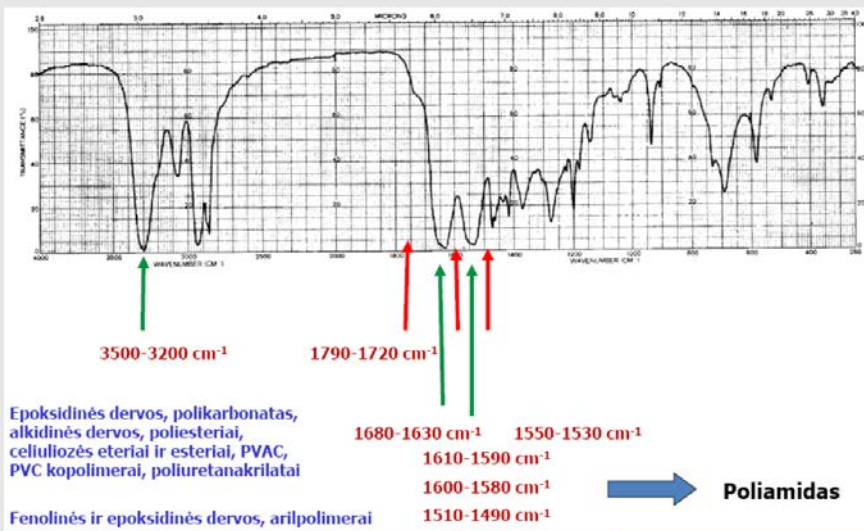
M. Hess, University Duisburg-Essen

Tikslingiausia IR spektro sugerties juostas pradėti šifruoti nuo didesnių bangos skaičių srities. Viena iš priežasčių – didesnių bangos skaičių srityje įvairių grupių sugerties juostos yra savitesnės, jas lengviau priskirti konkrečioms funkcinėms grupėms.

Dažnai rekomenduojama polimerų atpažinimą pradėti nuo stipriausią sugertį turinčios karboksigrupės, t. y. nustatyti, ar yra sugertis $1790-1720 \text{ cm}^{-1}$ srityje. Kitos tikrinamos sugerties juostos – aromatinių žiedų ($1610-1580 \text{ cm}^{-1}$ ir $1510-1490 \text{ cm}^{-1}$), $-\text{OH}$ ir $-\text{NH}$ grupių ($3200-3500 \text{ cm}^{-1}$), amidinių ryšių ($1680-1630 \text{ cm}^{-1}$ ir $1550-1530 \text{ cm}^{-1}$), karboksimetilengrupių ($1450-1410 \text{ cm}^{-1}$), eterinių ryšių ($1100-1000 \text{ cm}^{-1}$), aromatinio žiedo ($840-820 \text{ cm}^{-1}$). Pateiktoje schemoje parodyta, kad šių sugerties juostų analizės užtenka daugumai homopolimerų (ar bent polimerų klasių) atpažinti. Schemoje rodyklė į kairę (žalia) reiškia „taip“, rodyklė į dešinę (raudona) – „ne“. Pavyzdžiui, jeigu teigiamai atsakoma, kad sugertis yra $1790-1720 \text{ cm}^{-1}$, $1610-1580 \text{ cm}^{-1}$ ir $1510-1490 \text{ cm}^{-1}$ bei $840-820 \text{ cm}^{-1}$ srityse, galima konstatuoti, kad tiriamoji medžiaga yra epoksidinės dervos arba polikarbonatas. Jeigu visi atsakymai neigiami, galima daryti išvadą, kad tai yra alifatiniai angliavandeniliai.

FT-IR spektroskopija

POLIMERŲ ATPAŽINIMAS

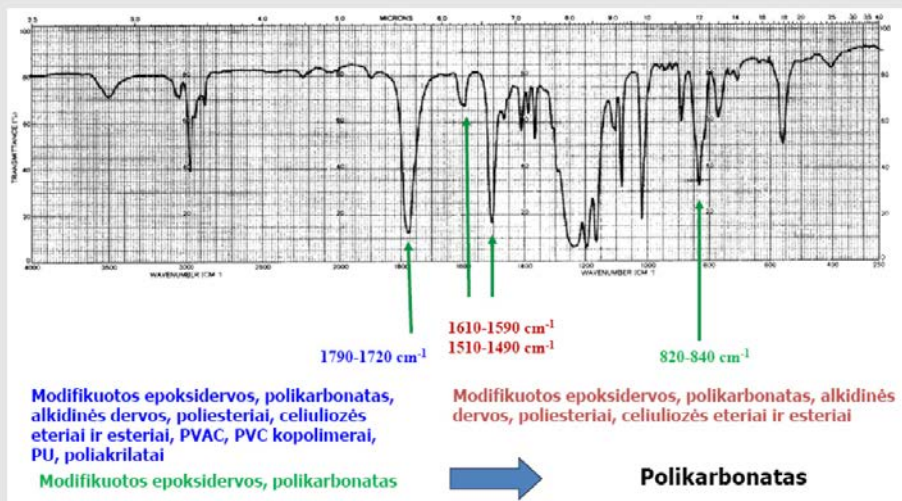


M. Hess, University Duisburg-Essen

Paveiksle pateikta vaizdi polimero IR spektro analizė, atlikta pagal anksčiau pateiktą skaidrėje rekomenduotą schemą. Pirmiausia tikrinama, ar yra sugertis 1700–1720 cm^{-1} srityje (karboksigrupė), ir gaunamas neigiamas atsakymas; kad būtų aiškiau, surašomi polimerai, kurių negali būti. Tada tikrinama, ar yra sugertis 1610–1590 cm^{-1} , 1600–1580 cm^{-1} ir 1510–1490 cm^{-1} srityse (aromatiniai žiedai), ir gaunamas neigiamas atsakymas; vėl surašomi polimerai, kurie „atkrinta“. Toliau tikrinama, ar yra sugertis 3500–3200 cm^{-1} srityje (–OH arba –NH grupės), ir gaunamas teigiamas atsakymas. Pagaliau patikrinama, ar yra sugertis 1680–1630 cm^{-1} ir 1550–1530 cm^{-1} srityse (amidinis ryšys), ir gaunamas teigiamas atsakymas. Išvada – tiriamasis polimeras yra poliamidas.

FT-IR spektroskopija

POLIMERŲ ATPAŽINIMAS

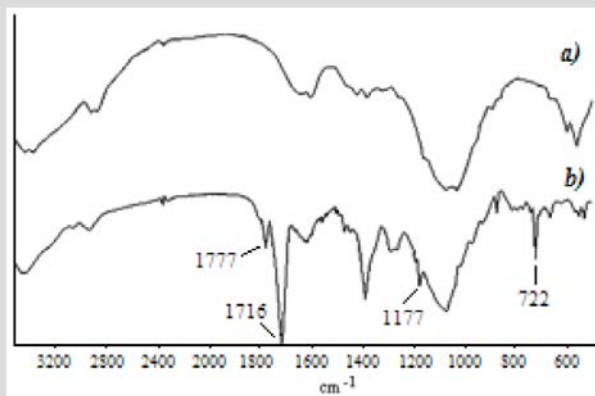


M. Hess. University Duisburg–Essen

Skaidrėje pavaizduota dar viena polimero IR spektro analizė, atlikta pagal tą pačią schemą. Pirmiausia tikrinama, ar yra sugertis 1790–1720 cm⁻¹ srityje (karboksigrupė), ir gaunamas teigiamas atsakymas. Galimi polimerai – modifikuotos epoksidervos, polikarbonatas, alkininės dervos, poliesteriai, celiuliozės eteriai ir esteriai, polivinilacetatas ir jo kopolimerai, poliuretanai, poli(met)akrilatai. Tada tikrinama, ar yra sugertis 1610–1590 cm⁻¹ ir 1510–1490 cm⁻¹ srityse (aromatiniai žiedai), ir vėl gaunamas teigiamas atsakymas. Galimų polimerų ratas sumažėja iki modifikuotų epoksidervų, polikarbonato, alkininių dervų, poliesterių, celiuliozės eterių ir esterių. Tada tikrinama, ar yra sugertis 820–840 cm⁻¹ srityje (aromatiniai žiedai), ir gaunamas teigiamas atsakymas. Polimerų pasirinkimas susiaurėja iki modifikuotų epoksidervų ir polikarbonato. Palyginus tiriamojo polimero ir polikarbonato spektrus, daroma išvada, kad tiriamasis polimeras yra polikarbonatas.

FT-IR spektroskopija

CHEMINIO POKYČIO POLIMERUOSE ĮVERTINIMAS



Chitozano (a) ir
6-*O*-**tosil**-*N*-
ftaloilchitozano
(b) FT-IR spektrai

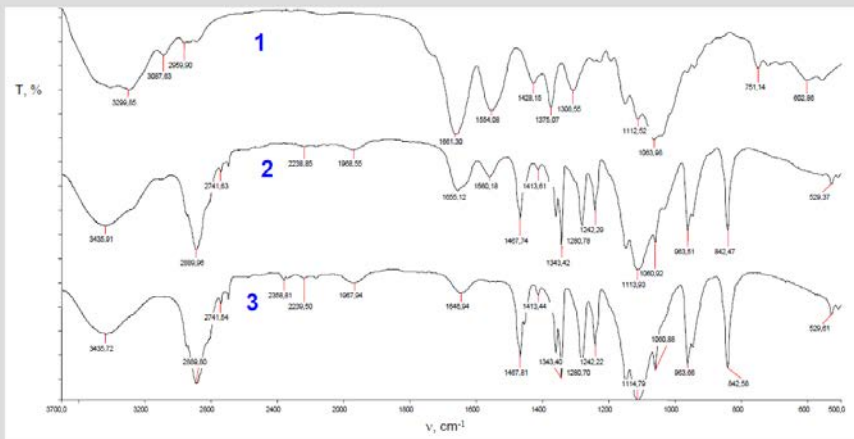
6-*O*-tosil-*N*-ftaloilchitozano FT-IR spektre matyti sugerties juosta ties **1177** cm⁻¹, būdinga **tosilgrupei**. **Ftaloilgrupei** priskiriamos sugerties juostos ties **1777** cm⁻¹ ir **1716** cm⁻¹ (karbonilas) bei **722** cm⁻¹ (aromatinis žiedas).

U. Janciauskaitė. Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2008.

Paveiksle pavaizduoti chitozano ir 6-*O*-tosil-*N*-ftaloilchitozano FT-IR spektrai. Chitozano spektras nelabai informatyvus, jame matyti amidinės sugerties juostos ties 1600–1660 cm⁻¹ ir eterinės sugerties juostos ties 1000–1050 cm⁻¹. Chitozano amino grupę užblokovus ftalio rūgšties anhidridu (susidarius N-ftaloilchitozanui), FT-IR spektre atsiranda sugerties juostos ties 1777 cm⁻¹ ir 1716 cm⁻¹ (karbonilas) bei 722 cm⁻¹ (aromatinis žiedas). N-ftaloilchitozano pirminę hidroksigrupę aktyvavus sulfanilchloridu (susidarius 6-*O*-tosil-*N*-ftaloilchitozanui), spektre atsiranda silpna sulfanil- (tosil-) grupei priskiriama sugerties juosta ties 1177 cm⁻¹. Jei reakcijos metu bent viena iš šių grupių prarandama ar pakeičiama, tai matyti FT-IR spektre – sumažėja joms būdingų sugerties juostų intensyvumas arba jų visai nelieka.

FT-IR spektroskopija

CHEMINIO POKYČIO POLIMERUOSE ĮVERTINIMAS



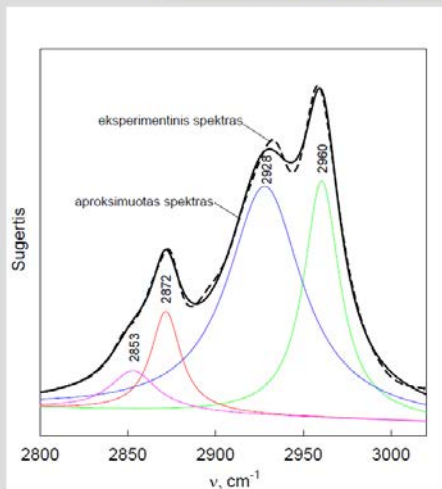
Bromchitino (1) ir chitino-MPEG (2, 3) FTIR spektrai; 2 – ML 28 %, 3 – ML 97 %.

N. Gorochovceva. Daktaro disertacija – Vilnius: VU, 2005.

Paveiksle pateikti 6-bromchitino ir chitino-MPEG kopolimerų, kurių chitino pakeitimo laipsnis skiriasi, FT-IR spektrai. Prie chitino prisijungiant MPEG, išnyksta bromchitino N–H grupių virpesiams būdingos sugerties juostos ties 3299 cm^{-1} ir 3087 cm^{-1} ir labai sustiprėja C–H virpesių sugerties juosta ties 2889 cm^{-1} (daug C–H grupių yra MPEG).

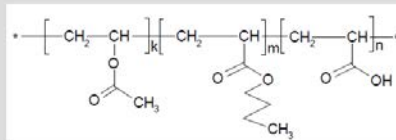
Didėjant chitino pakeitimo laipsniui, pastebimai mažėja chitine esančių amidinių sugerties juostų ties 1661 cm^{-1} ir 1556 cm^{-1} intensyvumas (chitino santykinai mažėja, nes prisijungia daug MPEG); kartu didėja MPEG esančių eterinių C–O grupių sugerties juostos ties 1114 cm^{-1} intensyvumas. Esant dideliame chitino pakeitimo laipsniui, chitino-MPEG FT-IR spektras labai panašus į MPEG spektrą.

FT-IR spektroskopija



Kopolimero VA : BA : AR = 66 : 29 : 5 mol %
spektro fragmento aproksimavimas
Gauso ir Lorencio funkcija

Spekto aproksimavimas



Aukšto dažnio srityje spektrinės komponentės priskiriamos **metileno** ir **metilo** (atitinkamai 2853 ir 2872 cm^{-1}) grupių simetriniams ir tų pačių grupių asimetriniams (atitinkamai 2928 ir 2960 cm^{-1}) valentiniams virpesiams

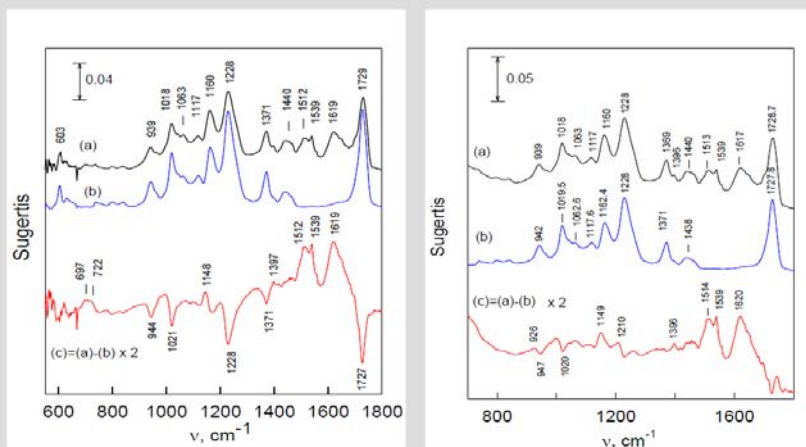
D. Ragauskienė. Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2007.

Paveiksle pavaizduotas kopolimero vinilacetato, butilakrilato ir akrilo rūgšties kopolimero spektro fragmento aproksimavimas Gauso ir Lorencio funkcija. Šioje spektro dalyje susidaro metilgrupės ir metileno grupės sugerties juostų sanklota. Aproksimuojant atkuriamos kelios sugerties juostos, kurių intensyvumų suma turėtų atkurti eksperimentinį spektrą. Iš paveikslo matyti, kad suminis aproksimuotas spektras labai artimas eksperimentiniam.

Aproksimuojant atkurtos aukšto dažnio srityje esančios spektro komponentės priskiriamos metileno ir metilo (atitinkamai 2853 ir 2872 cm^{-1}) grupių simetriniams ir tų pačių grupių asimetriniams (atitinkamai 2928 ir 2960 cm^{-1}) valentiniams virpesiams. Nagrinėjant atkurtas sugerties juostas ir jų intensyvumo kitimą, galima tiksliau įvertinti polimero struktūrą, matyti jo cheminės sudėties pokyčius.

FT-IR spektroskopija

SKIRTUMINIAI SPEKTRAI



Kopolimero VA : BA : AR = 66 : 29 : 5 mol% FT-IR spektrų fragmentai:

(a) – pasendinta plėvelė; (b) – nesendinta plėvelė; (c) – skirtuminis spektras $c = (a) - (b)$

D. Ragauskienė. Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2007.

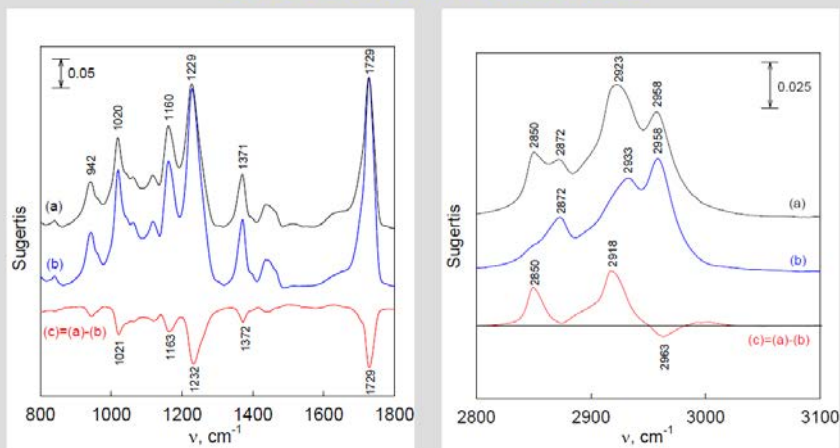
Paveiksle pateikti kopolimero vinilacetato, butilakrilato ir akrilo rūgšties kopolimero VA : BA : AR = 66 : 29 : 5 mol% FT-IR spektrų fragmentai: (a) – šviesoje natūraliai pasenusi plėvelė ant Slucko juostos; (b) – nesendinta plėvelė; (c) – skirtuminis spektras (a) – (b), sunormuotas pagal butilakrilato grandies $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ juostą ties 1160 cm^{-1} (kairėje) ir vinilacetato grandies $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ juostą ties 1228 cm^{-1} (dešinėje).

Amido I juosta ties 1615 cm^{-1} rodo šilko β klostės struktūrą, t. y. vandeningus ryšius tarp gretimų peptidinių grandžių. Juosta ties 1536 cm^{-1} priskiriama amido II svyravimams, susijusiems su kombinuotaisiais deformaciniais $\delta(\text{N}-\text{H})$ ir valentiniais $\nu(\text{C}-\text{N})$ virpesiais *trans*- padėtyje peptidinėje grupėje $-\text{CO}-\text{NH}-$. Juosta ties 1144 cm^{-1} gali būti priskirta tretinių alkoholių $\nu(\text{C}-\text{O})$ valentiniais virpesiais. Šią grupę turi į fibroiną įeinanti aromatinė amino rūgštis – tirozinas. Juostą ties 1001 cm^{-1} galima priskirti pirminiams alkoholiams. Šią grupę turi į fibroiną įeinanti amino rūgštis – serinas.

Išvados: 1) sendama polimero plėvelė sutrūkinėja, blogai padengia šilko paviršių, todėl skirtuminiame spektre išryškėja šilkui būdingos sugerties juostos; 2) iš skirtuminio spektro gaunama informacija priklauso nuo to, pagal kokią sugerties juostą normuojama.

FT-IR spektroskopija

SKIRTUMINIAI SPEKTRAI



Kopolimero VA : BA : AR = 66 : 29 : 5 mol% FT-IR spektrų fragmentai:

(a) – pasendinta plėvelė; (b) – nesendinta plėvelė; (c) – skirtuminis spektras (c) = (a) – (b)

D. Ragauskienė. Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2007.

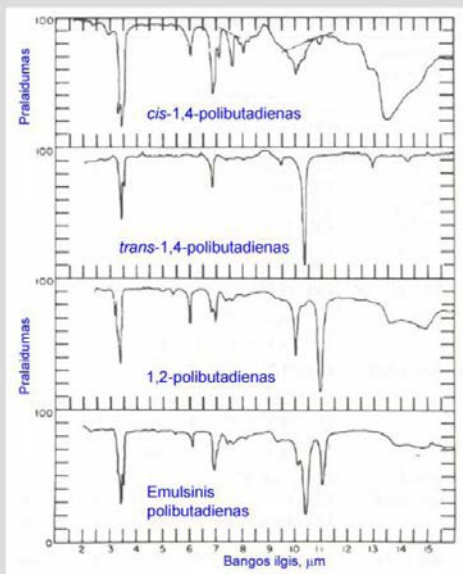
Paveiksle pateikti sendinto ir nesendinto kopolimero VA : BA : AR = 66 : 29 : 5 mol% FT-IR spektrų fragmentai ir skirtuminis spektras, sunormuotas pagal BA grandies $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ sugerties juostą ties 1160 cm^{-1} .

Aukšto dažnio spektro srityje ($2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$) atsiranda teigiamos sugerties juostos ties 2850 ir 2918 cm^{-1} . Tokie dažniai būdingi metileno grupių valentiniam simetriniams ir asimetriniams virpesiams. Kartu matyti neigiamos sugerties juosta ties 2963 cm^{-1} , kuri priskiriama asimetriniams metilgrupės virpesiams.

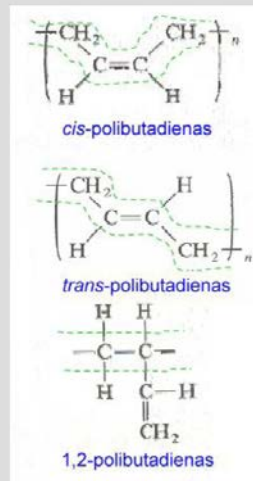
Išvada: kopolimerui senstant, metileno grupių daugėja, o metilgrupių mažėja.

Spekto fragmente ($800\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$) yra dvi neigiamos sugerties juostos – karbonilgrupių valentinių $\nu(\text{C}=\text{O})$ virpesių (smailė ties 1729 cm^{-1}) ir eterinės grupės valentinių $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ virpesių (smailė ties 1232 cm^{-1}) vinilacetato grandyje. Tai rodo jas atitinkančių grupių mažėjimą, t. y. vinilacetato grandies destrukciją.

FT-IR spektroskopija



Polibutadienas: struktūrinė izomerija

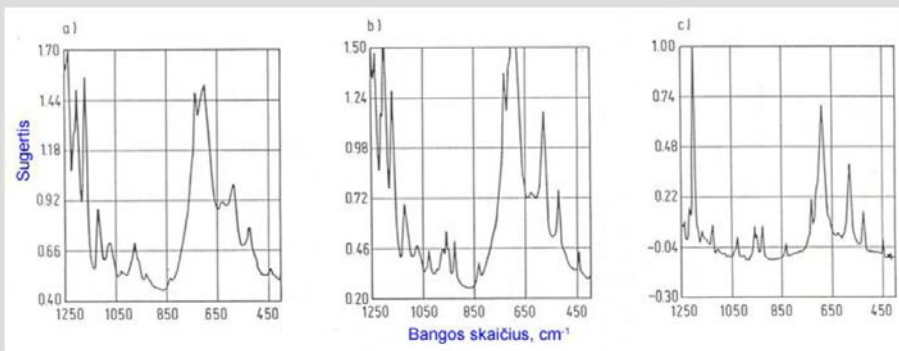


Paveiksle pavaizduoti *cis*-1,4-polibutadieno, *trans*-1,4-polibutadieno, 1,2-polibutadieno ir emulsinės polimerizacijos būdu gauto polibutadienio IR spektrai. Dešinėje pateiktos šių polibutadienių grandžių formulės, rodančios struktūrinę izomeriją. *Cis*-1,4-polibutadieno IR spektre ties 13,5 mm išsiskiria plati sugerties juosta, o ties 7,5 ir 6 mm – vidutinio stiprumo siauros sugerties juostos. Stiprią siaurą sugerties juostą ties 10,5 mm galima laikyti būdinga *trans*-1,4-polibutadieniui, o 1,2-polibutadieniui būdingos sugerties juostos yra ties 11 ir 10 mm.

Analizuojant emulsinės polimerizacijos būdu gauto polibutadienio IR spektrą matyti, kad šio polimero struktūrinė izomerija yra dviejų tipų: yra ir 1,2-polibutadieno grandžių (sugerties juostos ties 11 ir 10 mm), ir *trans*-1,4-polibutadieno grandžių (sugerties juosta ties 10,5 mm). Kiekybiniu tyrimu galima nustatyti, kurios grandys vyrauja.

FT-IR spektroskopija

KRISTALIŠKUMO ĮVERTINIMAS



Poliamido PA 6 FT-IR spektrai.

- a) greitai atšaldyto lydalo;
- b) greitai atšaldytas lydalo, kuris paskui buvo šildomas (išsikristalizavo);
- c) skirtuminis spektras b–a.

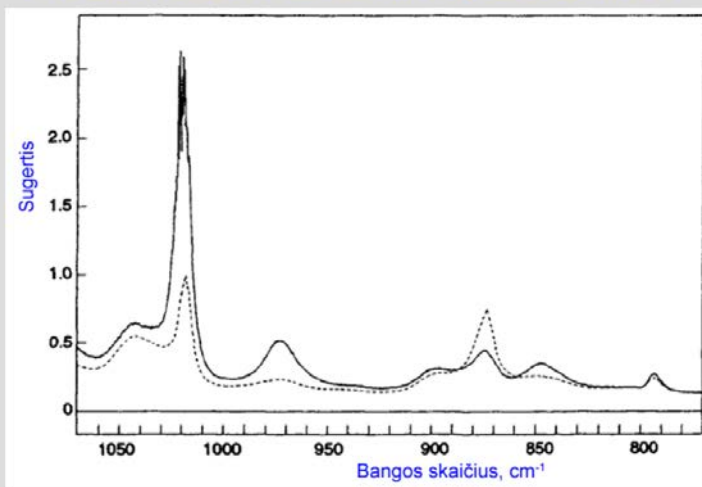
$$X_k = A_k / A_a$$

Kristaliniuose polimeruose tarpmolekulinės sąveikos galimos tik tam tikromis kryptimis. Dėl to kai kurios sugerties juostos gali sustiprėti, atsirasti naujos – kristališkumo sugerties juostos. Tokių sugerties juostų intensyvumas lyginamas su amorfinio polimero sugerties juostų intensyvumu ir nustatomas kristalizacijos laipsnis X_k . Kristalizacijos pradžia nustatoma užrašant polimero IR spektrus įvairiose temperatūrose.

Paveiksle pateikti poliamido PA 6 FT-IR spektrai. Kairėje pavaizduotas greitai atšaldyto lydalo spektras (poliamidas amorfinis), viduryje – greitai atšaldyto lydalo, kuris paskui 14 val. buvo laikomas 200 °C temperatūroje (tuometu polimeras iš dalies išsikristalizavo), dešinėje – skirtuminis spektras b – a; čia ties 680 cm⁻¹, 580 cm⁻¹ ir 530 cm⁻¹ matomos kristališkumo sugerties juostos.

FT-IR spektroskopija

ORIENTACIJOS LAIPSNIO ĮVERTINIMAS



Orientuotosios (ištisinė linija) ir **neorientuotosios** (punktyras) **PET plėvelės** FT-IR spektrai

Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996.

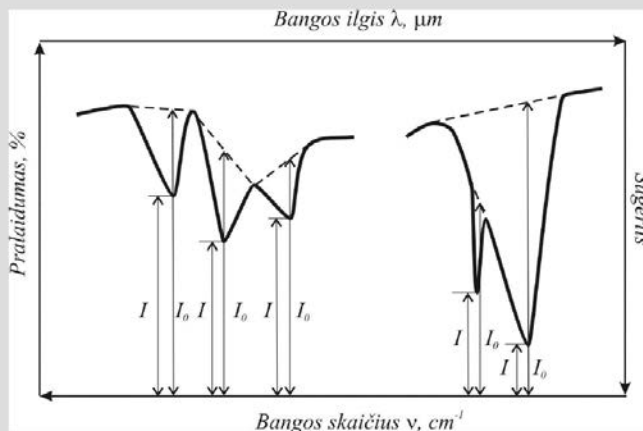
IR spindulių sugertis yra didžiausia, kai krintančios šviesos elektrinio vektoriaus kryptis yra lygiagreti su sugeriančios molekulės dipolio momento kitimo kryptimi. Jei tarp krintančios šviesos elektrinio vektoriaus krypties ir molekulės dipolio momento kitimo krypties yra tam tikras kampas, sugertis silpnesnė.

Jei krintanti šviesa poliarizuojama taip, kad elektrinis vektorius būtų nukreiptas tik tam tikra kryptimi, o tiriamasis polimero bandinys yra orientuotas iš dalies arba visiškai, paprastai pakinta kai kurių sugerties juostų intensyvumas.

Paveiksle pateikti orientuotosios (ištisinė linija) ir neorientuotosios (punktyrinė linija) PET plėvelių FT-IR spektrai. Orientuotojo polimero kai kurių sugerties juostų intensyvumas yra padidėjęs (1020 cm^{-1} , 970 cm^{-1}), kitų – sumažėjęs (875 cm^{-1}). PET plėvelės orientacijos laipsnį galima įvertinti lyginant orientuotojo ir neorientuotojo polimerų sugertį ties 970 cm^{-1} .

FT-IR spektroskopija

KIEKYBINĖ ANALIZĖ BAZINĖS LINIJOS METODU



Kiekybinė analizė naudojant IR spektrus pagrįsta **Lamberto ir Bero** dėsnio išraiška:

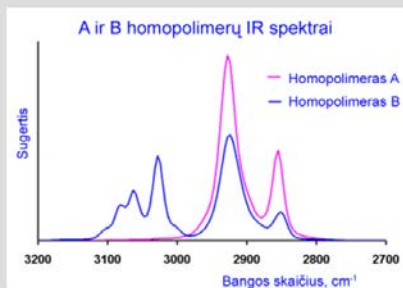
$$A = \lg(I_0/I) = \epsilon c l$$

Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996.

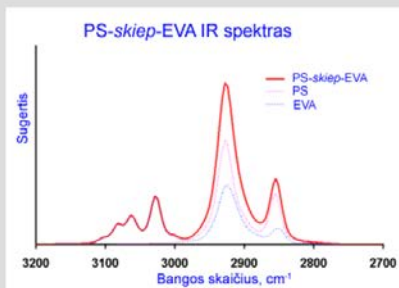
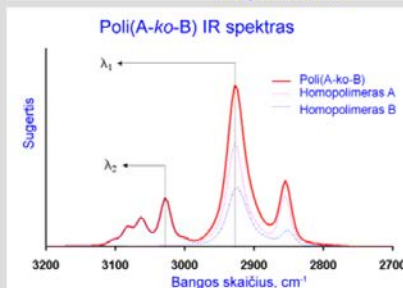
Kiekybinė analizė naudojant IR spektrus pagrįsta Lamberto ir Bero dėsnio išraiška. Kadangi IR spinduliuotė iš dalies išsklaidoma, be to, kaimyninės sugerties juostos iš dalies susikloja, sugerties juostų intensyvumas skaičiuojamas bazinės linijos atžvilgiu. Analizuojant bazinės linijos metodu, per taškus, atitinkančius spektro foną, arba per taškus, kurių padėtis nepriklauso nuo koncentracijos (pavyzdžiui, didžiausiąjį pralaidumą), brėžiama tiesė – bazinė linija, kurios atžvilgiu nustatomas dydis I_0 . Kiekybinius tyrimus galima atlikti tada, kai spinduliuotės pralaidumas ne mažesnis kaip 20 % ir ne didesnis kaip 60 %.

Tiriamosios medžiagos koncentracija nustatoma gradavimo grafiko metodu. Tam tikslui paruošiama serija bandinių, kurių nustatytos funkcinės grupės koncentracijos yra žinomos, užregistruojamas kiekvieno bandinio spektras ir, bazinės linijos metodu išmatavus kiekvieno spektro I_0 ir I , apskaičiuojama sugertis. Pagal gautus duomenis brėžiamas gradavimo grafikas. Užregistravus tiriamojo bandinio IR spektrą, išmatavus I_0 ir I , taip pat apskaičiavus sugertį, iš gradavimo grafiko nustatoma nežinoma funkcinės grupės koncentracija bandinyje.

FT-IR spektroskopija



Kopolimero sudėties nustatymas



Z. Zhang, Nova Chemicals, 2008.

Skaidrėje pavaizduota, kaip nustatoma kopolimero sudėtis. Paveiksle viršuje parodyta A homopolimero, kuriame nėra aromatinių grupių, ir B homopolimero, kuriame yra aromatinių grupių, $-\text{CH}$ valentinių virpesių sritis. Paveiksle apačioje (kairėje) nurodytos spektro sugerties juostos, kurios galėtų būti analitinės nustatant kopolimero sudėtį: λ_1 – sugerties juosta, kuri yra abiejose grandyse, λ_2 – sugerties juosta, kuri yra tik aromatines grupes turinčiose grandyse. Kopolimero sudėtis nustatoma skaičiuojant šių juostų santykį – λ_2 / λ_1 . Paveiksle (dešinėje) pateikti polistireno ir etileno-vinilacetato skiepytojo kopolimero IR spektrai. Skaičiuojant tą patį santykį (λ_2 / λ_1) galima nustatyti, kokią kopolimero molinę dalį sudaro stirenas, kitaip tariant, kokią kopolimero molinę dalį sudaro skiepai.

FT-IR spektroskopija

Etileno ir propileno kopolimero sudėties nustatymas

Propileno kiekį jo kopolimeruose su etilenu galima nustatyti matuojant sugerties **intensyvumą ties 1380 cm⁻¹**. Ši sugerties juosta būdinga **deformaciniams CH₃ grupės virpesiams**, kurie yra tik propileno grandyse.

Pirmiausia užrašomas ataktinio polipropileno tirpalo (c₁) anglies tetrachloride spektras, išmatuojamas juostos ties 1380 cm⁻¹ intensyvumas A₁ ir apskaičiuojamas molinis sugerties koeficientas ε. Tada užrašomas kopolimero tirpalo (c₂) anglies tetrachloride spektras ir apskaičiuojama šio tirpalo sugertis A₂ ties 1380 cm⁻¹. Propileno grandžių kiekis (X, %) kopolimere apskaičiuojamas pagal šias formules:

$$\varepsilon = \frac{A_1}{c_1 \cdot d_1}$$

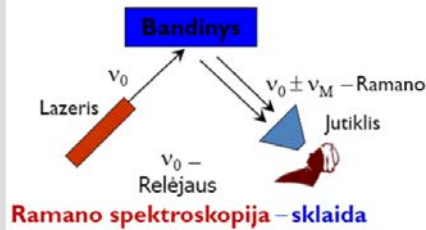
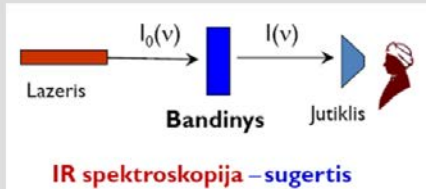
$$X = \frac{A_2}{\varepsilon \cdot c_2 \cdot d_2}$$

Propileno kiekį jo kopolimere su etilenu galima nustatyti matuojant sugerties intensyvumą ties 1380 cm⁻¹. Ši sugerties juosta būdinga deformaciniams CH₃ grupės virpesiams propileno grandyse.

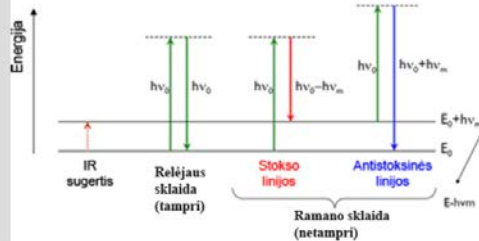
Pirmiausia užrašomas ataktinio polipropileno ~0,1 % (c₁) tirpalo anglies tetrachloride spektro fragmentas 1200–1500 cm⁻¹ srityje. Išmatuojamas juostos ties 1380 cm⁻¹ intensyvumas A₁ ir apskaičiuojamas molinis sugerties koeficientas ε. Tada užrašomas ~0,5 % (c₂) kopolimero tirpalo anglies tetrachloride spektras toje pačioje spektro srityje ir apskaičiuojama šio tirpalo sugertis A₂ ties 1380 cm⁻¹. Propileno grandžių kiekis (X, %) kopolimere apskaičiuojamas pagal skaidrėje pateiktas formules (čia d – kiuvetės storis).

Ramano spektroskopija

RAMANO SPEKTRAS



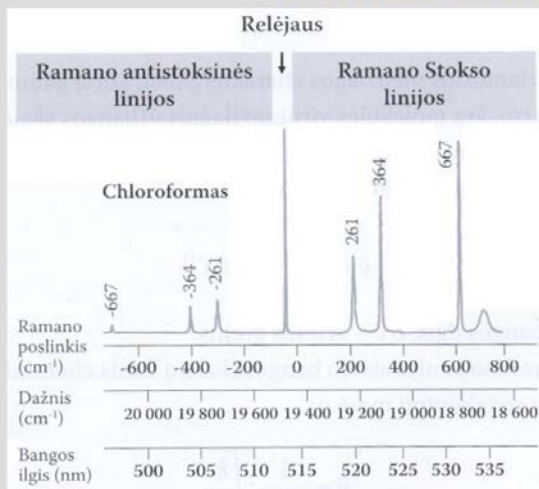
Paveikus bandinį monochromatine spinduliuote, be to paties dažnio spinduliuotės (Relėjaus), galima užregistruoti ir žymiai mažesnio intensyvumo kito dažnio spinduliuotę, **Ramano sklaidą**. Vykstant sąveikai tarp fotonų ir tiriamosios medžiagos elektronų, fotonai gali netekti (**Ramano Stokso linijos**) arba įgyti (**Ramano antistoksinės linijos**) energijos.



Ramano sklaida – tai monochromatinės šviesos išsklaidymas medžiagoje, kurio metu pakinta spinduliuotės dažnis. Kvantinė spinduliuotės teorija Ramano sklaidą aiškina šviesos kvantų ir medžiagos molekulių sąveika. Šviesos kvantai susiduria su įvairių virpesių energijos būsenų molekulėmis. Dauguma susidūrimų – tai vadinamieji tamprieji susidūrimai, todėl išsklaidytųjų kvantų energija, kartu ir dažnis, nekinta. Ši šviesos sklaida vadinama klasikine, arba Relėjaus sklaida. Tačiau mažą visų susidūrimų dalį (10^{-5} – 10^{-6} krintančios šviesos) gali sudaryti ir netamprieji susidūrimai, kurių metu kvantai dalį savo energijos atiduoda molekulei. Vykstant sąveikai su tiriamosios medžiagos elektronais, fotonai gali netekti (Ramano Stokso linijos) arba įgyti (Ramano antistoksinės linijos) energijos. Netampriųjų susidūrimų tikimybė maža, todėl Stokso linijos yra mažo intensyvumo: jų intensyvumas šimtus ir daugiau kartų mažesnis už Relėjaus linijų intensyvumą. Antistoksinų linijų intensyvumas dar mažesnis.

Ramano spektroskopija

RAMANO SPEKTRAS



Ramano spektras – tai Ramano sklaidos intensyvumo priklausomybė nuo dažnių skirtumo, gauto lyginant su žadinančiąja spinduliuote (**Ramano poslinkiu**), išreikšto bangos skaičiumi (cm⁻¹).

Chloroformo Ramano sklaidos spektras

Ramano spektras – tai Ramano sklaidos intensyvumo priklausomybė nuo dažnių skirtumo, gauto lyginant su žadinančiąja spinduliuote (Ramano poslinkiu), išreikšto bangos skaičiumi (cm⁻¹). Ramano spektras dažnai pateikiamas IR spektrui būdingoje, tik platesnio diapazono (nuo 100 cm⁻¹ iki 30000 cm⁻¹) skalėje.

Vykstant šviesos sklaidai, molekulės atomų virpesių energija padidėja arba sumažėja. Dažnio poslinkis atitinka tam tikrą molekulės virpesinį dažnį. Intensyvio Ramano linijos atitinka nepolinių grupių, ypač aromatinių žiedų, virpesius, dėl kurių žymiai kinta molekulinis poliarizuojamumas. Poliarizuojamumas – tai elektrinio lauko veikiamų molekulių, jonų arba atomų gebėjimas poliarizuotis, t. y. įgyti dipolinį momentą.

Ramano spektroskopija

RAMANO SKLAIDOS INTENSYVUMAS

Ramano sklaidos procesas **labai mažai efektyvus** – tik **vienas iš maždaug 10^8 fotonų** virsta Ramano fonu. Ramano sklaidos **intensyvumas I_R** labai priklauso nuo žadinančiosios lazerio spinduliuotės dažnio (4-uju laipsniu).

$$I_R = K \cdot I \cdot \alpha^2 \cdot \nu^4$$

K – konstanta, **I** – lazerio spinduliuotės intensyvumas,
 α – molekūlės poliarizuojamumas, **ν** – lazerio spinduliuotės dažnis.

Organinėms ir polimerinėms medžiagoms tirti naudojami lazeriai, generuojantys spinduliuotę artimojoje IR srityje. Populiariausi FT-Ramano spektrometrai, kuriuose spektrai sužadinami **1064 nm spinduliuote**. Naudojant tokio bangos ilgio lazerius, **išvengiama fluorescencinės spinduliuotės**, bandiniai apsaugomi nuo **fotcheminių procesų**.

Ramano sklaidos procesas labai mažai efektyvus – tik vienas iš maždaug 10^6 fotonų virsta Ramano fonu. Ramano sklaidos intensyvumas I_R labai priklauso nuo žadinančiosios lazerio spinduliuotės dažnio (4-uju laipsniu), todėl pageidautina naudoti mažesnio bangos ilgio lazerį.

Jei tiriamos neorganinės medžiagos, galima naudoti pigų dujinį He-Ne (633,8 nm) lazerį. Organinėms ir polimerinėms medžiagoms tirti naudojami lazeriai, generuojantys spinduliuotę artimojoje IR srityje. Populiariausi FT-Ramano spektrometrai, kuriuose spektrai sužadinami 1064 nm spinduliuote. Naudojant tokio bangos ilgio lazerius, išvengiama fluorescencinės spinduliuotės, bandiniai apsaugomi nuo fotcheminių procesų. Fluorescencijos našumas yra keliomis eilėmis didesnis negu Ramano proceso, o tai gana ilgai neleido plačiau taikyti Ramano spektroskopiją.

Ramano spektroskopija

RAMANO SPEKTROSKOPIJOS PRIVALUMAI IR TRŪKUMAI

Privalumai:

- Spektras gana paprastas
- Metodas jautrus simetrinėms molekulėms, nepoliniam ryšiams
- Didelis jautrumas poliarizuojamų ryšių vibracijoms (C=C, arilgrupės)
- Galima tirti vandeninius tirpalus, medžiagas ant stiklo (stiklas beveik nesklaido)
- Nereikia ruošti bandinių arba juos paruošti lengva
- Užtenka 1 mikrono dydžio bandinių
- Metodas neardantis, galimi tyrimai *in situ*

Trūkumai:

- Signalas silpnas
- Trūkdo fluorescencija, kurios intensyvumas apie 10^6 didesnis
- Gali turėti poveikio temperatūra, aplinka, vibracija ir pan.
- Aukšta aparatūros ir aptarnavimo kaina

Ramano spektroskopijos privalumai:

- metodas jautrus simetrinėms molekulėms, nepoliniam ryšiams;
- didelis jautrumas poliarizuojamų ryšių vibracijoms (C=C, arilgrupės);
- galima tirti vandeninius tirpalus, medžiagas ant stiklo;
- nereikia specialiai ruošti bandinių arba juos lengva paruošti;
- užtenka 1 mikrono dydžio bandinių; metodas neardantis, galimi tyrimai *in situ*.

Ramano spektroskopijos trūkumai:

- silpnas signalas;
- trukdo fluorescencija, kurios intensyvumas apie 10^6 didesnis;
- gali turėti poveikio temperatūra, aplinka, vibracija ir pan.;
- aukšta aparatūros ir aptarnavimo kaina.

Ramano spektroskopijos jautrumas labai padidėjo, kai buvo atrasti paviršiaus sustiprintos Ramano sklaidos reiškiniai (SERS). I_R žymiai padidėja, kai molekulės absorbuojamos ant nelygaus metalinio paviršiaus arba yra netoli metalinio paviršiaus. SERS metodo trūkumai: būtina specialiai paruošti bandinį, sudėtinga kiekybinė analizė.

Ramano spektroskopija

NAUDOJIMAS POLIMERŲ TYRIMUI

Ramano spektroskopijos jautrumas labai padidėjo, kai buvo atrasti **paviršiaus sustiprintosios Ramano sklaidos reiškiniai (SERS)**. I_R žymiai padidėja, kai molekulės sugeriamos ant nelygaus metalinio paviršiaus arba yra netoli metalinio paviršiaus.

Ramano spektroskopijos naudojimas polimerų tyrimui:

- Polimerų identifikavimas
- Kopolimerų sudėties nustatymas, cheminių virsmų įvertinimas
- Polimerinių grandžių konfigūracijos ir konformacijos tyrimas
- Polimerinių kristalų sąveikos ir sąveikos tarp lamelių tyrimas
- Makromolekulių judrumo tirpaluose tyrimas
- Polimerinių gelių ir tinklinių polimerų tyrimas

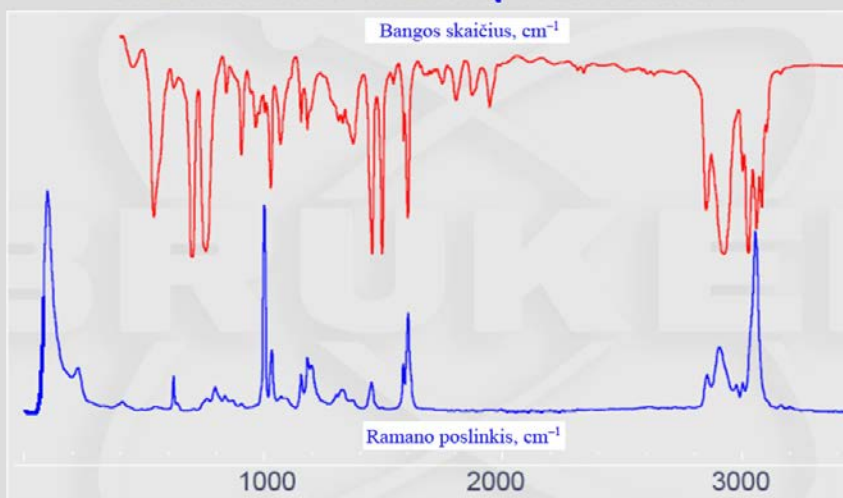
Ramano spektroskopijos naudojimas polimerų tyrimui:

- polimerų atpažinimas;
- kopolimerų sudėties nustatymas, cheminių virsmų įvertinimas;
- polimerų ir kopolimerų grandžių konfigūracijos ir konformacijos įvertinimas;
- polimerinių kristalų sąveikų ir sąveikų tarp lamelių tyrimas;
- makromolekulių judrumo tirpaluose tyrimas;
- polimerinių gelių ir tinklinių polimerų tyrimas.

Ramano spektroskopija dažnai derinama su kitais metodais: FT-IR, fluorescencine analize, optine mikroskopija, SEM, AFM. Nustatant molekulių sandarą, Ramano sklaidos spektrai papildo IR spektrus, be to, IR spektre sugerties juostos skaitinė vertė gali sutapti su Ramano poslinkio verte dėl tų pačių virpesinių šuolių.

Ramano spektroskopija

IR IR RAMANO SPEKTRŲ PALYGINIMAS

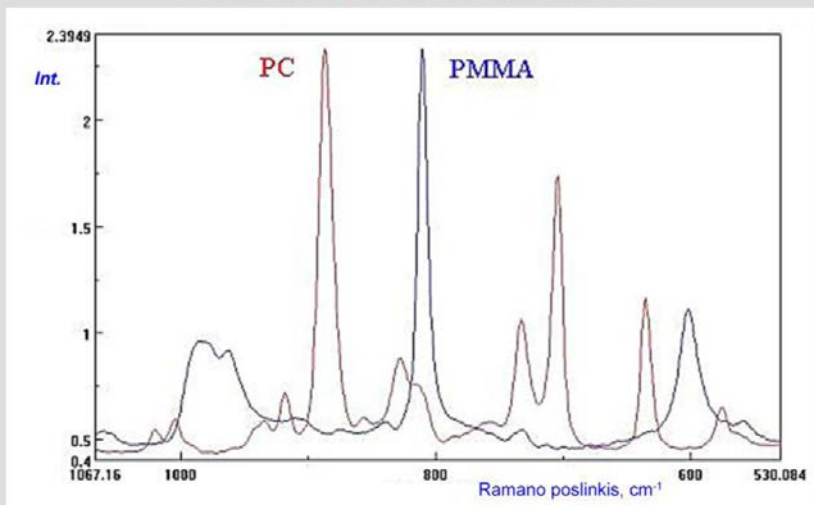


Polistireno IR ir Ramano spektrai

Paveiksle pavaizduoti polistireno IR ir Ramano spektrai. Iš paveikslo matyti, kad skalė ta pati ir net kai kurių juostų (linijų) bangos skaičiai (pavyzdžiui, 2900–3100 cm⁻¹) tie patys. Pagal šį Ramano spektrą galima atpažinti polistireną. Kai kurios polistirenui būdingos linijos Ramano spektre yra intensyvios (pavyzdžiui, ties 1000 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ ir 3050 cm⁻¹) ir gali būti analitinėmis.

Ramano spektroskopija

POLIMERŲ IDENTIFIKAVIMAS



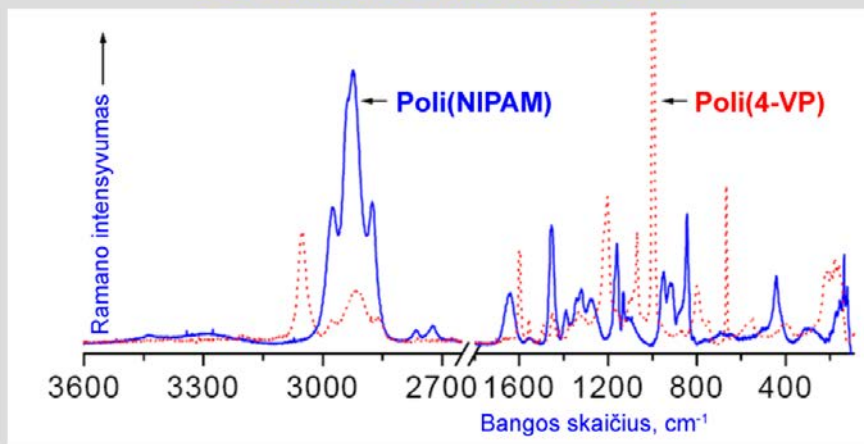
Polikarbonato ir polimetilmetakrilato Ramano spektrai

Paveiksle pateikti polikarbonato ir polimetilmetakrilato Ramano spektrų fragmentai. Abu polimerai (kaip tarpinis sluoksnis) naudojami nedūžtančio stiklo gamyboje. Tarpiniam sluoksniui atpažinti negalima naudoti IR spektrų, nes stiklui būdinga stipri sugertis 1000 cm^{-1} srityje.

Stipriausios polikarbonato spektro Ramano linijos yra ties 890 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 700 cm^{-1} ir 620 cm^{-1} , o stipriausios polimetilmetakrilato spektro Ramano linijos – ties 990 cm^{-1} , 805 cm^{-1} ir 600 cm^{-1} . Šios linijos beveik nesukloja, todėl atskirti PC nuo PMMA labai lengva. PC linija ties 890 cm^{-1} ir PMMA linija ties 600 cm^{-1} galėtų būti analitinėmis.

Ramano spektroskopija

POLIMERŲ IDENTIFIKAVIMAS



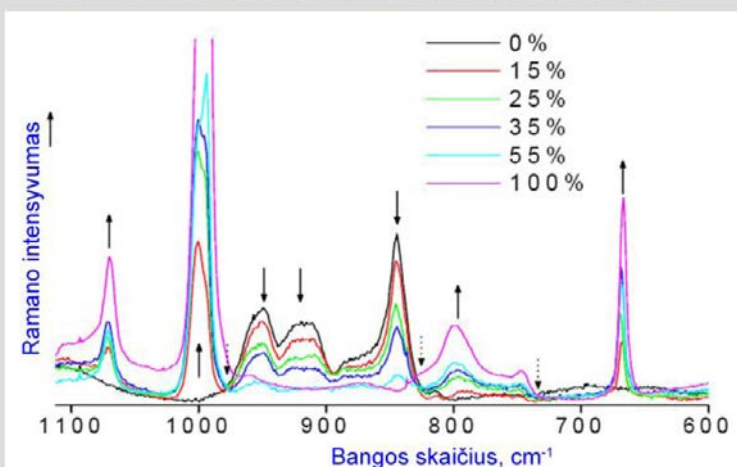
Poliizopropilakrilamido (NIPAM) ir poli(4-vinilpiridino) (4-VP) liofilizuotų mikrogelių Ramano spektrai.

M. Snowden, University of Greenwich, 2001.

Paveiksle pateikti poliizopropilakrilamido (NIPAM) ir poli(4-vinilpiridino) (4-VP) liofilizuotų mikrogelių Ramano spektrai. Abu polimerai panašūs tuo, kad yra tirpūs vandenyje ir sudaro gelius. Juos galima atpažinti ir pagal Ramano spektrus. Didžiausio intensyvumo poli-NIPAM spektro linijos yra ties 2920 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹, 1430 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ ir 420 cm⁻¹, o didžiausio intensyvumo poli-4-VP spektro linijos – ties 3050 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹ ir 670 cm⁻¹. Be to, poli-4-VP spektro linijos yra siauresnės, labiau tinka kiekybiniam tyrimams.

Ramano spektroskopija

KOPOLIMERO SUDĖTIES NUSTATYMAS



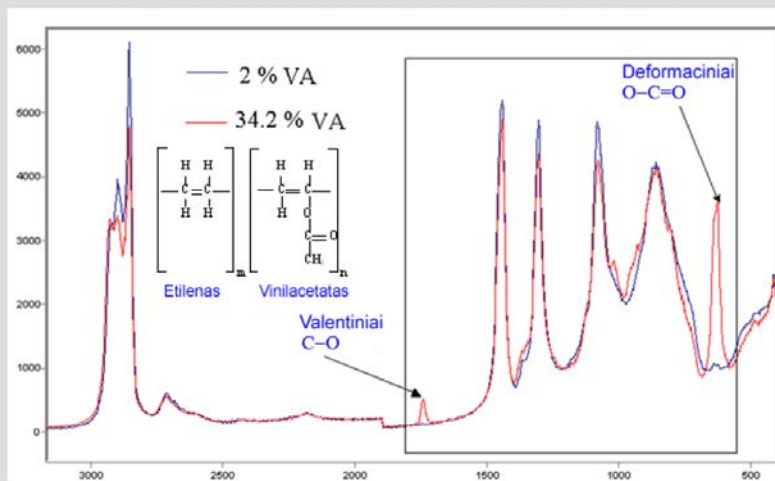
Ramano virpesių intensyvumo ir jų dažnio kitimas **NIPAM ir 4-VP** kopolimeruose priklausomai nuo **4-VP grandžių kiekio**

M. Snowden, University of Greenwich, 2001.

Paveiksle pateikti įvairių sudėčių NIPAM ir 4-VP kopolimerų Ramano spektrų fragmentai $1100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ Ramano poslinkių srityje. Juoda linija (0 %) pažymėtas poli-NIPAM (homopolimero) spektras, violetine (100 %) – poli-4-VP (homopolimero) spektras. Daugėjant kopolimero 4-VP grandžių, didėja linijų ties 1070 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 805 cm^{-1} ir 670 cm^{-1} intensyvumas. Kartu mažėja linijų, priklausančių NIPAM grandims, intensyvumas ties 960 cm^{-1} , 910 cm^{-1} ir 840 cm^{-1} . Kopolimero sudėtį galima skaičiuoti vertinant linijos ties 1000 cm^{-1} arba linijos ties 840 cm^{-1} intensyvumą.

Ramano spektroskopija

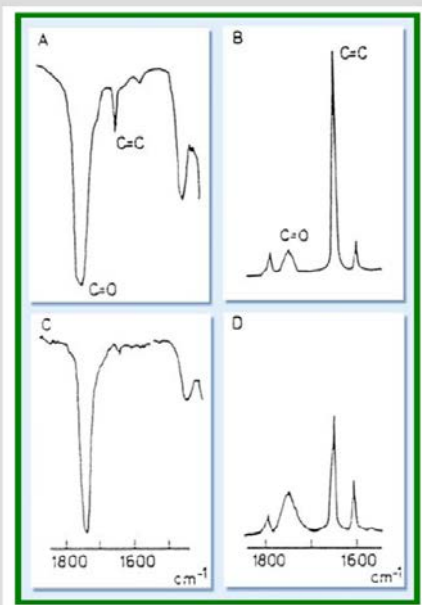
CHEMINIŲ POKYČIŲ ĮVERTINIMAS



Etileno ir vinilacetato (EVA) kopolimerų Ramano spektrai

Paveiksle pateikti dviejų sudėčių – 2 % VA ir 34,2 % VA – etileno ir vinilacetato (EVA) kopolimerų Ramano spektrai. Spektrai mažai skiriasi, tik esant daugiau VA kai kurios linijos ne tokios intensyvios. Be to, esant daugiau VA ties 1740 cm^{-1} ir 629 cm^{-1} atsiranda linijos, priskiriamos C–O ir O=C=O grupėms. Reikia atkreipti dėmesį, kad C–O linija yra neintensyvi, jos Ramano poslinkis maždaug atitinka C=O grupės bangos skaičių IR spektre. Šiuo atveju analitine laikytina linija ties 629 cm^{-1} .

Ramano spektroskopija



Polimerizacijos kinetikos tyrimas

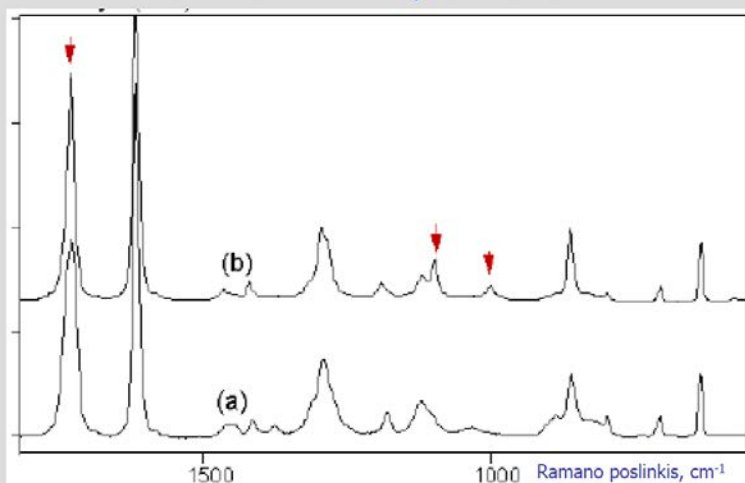
Polimerizacijos mišinio **IR (A ir C)** bei **Ramano (B ir D)** spektrai.

Polimerizuojamas karboksigrupę turintis monomeras, konversija apie 80 %.

Paveiksle pavaizduoti polimerizacijos mišinio IR (A ir C) bei Ramano (B ir D) spektrai, kai polimerizuojant karboksigrupę turintį monomerą pasiekama maždaug 80 % konversija. IR spektre matyti intensyvi C=O sugerties juosta ties 1740 cm^{-1} ir neintensyvi C=C sugerties juosta ties 1670 cm^{-1} . Vykstant polimerizacijai C=C sugerties juostos intensyvumas sumažėja, tačiau matavimai netikslūs, nes mažas intensyvumo pokytis. Ramano spektro, atvirkščiai, C=O linijos intensyvumas mažas, o C=C – didelis. Šiuo atveju polimerizacijos kinetikos tyrimas pagal linijos ties 1670 cm^{-1} intensyvumo mažėjimą būtų kur kas tikslesnis.

Ramano spektroskopija

KRISTALIŠKUMO ĮVERTINIMAS



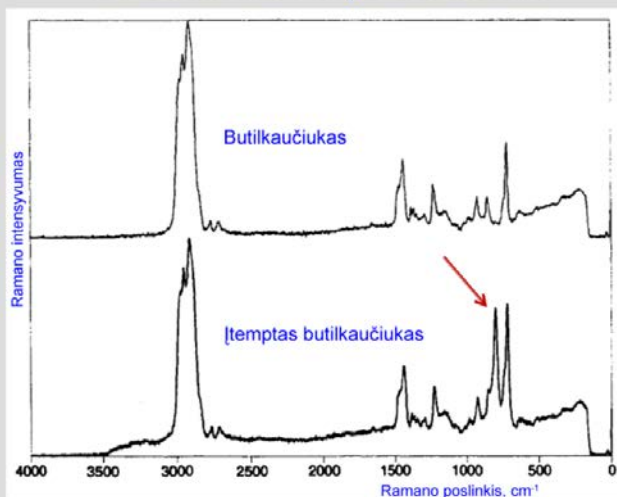
Amorfinio (a) ir pusiau kristalinio (b) PET plėvelių Ramano spektrai

Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996.

Paveiksle pavaizduoti amorfinės ir pusiau kristalinės PET plėvelių Ramano spektrų fragmentai. Rodyklėmis parodytos tos pusiau kristalinės PET plėvelės spektro linijos, kurios atsiranda arba kurių intensyvumas sustiprėja dėl papildomų sąveikų kristalinėse srityse. Šiuo atveju „kristališkumo“ linijos neintensyvios, tačiau jos gali būti svarbios vertinant polimero kristališkumą, kai to negalima padaryti pagal IR spektrus (pavyzdžiui, dėl sugerties juostų sanklotos).

Ramano spektroskopija

ORIENTACIJOS ĮVERTINIMAS



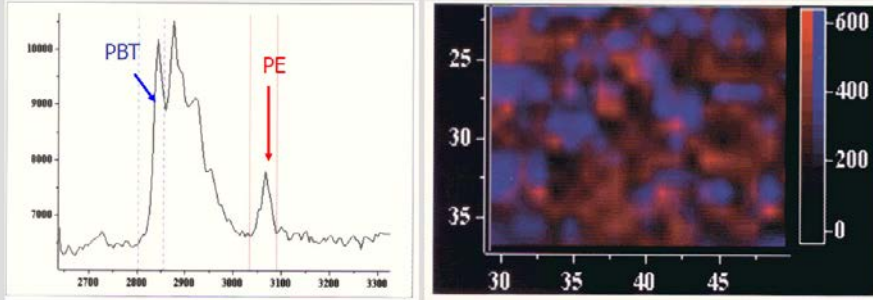
Įtempto ir laisvo butilkaučiuko Ramano spektrai

Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996.

Paveiksle pavaizduoti įtempto ir laisvo butilkaučiuko Ramano spektrai. Dėl įtempio kaučiukas iš dalies orientuojasi, todėl ties 770 cm^{-1} atsiranda papildoma, vadinamoji orientacijos, linija. Ši linija yra intensyvi, todėl pagal ją galima vertinti butilkaučiuko orientacijos laipsnį.

Ramano spektroskopija

SKENUOJANTI NANO-RAMANO SPEKTROKOPIJA



Polimerų mišinio **PE (raudonas)** ir **PBT (mėlynas)** Ramano spektras ir **nanopaviršiaus vaizdas**, gautas Ramano spektroskopijos metodu

Ramano spektroskopija naudojama ir nanoobjektų vaizdinimui. Paveiksle kairėje pavaizduotas polietileno (PE) ir polibutilentereftalato (PBT) polimerų mišinio Ramano spektro fragmentas, dešinėje – nanopaviršiaus vaizdas, gautas Ramano spektroskopijos metodu. Polietileno spektrui būdinga linija yra ties 3070 cm^{-1} , polibutilentereftalato – ties 2840 cm^{-1} . Ramano poslinkį ties 3070 cm^{-1} pažymėjus raudonai (PE), o ties 2840 cm^{-1} – mėlynai (PBT), gaunamas spalvotas nanopaviršiaus vaizdas. Iš šio vaizdo matyti, kad bandinys yra mikroheterogeninis, t. y. abu polimerai sudaro atskiras mikrofazes. PE yra daugiau (ištiesinė fazė), o PBT formuoja domenų (vadinamąsias saleles).

BMR spektroskopija

BRANDUOLIŲ SUKINIAI MAGNETINIAME LAUKE



Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR) registruoja mažo dažnio energijos sugertį branduolyje. Gavęs šios energijos branduolio sukiny's „apsiverčia“, t. y. iš žemesnio (lygiagrečiojo) energinio lygmens pereina į aukštesnį (antilygiagretųjį). Apsiversdami branduolių sukiny's sukelia magnetinio lauko stiprio pokytį, kuris registruojamas kaip signalas.

Organic Chemistry, 5th ed. Ed. L. G. Wade – Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

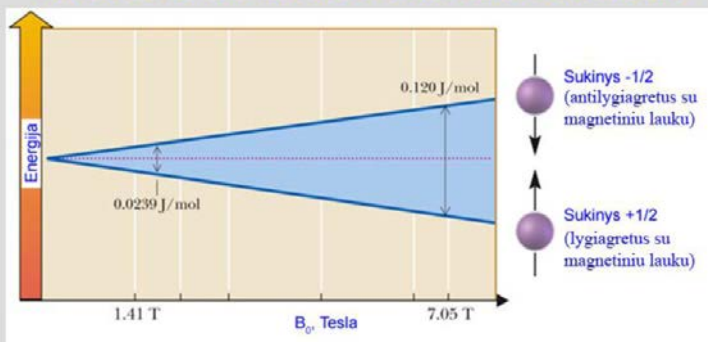
Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR) – tai mažo dažnio energijos sugėrimas branduolyje. Gavęs šios energijos branduolio sukiny's „apsiverčia“, t. y. iš žemesnio energinio lygmens (lygiagrečiojo) pereina į aukštesnį (antilygiagretųjį). Apsiversdami branduolių sukiny's sukelia magnetinio lauko stiprio pokytį, kuris registruojamas kaip signalas.

BMR rezonansas vyksta stipriame magnetiniame lauke, tiriamąją medžiagą veikiant silpnu radijo bangų dažnio magnetiniu lauku. Toks rezonansas gali vykti kiekviename branduolyje, turinčiame nelyginį neutronų ir protonų skaičių, pavyzdžiui, ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O ir kt.

Labiausiai paplitusi BMR atmaina yra protonų magnetinio rezonanso spektroskopija (^1H BMR).

BMR spektroskopija

MAGNETINIO LAUKO STIPRIO POVEIKIS



Esant **7,05 T** magnetinio lauko stipriui, energijų skirtumas tarp ^1H sukinių būsenų yra 0,12 J, o tai atitinka **300 MHz dažnį**; esant toms pačioms sąlygoms, energijų skirtumas tarp ^{13}C sukinių būsenų yra 0,03 J, o tai atitinka **75 MHz dažnį**.

Reikalingi galingi BMR spektrometrai!

$$\frac{360 \text{ Hz}}{300 \times 10^6 \text{ Hz}} = \frac{1.2}{10^6} = 1.2 \text{ ppm}$$

Organic Chemistry, 5th ed. Ed. L. G. Wade – Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

Paveiksle pateikta energijų skirtumo tarp leidžiamų sukinių būsenų priklausomybė nuo magnetinio lauko stiprio. Esant 7,05 T magnetinio lauko stipriui, energijų skirtumas tarp ^1H sukinių būsenų yra 0,12 J, o tai atitinka 300 MHz dažnį; esant toms pačioms sąlygoms, energijų skirtumas tarp ^{13}C sukinių būsenų yra 0,03 J, o tai atitinka 75 MHz dažnį.

Skirtumas tarp įvairiose funkcinėse grupėse esančių protonų rezonanso dažnių yra labai mažas. Pavyzdžiui, CH_3Cl ir CH_3F molekulėse skirtumas tarp protonų rezonanso dažnių yra tik 360 Hz (jei magnetinio lauko stipris 7,05 T), o tai yra 1,2 m. d. (milijoninės dalies) radijo bangų dažnio.

Reikalingi galingi BMR spektrometrai!

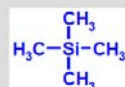
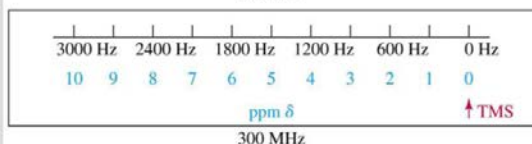
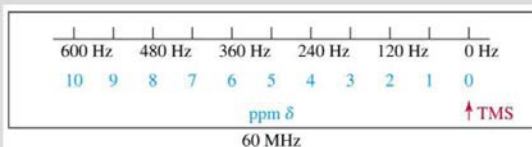
BMR spektroskopija

CHEMINIS POSLINKIS

Cheminis poslinkis – tai BMR signalo poslinkis nuo TMS signalo (paprastai į kairę pusę; δ skalė).
Reiškiamas milijoninėmis dalimis (**m. d.**, angl. **ppm**).

$$\delta = \frac{\nu - \nu^0}{\nu^0} \times 10^6$$

ν – atomo rezonanso dažnis, Hz;
 ν^0 – standarto rezonanso dažnis, Hz.



Tetrametilsilanas (TMS). Turi tik vieno tipo C ir visus vienodus H.

Ta pati skalė 60, 300 ar 900 MHz instrumentui.

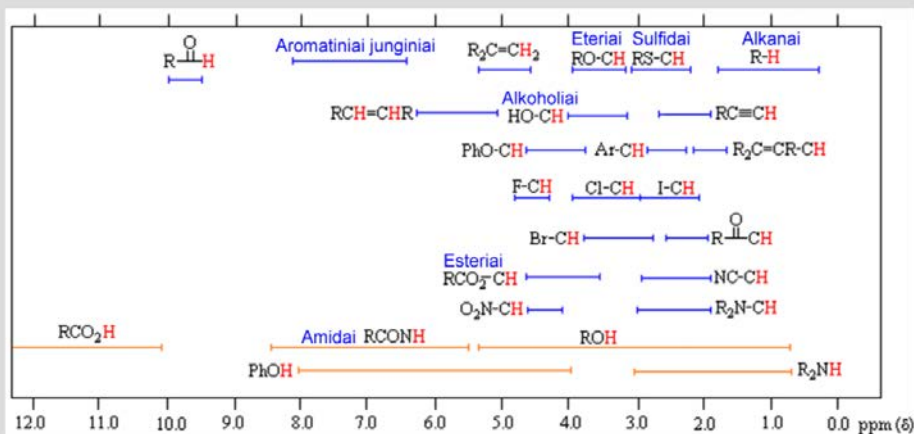
Cheminis poslinkis – tai BMR signalo poslinkis nuo TMS signalo (paprastai į kairę pusę; δ skalė). Cheminiam poslinkiui apibūdinti vartojamas dydis $\delta = \Delta H / H_0$. Kadangi šis santykis yra 10^{-6} eilės, cheminio poslinkio vertėms nuskaityti vartojami δ vienetai, reiškiami milijoninėmis dalimis (m. d.; angl. *ppm*). Kaip standartas pasirinktas tetrametilsilanas, kurio visi protonai yra lygiaverčiai, o rezonanso signalas registruojamas stipresniame magnetiniame lauke negu daugumos organinių molekulių signalai. Be to, TMS gerai tirpsta, nelinkęs reaguoti su tirpale esančiais junginiais ir sukelia vieną signalą.

Cheminis poslinkis priklauso nuo elektronų tankio apie pasirinktą protoną: kuo didesnis tankis, tuo stipresniame magnetiniame lauke registruojamas signalas. Cheminis poslinkis priklauso nuo šalia esančių atomų elektrinio neigiamumo, anglies atomo hibridizacijos, magnetinės indukcijos dėl π -ryšių, pakeitimo laipsnio (^{13}C BMR).

Ta pati skalė taikoma 60, 300 ar 900 MHz instrumentui. ^1H BMR skalė yra nuo 0 iki 15 m. d. ^{13}C BMR skalė yra nuo 0 iki 250 m. d. ^{13}C atomo signalai apie 10^4 karto silpnesni negu ^1H BMR signalai.

BMR spektroskopija

CHEMINIAI POSLINKIAI ^1H BMR SPEKTROSKOPIJOJE

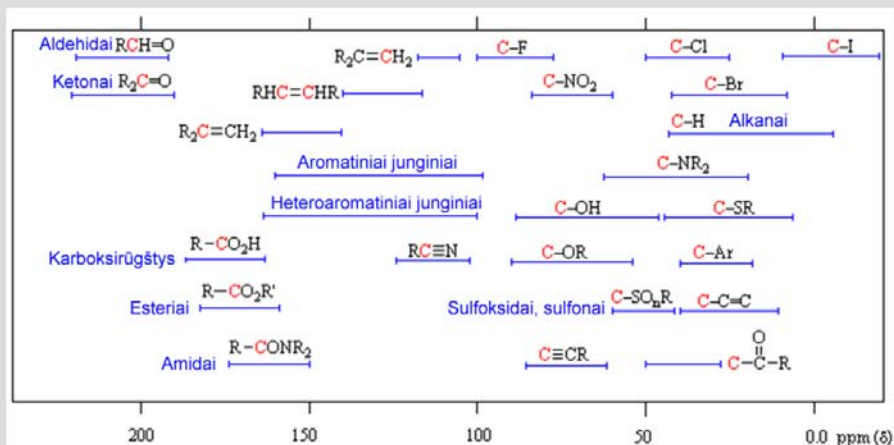


Didelį poveikį elektronų tankiui apie branduolį turi pakaito indukcijos efektas ir gretimos nesočiosios grupės. Dėl mezomerijos efekto poveikio šioms grupėms C–H ryšio elektronai pasilenka gretimo C–C ryšio link. Vandenilio atomų, esančių α padėtyje prie dvigubąjo ryšio, cheminis poslinkis padidėja nuo 1,7 iki 2,1 m. d., prie karbonylgrupės – $\delta = 2,1\text{--}2,5$ m. d., prie fenilgrupės – $\delta = 2,3\text{--}2,9$ m. d.; vandenilio atomų, esančių prie anglies atomo, kaip pakaitą turinčio halogeno atomą, – $\delta = 2,2\text{--}4,2$ m. d. Protono magnetinio ekranavimo skirtumas dar didesnis, kai protonas prijungtas prie anglies atomo, kuris sudaro dvigubąjį ryšį, pavyzdžiui, aromatinio žiedo protonų $\delta = 6\text{--}5,5$ m. d. Cheminis poslinkis, lemiamas protonų prie dvigubąjo ryšio ir aromatinio žiedo, yra savitas, o jo signalai lengvai nustatomi spektre.

Alkoholių –OH grupėms ir aminių bei amidų –NH₂ grupėms būdingo cheminio poslinkio nėra, nes signalas labai priklauso nuo to, ar grupė sudaro vandenilinių ryšių. Šių grupių signalo padėtis priklauso nuo koncentracijos ir temperatūros: skiedžiant tirpalą signalas pasilenka į stipriojo lauko pusę. Be to, toks signalas išnyksta tirpinant junginį D₂O.

BMR spektroskopija

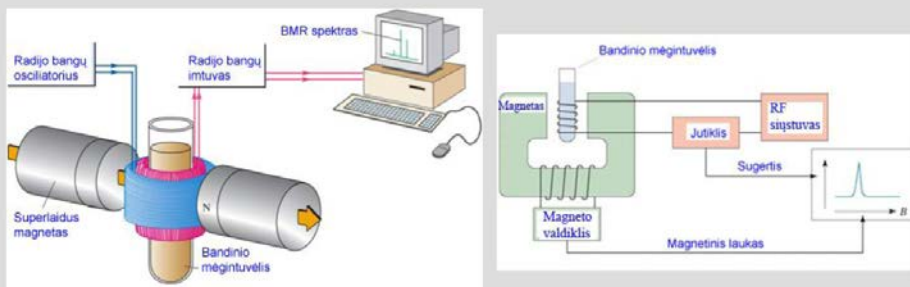
CHEMINIAI POSLINKIAI ^{13}C BMR SPEKTROKOPIJOJE



Spektre ^{13}C branduolių signalai yra gana sudėtingi dėl šių branduolių sukinių sąveikos su protonais. Dažniausiai ^{13}C BMR spektrai registruojami iš dalies arba visiškai panaikinus sukinių sąveiką su protonais. Visiškai panaikinus ^1H - ^{13}C sąveiką, registruojami vienypiai spektrai. Iš tokio spektro galima apskaičiuoti anglies atomų cheminio poslinkio vertes ir santykinę signalų intensyvumą. Cheminiai poslinkiai yra 0–250 m. d. intervale. Cheminiam poslinkiui didelį poveikį turi paties anglies atomo elektronai. C atomo hibridizacijai kintant nuo sp^3 iki sp ir dėl greta esančių grupių indukcijos bei mezomerijos efektų, kurie mažina elektronų tankį prie C atomo, anglies atomų elektronų ekranavimas padidėja. Dėl tų pačių priežasčių padidėja anglies atomo cheminis poslinkis. ^{13}C cheminis poslinkis alkanuose yra 5–58 m. d., halogenų dariniuose – 5–75 m. d., aminiuose – 10–75 m. d., alkoholiuose – 45–83 m. d., karboniliniuose junginiuose – 160–220 m. d. Cheminio poslinkio vertės ^{13}C BMR spektroskopijoje gana tiksliai skaičiuojamos pagal adityvumo schemas.

BMR spektroskopija

BMR SPEKTRO UŽRAŠYMAS



Geriausią signalą sukelia skysti **mažos klamos** bandiniai.
Bandiniui reikia **15–20 mg** polimero (daugiau negu organinių medžiagų).
Tirpalo tūris ampulėje apie **0,7 ml**. Tirpikliai – **CDCl₃, D₂O, DMSO-d₆** ir kt.
Pageidautina užrašyti spektrą esant **aukštesnei temperatūrai**.
Pageidautina ¹H BMR spektrą užrašyti **72 ir daugiau kartų**.
Pageidautina ¹³C BMR spektrą užrašyti **5000 ir daugiau kartų**.

Organic Chemistry, 5th ed., Ed. L. G. Wade. – Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

Tiriamasis bandinys yra tarp elektromagneto polių. Radijo dažnių generatorius sužadina kintamąjį radijo dažnių lauką. Bandinio sugerta energija, patekusi į radijo dažnių imtuvą, sustiprinama ir nukreipiama į registravimo sistemą.

Pakankamos skiriamosios gebos BMR spektrui gauti naudojami skysti mažos klamos bandiniai. Bandiniui reikia 15–20 mg polimero (daugiau negu organinių medžiagų). Tirpalo tūris mėgintuvėlyje yra 0,5–0,7 ml; mėgintuvėlis pripildomas 30–40 mm; tirpikliai – CDCl₃, D₂O, DMSO-d₆, acetonas-d₆ ir kt. Į ampulę dažnai dar dedama vidinio standarto TMS.

Pageidautina užrašyti spektrą esant aukštesnei temperatūrai (sumažėja tirpalo klampa, padidėja skiriamoji geba). ¹H BMR spektrą pageidautina užrašyti 72 ir daugiau kartų: užrašyti spektrai sumuojami, todėl sumažėja triukšmas (lygi bazinė linija). Polimerų ¹³C BMR spektrą pageidautina užrašyti 5000 ir daugiau kartų, nes ¹³C atomų rezonanso signalai labai silpni.

BMR spektroskopija

BMR SPEKTROSKOPIJA ANALIZUOJANT POLIMERUS

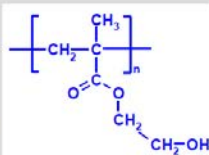
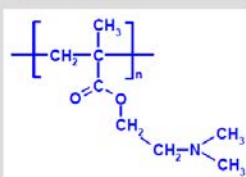
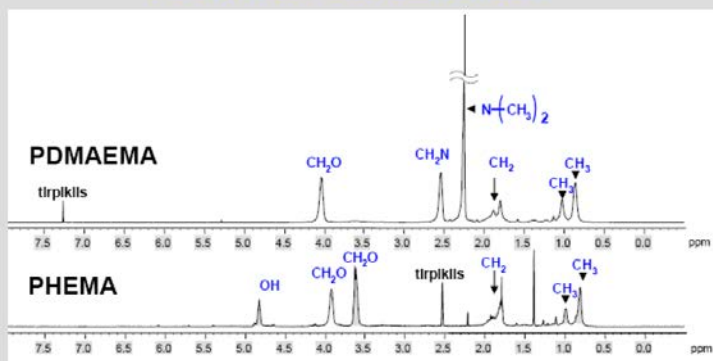
- ✓ Polimerų atpažinimas
- ✓ Cheminių virsmų polimeruose įvertinimas
- ✓ Kopolimerų sudėties nustatymas
- ✓ Polimerų mikrostruktūros (taktiškumo, šakotumo, *cis*-, *trans*- izomerijos) nustatymas
- ✓ Kopolimerų mikrostruktūros (monomerinių grandžių sekų) nustatymas
- ✓ (Ko)polimerizacijos eigos tyrimas monomerų analizės metodu
- ✓ Polimerų (oligomerų) molekulinės masės nustatymas
- ✓ Relaksacinių procesų tyrimas
- ✓ Sąveikos tarp makromolekulių tyrimas

BMR spektroskopijos taikymas polimerų analizėje:

- 1) polimerų atpažinimas;
- 2) cheminių virsmų polimeruose įvertinimas;
- 3) kopolimerų sudėties nustatymas;
- 4) polimerų mikrostruktūros (taktiškumo, šakotumo, *cis*-, *trans*- izomerijos) nustatymas;
- 5) kopolimerų mikrostruktūros (monomerinių grandžių sekų) nustatymas;
- 6) (ko)polimerizacijos eigos tyrimas ir likutinės monomero koncentracijos nustatymas;
- 7) polimerų (oligomerų) molekulinės masės nustatymas;
- 8) relaksacinių procesų tyrimas;
- 9) sąveikos tarp makromolekulių tyrimas.

BMR spektroskopija

POLIMERŲ ATPAŽINIMAS



¹H BMR spektrai:

PDMAEMA tirpalo CDCl₃

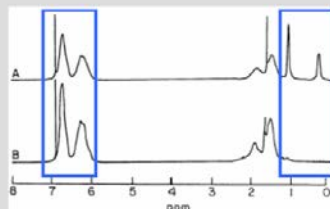
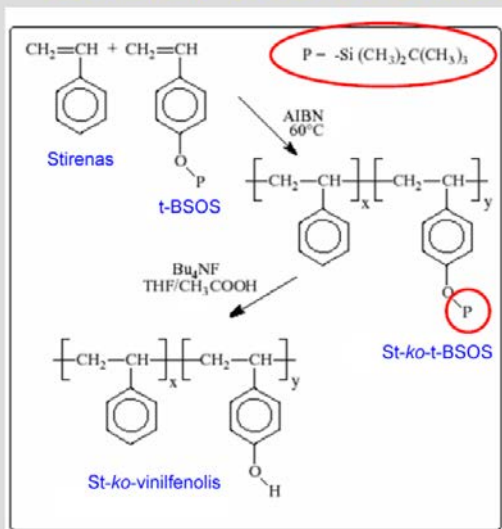
PHEMA tirpalo DMSO-d₆

Paveiksle pateikti polidimetilaminoetilmetakrilato (PDMAEMA) tirpalo CDCl₃ ir polihidroksietilmetakrilato (PHEMA) tirpalo DMSO-d₆ ¹H BMR spektrai. Kaip matyti iš pateiktų formulių, abiejų polimerų struktūra panaši – abu yra metakrilatai, abu turi esterines etilgrupes, skiriasi tik galinės pakaitų grupės. Ar sunku tokius polimerus atpažinti iš jų ¹H BMR spektrų?

Pagrindinės grandinės protonų (–CH₃ ir –CH₂ grupių) signalai nesiskiria, tačiau gerokai skiriasi protonų, esančių pakaituose, signalai. PHEMA tirpale esančios dvi oksimetileno grupės (viena prie karboksigrupės, kita prie –OH) nėra lygiavertės, todėl šiems protonams priskiriami du signalai ties 3,6 ir 3,95 m. d. –OH grupės protonams priskiriamas signalas ties 4,85 m. d.; jei bandinyje buvo drėgmės, signalo gali nesimatyti, nes esant tam pačiam cheminiam poslinkiui registruojamas ir vandens protonų signalas. PDMAEMA tirpale yra vienas oksimetileno grupės signalas ties 4,05 m. d. N-metileno protonų signalas matomas ties 2,55 m. d., o N-metil- – ties 2,25 m. d. Pastarasis signalas yra išskirtinis ir labai stiprus. Taigi pagal N-metileno ir N-metilgrupių signalus lengva atskirti PDMAEMA nuo PHEMA.

BMR spektroskopija

CHEMINIŲ VIRSMŲ POLIMERUOSE ĮVERTINIMAS

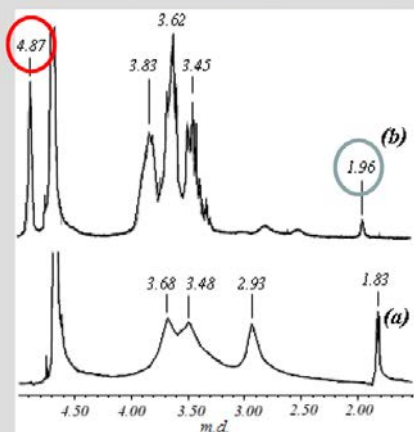


Kopolimerų modifikavimo įrodymas: stireno ir vinilfenolio kopolimerų sintezė

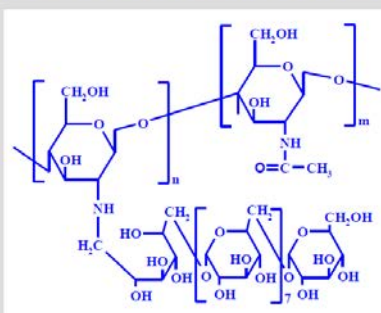
Paveiksle pateikta stireno ir vinilfenolio kopolimerų sintezės schema ir tokių kopolimerų susidarymo įrodymas naudojant ¹H BMR spektrus. Iš pradžių vykdoma radikalinė stireno ir *p*-(*tert*-butildimetilsilil)stireno kopolymerizacija ir gaunami statistiniai kopolimerai. Jų struktūrą patvirtina ¹H BMR spektras (A); čia ties 6–7 m. d. matomi signalai, būdingi aromatiniam žiedui, ties 0 – signalas, būdingas protonams, esantiems šalia silicio atomo, ties 1 – signalas, priskiriamas *tert*-butilgrupės protonams. Hidrolizuojant stireno ir *p*-(*tert*-butildimetilsilil)stireno kopolimerus (tiksliau – juose esančią sililgrupę), gaunami stireno ir vinilfenolio kopolimerai. Jų struktūrą patvirtina ¹H BMR spektras (B): po hidrolizės ties 0 ir 1 m. d. neliko signalų, kurie priskiriami sililgrupės protonams. Taigi BMR spektrai padėjo įrodyti kopolimerų cheminio modifikavimo efektyvumą.

BMR spektroskopija

CHEMINIŲ VIRSMŲ POLIMERUOSE ĮVERTINIMAS



^1H BMR spektrai: **chitozanas** $\text{D}_2\text{O}/\text{acto}$ rūgštyje- d_4 (a) ir **chitozano-dekstrano kopolimeras** (PL 46 %) D_2O (b)



Chitozano pakeitimo laipsnio (PL) įvertinimas remiasi chitozano **acetilgrupės** protonų signalo ties **1,96** m. d. ir **dekstrano H-1'** protonų signalo ties **4,8–4,9** m. d. santykiu skaičiavimu.

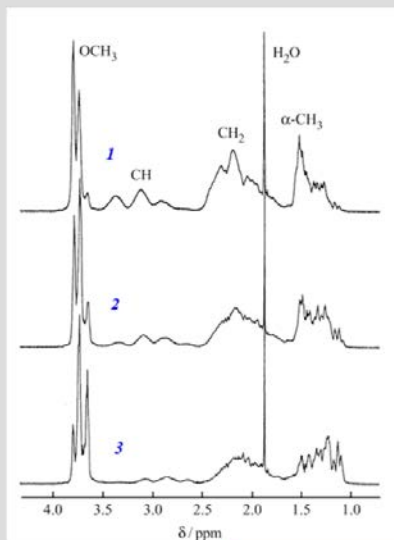
U. Jančiauskaitė. *Daktaro disertacija*. – Vilnius: VU, 2008.

Paveiksle pavaizduoti chitozano ir chitozano-dekstrano kopolimerų ^1H BMR spektrai. Chitozano BMR spektrai užrašyti $\text{D}_2\text{O}/\text{acto}$ rūgštyje- d_4 (vandenyje chitozanas netirpsta), chitozano-dekstrano – D_2O . Dėl skirtingo tirpiklio šiek tiek skiriasi abiejų polimerų cheminiai poslinkiai; pavyzdžiui, *N*-acetilgrupės protonų signalas chitozane yra ties 1,83 m. d., o chitozano kopolimere – ties 1,96 m. d.

Daugumos angliavandeniuose (tarp jų chitozane ir dekstrane) esančių protonų signalai yra tarp 3 ir 4 m. d., jie yra platūs ir susikloję. Ties 4,8–4,9 m. d. išsiskiria atskiras dekstrano H-1 protonų signalas, kuris yra atskirai ir nesusikloja su kitų protonų signalais. Nagrinėjant ^1H BMR spektrus, galima įvertinti chitozano pakeitimo laipsnį jo kopolimeruose. Chitozano pakeitimo laipsnis skaičiuojamas lyginant chitozano acetilgrupės protonų signalo ties 1,96 m. d. ir dekstrano H-1 protonų signalo ties 4,8–4,9 m. d. intensyvumus.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERO SUDĖTIES NUSTATYMAS



Jeigu BMR spektre yra **du analiziniai signalai** ir jie priklauso **skirtingo tipo grandims**, kopolimero sudėtį galima apskaičiuoti taip:

$$m_1 = \frac{a_1 / n_1}{a_1 / n_1 + a_2 / n_2}$$

$$\%MMA = \frac{A_{3,6}/3}{A_{3,6}/3 + A_{3,1}/1} \cdot 100$$

Trijų skirtingos sudėties **akrilnitrilo** ir **metilmetakrilato** kopolimerų ¹H-BMR spektrai nitrobenzene-d₅.

T. Kitayama, K. Hatada. *NMR Spectroscopy of Polymers.* – Berlin: Springer-Verlag, 2004.

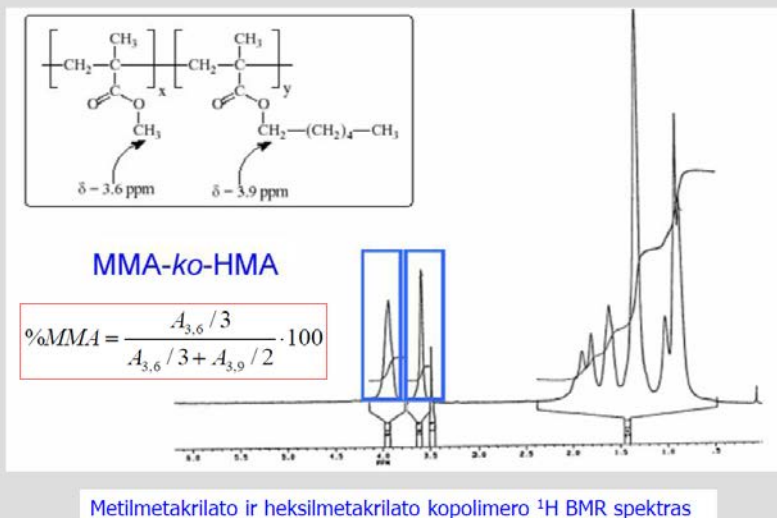
Paveiksle pateikti trijų skirtingos sudėties akrilnitrilo (AN) ir metilmetakrilato (MMA) kopolimerų ¹H-BMR spektrai nitrobenzene-d₅. Pirmajame bandinyje yra daug AN grandžių (santykinai stiprus CH grupei priskiriamas signalas ties 2,8–3,4 m. d., kuris suskilęs į tris komponentus). Antrajame ir trečiajame bandiniuose AN grandžių mažėja, todėl silpnėja –CH grupės signalai ir stiprėja –CH₃ bei –OCH₃ grupių signalai (pastarąsias grupes turi tik MMA grandis).

Nustatant kopolimero sudėtį analiziniais gali būti –CH grupės signalas ties 2,8–3,4 m. d. ir –OCH₃ grupės signalas ties 3,6–3,8 m. d.

Jeigu BMR spektre yra du analiziniai signalai ir jie priklauso skirtingo tipo monomerinėms grandims, kopolimero sudėtį galima apskaičiuoti pagal skaidrėje pateiktą formulę. Šiuo atveju analizinių signalų plotą (integralą) reikia dalyti iš analizinėse grupėse esančių protonų skaičiaus.

BMR spektroskopija

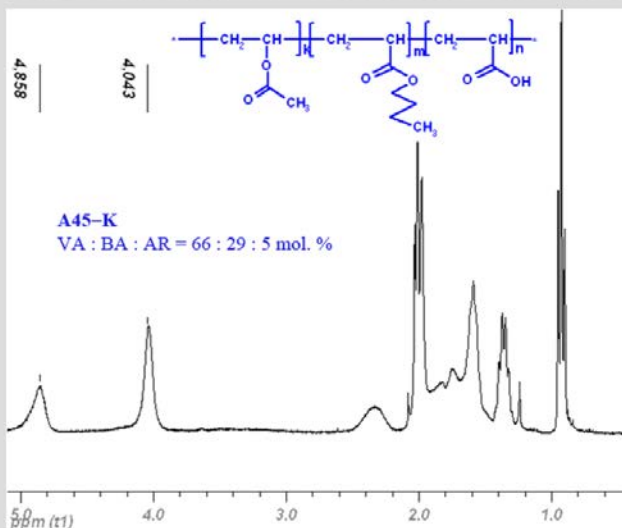
KOPOLIMERO SUDĖTIES NUSTATYMAS



Paveiksle pavaizduotas metilmetakrilato (MMA) ir heksilmetakrilato (HMA) kopolimerio ^1H BMR spektras. Spektro dalis tarp 0,8 ir 2,0 m. d. priklauso pagrindinei kopolimero grandinei ($-\text{CH}_2$ ir $-\text{CH}_3$ grupės), taip pat heksilpakaito $-\text{CH}_2$ ir $-\text{CH}_3$ grupėms. Kadangi signalai iš dalies susikloja, pagal juos atlikti skaičiavimai būtų netikslūs. Ties 3,6 ir 3,9 m. d. yra signalai, kurie priskiriami atitinkamai $-\text{OCH}_3$ ir $-\text{OCH}_2$ grupėms (pirmoji yra MMA, antroji – HMA). Kadangi šie signalai priklauso skirtingų monomerinių grandžių protonams, be to, jie aiškiai atskirti (neuždengia vienas kito), pagal jų intensyvumus galima gana tiksliai apskaičiuoti MMA ir HMA kopolimerio sudėtį. Skaičiuojama pagal skaidrėje pateiktą formulę.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERO SUDĖTIES NUSTATYMAS



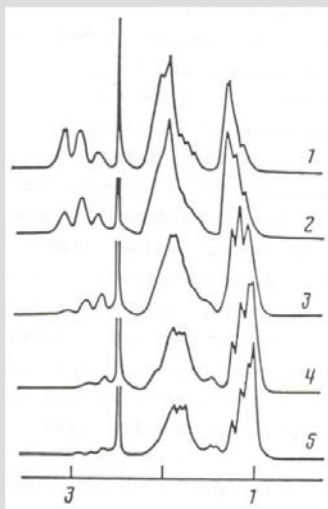
D. Ragauskienė. Doktoro disertacija. – Vilnius: VU, 2007.

Paveiksle pavaizduotas terpolimero VA : BA : AR = 66 : 29 : 5 mol% ¹H-BMR spektras CDCl₃; čia VA – vinilacetatas, BA – butilakrilatas, AR – akrilo rūgštis. Intarpe pateikta šio terpolimero struktūrinė formulė.

Analiziniai signalai skaičiuojant terpolimero sudėtį gali būti: vinilacetato – metingrupės $>CH-(OCOCH_3)$ signalas ties 4,86 m. d.; butilakrilato – oksimetilengrupės $-CO-O-CH_2-CH_2-$ signalas ties 4,04 m. d. arba metilgrupės signalas ties 0,95 m. d. AR neturi analizinių protonų signalų: $-CH_2$ ir $-CH$ grupės yra visose grandyse, o $-COOH$ grupės signalas nematomas, nes bandinyje buvo drėgmės. $-CH$ grupei priskiriamas platus signalas ties 2,35 m. d. Terpolimero sudėtį galima apskaičiuoti lyginant signalų ties 4,86 m. d., 4,04 m. d. Ir 2,35 m. d. Intensyvumus, tačiau šiuo atveju skaičiavimai sudėtingesni, nes trečiasis signalas priklauso ne skirtingos monomerinės grandies protonams, o visų grandžių analogiškų protonų sumai.

BMR spektroskopija

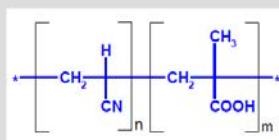
KOPOLIMERO SUDĖTIES APSKAIČIAVIMAS



1. Išsirenkamas analizinis signalas, kuris yra tik vienoje monomerinėje grandyje.
2. Apskaičiuojama analizinės grupės protonų signalo dalis spektre α .

$$\begin{aligned} \text{CH} &\approx 3 \\ \text{CH}_2 &\approx 2 \\ \text{CH}_3 &\approx 1 \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{S_1}{\sum S}$$



P. Макушка и др. Высokомол. соед., 1988, 30 (Б), 488.

Kopolimero sudėtį galima apskaičiuoti ir tada, kai ^1H BMR spektre yra tik vienas analizinis signalas. Šiuo atveju signalo plotas (integralas) lyginamas su viso spektro integralu.

Nėra universalios formulės kopolimero sudėčiai apskaičiuoti iš jo BMR spektrų, nes formulės išraiška priklauso tiek nuo bendro protonų skaičiaus kiekvienoje grandyje, tiek nuo protonų skaičiaus analizinėje grupėje. Formulę reikia mokėti išvesti konkrečiam kopolimerui.

Pirmiausia apskaičiuojama analizinės grupės protonų signalo dalis spektre. Jeigu analizinės funkcinės grupės signalo plotas yra S_1 , o visų kopolimero protonams priskirtų signalų plotas yra $S_1 + S_2 + S_3 + \dots = \sum S$, analizinės grupės protonų signalo dalis spektre α bus lygi $S_1 / \sum S$.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERO SUDĖTIES APSKAIČIAVIMAS

Vienam protonui tenkanti spektro signalo dalis vienoje ir kitoje monomerinėse grandyse apskaičiuojama pagal formules:

$$\frac{n \cdot a}{c}$$

$$\frac{1 - n \cdot a}{d}$$

a – analizinės grupės protonų signalo spektre dalis;
c – protonų skaičius analizinę grupę turinčioje monomerinėje grandyje;
d – protonų skaičius kitoje monomerinėje grandyje;
n – bedimensis daugiklis, gaunamas protonų skaičių **c** padalijus iš analizinės grupės protonų skaičiaus.

Pateiktas išraiškas galima sulyginti tada, jeigu į sudaromą lygtį įrašoma kopolimero sudėtis m_1 (pirmojo tipo monomerinių grandžių kiekis, mol. dalimis):

$$\frac{n \cdot a}{c \cdot m_1} = \frac{1 - n \cdot a}{d \cdot (1 - m_1)}$$

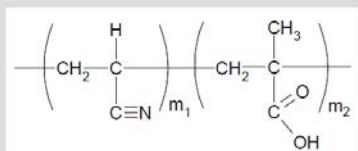
Išsprendus šią lygtį m_1 atžvilgiu, apskaičiuojama kopolimero sudėtis m_1 .

Tarkim, analizinės grupės protonų signalo dalis spektre yra a , o visų monomerinės grandies, turinčios analizinę grupę, protonų signalų dalis spektre yra $n \cdot a$ (n – bedimensis daugiklis, gaunamas šios monomerinės grandies protonų skaičių c padalijus iš analizinės grupės protonų skaičiaus). Tada visų kito tipo monomerinės grandies protonų signalų dalis spektre bus $(1 - n \cdot a)$.

Pagal skaidrėje pateiktas formules apskaičiuojama vienam protonui tenkanti signalo dalis vienoje ir kitoje monomerinėse grandyse. Pateiktas išraiškas galima sulyginti tada, jeigu į sudaromą lygtį įrašoma kopolimero sudėtis m_1 (pirmojo tipo monomerinių grandžių kiekis mol. dalimis). Išsprendus šią lygtį m_1 atžvilgiu, apskaičiuojama kopolimero sudėtis m_1 .

BMR spektroskopija

AN ir MAR KOPOLIMERO SUDĖTIES APSKAIČIAVIMAS



AN grandyje yra **trys protonai**.
Skaičiuojant naudojami **penki MAR grandies protonai**, esantys metilo ir metileno grupėse.

1 variantas – skaičiuojama pagal metino signalo dalį spektre.

CH grupės protonų signalo dalis spektre yra **a** , o AN grandžių kiekis kopolimere **m_1** ; tada pagal kopolimero sudėties skaičiavimo formulės išvesties schemą **$c = 3$, $d = 5$, $n = 3$** .

$$\frac{3 \cdot a}{3 \cdot m_1} = \frac{1 - 3 \cdot a}{5 \cdot (1 - m_1)}$$

$$m_1 = \frac{5 \cdot a}{2 \cdot a + 1}$$

Paveiksle pateikta išvesta formulė AN-MAR kopolimerų sudėčiai skaičiuoti.

AN grandyje yra trys, o MAR grandyje – šeši protonai, vienas iš jų priklauso karboksigrūpei, kurios signalas būtų didesnis nei 10 m. d. ir kintamo intensyvumo. Skaičiuojant naudojami penki MAR grandies metilo ir metileno grupių protonai. AN-MAR kopolimero sudėtį galima nustatyti skaičiuojant tiek pagal metino (AN grandyje), tiek pagal metilo (MAR grandyje) grupių protonų signalus.

1 variantas – skaičiuojama pagal metino signalo dalį spektre.

CH grupės protonų signalo dalis spektre yra **a** , o AN grandžių kiekis kopolimere **m_1** ; tada pagal kopolimero sudėties skaičiavimo formulės išvesties schemą **$c = 3$, $d = 5$, $n = 3$** . Šiuos skaičius įrašius į ankstesnėje skaidrėje pateiktą formulę ir gautąją lygtį išreiškus **m_1** atžvilgiu, išvedama formulė AN-MAR kopolimerų sudėčiai (AN grandžių kiekiui kopolimere mol. d.) skaičiuoti.

BMR spektroskopija

AN ir MAR KOPOLIMERO SUDĖTIES APSKAIČIAVIMAS

2 variantas – skaičiuojama pagal metilo signalo dalį spektre.

CH₃ grupės protonų signalo dalis spektre yra ***a***, o AN grandžių kiekis kopolimere ***m*₁**; pagal kopolimero sudėties skaičiavimo formulės išvesties schemą ***c* = 5, *d* = 3, *n* = 5/3**.

$$\frac{1 - (5/3)a}{3 \cdot m_1} = \frac{(5/3)a}{5 \cdot (1 - m_1)}$$

$$m_1 = \frac{5 \cdot a - 3}{2 \cdot a - 3}$$

Atkreipti dėmesį į tai, kur įrašoma *m*!

Šiuo atveju kopolimero sudėtis skaičiuojama pagal grandį, kurioje nėra analizinės grupės. ***m*₁** įrašoma į išraišką, aprašančią kitą grandį.

2 variantas: skaičiuojama pagal metilo grupės signalo dalį spektre.

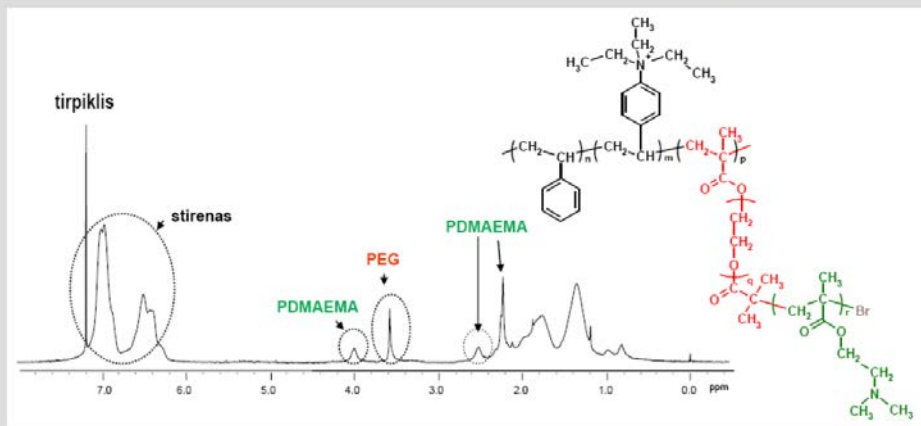
Tarkime, ***a*** yra –CH₃ grupės protonų signalo dalis spektre, o ***m*₁** – AN grandžių kiekis kopolimere; pagal kopolimero sudėties skaičiavimo formulės išvesties schemą ***c* = 5, *d* = 3, *n* = 5/3**. Įrašius šiuos skaičius į anksčiau pateiktą formulę ir gautąją lygtį išreiškus ***m*₁** atžvilgiu, gaunama formulė AN-MAR kopolimerų sudėčiai skaičiuoti.

Svarbu atkreipti dėmesį į tai, kur įrašoma ***m*₁**!

Šiuo atveju kopolimero sudėtis skaičiuojama pagal grandį, kurioje nėra analizinės grupės, todėl ***m*₁** įrašoma į išraišką, aprašančią kitą grandį.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ SUDĖTIES NUSTATYMAS



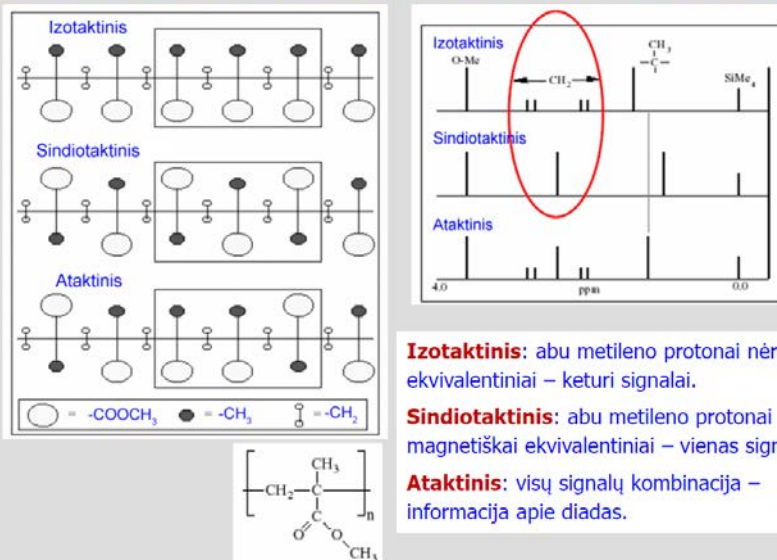
Sudėtingos architektūros kopolimerio ¹H BMR spektras

Paveiksle pateiktas sudėtingos architektūros kopolimerio ¹H BMR spektras. Pagrindinėje jo grandinėje yra trijų tipų grandys: stireno, *p*-(trietilamonio)stireno ir polietilenglikolmetakrilato (PEGMA). Pastarosios grandys yra makromonomerinės (ilga šoninė grandinė); be to, vykdant ATRP polimerizaciją, prie PEGMA priskiepiamas kitas polimeras – polidimetilaminoetil-metakrilatas (PDMAEMA), taigi skiepuose yra blokinis kopolimeras.

Šio sudėtingos architektūros kopolimerio ¹H BMR spektre matyti analiziniai stireno, PEG ir PDMAEMA grandžių signalai. Pagal šiuos signalus nepavyktų nustatyti tikslią kopolimero struktūrą. Kita vertus, jeigu žinoma sintezės eiga ir numatoma struktūra, šio BMR spektro užtenka tai struktūrai patvirtinti. Palyginus PDMAEMA ir PEG signalų intensyvumą, galima nustatyti priskiepytųjų grandinių (blokinio kopolimerio) sudėtį. Palyginus PEG (arba PDMAEMA) ir stireno signalų intensyvumą, galima nustatyti pagrindinės grandinės sudėtį (PEGMA grandžių kiekį mol. d.).

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (TAKTIŠKUMAS)



¹H BMR spektroskopija dažnai naudojama polimerų mikrostruktūrai (taktiškumui) nustatyti. Pavyzdžiui, šioje skaidrėje nagrinėjami galimi polimetilmetakrilato (PMMA) pakaitų išsidėstymo plokštumoje variantai, jų žymėjimas ir atspindys ¹H BMR spektre (modeliniai spektrai).

Jei PMMA izotaktinis, -COOCH₃ pakaitai yra vienoje plokštumos pusėje. Šiuo atveju abu pagrindinėje grandinėje esantys metileno protonai nėra ekvivalentiški – vieną ekranuoja -COOCH₃ grupės, kitą – metilgrupės; metileno grupės signalas suskyla į keturis komponentus.

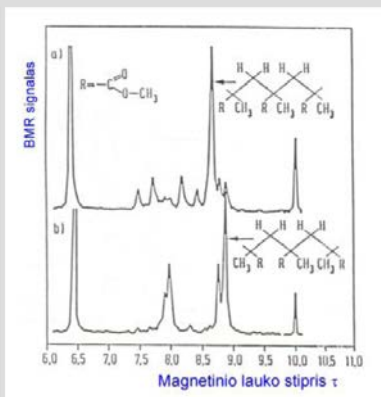
Jei PMMA sindiotaktinis, -COOCH₃ pakaitai yra išsidėstę abiejose plokštumos pusėse pagal griežtą tvarką. Šiuo atveju abu pagrindinėje grandinėje esantys metileno protonai yra magnetiškai ekvivalentiniai, todėl ¹H BMR spektre matomas vienas signalas.

Jei PMMA ataktinis, -COOCH₃ pakaitai yra išsidėstę abiejose plokštumos pusėse, tačiau netvarkingai. Šiuo atveju gaunama visų signalų kombinacija (penkių komponentų).

Nuo PMMA taktiškumo priklauso metilgrupės signalo cheminis poslinkis: izotaktinio PMMA signalas pasislinkęs į silpnesnio, sindiotaktinio – į stipresnio lauko pusę.

BMR spektroskopija

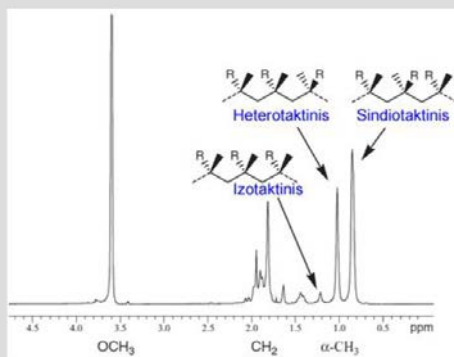
KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (TAKTIŠKUMAS)



60 MHz PMMA ¹H BMR spektrai:

a) izotaktinis polimeras;

b) sindiotaktinis polimeras



400 MHz PMMA ¹H BMR spektras

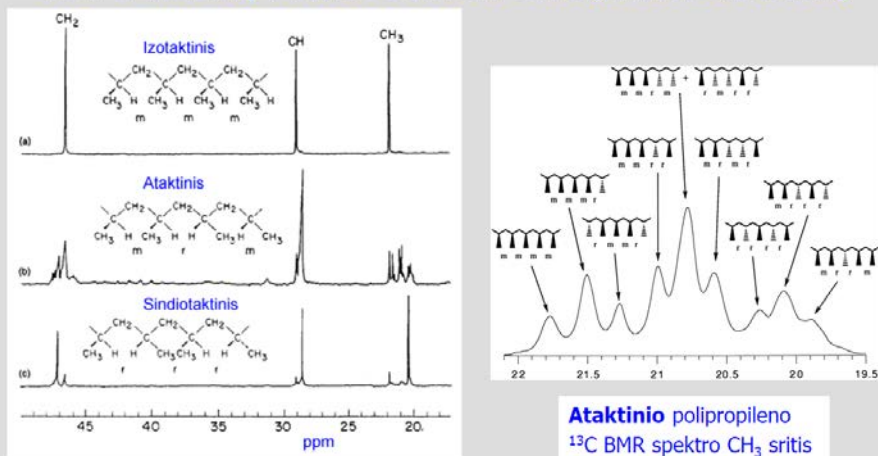
Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996

Paveiksluose pavaizduoti PMMA ¹H BMR spektrai, užrašyti skirtingo galimumo spektrometrais. Paveiksle (kairėje) pateikti izotaktinio ir sindiotaktinio polimerų spektrai. Juose matyti tokie metileno grupių protonų signalai, kokie buvo numatyti modeliniuose spektruose, pavaizduotuose ankstesnėje skaidrėje. Izotaktinio PMMA metileno grupių signalas suskyla į keturis komponentus, tik tie komponentai nėra tokie simetriški ir lygūs pagal plotą, kaip modelinių spektrų, be to, viduryje matyti silpnas penktasis signalas, rodantis, kad šiame polimere yra šiek tiek sindiotaktinių grandžių. Sindiotaktinio PMMA metileno grupių signalas, kaip ir reikėjo tikėtis, yra vienas; šalia matyti keturi labai silpni signalai, rodantys, kad yra (labai mažai) ir izotaktinių grandžių.

Paveiksle (dešinėje) pavaizduotas PMMA ¹H BMR spektras, užrašytas 400 MHz spektrometru. Esant stipriam magnetiniam laukui, į komponentus suskyla ir –CH₃ grupės protonų signalas. Paveiksle parodyta, kuris signalas priklauso sindiotaktinėms, kuris – izotaktinėms ir kuris – heterotaktinėms triadoms. Kaip matyti iš paveikslų, polimere vyrauja sindiotaktinės triados (polimeras iš dalies sindiotaktinis).

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (TAKTIŠKUMAS)



Izotaktinio (a), ataktinio (b) ir sindiotaktinio (c) polipropileno ¹³C BMR spektrai

Ataktinio polipropileno ¹³C BMR spektro CH₃ sritis

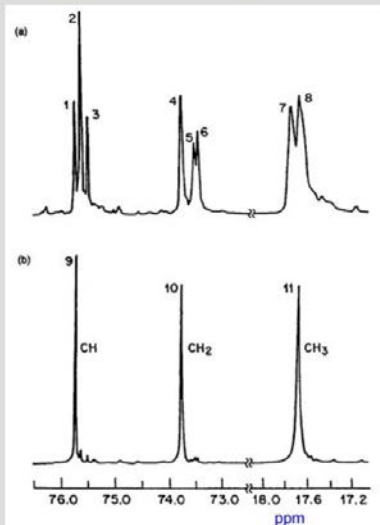
Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996

Paveiksle (kairėje) pavaizduoti izotaktinio, ataktinio ir sindiotaktinio polipropileno ¹³C BMR spektrai. Izotaktinį grandžių išsidėstymą galima žymėti mm (m – *mezo*; pakaitai vienoje plokštumos pusėje, izotaktinis grandžių išsidėstymas), sindiotaktinį – rr (r – *racemius*; pakaitai skirtingose plokštumos pusėse, sindiotaktinis grandžių išsidėstymas), ataktinį – mr. Izotaktinio ir sindiotaktinio polimerų spektrai turi skirtingus –CH, –CH₂ ir –CH₃ grupių cheminius poslinkius: sindiotaktinio polimero –CH ir –CH₃ grupių cheminiai poslinkiai mažesni, o –CH₂ – didesnis. Ataktinio polipropileno ¹³C BMR spektro –CH₃ ir –CH₂ grupių signalai suskilę į keletą komponentų, pagal kuriuos galima vertinti, kokios diados (ar triados) vyrauja.

Paveiksle (dešinėje) pateikta ataktinio polipropileno ¹³C BMR spektro –CH₃ sritis. Išskleistame spektre matyti signalo komponentai, priskiriami įvairioms pentadoms. Pentados išryškėja gana aiškiai, paprasta nustatyti jų santykį. Žymėjimas mmmm reiškia, kad yra penkios izotaktinės grandys; žymėjimas mmrr reiškia, kad trys grandys yra izotaktinės, ketvirta – heterotaktinė, o penkta – sindiotaktinė.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (TAKTIŠKUMAS)



Signalas	Grupė	Seka
1	CH	mm
2	CH	mm+rm
3	CH	rr
4	CH ₂	m
5	CH ₂	r
6	CH ₂	r
7	CH ₃	rm, rr
8	CH ₃	mm, rm, rr
9	CH	mm
10	CH ₂	m
11	CH ₃	mm

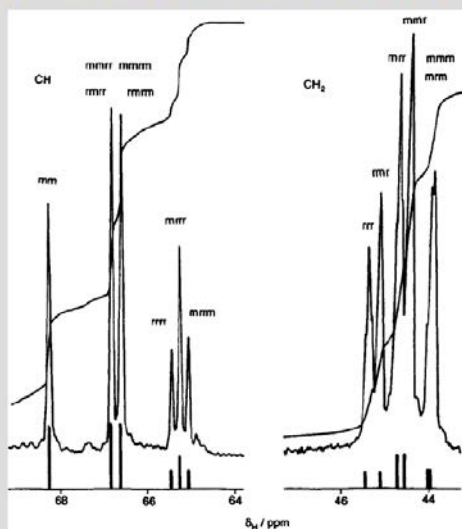
Ataktinio (a) ir izotaktinio (b) polipropilenoksido (M = 4000) ¹³C BMR spektrai benzene-d₆

Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York, John Wiley & Sons, 1996.

Paveiksle pavaizduoti ataktinio ir izotaktinio polipropilenoksido (M = 4000) ¹³C BMR spektrai. Izotaktinio polimero spektre matyti siauri signalai, kurie priskiriami –CH, –CH₂ ir –CH₃ grupių anglies atomams. Ataktinio polimero spektre analogiški signalai yra suskilę į komponentus. Lentelėje parodyta, kokioms diadoms ir triadoms priskiriami tam tikri signalų komponentai. Pavyzdžiui, –CH grupės signalas suskyla į tris komponentus: vienas priskiriamas izotaktinėms triadoms, kitas – sindiotaktinėms, o trečias – izotaktinių ir heterotaktinių triadų sumai. Analogiškai –CH₂ grupės signalas suskyla į tris komponentus: vienas priklauso izotaktinėms diadoms, kiti du – sindiotaktinėms. –CH₃ grupės signalas skyla tik į du komponentus; šie signalai apima net kelių tipų triadas.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (TAKTIŠKUMAS)



Polivinilalkoholio $-\text{CH}$ ir $-\text{CH}_2$ sritys ^{13}C BMR spektre. Teoriškai suskaičiuoti cheminiai poslinkiai parodyti apačioje; linijų aukštis atitinka intensyvumą.

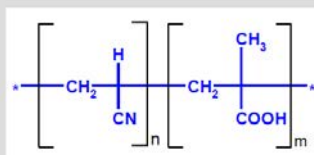
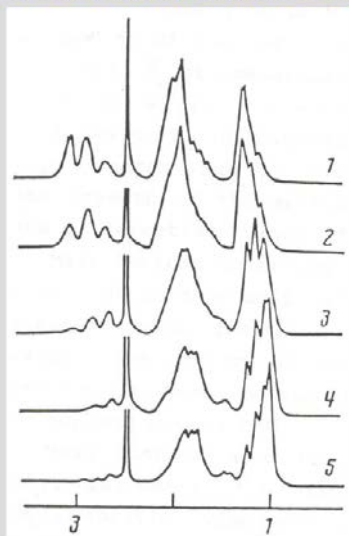
Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996.

Paveiksle pavaizduotos polivinilalkoholio $-\text{CH}$ ir $-\text{CH}_2$ signalų sritys ^{13}C BMR spektre. Iš paveikslo matyti, kad abu signalai suskilę į daug komponentų, pavyzdžiui, $-\text{CH}$ signalas yra suskilęs į šešis, $-\text{CH}_2$ signalas – į penkis komponentus. $-\text{CH}$ grupės signalas suskyla į triadas ir pentadas, $-\text{CH}_2$ grupės signalas – į tetradas. Sumuojant pentadas pagal centre esančias grandis galima gauti atitinkamų triadų kiekį.

Spektro apačioje parodyti teoriškai suskaičiuoti atitinkamų sekų cheminiai poslinkiai; linijų aukštis atitinka intensyvumą.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (GRANDŽIŲ SEKOS)



CH \approx 3	AAA \approx 3,0
CH ₂ \approx 2	AAB \approx 2,8
CH ₃ \approx 1	BAB \approx 2,6

AN – MAR kopolimerų
kompozicinė mikrostruktūra

P. Макушка и др. Высокомоп. свед., 1988, 30 (Б), 488.

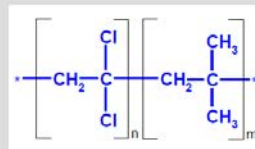
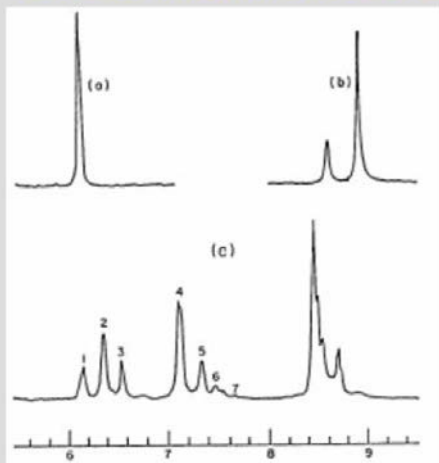
Pagal signalų suskilimą į keletą komponentų galima spręsti ne tik apie polimerų taktiškumą, bet ir apie kopolimerų grandžių sekas (kompozicinę mikrostruktūrą).

Paveiksle pavaizduoti įvairios sudėties akrilnitrilo (AN) ir metakrilo rūgšties (MAR) kopolimerų ¹H BMR spektrai. Pirmame bandinyje AN grandžių yra daugiausia, penktame – mažiausia. –CH grupės protonų signalas yra ties ~3,0 m. d., –CH₂ ~2,0 m. d. ir CH₃ ~1 m. d. –CH grupės signalas yra suskilęs į tris komponentus, kuriuos galima priskirti kompozicinėms triadoms, t. y. įvairių šalia esančių monomerinių grandžių sekoms. AN grandis pažymėjus A, o MAR grandis – B, komponentas ties 3,0 m. d. rodo AAA triadų, ties 2,8 m. d. – AAB triadų, ties 2,6 m. d. – BAB triadų kiekį.

Į tris komponentus ties 1,0 m. d. skyla ir metilgrupei priskiriamas signalas, tačiau šiuo atveju komponentų signalai beveik susikloja, todėl netinka kiekybiniam skaičiavimams.

BMR spektroskopija

KOPOLIMERŲ MIKROSTRUKTŪRA (GRANDŽIŲ SEKOS)



Monomerinės tetrados
CH₂ grupės signalo srityje:

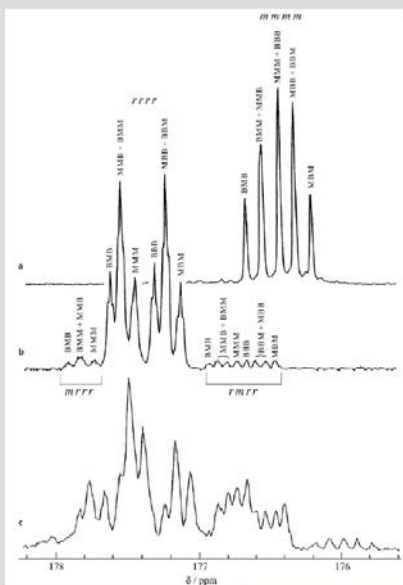
- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1: VDC-VDC-VDC-VDC | 2: VDC-VDC-VDC-IB |
| 3: IB-VDC-VDC-IB | 4: VDC-VDC-IB-VDC |
| 5: IB-VDC-IB-VDC | 6: VDC-VDC-IB-IB |
| 7: IB-VDC-IB-IB | |

Polivinilidenchlorido (a), poliizobutileno (b), vinilidenchlorido ir izobutileno kopolimero (c) ¹H BMR spektrai (τ skalė).

Paveiksle pavaizduoti polivinilidenchlorido, poliizobutileno ir vinilidenchlorido (VDC)-izobutileno (IB) kopolimero ¹H BMR spektrai (reikia atkreipti dėmesį, kad naudojama ne δ, o τ skalė). PVDC spektre yra tik vienas signalas, nes abu metileno grupės protonai yra ekvivalentiški. PIB spektre yra du signalai, priskiriami metileno (mažesnis signalas) ir metilgrupėms. VDC-IB kopolimero spektre matyti daug (apie 10) signalų. Nustatyta, kad metileno grupės protonų signalas suskyla į septynis komponentus, kurie priskiriami įvairioms tetradoms (šiuo atveju verta prisiminti, kad lyginį protonų skaičių turinčių grupių signalas gali suskilti į komponentus, rodančius diadų ir tetradų kiekį, o nelyginį – į triadų ir pentadų). Iš paveikslo matyti, kad kai kurių tetradų yra daug (pavyzdžiui, VDC-VDC-IB-VDC), o kitų – mažai (pavyzdžiui, IB-VDC-IB-IB). Analizuojant tetradų (ir kitų monomerinių sekų) santykį, galima gauti informacijos apie polimerų sintezės mechanizmą.

BMR spektroskopija

Kopolimerų mikrostruktūra



Izotaktinio (a), sindiotaktinio (b) ir ataktinio (c) MMA-BMA kopolimerų (50:50 mol%) ^{13}C BMR spektro chlorbenzene- d_5 karbonilo sritis.

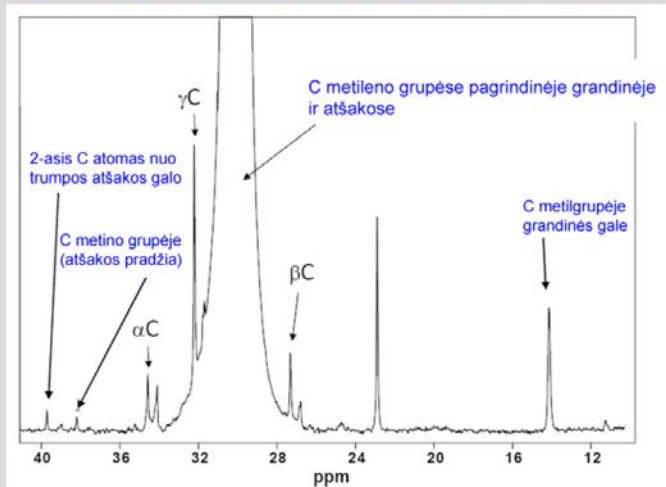
Kopolimeruose persipina konfigūracinės (**taktiškumo**) ir kaimyninių grandžių (**sudėties**) sekos.

T. Kitayama, K. Hatada. NMR Spectroscopy of Polymers. – Berlin: Springer-Verlag, 2004.

Paveiksle pateikta izotaktinio, sindiotaktinio ir ataktinio metilmetakrilato (MMA)- butilmetakrilato (BMA) kopolimerų (50 : 50 mol%) ^{13}C BMR spektro karboksigrupių sritis. Žymėjimai rodo, kad persipina kopolimerų konfigūracinės (taktiškumo) ir kaimyninių grandžių (sudėties) sekos. Izotaktinio polimero signalai yra ties 176,2–176,8 m. d., o sindiotaktinio – ties 177,0–177,6 m. d.; izotaktiniame polimere yra šiek tiek heterotaktinių sekų, todėl matyti silpni signalai ties 176,4–177,0 m. d. ir 177,6–177,9 m. d. Ir izotaktinio, ir sindiotaktinio polimerų signalai yra suskilę į penkis ar šešis komponentus, kurie priskiriami įvairioms kompozicinėms triadoms. Ataktinio polimero spektre signalo komponentai atskirti ne taip aiškiai, iš dalies susikloja ir nelabai tinka kiekybiniais skaičiavimams. Kita vertus, iš ataktinio kopolimero spektro matyti, kad jame vyrauja sindiotaktinis grandžių išsidėstymas, yra daug MMA-MMA-MMA ir MMA-BMA-MMA triadų.

BMR spektroskopija

POLIETILENO ŠAKOTUMO NUSTATYMAS



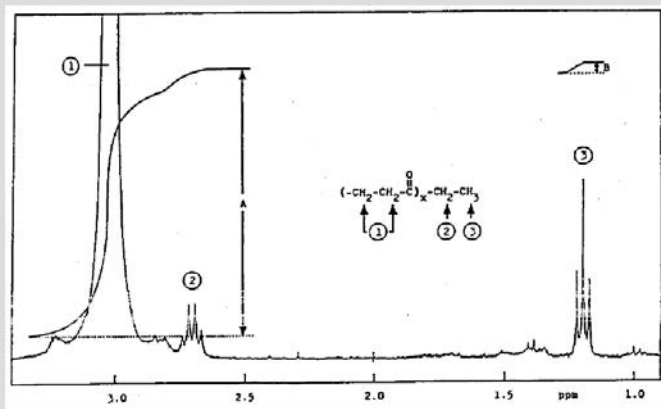
Mažo tankio (šakoto) polietileno ^{13}C BMR spektras

Paveiksle pavaizduotas šakoto (mažo tankio) polietileno (PE) ^{13}C BMR spektras. Linijiniame PE yra tik metileno grupės; stiprus jų signalas matyti ties 30 m. d. Šalia šio stipraus signalo yra silpnų signalų, iš kurių visumos galima spręsti apie PE esančias atšakas ir net jų ilgį. Ties 14 m. d. esantis signalas, priskiriamas grandinės gale esančioms metilgrupėms, rodo, kad besibaigiančių grandinių gana daug; taip gali būti tik tada, kai yra trumpų atšakų. Silpni signalai ties 34,5 m. d., 27,5 m. d. ir 32,0 m. d. priskiriami atitinkamai pirmajam (α), antrajam (β) ir trečiajam (γ) nuo atšakos pradžios anglies atomams; 2C pažymėtas signalas, priskiriamas antrajam nuo trumpos atšakos galo anglies atomui. Silpnas signalas ties 38 m. d. priklauso anglies atomams, esantiems metino grupėje (atšakos pradžia).

Polimerų šakotumo analizė, nagrinėjant jų ^{13}C BMR spektrus, yra sudėtinga ir netipinė.

BMR spektroskopija

POLIMERŲ MOLEKULINĖS MASĖS NUSTATYMAS



$$\frac{I_3}{3} = \frac{I_1}{4 \cdot x}$$

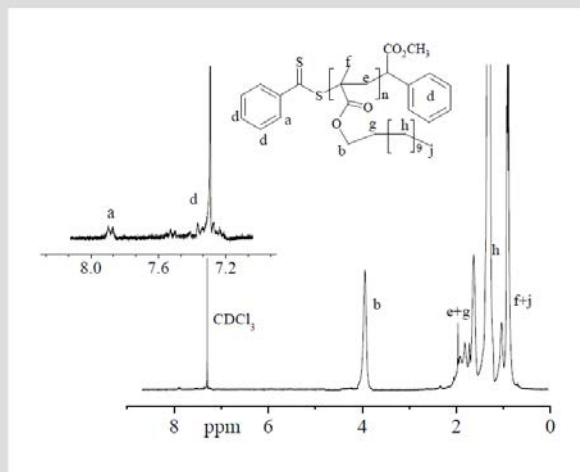
I_3 – CH₃ grupės integralas;
 I_1 – CO-CH₂-CH₂- grupės
integralas

Paveiksle pavaizduota, kaip nustatyti polimero molekulinę masę užrašius jo ¹H BMR spektrą. Pagal polimero ¹H BMR spektrą jo molekulinę masę galima nustatyti tada, kai polimeras turi galines funkcines grupes, kurios skiriasi nuo pasikartojančių grandžių grupių, ir kai nėra labai daug (paprastai, dešimty) pasikartojančių grandžių.

Iš pateiktos formulės matyti, kad etil- (tiksliau – metilo ir karboksimetileno) grandis yra galinė, o karboksimetileno grandis – pasikartojanti. Polimero molekulinei masei (polimerizacijos laipsniui x) nustatyti skaičiuojamas galinės metilgrupės signalo integralo I_3 ir pagrindinės grandinės pasikartojančios grupės –CO-CH₂-CH₂- signalo integralo I_1 santykis. Iš pateiktos formulės matyti, kad atitinkamų grupių signalų integralai dalijami iš protonų, esančių tose grupėse, skaičiaus. Apskaičiuotoji x vertė rodo, kiek yra pasikartojančių grandžių; pagal šiuos duomenis lengva apskaičiuoti polimero molekulinę masę.

BMR spektroskopija

POLIMERŲ MOLEKULINĖS MASĖS NUSTATYMAS



Polilaurilmetakrilato, susintetinto RAFT polimerizacija, ¹H BMR spektras CDCl₃.

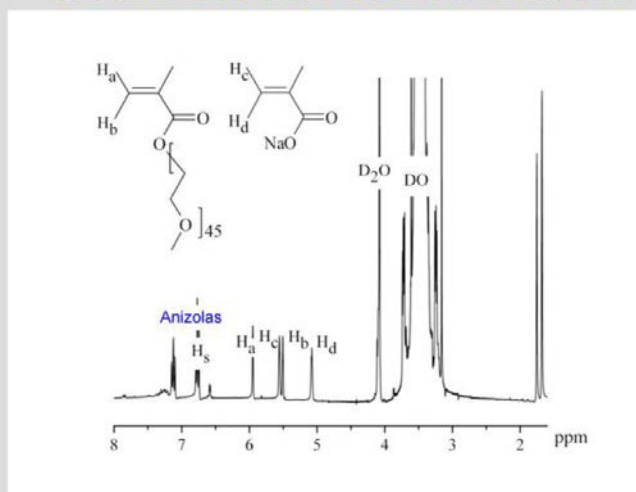
T. Krivorotova. *Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2010.*

Paveiksle pavaizduotas polilaurilmetakrilato (PLMA), susintetinto RAFT polimerizacijos metodu VU Polimerų chemijos katedroje, ¹H BMR spektras. Iš paveikslo matyti, kad dauguma signalų yra tarp 0,9 ir 2,0 m. d. ir iš dalies susikloja. Analiziniu galėtų būti oksimetileno grupėms priskiriamas signalas ties 4,0 m. d..

Sintetinant polimerus RAFT metodu, daugumos makromolekulių galines grupes sudaro RAFT grandinės perdavos agento (GPA) fragmentai. Šie fragmentai yra aromatiniai, todėl protonų (a ir d) signalai ¹H BMR spektre turėtų būti ties 7–8 m. d. Sustiprinus intensyvumą spektro dalyje tarp 7 ir 8 m. d., tokie signalai iš tikrųjų matyti. PLMA polimerizacijos laipsnis buvo apskaičiuotas lyginant signalo b (polimere) ir signalo a (galinėje grandyje) intensyvumus. Taip pavyko gana tiksliai apskaičiuoti PLMA molekulinę masę, kuri siekė 50 000 ir daugiau.

BMR spektroskopija

POLIMERIZACIJOS EIGOS TYRIMAS



PEO₄₅MEMA ir MAR (50/50 mol%) monomerų mišinio ¹H BMR spektras

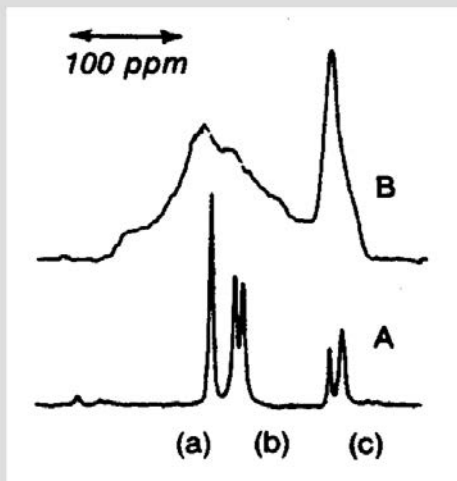
T. Krivorotova, Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2010.

Vinilo monomeruose prie dvigubojo ryšio esančių protonų cheminis poslinkis ¹H BMR spektruose yra tarp 5 ir 6 m. d. Dažniausiai šioje spektro srityje kitų signalų nėra, todėl juos galima naudoti polimerizacijos kinetikai tirti.

Paveiksle pavaizduotas polietilenglikolmetakrilato (PEO₄₅MEMA) ir metakrililo rūgšties (MAR) (50 / 50 mol%) monomerų mišinio ¹H BMR spektras deuterintų tirpiklių (vandens ir dioksano) mišinyje. Tarp 5 ir 6 m. d. matyti keturi signalai, kurie priskiriami metileno protonams viename ir kitame monomere (protonai nėra magnetiškai ekvivalentiniai, nes juos ekranuoja skirtingi pakaitai). Ties 6,7–7,2 m. d. matyti vidinio standarto anizolo signalai; vienas iš jų (pažymėtas H_s) yra analizinis. Vykstant polimerizacijai H_a, H_b, H_c ir H_d signalų intensyvumai mažėja (paprastai – skirtingu greičiu), o H_s signalo intensyvumas lieka nepakitęs. Lyginant atitinkamo monomero ir vidinio standarto signalų intensyvumus polimerizacijos metu (kas valandą, 10 minučių ir pan.), galima apskaičiuoti monomerų konversiją, momentinę kopolimero sudėtį, kopolimerizacijos greitį ir daugelį kitų rodiklių.

BMR spektroskopija

KIETOSIOS BŪSENOS POLIMERŲ BMR SPEKTROSKOPIJA



Kietosios būsenos polikarbonato ^{13}C BMR spektrai: A – poliarizacijos plokštumą pasukus magiškuoju kampų (54,7°) ir panaikinus sukinių sąveiką su protonais; B – kai šie efektai netaikomi (B).

Polymer Spectroscopy. Ed. A. H. Fawcett. – New York: John Wiley & Sons, 1996.

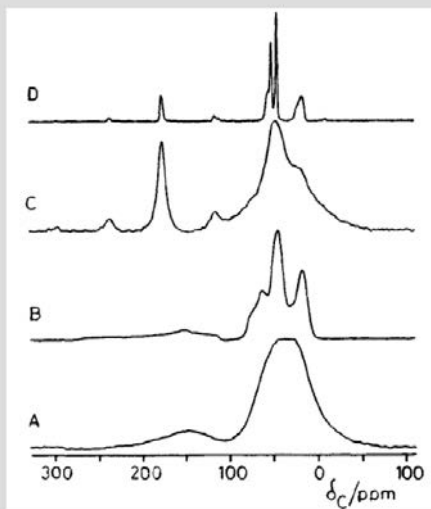
Kai kurie šiuolaikiniai spektrometrai gali užrašyti ne tik polimerų tirpalų, bet ir kietosios būsenos polimerų BMR spektrus. Tai labai svarbu, nes galima tirti netirpius, tarp jų ir tinklinės struktūros, polimerus.

Kietosios būsenos polimerų BMR spektrams būdingos dipolinės sąveikos, ilga relaksacijos trukmė, cheminių poslinkių anizotropija. Dėl šių ypatybių kietosios būsenos polimerų BMR spektrų signalai paprastai yra platūs ir dažnai susikloja. Signalus galima susiaurinti panaikinus sukinių sąveiką su protonais ir naudojant daugelį specialių metodų.

Paveiksle pavaizduoti kietosios būsenos polikarbonato ^{13}C BMR spektrai: A – poliarizacijos plokštumą pasukus magiškuoju kampų (54,7°) ir panaikinus sukinių sąveiką su protonais; B – kai šie efektai netaikomi. Signalai priskiriami karboksigrupėje esantiems anglies atomams (a), aromatiniam žiede esantiems pakeistiems anglies atomams (b) ir aromatiniam žiede esantiems nepakeistiems anglies atomams (c).

BMR spektroskopija

KIETOSIOS BŪSENOS POLIMERŲ BMR SPEKTROKOPIJA



Kietosios būsenos PMMA ¹³C BMR spektrai:

A – protonai susieti; B –
protonų sąveikos nėra;

C – bandinys pasukamas
magiškoju kampu, protonai
susieti;

D – bandinys pasukamas
magiškoju kampu, protonų
sąveikos nėra.

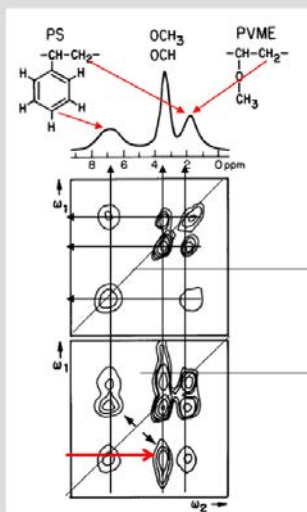
Polymer Spectroscopy, Ed. A. H. Fawcett, – New York: John Wiley & Sons, 1996.

Paveiksle pavaizduoti kietosios būsenos polimetilmetakrilato ¹³C BMR spektrai, iš kurių matyti, kokį poveikį spektro informatyvumui turi specialieji efektai ir metodai.

Pats paprasčiausias, tačiau ne itin tikslus spektras (A) gaunamas esant sukinių sąveikai su protonais. Panaikinus sukinių sąveiką su protonais, (B) spektre atsiranda daugiau smailių. Sukinių sąveika su protonais (C) spektre yra, tačiau bandinys pasukamas magiškoju (54,7°) kampu. Tiksliausias (D) spektras gaunamas panaikinus sukinių sąveiką su protonais ir bandinį pasukus magiškoju (54,7°) kampu. Magiškasis kampas panaikina visas anizotropijos rūšis, todėl kietosios būsenos polimerų spektras tampa panašus į tirpalų.

BMR spektroskopija

DVMATĖ ^1H BMR SPEKTROKOPIJA



Smailės ant įstrižainės

Chemiškai vienodų sukinių apsisveitimas

Smailės šalia įstrižainės

Chemiškai skirtingų sukinių difuzija

PS/PVME mišinys chloroforme

Susikertančių signalų tarp PS ir PVME nėra

PS/PVME mišinys toluene

Susikertantys signalai tarp PS ir PVME rodo, kad kai kurios makromolekulių sritys susimaišę

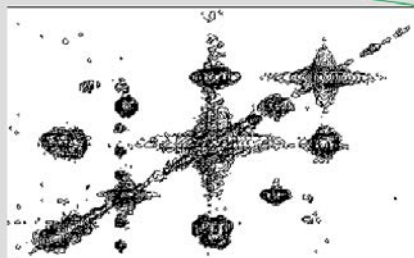
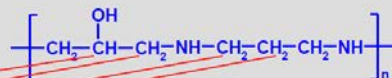
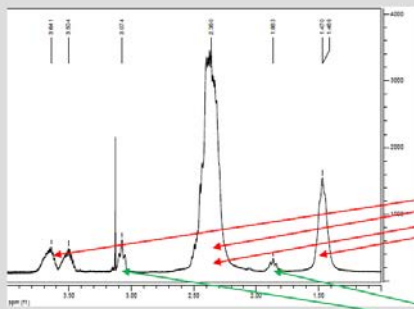
Paveiksle pavaizduotas polistireno (PS) ir polivinilmetileterio (PVME) mišinio ^1H BMR spektras. Spektre matomi trys šio mišinio signalai, vienas iš jų priskiriamas abiem polimerams (ties 1,8 m. d. $-\text{CH}_2$ protonams, esantiems pagrindinėje grandinėje). Signalas ties 3,5 m. d. priskiriamas PVME ($-\text{OCH}_3$ ir $-\text{OCH}$ protonams), signalas ties 7,0 m. d. – PS (aromatiniame žiede esantiems protonams).

Makromolekulių sąveiką polimerų mišiniuose padėjo nustatyti dvimatė ^1H BMR spektroskopija. „Dėmės“ ant dvimačių spektrų įstrižainės rodo chemiškai vienodų sukinių apsisveitimą, o „dėmės“ šalia įstrižainės – chemiškai skirtingų sukinių difuziją.

Užrašius PS ir PVME mišinio ^1H BMR spektrą chloroforme matyti, kad tarp PS ir PVME nėra susikertančių signalų, t. y. nėra sąveikos tarp šių polimerų makromolekulių. Iš PS ir PVME mišinio spektro toluene matyti, kad šiuo atveju ties 7,0 m. d. susikerta signalas, priskiriamas PS, ir ties 3,5 m. d. – signalas, priskiriamas PVME („dėmė“ šalia įstrižainės); tai rodo, kad toluene kai kurios skirtingų tipų makromolekulių sritys yra labai arti (sąveikauja).

BMR spektroskopija

Dvimatė ^1H BMR spektroskopija



Polialkilenimino ^1H BMR COSY dvimatis spektras, užrašytas D_2O ir NaOD mišinyje (pH apie 10).

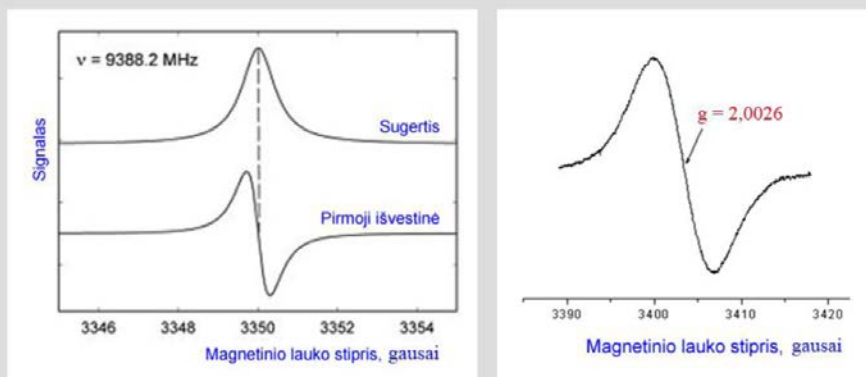
Paveiksle pavaizduotas VU Polimerų chemijos katedroje susintetinto polialkilenimino ^1H BMR COSY dvimatis spektras, užrašytas D_2O ir NaOD mišinyje (pH apie 10). Iš ^1H BMR spektro matyti, kad yra šeši signalai, kurių prieskyrą nelengva nustatyti, tuo labiau kad šio polimero grandyse galima numatyti tik tris skirtingas ^1H BMR signalus sukeliančias grupes: $-\text{CH}_2-\text{C}$, $-\text{CH}_2-\text{N}$ ir $-\text{CH}$ (protonai $-\text{OH}$ ir $-\text{NH}$ grupėse yra „nematomi“, nes spektrai užrašyti vandenyje).

Užrašius dvimatį spektrą paaiškėjo, kad signalas ties 2,36 m. d. yra susietas su signalu ties 1,47 m. d. ir dvigubuoju signalu ties 3,50 ir 3,64 m. d. Signalai ties 1,86 ir 3,07 m. d. nėra susiję su nurodytaisiais signalais, tačiau susiję tarpusavyje. Išvada – šie signalai nepriklauso pagrindiniam produktui; gali būti, kad tai yra vienos iš pradinių medžiagų – 1,3-dibromopropano – signalai. Pagrindiniam produktui priskirti visi kiti signalai, tarp jų ir dėl neaiškių priežasčių į du simetriškus komponentus suskilęs $-\text{CH}$ protonų signalas.

Dvimatis spektras padėjo atpažinti polimerą ir nustatyti, kad jame yra likę monomero dibromopropano.

EPR spektroskopija

EPR SPEKTROKOPIJOS ESMĖ



Elektrono paramagnetinio rezonanso (EPR) spektras – tai mikrobanginės energijos sugėrimo bandiniu, turinčiu **nesuporuotą elektroną** ir esančiu išoriniame magnetiniame lauke, atvaizdavimas.

Elektrono paramagnetinio rezonanso (EPR) spektroskopija – tai metodas, kuris registruoja šuolius tarp nesuporuotų elektronų sukinio lygmenų molekulėse, esančiose išoriniame magnetiniame lauke. EPR spektras – tai mikrobanginės energijos sugėrimo bandiniu, turinčiu nesuporuotą elektroną ir esančiu išoriniame magnetiniame lauke, atvaizdavimas.

Precesijos metu elektronas, kurio orientacija yra lygiagreti su išoriniu magnetiniu lauku, sugeria mikrobangų šaltinio energiją ir pereina į antilygiagrečiosios orientacijos (aukštesnį energinį) lygmenį. Tai įmanoma tik tada, kai precesijos dažnis sutampa su mikrobangų šaltinio dažniu.

Elektrono magnetinis momentas yra didesnis negu branduolio, todėl turi būti mažesnis magnetinis laukas (paprastai apie 0,35 T) ir didesni mikrobangų spinduliavimo dažniai (apie 10 GHz).

EPR spektroskopija

EPR SPEKTROKOPIJOS ESMĖ

EPR spektroskopijoje svarbu:

linijos **padėtis** (g-faktorius);
linijos **intensyvumas**;
linijos **plotis** ir relaksacijos trukmė;
signalo **suskilimas**.

Linijos padėtis spektre (vieta, kur pirmoji išvestinė kerta nulinį lygį) nurodoma **gausais** arba **g faktoriaus vertėmis**.

g faktoriaus nuokrypiai nuo 2,002319 vertės yra **analogiški BMR spektro cheminiam poslinkiams**.

EPR linijos intensyvumas – tai plotas po EPR kreive. Šis plotas proporcingas nesuporuotųjų sukinių kiekiui pavyzdyje.

Signalų suskilimas – kai arti nesuporuotojo elektrono yra branduoliai su magnetiniais momentais (pvz., H). Elektronui sąveikaujant su n ekvivalentinių protonų, gaunama (n+1) linijų.

EPR spektroskopijoje svarbu: linijos padėtis (g faktorius); linijos intensyvumas; linijos plotis ir relaksacijos trukmė; signalo suskilimas į komponentus.

Linijos padėtis spektre (vieta, kur pirmoji išvestinė kerta nulinį lygį) nurodoma gausais arba g faktoriaus vertėmis. g faktoriaus nuokrypiai nuo 2,002319 vertės yra analogiški BMR spektro cheminiam poslinkiams.

EPR linijos intensyvumas – tai plotas po EPR kreive. Šis plotas proporcingas nesuporuotųjų sukinių kiekiui pavyzdyje. Nesunku skaičiuoti signalo integralą, tačiau spektre jis yra tik vienas. EPR linijos intensyvumą reikia lyginti su žinomos koncentracijos etalono (stabiliojo radikalo) linijos intensyvumu; kadangi abiejų medžiagų EPR spektrai užrašomi atskirai, nukenčia tikslumas (apie 10 %).

Signalų suskilimas – kai arti nesuporuotojo elektrono yra branduoliai su magnetiniais momentais (pavyzdžiui, H), magnetinį elektrono momentą veikia branduolio magnetinio momento orientacija. Elektronui sąveikaujant su n ekvivalentinių protonų, gaunama (n + 1) linijų.

EPR spektroskopija

g FAKTORIUS

$$g = hv/\beta H$$

β – Boro magnetonas;
H – išorinis magnetinis laukas.

g faktorius nusako EPR spektro linijos padėtį. g faktorius proporcingas tiriamojo radikalo magnetiniam momentui.

Pavyzdžiai:

Laisvasis elektronas	$g = 2,0023$
Laisvasis radikalas	$g \sim 2,0050$
Trivalentės geležies junginiai	$g \sim 6-9$

g faktorius nusako sukinių atsaką į išorinį magnetinį lauką. Daugumos organinėse medžiagose esančių elektronų sukinių $1,9 < g < 2,1$.

g faktorius nusako EPR spektro linijos padėtį; jis proporcingas tiriamojo radikalo magnetiniam momentui.

Linijos padėtis priklauso nuo nesuporuotojo elektrono aplinkos. Pavyzdžiui, laisvojo elektrono $g = 2,0023$, laisvojo radikalo $g \sim 2,0050$, trivalentės geležies junginių $g \sim 6-9$.

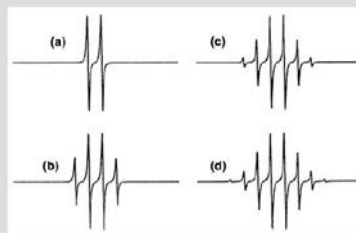
g faktorius nusako sukinių atsaką į išorinį magnetinį lauką. Daugumos organinėse medžiagose esančių elektronų sukinių $1,9 < g < 2,1$.

EPR spektroskopija

EPR SPEKTRŲ MODELIAVIMAS



Sumodeliuoti CH_3 (viršuje) ir $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ (apačioje) radikalų EPR spektrai



Nesuporuotasis elektronas sąveikauja su vienu (a), trimis (b), penkiais (c) ir septyniais (d) ekvivalentiškais branduoliais, kurių $I = 0,5$.

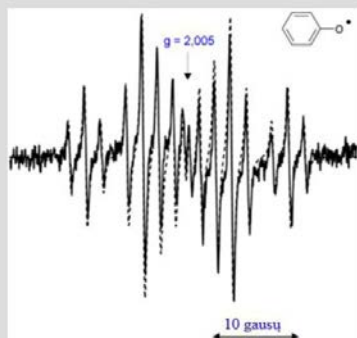
Dėl sąveikų EPR spektras suskyla į $(2nI + 1)$ linijas; čia l – branduolio sukinytis, n – ekvivalentiškų branduolių skaičius; paprastai $l = 0,5$, todėl linijų skaičius lygus $n + 1$.

Paveiksle (dešinėje) pavaizduoti EPR spektrai, gauti nesuporuotajam elektronui sąveikaujant su vienu (a), trimis (b), penkiais (c) ir septyniais (d) ekvivalentiškais branduoliais, kurių sukinių skaičius $l = 0,5$; visais atvejais linijų yra viena daugiau negu branduolių, su kuriais vyksta sąveika, tik kai kurios linijos labai neintensyvios.

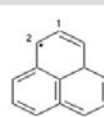
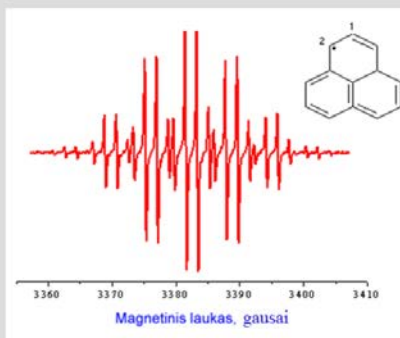
Paveiksle (kairėje) pateikti sumodeliuoti $-\text{CH}_3$ ir $-\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ radikalų EPR spektrai. Radikalo, esančio didesnėje cheminėje struktūroje, EPR spektras yra sudėtingas, dažnai jį galima iššifruoti tik pasitelkus modeliavimą.

EPR spektroskopija

EPR SPEKTRŲ PAVYZDŽIAI

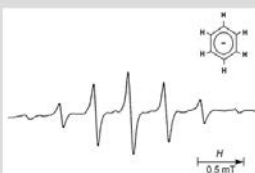


Fenoksilo radikalas



Fenalenilo radikalas

Benzeno anijon-
radikalo EPR spektras



C. Mottley, R. P. Mason, J. Biol. Chem. 2001, 276, 42677.

Paveiksle pateikti EPR spektrų pavyzdžiai. Benzeno anijon-radikalo EPR spektras užrašytas tetrahydrofurano ir dimetoksietano tirpale, esant žemai (173 K) temperatūrai. Dar sudėtingesnis yra fenoksilo radikalų EPR spektras, jame pavaizduota g faktoriaus padėtis. Fenalenilo radikalų EPR spektras iš pažiūros nedaug skiriasi nuo fenoksilo radikalų spektro, nors jų cheminės formulės labai skirtingos.

EPR spektroskopija

RADIKALŲ STABILIZAVIMAS

Daugumos organinių ir polimerinių radikalų gyvavimo trukmė labai trumpa, todėl koncentracija labai maža (10^{-8} – 10^{-10} mol/l). Norint radikalus tirti EPR spektroskopijos metodu, juos reikia **stabilizuoti**, t.y. **pailginti jų gyvavimo trukmę**.

Galimybės:

1. **atšaldyti iki labai žemos temperatūros**, pavyzdžiui, skystojo azoto (-196°C) ar skystojo helio (-269°);
2. **sugauti laisvuosius radikalus sukinių gaudyklėmis**. Sukinių gaudyklės – tai nitrozojunginiai arba nitrooksidai, jie lengvai ir kiekybiškai reaguoja su laisvaisiais radikalais ir sudaro aduktus.

Taikant EPR spektroskopiją polimerizacijos procesams tirti, susiduriama su svarbiausia problema – kaip pasiekti pakankamą radikalų koncentraciją, kad signalo / triukšmo santykis būtų didelis.

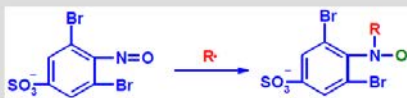
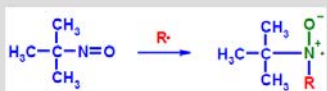
Daugumos organinių ir polimerinių radikalų gyvavimo trukmė labai trumpa. Pavyzdžiui, polimerizacijos terpėje jų koncentracija tik 10^{-8} – 10^{-10} mol/l. Norint tirti radikalus EPR spektroskopijos metodu, juos reikia stabilizuoti, t. y. pailginti jų gyvavimo trukmę.

Galimybės:

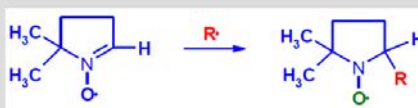
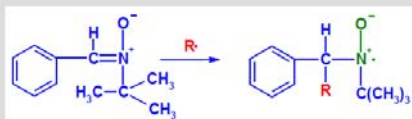
- atšaldyti iki labai žemos temperatūros, pavyzdžiui, skystojo azoto (-196°C) ar skystojo helio (-269°C). Tinka laidininkams ar puslaidininkiams tirti;
- sugauti laisvuosius radikalus sukinių gaudyklėmis. Sukinių gaudyklės – tai nitrozojunginiai arba nitrooksidai, jie lengvai ir kiekybiškai reaguoja su laisvaisiais radikalais ir sudaro aduktus. Pagal šių aduktų EPR spektrus sprendžiama apie aduktą sudariusio radikalo struktūrą.

EPR spektroskopija

RADIKALŲ SUGAVIMAS SUKINIŲ GAUDYKLĖMIS



2-Metil-2-nitrozopropano ir **3,5-dibromo-4-nitrozo benzensulfonato** aduktų susidarymas



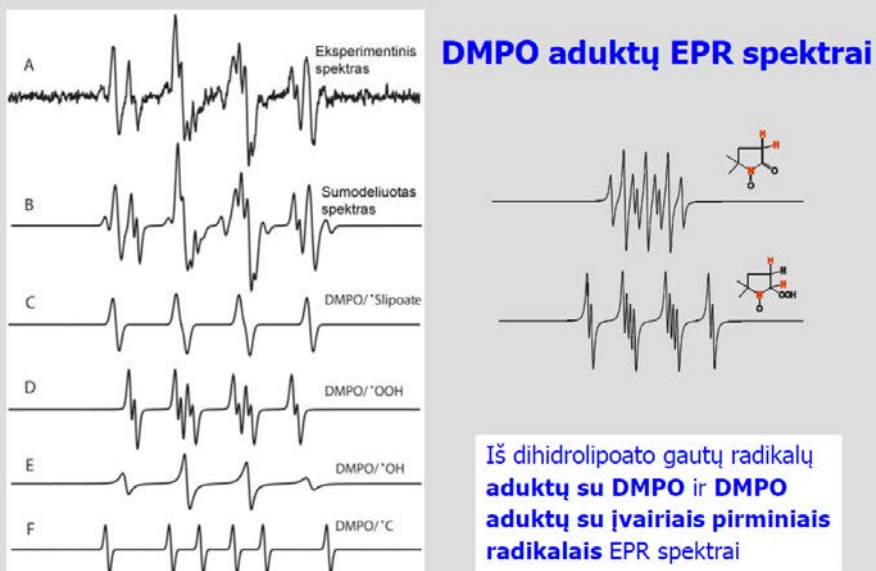
Fenil-*N*-*tert*-butilnitrono (PBN) ir **5,5-dimetilpirolino *N*-oksido (DMPO)** aduktų susidarymas

Radikalų gyvavimo trukmę galima pailginti naudojant sukinių gaudyklės. Laisviesiems radikalams reaguojant su sukinių gaudyklėmis, susidaro stabilūs arba santykinai stabilūs radikalai, kurie ilgai gyvuoja ir kaupiasi reakcijos terpėje.

Paveiksle pateiktos tipinių sukinių gaudyklių 2-metil-2-nitrozopropano, 3,5-dibromo-4-nitrozo benzensulfonato, fenil-*N*-*tert*-butilnitrono ir 5,5-dimetilpirolino *N*-oksido (DMPO) struktūrinės formulės, taip pat pavaizduota, kaip šiems junginiams reaguojant su laisvaisiais radikalais susidaro neaktyvūs radikalai (aduktai). Reakcijos produktai yra neaktyvūs, nes nesuporuotasis elektronas delokalizuojamas ant dviejų atomų (N arba O), turinčių π elektroninę sistemą, be to, tokiems radikalams rekombinuoti trukdo krūviai ir šalia esantys pakaitalai.

Sukinių gaudyklėmis gali būti junginiai, kurie turi nitrozo grupę arba yra *N*-oksidai. Radikalas jungiasi prie azoto atomo nitrozo grupėje arba prie dvigubąjo ryšio *N*-oksido.

EPR spektroskopija

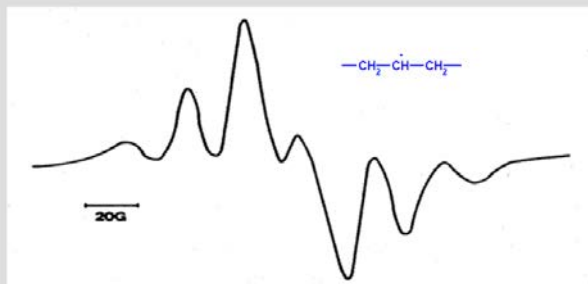


Paveiksle (kairėje) pavaizduoti modeliųjų DMPO aduktų su įvairiais pirminiais radikalais EPR spektrai. Pagal dihidrolipoato radikalo ir DMPO adukto EPR spektrą (A) reikia nustatyti dihidrolipoato radikalo struktūrą. Matyti, kad sumodeliuotasis EPR spektras (B) visiškai atitinka eksperimentinį spektrą. Modeliuojant spektrą buvo remtasi $\bullet C$, $\bullet OH$ ir $\bullet OOH$ radikalų aduktų su DMPO EPR spektrais.

Paveiksle (dešinėje) pavaizduoti dviejų DMPO aduktų, gautų prijungus skirtingus radikalus, EPR spektrai. Matyti, kad maži adukto struktūros pokyčiai lemia didelius EPR spektro pokyčius.

EPR spektroskopija

DESTRUKCIJOS REAKCIJŲ TYRIMAS



UV-apšvitinto PVC EPR spektras $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje

Radikalą supa penki protonai. Signalas suskilęs į šešias linijas

EPR spektroskopija galima tirti ir polimerų destruktinius procesus, kurie dažniausiai vyksta pagal radikalinį mechanizmą.

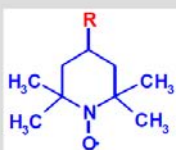
Paveiksle pavaizduotas ultravioletiniais spinduliais švitinto polivinilchlorido EPR spektras, užrašytas esant -196°C temperatūrai. Matyti, kad EPR signalas yra suskilęs į šešias linijas, o tai rodo, kad radikalo aplinkoje yra penki protonai (taisyklė $(n + 1)$). Taip EPR spektroskopijos metodu įrodomas PVC skilimo mechanizmas: pirmajame destruktijos etape atskykla Cl atomas, ir pagrindinėje grandinėje susidaro radikalas.

EPR spektroskopija

SUKINIŲ ŽYMIŲ IR SUKINIŲ ZONDO METODAI

Sukinių žymių metodas. Tarp polimero ir stabiliojo radikalo (pavyzdžiui, TEMPO) sudaromi kovalentiniai ryšiai, t. y. prie polimero prijungiamas stabilusis radikalas. Dažniausiai jungiama per OH grupę (čia R – polimeras).

Matuojant po sąveikos gautų polimerų, turinčių nitroksidinių radikalų pakaitus, EPR spektrus, galima įvertinti įvairius molekulinis virsmus, agregaciją ir t. t.



Sukinių zondo metodas. Stabilusis radikalas sumaišomas su polimeru mechaniškai, sąveikos tarp jų nėra. Galima tirti relaksacinius reiškinius polimeruose, taip pat struktūrinius pokyčius.

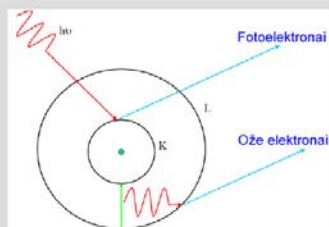
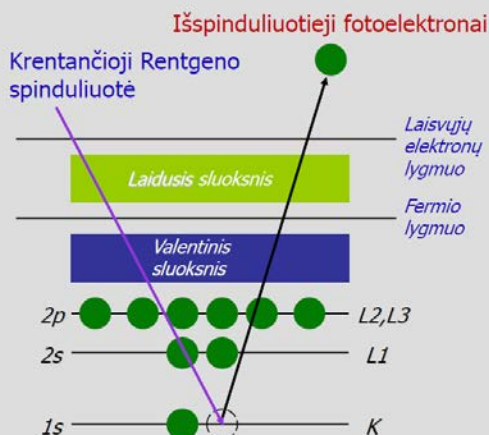
Stabilieji radikalai gali būti panaudoti kaip žymės tiriant kai kurias makromolekulių savybes, pavyzdžiui, relaksacinius reiškinius polimeruose, makromolekulių judrumą, struktūrinius pokyčius ir pan. Tam naudojami sukinių žymių ir sukinių zondo metodai.

Sukinių žymių metodas. Tarp polimero ir stabiliojo radikalo (pavyzdžiui, TEMPO) sudaromi kovalentiniai ryšiai, t. y. prie polimero prijungiamas stabilusis radikalas. Dažniausiai jungiama per –OH grupę (schemeje R – polimeras). Paprastai užtenka, kad žymę turi apie 1 % grandžių. Matuojant po sąveikos gautų polimerų, turinčių nitroksidinių radikalų pakaitus, EPR spektrus, galima įvertinti įvairius molekulinis virsmus, agregaciją ir t. t.

Sukinių zondo metodas. Stabilusis radikalas sumaišomas su polimeru mechaniškai, sąveikos tarp jų nėra.

RFES spektroskopija

FOTOELEKTRONAI



Tiriamosios medžiagos paviršius veikiamas „minkšta“ (silpna, iki 2 keV) rentgeno spinduliuote. Ši spinduliuotė išmuša elektronus (ne valentinius) iš vidinių elektronų sluoksnių – išspinduliuoja fotoelektronus.

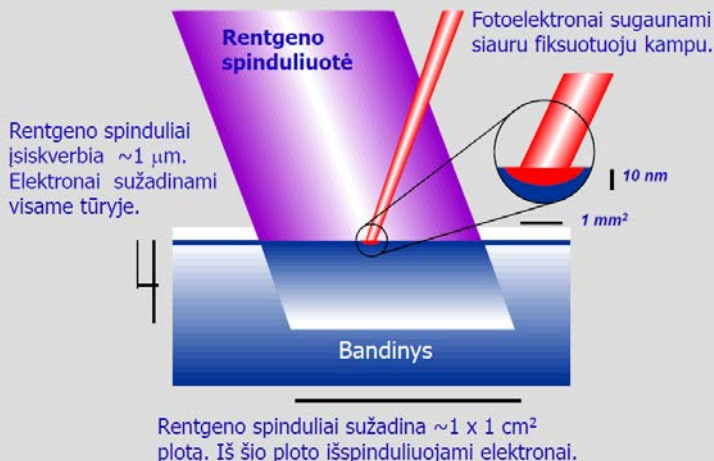
Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (RFES) kitaip dar vadinama elektronine cheminės analizės spektroskopija (ESChA). Ji gana plačiai taikoma kietosioms (nelakiosioms) medžiagoms tirti siekiant gauti svarbios informacijos apie jų cheminę sudėtį ir net ryšius tarp atomų.

Tiriamosios medžiagos paviršius veikiamas „minkšta“ (silpna, iki 2 keV) rentgeno spinduliuote. Ši spinduliuotė išmuša elektronus (ne valentinius) iš vidinių elektronų sluoksnių – išspinduliuoja (emituoja) fotoelektronus. Išspinduliuotieji elektronai, priklausomai nuo to, kokiam atomui jie priklausė ir kokia buvo jų orbitalė, turi skirtingą energiją. RFES spektrometrai „sugauna“ išspinduliuotuosius elektronus ir išmatuoja jų energiją.

Išspinduliuotųjų fotoelektronų vietą užima elektronai iš išorinių elektronų sluoksnių, kurių energija yra didesnė, o perteklinė energija išspinduliuojama kaip Ožė elektronai.

RFES spektroskopija

PAVIRŠIAUS ANALIZĖ RFES



Rentgeno spinduliai sužadina apie $1 \times 1 \text{ cm}^2$ plotą, iš šio ploto išspinduliuojami (emituojami) fotoelektronai. Rentgeno spinduliai įsiskverbia $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$; elektronai sužadinami visame tūryje, tačiau analizuojamas tik iki 10 nm storio sluoksnis, nes iš gilesnių sluoksnių išspinduliuojamas labai mažas fotoelektronų kiekis. Taigi RFES yra paviršiaus analizės metodas. Šiuo metodu galima tirti monosluoksnius arba polimerų plėveles; pastaruoju atveju galima „matyti“ paviršiuje esančias makromolekulės dalis.

Fotoelektronai sugaunami siauru fiksuotuoju kampu. Jei rentgeno spindulys krinta mažu kampu, analizuojamas tik pats paviršinis, pavyzdžiui, 1 nm storio, sluoksnis. Jei rentgeno spindulio kampas didelis (pavyzdžiui, 75°), informacijos gaunama ir iš gilesnių sluoksnių (pavyzdžiui, iki 5 nm). Informacija apie fotoelektronų energiją yra suminė, t. y. iš 1 nm plus iš 2 nm, plus iš 3 nm gylio ir t. t.

RFES spektroskopija

TYRIMO YPATYBĖS

Tyrimo kameroje **labai gilus vakuumas (10^{-8} Pa)**. Difuzinių siurblių alyva garuoja, todėl bandinių paviršius užteršiamas anglimi (**anglies kiekis padidėja**).

Bandiniai – neorganinės medžiagos, polimerai – turi būti **nelakūs giliame vakuume**. Polimerai – plėvelės ant mikroskopinės plokštelės, taip pat priklijuoti ar įpresuoti į indų milteliai.

Ilgiau veikiant rentgeno spinduliuotei, **polimeriniai bandiniai gali būti pažeisti**.

Polimerai yra dielektrikai, todėl, veikiant rentgeno spinduliuotei, susidaro didelis statinis krūvis, dėl kurio **ryšio energijų skalėje atsiranda poslinkis**.

Paviršiaus nuvalymas – joninis išdininimas Ar jonais, 0,5–5 keV.

Tyrimo kameroje turi būti labai gilus vakuumas (10^{-8} Pa), jam sudaryti naudojami difuziniai, joniniai, turbomolekuliniai, titano sublimaciniai siurbliai. Populiariausi yra difuziniai siurbliai, tačiau garuodama jų alyva užteršia bandinių paviršius anglimi (padidėja anglies kiekis).

Bandiniai – neorganinės medžiagos, polimerai – turi būti nelakūs giliame vakuume. Polimerų bandinius galima paruošti kaip plėveles ant mikroskopinės plokštelės, o jeigu jie yra miltelių pavidalo, – galima priklijuoti prie plokštelės arba įpresuoti į indį.

Ilgiau veikiant rentgeno spinduliuotei, polimeriniai bandiniai gali būti pažeisti (polimerinės medžiagos gali pradėti irti). Pageidautina bandinius tirti žemoje temperatūroje.

Polimerai yra dielektrikai, todėl, veikiant rentgeno spinduliuotei, susidaro didelis statinis krūvis, dėl kurio ryšio energijų skalėje atsiranda papildomas poslinkis. Sprendimo būdai – ant tiriamojo paviršiaus užgarinama Au nanoplėvelė arba poslinkis įvertinamas skaičiuojant.

Jei tiriamasis paviršius užterštas, jį reikia nuvalyti. Tam tinka 0,5–5 keV energijos joninis išdininimas Ar jonais.

RFES spektroskopija

RFES SPEKTRAS

Fotoelektrono ryšio energija E_r :

$h\nu$ – Rentgeno spinduliuotės energija;

$$E_r = h\nu - E_k$$

E_k – išspinduliuotojo fotoelektrono kinetinė energija.

Fotoelektronai išsiskirsto pagal ryšio energiją – **gaunamas RFES spektras**.

Kiekvienas elementas turi jam **būdingą ryšio energiją**, todėl iš RFES spektro gali būti **nustatyta cheminė sudėtis**.

Išspinduliuotųjų fotoelektronų skaičius **proporcingas išspinduliuojamųjų atomų skaičiui** bandinyje, todėl galima **kiekybinė analizė**.

Fotoelektronų ryšio energija priklauso nuo **atomo cheminės aplinkos**, todėl galima nustatyti, kokius ryšius sudaro elementas (**cheminis poslinkis**).

Fotoelektrono ryšio energija E_r apskaičiuojama iš rentgeno spinduliuotės energijos atėmus išspinduliuotojo fotoelektrono kinetinę energiją. Rentgeno spinduliuotės energija žinoma, pavyzdžiui, Al K_{α} rentgeno spinduliuotės energija yra 1486,6 eV. Spektrometruose išmatuojama fotoelektrono kinetinė energija. Fotoelektronai išsiskirsto pagal ryšio energiją – gaunamas RFES spektras.

Kiekvienas elementas turi jam būdingą ryšio energiją, todėl iš RFES spektro galima nustatyti cheminę bandinio sudėtį. Išspinduliuotųjų fotoelektronų skaičius proporcingas išspinduliuojamųjų atomų skaičiui bandinyje, todėl galima atlikti kiekybinę analizę. Fotoelektronų ryšio energija priklauso nuo atomo cheminės aplinkos, todėl galima nustatyti, kokius ryšius sudaro elementas (cheminį poslinkį). Pakaitų elektrinio neigiamumo poveikis cheminiams poslinkiams yra akivaizdus. RFES spektrines linijas nusako sluoksnis, iš kurio buvo išspinduliuotas elektronas (1s, 2s, 2p, 3d ir t. t.).

Šalia C linijos yra satelitinė linija (atitinka $\pi-\pi^*$ šuolį). Ji išsidėsčiusi 6–7 eV žemiau pagrindinio signalo ir turi asimetrinę formą, jos intensyvumas yra maždaug 8 %.

RFES spektroskopija

ELEKTRONINĖ CHEMINĖS ANALIZĖS SPEKTROSKOPIJA

Elementinė analizė

Visų elementų (išskyrus H ir He) identifikavimas, jei jų koncentracija > 0,1 atom. %.

Pusiau kiekybinė paviršiaus sudėties elementinė analizė

Smalių plotai paverčiami atominėmis koncentracijomis (galima kelių procentų paklaida).

Cheminės būsenos identifikavimas

Informacija apie išspinduliuojamo atomo molekulinę aplinką (oksidacinė būsena, ryšiai su kitais atomais).

Gylio profiliai

Paviršiaus heterogeniškumo įvertinimas registruojant fotoelektronus, išspinduliuotus iš skirtingo gylio.

Valentinių sluoksnių fotoelektronų spektrai

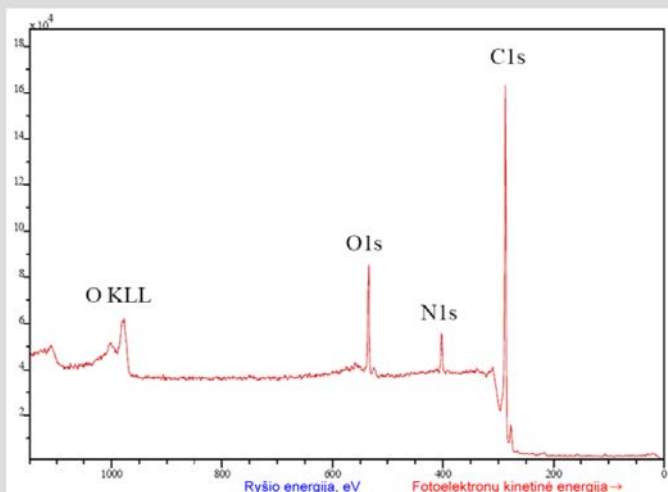
Medžiagų identifikavimas (spektrai – pirštų antspaudai).

Analizuojant medžiagas RFES metodu, gaunama tokia informacija:

- 1) elementinė analizė: identifikuojami visi elementai (išskyrus H ir He), jei jų koncentracija > 0,1 atom. %;
- 2) pusiau kiekybinė paviršiaus elementinė analizė: atsižvelgiant į jautrumo faktorius, smalių plotai paverčiami atominėmis koncentracijomis (galima kelių procentų paklaida);
- 3) identifikuojama cheminė būsena: gaunama informacija apie išspinduliuojamo atomo molekulinę aplinką (oksidacinė būsena, ryšiai su kitais atomais, taip pat sudarančių tam tikrą ryšį atomų dalis);
- 4) gylio profiliai: registruojant fotoelektronus, išspinduliuotus iš skirtingo gylio, įvertinamas paviršiaus heterogeniškumas;
- 5) valentinių sluoksnių fotoelektronų spektrai: medžiagos identifikuojamos pagal būdingąjį spektrinį vaizdą (pirštų antspaudai).

RFES spektroskopija

APŽVALGINIS SPEKTRAS



PS bandinio, kuris buvo paveiktas azoto plazma, RFES apžvalginis spektras

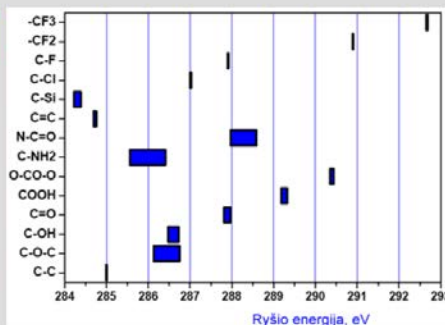
Paveiksle pavaizduotas polistireno bandinio, paveikto azoto plazma, RFES apžvalginis spektras. Šiame spektre ryšio energija kinta nuo 0 iki maždaug 1000 eV; fotoemisiją sužadino Al K_{α} rentgeno spinduliai (1486,6 eV). Spektre yra trys signalai, kurie pagal ryšio energiją priskiriami C 1s, N 1s ir O 1s elektronams (O KLL yra Ožė signalai).

Akivaizdu, kad polistirene turėtų būti tik C 1s signalas (H signalo RFES spektruose nėra). Galima manyti, kad bandinio paviršius veikiant azoto plazma susidarė įvairūs oksidinti ir nitrinti polistireno dariniai. Tokių darinių santykinę dalį galima įvertinti ir kiekybiškai – apskaičiuoti, kiek C, N ir O atominių procentų yra tiriamojo polimero paviršiuje.

RFES spektroskopija

CHEMINIAI POSLINKIAI

Funkcinė grupė		Ryšio energija (eV)
Angliavandenilio	C-H, C-C	285,0
Amino	C-N	286,0
Alkoholio, eterio	C-O-H	286,5
Anglies-chloro	C-Cl	286,5
Anglies-fluoro	C-F	287,8
Karbonilo	C=O	288,0
Amido	N-C=O	288,2
Rūgšties, esterio	O-C=O	289,0
Karbamato	O(N)=C=O	289,6
Karbonato	O(O)=C=O	290,3
Anglies-fluorų	CH ₂ -CF ₂ -	290,6
Teflono	CF ₂ -CF ₂ -	292,0



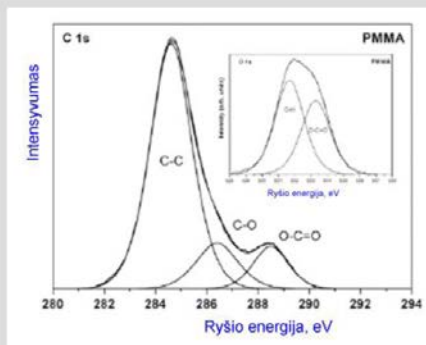
C 1s signalo cheminiai poslinkiai
įvairiose organinių (polimerinių)
medžiagų funkcinėse grupėse

Tipinė C 1s fotoelektronų ryšio energija yra 285,0 eV. Tokią energiją turi anglies, sudarančios C-C ir C-H ryšius, elektronai. Jeigu anglis sudaro ryšius su didesnio elektrinio neigiamumo atomais, elektronų ryšio energija tampa didesnė (286–292 eV); kaip ir BMR spektroskopijos atveju, sakoma, kad yra C 1s signalo cheminis poslinkis įvairiose funkcinėse grupėse. Kuo labiau elektronai nutraukiami nuo anglies atomo, tuo didesnis cheminis poslinkis. Įvairių funkcinių grupių C 1s elektronų ryšio energijos dydžiai pateikti lentelėje ir diagramoje. Matyti, kad ryšio energijos skirtumas yra nedidelis, be to, tas pats cheminis poslinkis būdingas kelioms funkcinėms grupėms (pavyzdžiui, C-OH ir C-Cl, C-F ir C=O), o tai apsunkina analizę.

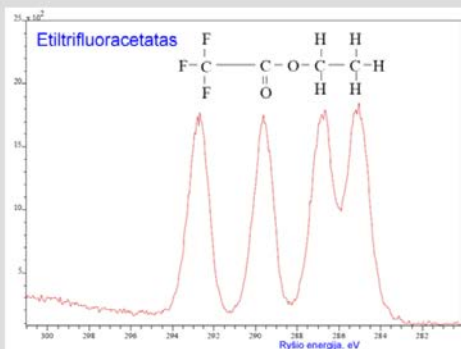
Jei bandinyje yra dvigubųjų ryšių ar ryšių su siliciu, registruojamas C 1s cheminis poslinkis į mažesnių ryšio energijų pusę.

RFES spektroskopija

CHEMINIAI POSLINKIAI



PMMA C 1s RFES spektras ir jo išskirstymas į komponentus.
Intarpas – O 1s spektras.



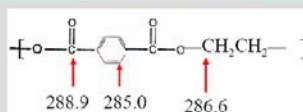
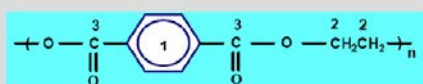
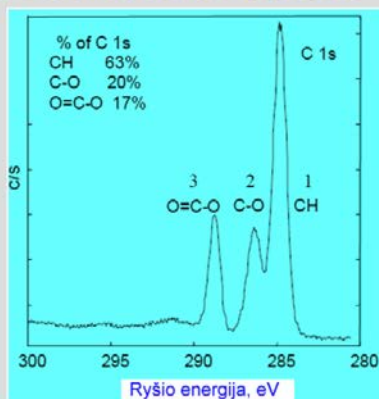
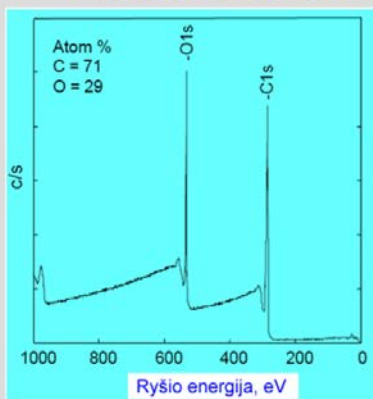
Etiltrifluoracetato C 1s RFES spektras

Paveiksle (kairėje) pateiktas polimetilmetakrilato C 1s RFES spektras ir jo išskirstymas į komponentus. Iš paveikslą matyti, kad cheminiai poslinkiai, priskiriami C 1s fotoelektronams, išspinduliuotiems iš C–C, C–O ir O–C=O ryšius sudarančių anglies atomų, nėra aiškiai atsiskyre, jie susikloja ir sudaro vieną asimetrinį signalą su dviem smailėmis. Šį signalą galima aproksimuoti, po juo „pakišus“ keletą smailių su būdingais atskiros funkcinėms grupėms cheminiais poslinkiais. C 1s spektrą išskirsčius į atskirus komponentus, galima skaičiuoti tų komponentų plotą ir įvertinti anglies atomų, sudarančių kurį nors ryšį (įeinančių į tam tikrą funkcinę grupę), dalį. To paties spektro intarpe pavaizduotas PMMA O 1s spektras ir jo išskirstymas į du komponentus.

Paveiksle (dešinėje) pateiktas etiltrifluoracetato C 1s RFES spektras, užrašytas esant žemai temperatūrai. Šiuo atveju C 1s spektras gana gerai išsikirstęs į komponentus, nes cheminiai poslinkiai –CF₃ ir O–C=O grupėse gana dideli.

RFES spektroskopija

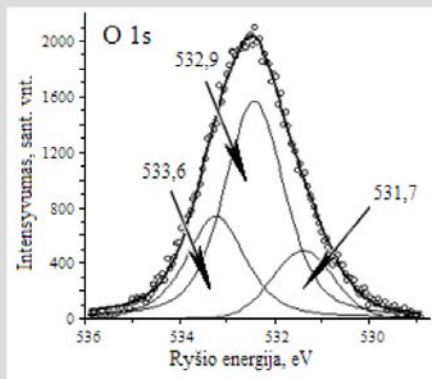
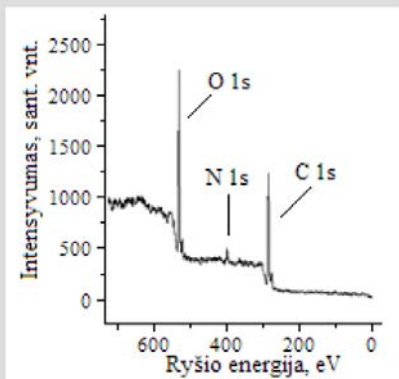
POLIETILENTEREFTALATO RFES SPEKTRAI



Skaidrėje pateikti polietilentereftalato (PET) RFES spektrai: kairėje – apžvalginis, dešinėje – C 1s. Apačioje parodytos šio polimero formulės ir spektro signalų priskyrimas tam tikriems elementams bei C 1s cheminiai poslinkiai. Apžvalginiame spektre matyti du signalai – C 1s ir O 1s. Atsižvelgiant į jautrumo faktorius, pagal šių signalų plotą apskaičiuota, kad PET yra 71 % C ir 29 % O (atominių procentų). Tai sutampa su skaičiavimais pagal struktūrinę formulę. C 1s signalas išsiskaidęs į tris komponentus. Komponentas, kurio cheminis poslinkis 285,0 eV, priskiriamas aromatiniam žiede esančiai C; komponentas, kurio cheminis poslinkis 286,6 eV, būdingas O prisijungusiai C (viengubasis ryšys); komponentas, kurio cheminis poslinkis 288,9 eV, būdingas karboksigrupėje esančiai C. Pastaruosius du ryšius sudarančių anglies atomų yra beveik po lygiai (20 ir 17 %), o tai visiškai atitinka struktūrinę formulę. Kita vertus, pasakymas „beveik po lygiai“ reiškia, kad procentai nustatyti nelabai tiksliai, nes susidarius CH ir C–O ryšiams anglies signalai iš dalies sutampa.

RFES spektroskopija

CHITAZANO MODIFIKAVIMO PRODUKTŲ TYRIMAS



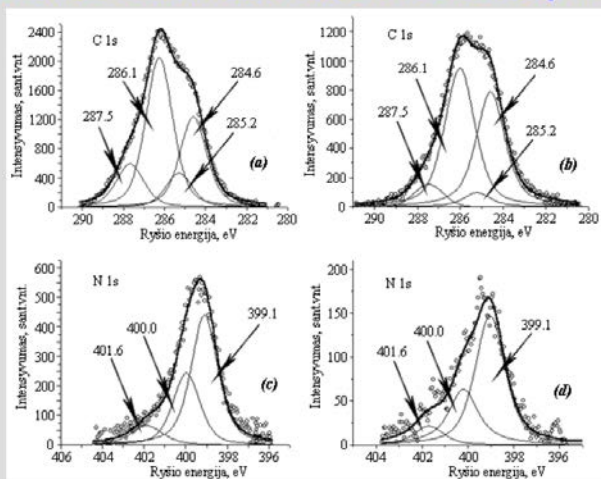
Chitozo-*N*-dekstrano kopolimero (PL 46 %) apžvalginis (kairėje) ir O 1s (dešinėje) RFES spektrai

U. Jančiauskaitė. Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2008.

Skaidrėje pateikti chitozano-*N*-dekstrano kopolimero, kai chitozano pakeitimo laipsnis 46 %, apžvalginis (kairėje) ir O 1s (dešinėje) RFES spektrai. Iš apžvalginio spektro matyti, kad šio kopolimero plėvelės paviršiuje yra anglies, azoto ir deguonies atomų (registruojami C 1s, N 1s ir O 1s fotoelektronai) ir kad N 1s fotoelektronų yra gerokai mažiau negu kitų. Kopolimero O 1s RFES spektras yra platus, nebūdingas vieno tipo ryši sudarantiems O atomams. Aproximuojant šį signalą, gaunami trys iš dalies susikloję komponentai, kurių cheminiai poslinkiai gana artimi. Nelabai aišku, kam priskirti šiuos komponentus – gal būt, jie priklauso O, sudarančiam C=O, C–O ir O–C–O–C ryšius.

RFES spektroskopija

CHITAZANO MODIFIKAVIMO PRODUKTŲ TYRIMAS



Chitozano (kairėje) ir chitozano-*N*-dekstrano (PL 46 %) (dešinėje) spektrai

U. Jančiauskaitė. Daktaro disertacija – Vilnius: VU, 2008.

Paveiksluose pavaizduoti chitozano (kairėje) ir chitozano-*N*-dekstrano kopolimero, kuriame chitozano pakeitimo laipsnis 46 % (dešinėje), C 1s ir N 1s RFES spektrai.

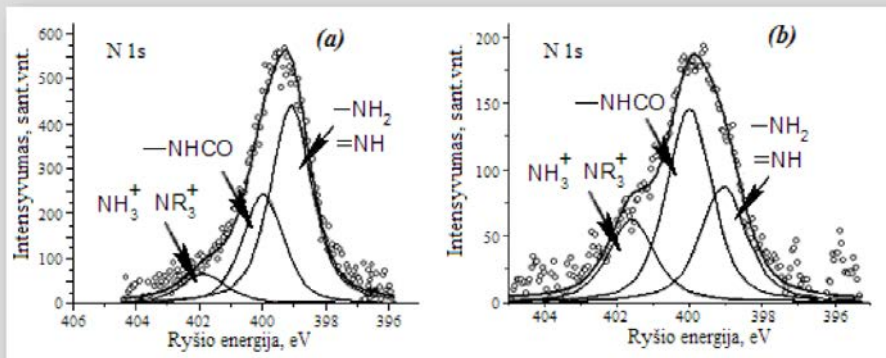
C 1s spektro fotoelektronų signalai išsiskaido į keturis komponentus, kurie priskiriami C–H (284,6 eV), C–N (285,2 eV), C–O (286,1 eV) ir O–C–O (287,5 eV) ryšiams. Acetil- liekanos (O=C–CH₃) (285,6 eV) ir karbonilgrupės (C=O) (288,5 eV) signalai beveik visiškai susikloja su atitinkamai C–O ir O–C–O grupių signalais. Šiame spektre cheminis poslinkis šiek tiek mažesnis, matyt, dėl ne visiškai panaikinto statinio krūvio.

Amido- (–NHCO) (400,0 eV) ir amino- (–NH₂, –NH ir NH₃⁺) (399,1 eV) grupėms priskiriamų signalų plotų santykis RFES N 1s spektruose rodo chitozano deacetilinimo laipsnį. Atsižvelgus į 400,0 eV komponento intensyvumą viso N 1s signalo intensyvumo atžvilgiu nustatyta, kad chitozane ir jo kopolimeruose yra 26–31 % amidinių grupių.

Chitozano ir jo kopolimerų RFES N 1s spektruose ties 401,6 eV galima išskirti komponentą, priskiriamą protonizuotosioms (arba ketvirtinėms) aminogrupėms NH₃⁺ (NR₃⁺). Protonizuotosios grupės susidaro dėl chitozano gebėjimo pritraukti neigiamą krūvį turinčias daleles.

RFES spektroskopija

PAKEITIMO LAIPSNIO POLIMERUOSE ĮVERTINIMAS



Chitozano (a) ir chitozano-inulino kopolimero (b) RFES N 1s spektrai

U. Jančiauskaitė. Daktaro disertacija – Vilnius: VU, 2008.

Paveiksle pavaizduoti chitozano (kairėje) ir chitozano-inulino kopolimero (dešinėje) RFES N 1s spektrai. Fotoelektronų signalai N 1s spektre išsiskaido į tris komponentus, priskiriamus amino- (-NH_2 , -NH) (399,1 eV), amido- (-NHCO) (400,0 eV) ir protonizuotosioms aminogrupėms (NH_3^+ , NR_3^+) (401,6 eV). Iš paveikslo matyti, kad prisijungus inulinui padidėjo amidiniams ryšiams priskiriamas signalas (400,0 eV) ir sumažėjo aminogrupių signalas (399,1 eV); tai įrodo, kad inulinas prisijungė susidarant amidiniam ryšiui. Prisijungus inulinui, amidinės dalies intensyvumas siekė 49 % bendro N 1s intensyvumo, o chitozane amidinės dalies intensyvumas buvo 31 %. Iš šių duomenų nesunku apskaičiuoti chitozano pakeitimo laipsnį: $49 - 31 = 18$ %.

RFES spektrai tuo ir unikalūs, kad parodo tą elemento atomų dalį, kuri sudaro tam tikrą ryšį.



POLIMERŲ TYRIMO METODAI

III skyrius

POLIMERŲ MOLEKULINĖS MASĖS NUSTATYMO METODAI

Prof. Ričardas Makuška

Vienas iš svarbiausių polimerų rodiklių yra jų molekulinė masė. Kadangi sintetiniai, taip pat kai kurie gamtinės kilmės polimerai yra polidispersiniai, nustatomas polimerų molekulinės masės vidurkis (vidutinė molekulinė masė). Padėtį dar labiau komplikuoja tai, kad naudojami keli vidurkinimo ir keli (gal net keliolika) molekulinės masės nustatymo metodų, pagal kuriuos gaunamos skirtingos vidutinės molekulinės masės. Tai ne eksperimento paklaida – tiesiog vieni metodai jautresni mažoms makromolekulėms, kiti – didelėms, tretieji – makromolekulių matmenims. Cheminiai metodai tinka tik mažos molekulinės masės polimerų (oligomerų) molekulinei masei įvertinti. Instrumentiniais metodais galima įvertinti ir oligomerų (molekulinė masė nuo kelių šimtų), ir didžiulių makromolekulių (molekulinė masė iki 100 milijonų) molekulinis rodiklis. Šiame skyriuje aptariami tiesioginiai polimerų molekulinės masės nustatymo metodai (jų nereikia kalibruoti pagal kitus metodus).

Polimerų molekulinė masė

APIBRĖŽTYS

Molekulinė masė (MM) – atomų, sudarančių molekulę, atominių masių suma. Atominė masė – 1/12 anglies ^{12}C masės.

Anglų kalboje vartojamas terminas *molecular weight*, o ne *molecular mass*.

Terminas **molekulinis svoris** – nevertotinas terminas.

Molinė masė – vieno medžiagos molio masė.

Molekulinė masė (angl. *molecular weight*) yra bedimensis dydis.

Įvairios polimerų molekulinės masės išraiškos:

$M_w = 520\,000$

$M_w = 520\,000\text{ Da}$

$M_w = 520\,000\text{ g/mol}$

$M_w = 520\text{ kDa}$

$M_w = 520\text{ kg/mol}$

Daltonas (Da) yra **ne SI** sistemos masės vienetas, lygus unifikuojam atominės masės vienetai. Dažnai naudojamas biochemijoje ir molekulinėje biologijoje, tačiau Sviurių ir matų generalinė konferencija (CGPM) **oficialiai jo neįteisinsi.**

Molekulinė masė – atomų, sudarančių molekulę, atominių masių suma. (Istoriškai susiklostė, kad anglų kalboje vartojamas ne terminas *molecular mass*, bet terminas *molecular weight*, tačiau pastarojo lietuviškasis atitikmuo *molekulinis svoris* nevertotinas.)

Atominė masė (arba santykinė atominė masė) – 1/12 anglies ^{12}C masės.

Molekulinė masė yra bedimensis dydis, tačiau šiuo metu vartojamos įvairios polimerų molekulinės masės išraiškos ir dimensijos. Polimerų molekulinę masę nusako bedimensis dydis, daltonai, kilodaltonai, gramai / molyje ir kilogramai / molyje.

Daltonas (Da) (arba atominis vienetas) yra ne SI sistemos masės vienetas, lygus unifikuojam atominės masės vienetai. Šis vienetas dažnai vartojamas biochemijoje ir molekulinėje biologijoje, tačiau Sviurių ir matų generalinė konferencija (*Conférence générale des poids et mesures*) oficialiai jo neįteisinsi.

Molinė masė (g/mol) – vieno medžiagos molio masė. Terminu *molinė masė* nederėtų painioti su terminu *molekulinė masė*.

Polimerų molekulinė masė

POLIMERŲ MOLEKULINĖS MASĖS VIDURKIAI

- Vidutinė skaitinė molekulinė masė M_n
- Vidutinė masinė molekulinė masė M_w
- Z-vidutinė molekulinė masė M_z
- Vidutinė viskozimetrinė molekulinė masė M_v

Molekulinės masės vidurkinamos pagal bendrą formulę (skirtingi vidurkinimo momentai):

$$\bar{M} = \frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i^a}$$

$a = 0, 1, 2 \dots$

Vidutinė molekulinė masė:

oligomerų	– iki 5 000
polikondensacinių polimerų	– iki 50 000
vinilpolimerų	– iki 1 000 000
celiuliozės, krakmolo	– iki 60 000 000

Kaip taisyklė, sintetinius polimerus sudaro skirtingos molekulinės masės makromolekulės. Ir apibūdinant, ir nustatant polimerų molekulinę masę, operuojama vidutine molekuline mase. Polimerų vidutinė molekulinė masė nėra fizikinė konstanta ir priklauso nuo jos nustatymo metodo.

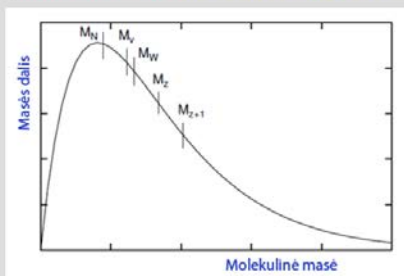
Pagal tai, kaip reiškiamas makromolekulių dalis – moline, masės ar kt. dalimis, – gaunamos skirtingos vidutinės molekulinės masės. Kalbant matematikos kalba, molekulinės masės vidurkinamos pagal bendrą formulę, o skirtingos vidutinės molekulinės masės gaunamos esant skirtingiems vidurkinimo momentams. Dažniausiai skaičiuojamos tokios polimerų vidutinės molekulinės masės: vidutinė skaitinė molekulinė masė, vidutinė masinė molekulinė masė, Z-vidutinė molekulinė masė ir vidutinė viskozimetrinė molekulinė masė.

Polimerų vidutinė molekulinė masė gali būti labai įvairi: ir keli tūkstančiai (oligomerų), ir dešimtys tūkstančių (polikondensacinių polimerų), ir šimtai tūkstančių (vinilpolimerų).

Polimerų molekulinė masė

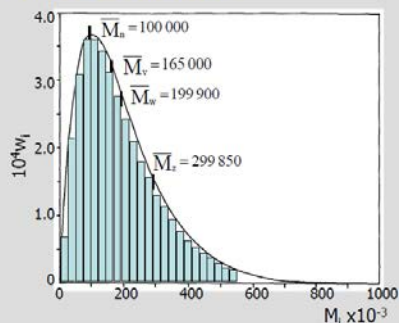
POLIMERŲ MOLEKULINIŲ MASIŲ PASISKIRSTYMAS

Sintetiniams polimerams būdingas platus **molekulių masių pasiskirstymas (MMP)**. MMP kreivės gali būti **unimodalinės**, **bimodalinės** arba **multimodalinės**. MMP kreivės gali būti simetrinės arba asimetrinės.



$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$$

M_w vertė priklauso nuo to, kokią bandinio masės dalį sudaro didelės makromolekulės. Svarbiausias molekulinės masės vidurkis eksploatacinėms polimerų savybėms nusakyti yra M_w .



Sintetiniams polimerams būdingas platus molekulių masių pasiskirstymas (MMP). MMP kreivės gali būti unimodalinės (viena smailė diferencialinėje kreivėje), bimodalinės (dvi smailės) arba multimodalinės (keletas smailių). MMP kreivės gali būti simetrinės arba asimetrinės; molekulių masių pasiskirstymo simetriškumas vertinamas logaritminėje skalėje.

Nustačius MMP, galima apskaičiuoti molekulių masių vidurkius M_n , M_w , M_z ir M_v . Polidispersiniams polimerams visada galioja nelygybė: $M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z$. Jeigu visų makromolekulių molekulinė masė vienoda (monodispersinio polimero), visos skirtingais būdais apskaičiuotos vidutinės molekulinės masės yra lygios. Vidutinės molekulinės masės labai priklauso nuo mažų molekulių kiekio polimere. Pavyzdžiui, M_n labai „jautri“ mažos molekulinės masės (trumpų), o M_w – didelės molekulinės masės (ilgų) makromolekulių skaičiaus pokyčiams.

Svarbiausias molekulinės masės vidurkis eksploatacinėms polimerų savybėms nusakyti yra M_w .

Polimerų molekulinė masė

POLIMERŲ VIDUTINĖS MOLEKULINĖS MASĖS

Vidutinė skaitinė molekulinė masė M_n skaičiuojama įvertinant kiekvienos molekulinės masės M_i makromolekulių skaičių bandinyje.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i$$

Vidutinė masinė molekulinė masė M_w skaičiuojama įvertinant kiekvieno dydžio makromolekulių masę bandinyje.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \sum z_i M_i$$

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

$$P = PI = PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

a yra Mark-Houwink lygties konstanta, paprastai tarp 0,5 ir 1,0

Vidutinė skaitinė molekulinė masė M_n skaičiuojama įvertinant kiekvienos molekulinės masės M_i makromolekulių skaičių bandinyje.

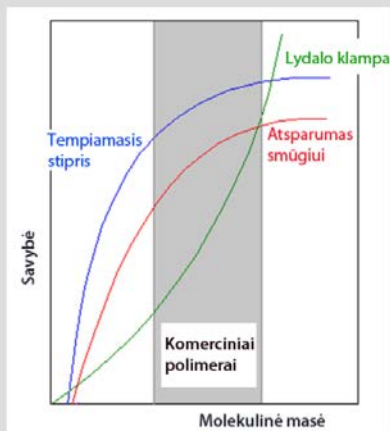
Vidutinė masinė molekulinė masė M_w skaičiuojama įvertinant kiekvienos molekulinės masės M_i makromolekulių masės dalį bandinyje.

Z-vidutinė molekulinė masė M_z skaičiuojama įvertinant kiekvienos molekulinės masės M_i makromolekulių z-dalį bandinyje; z-dalis neturi aiškios fizikinės prasmės, ji „atstovauja“ ypač didelėms makromolekulėms.

Vidutinė viskozimetrinė molekulinė masė M_v skaičiuojama panašiai kaip vidutinė masinė molekulinė masė M_w , tik atsižvelgiama (pagal Mark-Houwink lygties konstantą α) į makromolekulių kamuoliukų matmenis; jei $\alpha = 1$, $M_v = M_w$.

Polimerų polidispersiškumą paprastai nusako polidispersiškumo indeksas (žymimas P, PI arba PDI), kuris lygus vidutinės masinės ir vidutinės skaitinės molekulių masių santykiui.

Polimerų molekulinė masė



Polimero molekulinės masės įtaka jo savybėms

MM lemia šias polimerų savybes:

- ✓ tankį,
- ✓ kristalizacijos laipsnį,
- ✓ lydalo klampą,
- ✓ stiklėjimo temperatūrą,
- ✓ tamprumą,
- ✓ mechanines savybes.

Praktikoje taikant konkrečius polimerus, svarbi tik tam tikra jų molekulių masių sritis, kad būtų pasiektas **kompromisas** tarp **optimalių savybių** ir **perdirbimo į gaminių galimybių**.

Daugumai polimerų **optimalus polimerizacijos laipsnis** yra tarp **200 ir 2000**, o **vidutinė molekulinė masė** – tarp **20 000 ir 500 000**.

Molekulinė masė lemia šias polimerų savybes: tankį, kristalizacijos laipsnį, lydalo klampą, stiklėjimo temperatūrą, tamprumą, mechanines savybes.

Iš pateikto paveikslo matyti, kad didėjant polimero molekulinei masei, gerėja jo mechaninės savybės (didėja tempiamasis stipris ir atsparumas smūgiui), tačiau kartu didėja ir lydalo klampa. Šių rodiklių priklausomybė nuo molekulinės masės skirtinga: kai molekulinė masė gana didelė, tempiamasis stipris ir atsparumas smūgiui kinta nedaug, o lydalo klamos pokytis, priešingai, labai didelis. Kai klampa labai didelė, tampa labai sunku ar net neįmanoma perdirbti polimerą į gaminius. Išvada: praktikoje taikant konkrečius polimerus, svarbi tik tam tikra jų molekulių masių sritis, kad būtų pasiektas kompromisas tarp optimalių savybių ir perdirbimo į gaminių galimybių.

Daugumos polimerų optimalus polimerizacijos laipsnio intervalas yra 200–2000, o vidutinės molekulinės masės – 20 000–500 000.

Polimerų molekulinė masė

POLIMERŲ MOLEKULINĖS MASĖS NUSTATYMO METODAI

Vidutinė skaitinė molekulinė masė M_n

- Galinių grupių analizė.
- Koligatyviosios savybės.
- Masių spektrometrija MALDI TOF.

Vidutinė masinė molekulinė masė M_w

- Šviesos sklaida.
- Masių spektrometrija MALDI TOF.

Z-vidutinė molekulinė masė M_z

- Sedimentacinė analizė.
- Masių spektrometrija MALDI TOF.

Antriniai polimerų molekulinės masės nustatymo metodai:

- Molekulių sietų chromatografija.
- Viskozimetrija.

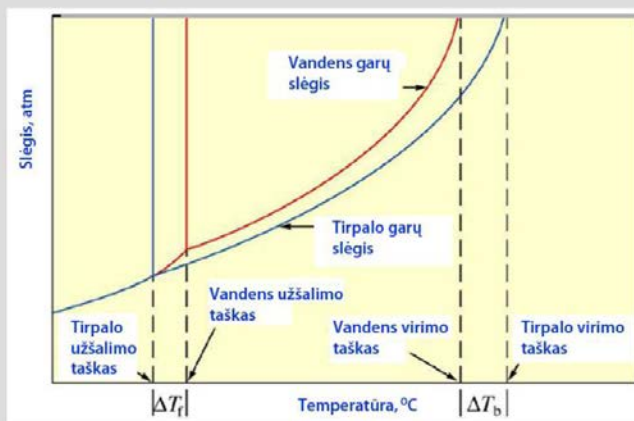
Svarbiausi polimerų molekulinės masės nustatymo metodai yra šie:

- 1) vidutinės skaitinės molekulinės masės M_n – galinių grupių analizė chemiškai ir instrumentiniais metodais, koligatyviųjų tirpalų savybių (osmosinio slėgio, virimo temperatūros, užšalimo temperatūros) pokyčiai, masių spektrometrija MALDI TOF;
- 2) vidutinės masinės molekulinės masės M_w – šviesos sklaida, masių spektrometrija MALDI TOF;
- 3) Z-vidutinės molekulinės masės M_z – sedimentacinė analizė, masių spektrometrija MALDI TOF.

Svarbiausi antriniai polimerų molekulinės masės nustatymo metodai yra molekulių sietų chromatografija ir viskozimetrija. Šie metodai yra antriniai, nes juos taikant molekulinės masės skaičiavimai grindžiami konstantomis, kurios nustatomos naudojant pirminius (absoliučiuosius) molekulių masių nustatymo metodus.

M_n nustatymas

KOLIGATYVIOSIOS TIRPALŲ SAVYBĖS



Virimo temperatūros padidėjimas; užšalimo temperatūros sumažėjimas; garų slėgio sumažėjimas; osmotinio slėgio pokytis

Koligatyviosios tirpalų savybės – tai savybės, kurios priklauso nuo molekulių skaičiaus. Jas galima tirti tada, kada tirpalai labai praskiesti, t. y. sąveikų tarp molekulių nėra. Praskiestuose tirpaluose ištirpintos medžiagos aktyvumas yra lygus jos molinei daliai tirpale. Tirpiklio aktyvumas taip pat lygus jo molinei daliai tirpale. Išvada: tirpiklio aktyvumo sumažėjimas yra tiesiog proporcingas ištirpusios medžiagos molinei daliai. Kai tirpale yra didesnių negu tirpiklio molekulių, sumažėja garų slėgis, padidėja virimo temperatūra ir sumažėja užšalimo temperatūra; kartu pakinta ir osmosinis slėgis.

Koligatyviosios tirpalų savybės: garų slėgio mažėjimas; virimo temperatūros padidėjimas; užšalimo temperatūros sumažėjimas, osmosinio slėgio pokytis.

M_n nustatymas

KOLIGATYVIOSIOS TIRPALŲ SAVYBĖS

Koligatyviųjų savybių pokytis 1% polimero tirpale

Savybė	$M_n = 10\ 000$	$M_n = 1\ 000\ 000$
Užšalimo temperatūros sumažėjimas	0,012 K	0,00012 K
Virimo temperatūros padidėjimas	0,006 K	0,00006 K
Garų slėgio sumažėjimas	0,018 mm Hg	0,00018 mm Hg
Osmotinio slėgio pokytis	300 mm	3 mm

$$\frac{\pi}{R \cdot T \cdot c} = A_1 + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 + \dots = \frac{1}{M_n} (1 + \Gamma \cdot c + g \cdot \Gamma^2 \cdot c^2 + \dots)$$

$$\frac{\Delta T \cdot \rho \cdot \Delta H}{R \cdot T^2 \cdot c} = \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c + \dots$$

$$\frac{\pi}{R \cdot T \cdot c} = \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c + \dots$$

Koligatyviųjų tirpalų savybių pokyčio vertės priklauso nuo ištirpintos medžiagos molekulių dydžio (molekulinės masės): kuo didesnė jų molekulinė masė, tuo mažiau ištirpintos medžiagos molekulių ir tuo mažesni savybių pokyčiai. Jei ištirpinto polimero molekulinė masė 10000, tai 1 % tirpalo užšalimo ir virimo temperatūros pokyčiai bus apie 0,01 K; jei polimero molekulinė masė 1000000, šie pokyčiai bus 100 kartų mažesni – 10^{-4} K eilės. Daug didesni osmosinio slėgio pokyčiai: net esant milijoninei molekulinėi masei, osmosinio slėgio skirtumas yra apie 3 mm (pakankamai tiksliai išmatuojamas dydis).

Paprastai pateikiama koncentracinė koligatyviųjų savybių priklausomybė, iš kurios galima apskaičiuoti polimero vidutinę skaitinę molekulinę masę ir antrąjį virialinį koeficientą A_2 . Antrasis virialinis koeficientas yra sąveikos tarp polimero ir tirpiklio matas: kuo jis didesnis, tuo sąveika geresnė.

M_n nustatymas

GARŲ OSMOMETRIJA



Taikant ebullioskopijos (virimo temperatūros padidėjimas) ir krioskopijos (užšalimo temperatūros sumažėjimas) metodus, temperatūrų skirtumas matuojamas **diferenciniais termometrais**.

Kyla problemų dėl polimerų tirpalų **putojimo arba peršalimo**.

Taikant garų osmometrijos metodą, registruojamas **mažas temperatūrų skirtumas**, susidaręs dėl gryno tirpiklio ir polimero išgaravimo ir kondensavimosi greičių garų atmosferoje skirtumo. Temperatūrų skirtumas yra proporcingas garų slėgio sumažėjimui polimero tirpale.

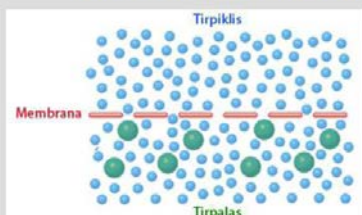


Taikant ebullioskopijos (virimo temperatūros padidėjimas) ir krioskopijos (užšalimo temperatūros sumažėjimas) metodus, temperatūrų skirtumas matuojamas diferenciniais termometrais. Teoriškai galima nustatyti iki $M_n = 30000$, tačiau problemų kyla dėl polimerų tirpalų putojimo arba peršalimo. Jei užvirdamas polimero tirpalas putoja (sproginėja putų burbulai), jo temperatūra šiek tiek svyruoja, todėl T_{vir} nustatoma labai netiksliai. Šaldant polimerų tirpalus, labai sunku nustatyti naujos – kietosios fazės susidarymo pradžią, tirpalai peršaldomi (gal būt, tik šimtosiomis laipsnio dalimis), todėl nustatoma netiksli polimero molekulinė masė. Nėra komercinių aparatų.

Taikant garų osmometrijos metodą, registruojamas mažas temperatūrų skirtumas, susidaręs dėl gryno tirpiklio ir polimero išgaravimo ir kondensavimosi greičių garų atmosferoje. Temperatūrų skirtumas yra proporcingas garų slėgio sumažėjimui polimero tirpale. Atliekami kelių koncentracijų matavimai ir ekstrapoliuojama į $c = 0$. Metodas tinka matuoti iki $M_n = 40000$, polimero kiekis gali būti mažas. Trūkumas – reikalinga standartus atitinkanti kalibracija, nes yra šilumos nuostolių. Yra komercinių aparatų.

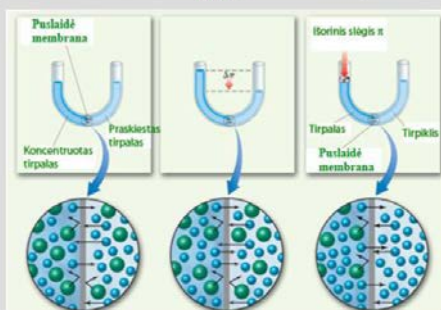
Membraninė osmometrija

MEMBRANINĖS OSMOMETRIJOS ESMĖ



Osmosas yra atrankusis tirpiklio molekulių prasiskverbimas iš praskiesto tirpalo į koncentruotą.

Osmosinis slėgis – tai slėgis, reikalingas osmoso procesui sustabdyti.



Membranos:

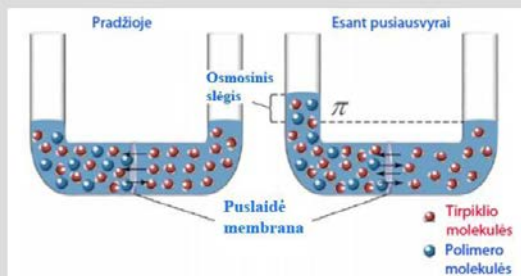
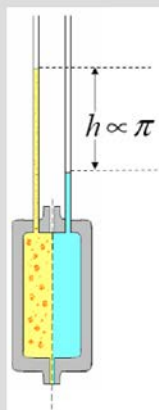
- Nitroceliuliozinės
- Regeneruotos celiuliozės
- Gelio celofaninės
- Polivinilalkoholio
- Polivinilbutiralo
- Poliuretaninės
- Polisulfoninės
- Polichlortrifluoretileno

Osmosas – tai atrankusis tirpiklio molekulių prasiskverbimas per porėtą membraną iš praskiesto tirpalo į koncentruotą. Tirpiklio molekulės gali prasiskverbti per porėtą membraną ir iš vieno, ir iš kito tirpalo, tačiau daugiau jų prasiskverbia iš tirpiklio (praskiesto tirpalo), nes tirpiklyje yra daugiau molekulių. Tirpiklio molekulėms prasiskverbus į tirpalą, jo tūris padidėja; tai lengva užfiksuoti, jeigu ir tirpiklis, ir tirpalas susikaupia plonuose vamzdeliuose (kapiliaruose). Osmosinis slėgis – tai slėgis, reikalingas osmosui sustabdyti.

Tiriant membraniniu osmometru, porėtosioms membranoms taikomi šie svarbiausi reikalavimai: 1) membranose turi būti porų, pro kurias gali prasiskverbti tirpiklio ir kitos mažos molekulės, bet negali prasiskverbti makromolekulės; 2) membranos turi būti giminingos tirpikliui (turi išbrinkti, kad atsivertų poros), tačiau neištirpti. Membranos gaminamos iš įvairių polimerinių medžiagų: nitroceliuliozinių, regeneruotos celiuliozės, gelio celofaninių, polivinilalkoholio, polivinilbutiralo, poliuretaninių, polisulfoninių, polichlortrifluoretileno.

Membraninė osmometrija

STATINIS MEMBRANINIS OSMOMETRAS



- Matuoja slėgį pagal lygių kapiliaruose skirtumą
- Pusiausvyra pasiekama dėl natūralios difuzijos
- Reikia **daug laiko** pusiausvyrai pasiekti (8–12 val.)
- Reikalingi santykinai **dideli tūriai** (10–20 ml)
- Per membraną iš tirpalo gali prasiskverbti oligomerai, dėl to gali būti padaryta klaida – nustatyta didesnė nei tikroji molekulinė masė
- Nustatoma **M_n 20 000–2 000 000**

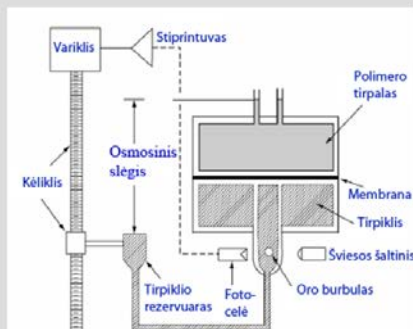
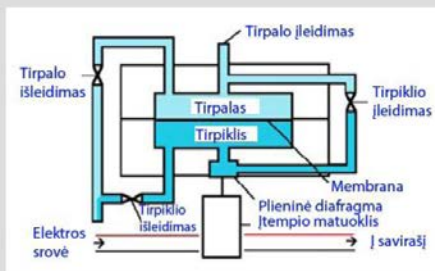
Prieš 30–40 metų buvo naudojami statiniai membraniniai osmometrai. Tokius matuoklius sudarė dvi 10–20 ml tūrio celės, atskirtos porėta membrana, o prie celių buvo prijungti kapiliarai. Vykstant osmoso procesui, kapiliare tirpalo lygis pakyla, o tirpiklio – nuslūgsta. Statiniais membraniniais osmometrais osmosinis slėgis matuojamas pagal lygių kapiliaruose skirtumą. Tirpiklio molekulių difuzija vyksta natūraliai, todėl šis procesas yra labai lėtas – pusiausvyra pasiekama per 8–12 val. Taigi norint nustatyti osmosinio slėgio priklausomybę nuo koncentracijos, matavimai gali trukti mažiausiai savaitę.

Kitas membraninės osmometrijos trūkumas yra susijęs su nevienodu membranų porų dydžiu. Net ir pačios geriausios membranos turi didesnių negu numatyta porų, per kurias iš tirpalo gali prasiskverbti oligomerai. Tokiu atveju gali būti klaidingai nustatyta didesnė (kai kuriais atvejais net 2–3 kartus) nei tikroji vidutinė skaitinė molekulinė masė.

Statinium membraniniu osmometru M_n nustatoma 20 000–2 000 000 ribose.

Membraninė osmometrija

DINAMINIS OSMOMETRAS



Išmatuojamas priešingasis slėgis, reikalingas tirpiklio molekulių prasiskverbimui per membraną sustabdyti. Naudojami keli būdai:

- 1) išmatuojami prie lanksčios diafragmos prijungto **kondensoriaus talpos pokyčiai**;
- 2) sukuriama reikalingas slėgis prasiskverbimui sustabdyti.

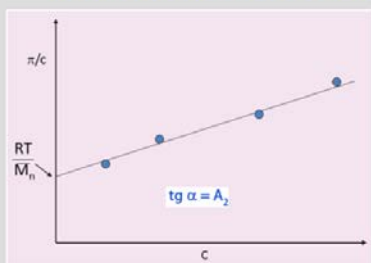
Šiuo metu naudojami dinaminiai membraniniai osmometrai, kuriais galima greičiau ir tiksliau nustatyti skaitinę molekulinę masę.

Dinaminiu osmometru išmatuojamas priešingasis slėgis, reikalingas tirpiklio molekulių prasiskverbimui per membraną sustabdyti. Tai galima atlikti keliais būdais, pavyzdžiui: išmatuoti prie lanksčios diafragmos prijungto kondensoriaus talpos pokyčius (jie proporcingi osmosiniam slėgiui); specialia automatine optine sistema nustatyti tirpiklio molekulių cirkuliaciją ir sukurti reikalingą slėgį prasiskverbimui sustabdyti (schema dešinėje).

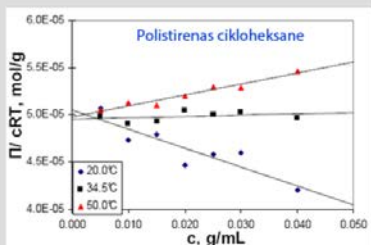
Dinaminio osmometro privalumai: celių tūris yra mažas (iki 1 ml), procesas trunka trumpai – vienoje tirpalo koncentracijoje osmosinis slėgis nustatomas per 5–20 min., todėl per membraną nespėja migruoti oligomerai.

Membraninė osmometrija

MEMBRANINĖS OSMOMETRIJOS REZULTATAI



$$\frac{\pi}{R \cdot T \cdot c} = \frac{1}{M_n} + A_2 \cdot c + \dots$$



Privalumai:

- Nustatoma **absoliučioji M_n vertė**
- Nereikalinga kalibracija
- Nepriklauso nuo bandinio cheminio heterogeniškumo
- Tinka polimerams, kurių MMP yra platus, tirti

Trūkumai:

- Ribotas membranos pralaidumas, asimetrija ir pan.
- Nustatoma **didesnė nei tikroji molekulinė masė**
- **Netinka polielektrolitams** tirti

Membraninės osmometrijos duomenys pateikiami kaip osmosinio slėgio ir koncentracijos santykio priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos. Ši priklausomybė turėtų būti tiesinė; ją ekstrapoliuojant iki nulinės koncentracijos, nustatomas santykis RT/M_n , o iš jo – polimero skaitinė molekulinė masė. Tiesės polinkio kampe tangentas lygus antrajam virialiniam koeficientui A_2 .

Paveiksle apačioje pateikti osmometrijos duomenys, kai osmosinis slėgis išmatuotas esant skirtingoms temperatūroms. Spendžiant iš tiesės polinkio kampe, tirpiklis aukštoje (50 °C) temperatūroje polistireniui yra geras ($A_2 > 0$), 34,5°C temperatūroje – idealus ($A_2 = 0$), o žemoje (20°C) temperatūroje – blogas ($A_2 < 0$). Visais atvejais ekstrapoliuojant iki nulinės koncentracijos gaunama labai artima M_n vertė, tačiau naudoti blogą tirpiklį nepatariama, nes polimeras gali agreguoti.

Membraninės osmometrijos privalumai: nustatoma absoliučioji M_n vertė, nereikalinga kalibracija, tinka polimerams, kurių MMP yra platus, tirti. Trūkumai: membranos pralaidumas, asimetrija ir pan., klaidingai nustatoma didesnė nei tikroji molekulinė masė, netinka polielektrolitams tirti.

Statinė šviesos sklaida

STATINĖ IR DINAMINĖ ŠVIESOS SKLAIDA



Šviesos sklaida – tai šviesos spindulio krypties ir intensyvumo pokytis įvykus sąveikai su objektu. Šviesos sklaidą galima išskaidyti į atspindį ir trajektorijos pokytį (refrakciją ir difrakciją).

Dinaminė (kvazielastinė) šviesos sklaida – tam tikru kampu matuojamos šviesos intensyvumo fliktuacijos, kylančios dėl dalelių Brauno judesių.

Statinė šviesos sklaida – šviesos sklaidos vidurkis (per laiką), nustatytas esant įvairioms polimero koncentracijoms ir įvairiems sklaidos kampams.

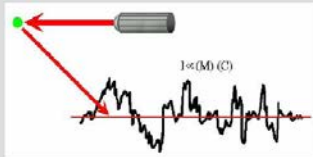
Kiekviena terpė sklaido šviesą, nes net homogeninėje terpėje vyksta tankio fliktuacijos. Šviesa sužadina svyruojančius molekulių dipolius, kurie atspindi šviesą. Šviesos sklaida – tai šviesos spindulio krypties ir intensyvumo pokytis įvykus sąveikai su objektu. Šviesos sklaidą galima išskaidyti į atspindį ir trajektorijos pokytį (refrakciją ir difrakciją).

Dinaminė (kvazitamprioji) šviesos sklaida – tam tikru kampu matuojamos šviesos intensyvumo fliktuacijos, kylančios dėl dalelių Brauno judesių. Matuojant dinaminę šviesos sklaidą, galima nustatyti makromolekulių (dalelių) difuzijos koeficientą ir makromolekulių hidrodinaminį spindulį.

Statinė šviesos sklaida – šviesos sklaidos vidurkis (per laiką), nustatytas esant įvairioms polimero koncentracijoms ir įvairiems sklaidos kampams. Galima nustatyti polimero masinę molekulinę masę, makromolekulių sukimo spindulį ir antrąjį virialinį koeficientą.

Statinė šviesos sklaida

STATINĖS ŠVIESOS SKLAIDOS APRAŠYMAS



Išsklaidytosios šviesos intensyvumas yra susijęs su polimero tirpalo osmosiniu slėgiu:

$$\frac{Hc}{R(\theta)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{dc} \right)$$

Jeigu **makromolekulės mažos** (yra taškiniai šviesos sklaidos centrai):

$$\left(\frac{Hc}{R(\theta)} \right)_{\theta=0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots$$

Absoliučioji molekulinė masė nustatoma įvertinant šviesos sklaidą **nuliniu kampu**. Yra metodų, kuriais santykinai mažą molekulinę masę nustatoma sklaidant šviesą 90° kampu.

R(θ) yra Relėjaus santykis, **H** – optinė konstanta:

$$R(\theta) = \frac{I_{\theta} r^2}{I_0 V}$$

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \lambda^4}$$

I_0 – kritusios šviesos intensyvumas;

I_{θ} – išsklaidytos θ kampu šviesos intensyvumas;

V – bandinio tūris;

r – atstumas nuo šviesos šaltinio;

n_0 – tirpiklio lūžio rodiklis;

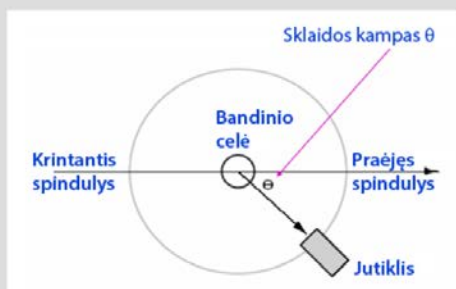
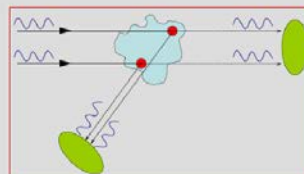
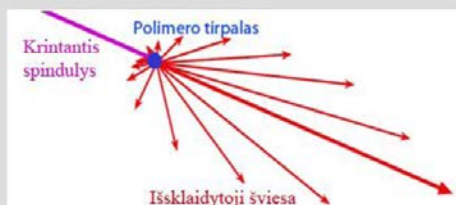
dn/dc – lūžio rodiklio inkrementas.

Atliekant statinės šviesos sklaidos matavimus, išsklaidytosios šviesos intensyvumas siejamas su polimero tirpalo osmosiniu slėgiu. Šviesos sklaidos priklausomybė nuo osmosinio slėgio apima Relėjaus santykį $R(\theta)$ (jis palygina tam tikru kampu išsklaidytos ir kritusios šviesos intensyvumą) ir optinę konstantą H (ji priklauso nuo tirpiklio lūžio rodiklio, jo inkremento tirpale ir kritusios šviesos bangos ilgio).

Absoliučioji molekulinė masė nustatoma įvertinant šviesos sklaidą nuliniu kampu, t. y. $Hc/R(\theta)$ priklausomybę nuo koncentracijos ekstrapoliuojant į nulinį kampą. Yra metodų, kuriais molekulinė masė nustatoma sklaidant šviesą 90° kampu. Tačiau jie taikytini tik tuo atveju, kai makromolekulės yra mažos (yra taškiniai šviesos sklaidos centrai).

Statinė šviesos sklaida

STATINĖS ŠVIESOS SKLAIDOS MATAVIMAI



Didelės makromolekulės nėra taškiniai šviesos sklaidos centrai. Nuo atskirų makromolekulės segmentų tam tikru kampu išsklaidytos šviesos intensyvumas skiriasi, ir iš to galima gauti informaciją apie **jos dydį ir formą**.

Didelės makromolekulės nėra taškiniai šviesos sklaidos centrai. Nuo atskirų makromolekulės segmentų tam tikru kampu išsklaidytos šviesos intensyvumas skiriasi, iš to galima gauti informaciją apie jos dydį ir formą. Pavyzdžiui, jei makromolekulės kamuoliukas sferinis, priklausomai nuo kampo šviesos sklaida bus izotropinė, jei lazdelės formos – anizotropinė. Šviesos sklaidos duomenims apdoroti reikalingas sudėtingas matematinis aparatas.

Įvairiais kampais išsklaidytai šviesai registruoti naudojami šviesos sklaidos aparatai. Jų jutiklis (fotodaugiklis) sukasi apie celę, kurioje yra šviesą sklaidantis polimero tirpalas.

Įvairiais kampais išsklaidytos šviesos intensyvumas ekstrapoliuojamas į nulinį kampą.

Statinė šviesos sklaida

STATINĖS ŠVIESOS SKLAIDOS APRAŠYMAS

$$\left(\frac{Hc}{R(\theta)}\right) = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c$$

$$P(\theta) = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

Relėjaus lygtis, kurioje **P(θ)** yra šviesos sklaidos faktorius, priklausantis nuo tirpale esančių dalelių formos ir konformacijos.

R_g – makromolekulių sukimo spindulys.

$$\left(\frac{Hc}{R(\theta)}\right)_{c=0} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 R_g^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right]$$

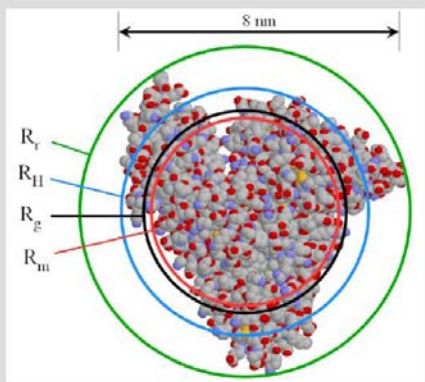
Norint nustatyti **M_w**, reikalinga **dviguboji ekstrapoliacija** – į nulinį kampą ir į nulinę koncentraciją (**Zimmo metodas**). Kartu nustatomas **R_g** ir **A₂**.

A₂ – antras virialinis koeficientas:
A₂ > 0 – tirpiklis geras, makromolekulių spindulys didelis;
A₂ = 0 – teta (θ) tirpiklis;
A₂ < 0 – blogas tirpiklis, makromolekulės linkusios agreguoti.

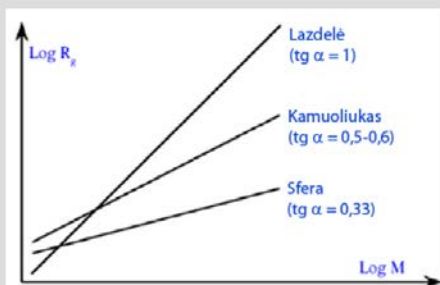
Jeigu makromolekulės didelės (nėra taškiniai šviesos sklaidos centrai), taikoma Relėjaus lygtis, į kurią įeina šviesos sklaidos faktorius P(θ), priklausantis nuo tirpale esančių makromolekulių formos ir konformacijos. Į šio faktoriaus išraišką įeina makromolekulių sukimo spindulys R_g. Perdarius Relėjaus lygtį, gaunama HC/R(θ) priklausomybė nuo c ir sin θ. Šiuo atveju norint nustatyti M_w, reikalinga dviguboji ekstrapoliacija – į nulinį kampą ir į nulinę koncentraciją (Zimmo metodas). Kartu nustatomas makromolekulių sukimo spindulys R_g ir antrasis virialinis koeficientas A₂. Jei A₂ > 0, tirpiklis yra geras, makromolekulių spindulys didelis; jei A₂ = 0, šviesos sklaida matuojama teta (θ) tirpiklyje; jei A₂ < 0, tirpiklis yra blogas, makromolekulės linkusios agreguoti.

Statinė šviesos sklaida

MAKROMOLEKULĖS SPINDULYS



Makromolekulės spindulys (R_r), hidrodinaminis spindulys (R_H), sukimo spindulys (R_g) ir masės spindulys (R_m).



Makromolekulių sukimo spindulio priklausomybė nuo molekulinės masės logaritminėse koordinatėse.

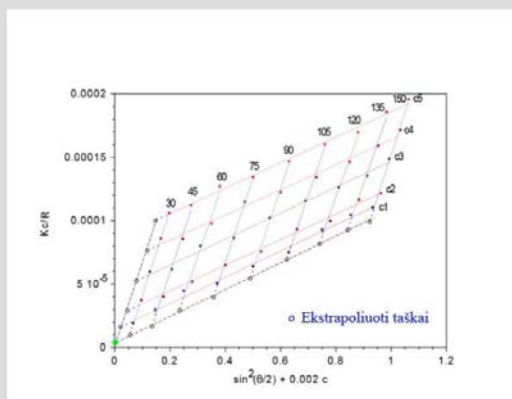
Makromolekulės sukimo spindulys R_g yra matematiškai surandamas matmuo, jis nusako masių centrų pasiskirstymą makromolekulėje; apskaičiuojamas atlikus statinės šviesos sklaidos (SLS) matavimus.

Makromolekulės hidrodinaminis spindulys R_h yra savita makromolekulės savybė, nuo kurios priklauso jos judrumas. R_h galima nustatyti naudojant DLS arba SEC su trimis jutikliais. Paprastai R_h yra didesnis negu R_g .

Paveiksle dešinėje pavaizduota makromolekulių sukimo spindulio R_g priklausomybė nuo molekulinės masės logaritminėse koordinatėse. Iš šios priklausomybės polinkio kampo sprendžiama apie makromolekulių formą: kuo didesnis polinkio kampas, tuo makromolekulė stangresnė, tuo jos forma panašesnė į lazdelę.

Statinė šviesos sklaida

ZIMMO DIAGRAMOS



Zimmo diagramos

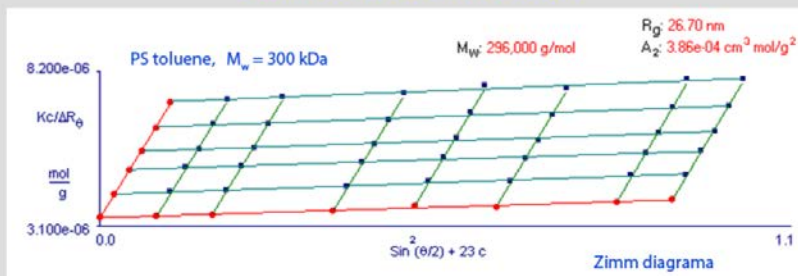
Kai $c = 0$, iš ekstrapoliuotosios kreivės randama M_w .
Kai $\theta = 0$, iš ekstrapoliuotosios kreivės randama R_g .

Statinės šviesos sklaidos aparate lazerio šviesa nukreipiama į sklaidos celą, o tam tikru kampu išsklaidyta šviesa registruojama fotodaugikliu. Matuojamas ir užrašomas bent dešimčia skirtingų kampų išsklaidytos šviesos intensyvumas. Paprastai išmatuojama 4–5 koncentracijų polimero tirpalų šviesos sklaida. Kartu yra matuojamas kritusios šviesos intensyvumas.

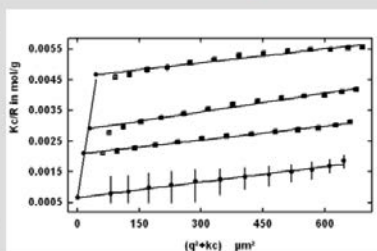
Šviesos sklaidos rezultatai pateikiami Zimmo diagramoje. Šviesos sklaidos (Hc/R_θ) kampinė priklausomybė ekstrapoliuojama į nulinį kampą, o tų pačių duomenų priklausomybė nuo koncentracijos – į nulinę koncentraciją. Per ekstrapoliuotuosius taškus brėžiamos tiesės, kurios turėtų susikirsti ant ordinačių ašies ir rodyti vertę, atvirkščią molekulinei masei ($1/M_w$). Tai vadinamasis dvigubosios ekstrapoliacijos metodas. Paprastai iš vienos ekstrapoliuotosios kreivės (kai $c = 0$) nustatoma M_w vertė, o iš kitos (kai $\theta = 0$) – R_g vertė.

Statinė šviesos sklaida

ZIMMO DIAGRAMOS



Polidispersinių polimerų **kampinė priklausomybė** įgyja kreivės formą. Tiriant $P(\theta)$ priklausomybę nuo $\sin^2(\theta/2)$, galima nustatyti **makromolekulių formą** (sferos, diskai, cilindrai ir t. t. – priklausomybės eiga skiriasi).



Paveiksle viršuje pateikta Zimmo diagrama, kurioje yra polistireno tirpalo toluene statinės šviesos sklaidos rezultatai. Ekstrapoliuoti taškai labai tvarkingai „sugula“ į tieses, o pastarosios susikerta ant ordinačių ašies. Nustatytoji polistireno molekulinė masė ($M_w = 296\,000$) labai artima deklaruojamajai ($M_w = 300\,000$). Reikia turėti omenyje, kad jei paklaida nustatant polimero molekulinę masę šviesos sklaidos metodu yra ne didesnė negu 10 %, laikoma, kad matavimai atlikti korektiškai. Iš tų pačių šviesos sklaidos duomenų buvo apskaičiuotos R_g (26,7 nm) ir A_2 ($3,86 \times 10^{-4}$ cm³ mol/g²) vertės.

Matuojant šviesos sklaidą polidispersinių ar sudėtingos architektūros polimerų tirpaluose, kampinė šviesos sklaidos priklausomybė gali turėti kreivės formą. Šiuo atveju ekstrapoliuoti į nulinę koncentraciją taškai prastai aprašomi tiesės lygtimi, o dvigubosios ekstrapoliacijos susikirtimo taškas yra ne ant absčių ašies (paveikslas apačioje). Be abejo, apskaičiuotos M_w ir R_g vertės bus dar netikslesnės.

Statinė šviesos sklaida

ŠVIESOS SKLAIDA KOPOLIMERŲ TIRPALUOSE

$$M_t = M_w + 2 \left(\frac{\nu_A + \nu_B}{\nu} \right) P + \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right)^2 Q$$

$$P = \frac{1}{2} \left[(1-x)(M_w - M_w^B) \right] - x(M_w - M_w^A)$$

$$Q = x(1-x)(M_w^A + M_w^B - M_w)$$

Nustatoma **tariamoji kopolimerų tirpalų molekulinė masė M_t** , kuri dydžiais **P** ir **Q** susieta su tikrąja molekuline mase.

$\nu = dn/dc$ yra lūžio rodiklio inkrementas:

ν_A – A homopolimero, ν_B – B homopolimero;

x – kopolimero sudėtis, A grandžių kiekis.

Nustačius M_t trijuose tirpikliuose su skirtingais lūžio rodikliais, sudaroma **trijų lygčių sistema**, iš kurios apskaičiuojamos **M_w , P ir Q** vertės. Dydis **Q** rodo **suminę kopolimero sudėties sklaidą**.

Nustatoma tariamoji kopolimerų tirpalų molekulinė masė M_t , kuri dydžiais P ir Q susieta su tikrąja molekuline mase M_w . Lygtyje $\nu = dn/dc$ yra lūžio rodiklio inkrementas: ν_A – A homopolimero, ν_B – B homopolimero; x – kopolimero sudėtis, A grandžių kiekis.

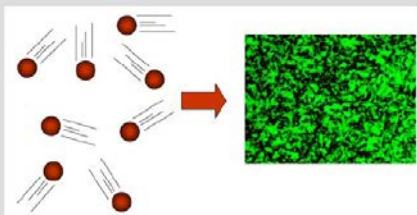
Nustačius M_t trijuose tirpikliuose su skirtingais lūžio rodikliais, sudaroma trijų lygčių sistema, iš kurios apskaičiuojamos M_w , P ir Q vertės.

Svarbus yra Q rodiklis, jis rodo suminę kopolimero sudėties sklaidą. Maksimali sudėties sklaida (Q_{max}) būdinga homopolimerų mišiniui. Kopolimerų sudėties sklaida vertinama lyginant santykį Q / Q_{max} : kuo didesnis (arčiau 1) šis santykis, tuo didesnė kopolimero sudėties sklaida.

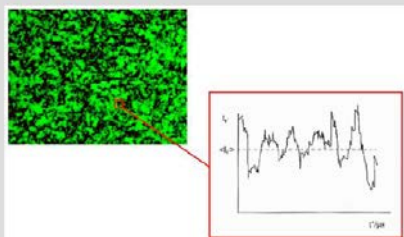
Tiriant blokinius arba skiepytuosius kopolimerus ir pasirinkus, kad $\nu = \nu_B$, galima „matyti“ tik vieną bloką arba tik šonines grandines ir taip nustatyti jų molekulinę masę.

Dinaminė šviesos sklaida

DINAMINĖ ŠVIESOS SKLAIDOS ESMĖ



Makromolekulės tirpale smūgiuoja ir blaško tirpiklio molekules, todėl jos juda (**Brauno judesiai**). Kai judančios makromolekulės išsklaido šviesą, gaunamos **per laiką išsklaidytos šviesos fliuktuacijos**.



Eksperimentiškai nustatytas vienos „dalelės“ (dėmelės, angl. *speckle*) judėjimo intensyvumas

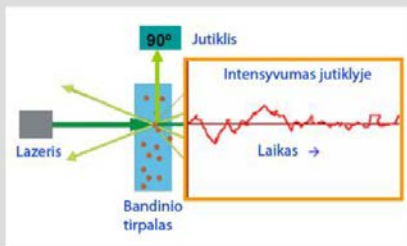


Tirpalo makromolekulės smūgiuoja ir blaško tirpiklio molekules, todėl jos juda (Brauno judesiai). Judėjimas yra visiškai chaotiškas, tačiau dėl to, kad molekulės smūgiuoja visomis kryptimis, makromolekulės ne „keliauja“, o tik „blaškosi“. Kai judančios makromolekulės išsklaido šviesą, šviesos sklaida sumuojasi, ir suma išreiškiama konstruktyvia arba destruktvyvia interferencija. Nuo interferencijos priklauso per laiką išsklaidytos šviesos fliuktuacijos.

Dinaminė šviesos sklaida – tai tam tikru kampų matuojamos šviesos intensyvumo fliuktuacijos, kurias sukelia dalelių Brauno judesiai.

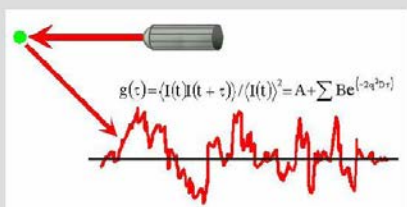
Dinaminė šviesos sklaida

DINAMINĖS ŠVIESOS SKLAIDOS MATAVIMAI



Atliekant DLS matavimus, išmatuojama **šviesos sklaidos fliktuacijų** labai mažame tirpalo domene **laiko priklausomybė**.

Fliktuacijų slopimo greitis matematiškai susijamas su **makromolekulių difuzijos greičiu**. Nagrinėjant daug mikrodomenų, gaunamas difuzijos koeficientų skirstinys.



Dinaminė šviesos sklaida (DLS) dar vadinama kvazitampriąja šviesos sklaida, arba fotonų koreliacine spektroskopija. Atliekant DLS matavimus, nustatoma šviesos sklaidos fliktuacijų labai mažame tirpalo domene laiko priklausomybė. Šviesos sklaida dažniausiai matuojama stačiuoju (90°) kampu, laiko skalė – nuo dešimtųjų mikrosekundžių dalių iki milisekundžių.

Fliktuacijos (išsklaidytosios šviesos intensyvumas), tiksliau – tų fliktuacijų, slopimo greitis matematiškai susijamas su makromolekulių difuzijos greičiu. Nagrinėjant daug mikrodomenų, gaunamas difuzijos koeficientų skirstinys.

Dinaminė šviesos sklaida

DINAMINĖS ŠVIESOS SKLAIDOS APRAŠYMAS

Dalelių judesiai ir matavimų rezultatai yra aprašomi dviem koreliacijos funkcijomis – **intensyvumo $G_2(\tau)$** (aprašo dalelių judėjimą) ir **elektrinio lauko $g_1(\tau)$** (aprašo išmatuotas fliuktuacijas). Šios koreliacijos sujungiamos į **Seigert funkciją** (B ir β – konstantos):

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Stokso ir Einšteino lygtis

$$G_2(\tau) = B \left(1 + \beta |g_1(\tau)|^2 \right)$$

$$\Gamma = -Dq^2$$

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

Pagal Seigert funkciją apskaičiuojamas **fliuktuacijų slopinimo greitis G** ir slopinimo konstanta Γ . **Slopinimo konstanta Γ** susijusi su dalelių Brauno judesiais.

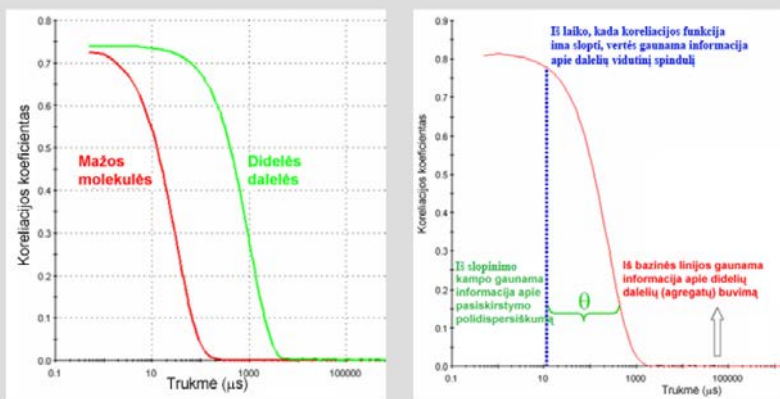
D – makromolekulių difuzijos koeficientas,
 q – šviesos sklaidos vektorius,
 η – tirpiklio klampa,
 n – tirpiklio lūžio rodiklis,
 λ – bangos ilgis,
 k – Bolcmano konstanta,
 R_h – hidrodinaminis spindulys.

Dalelių judesiai ir matavimų rezultatai aprašomi dviem koreliacijos funkcijomis: intensyvumo koreliacijos funkcija $G_2(\tau)$ (aprašo dalelių judėjimą) ir elektrinio lauko koreliacijos funkcija $g_1(\tau)$ (aprašo išmatuotas fliuktuacijas). Šios koreliacijos sujungiamos į Seigert funkciją (B ir β – konstantos).

Sprendžiant Seigert funkciją, apskaičiuojamas fliuktuacijų slopinimo greitis G ir slopinimo konstanta Γ . Slopinimo konstanta Γ susijusi su dalelių Brauno judesiais, tiksliau – su dalelių difuzijos koeficientu D . Dalelių difuzijos greitis (ir jo koeficientas) priklauso nuo dalelių (makromolekulių) hidrodinaminio skersmens R_h . Į lygtį, aprašančią R_h priklausomybę nuo D , dar įeina tirpiklio klampa η , absoliučioji temperatūra ir Bolcmano (Boltzmann) konstanta.

Dinaminė šviesos sklaida

KORELIACIJOS KOEFICIENTO SLOPINIMO KREIVĖS



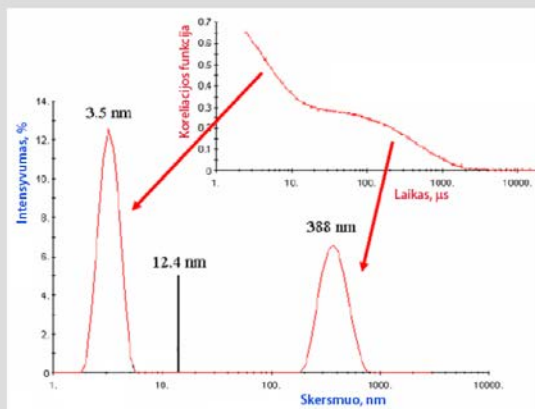
Didelės dalelės difunduoja lėčiau, todėl ir fluktuacijos (koreliacijos funkcija) slopinamos lėčiau.

Paveiksluose pavaizduotos tipinės koreliacijos koeficiento slopinimo kreivės. Kai tirpale yra mažų molekulių, koreliacijos koeficientas mažėja (slopsta) greitai; pateiktame pavyzdyje koreliacijos koeficientas nuslopsta per 100 μs . Kai tirpale yra didelių dalelių (pavyzdžiui, makromolekulių), koreliacijos koeficientas nuslopsta lėčiau, maždaug per 3 ms. Paaiškinti šį reiškinį labai paprasta: didelės dalelės difunduoja lėčiau, todėl ir fluktuacijos (koreliacijos koeficientas) slopinamos lėčiau.

Iš paveikslo (dešinėje) matyti, kokią informaciją galima gauti nagrinėjant koreliacijos koeficiento slopinimo kreivę. Pirmiausia iš laiko, kada koreliacijos koeficientas ima slopti, gaunama informacija apie dalelių dydį (hidrodinaminį spindulį). Iš slopinimo kreivės nuolydžio kampo gaunama informacija apie difuzijos koeficientų polidispersiškumą (toliau – polimerų polidispersiškumą): kuo didesnis kampas θ , tuo bandinys polidispersiškesnis. Jeigu koreliacijos koeficientas nuslopsta (pasiekia nulinę vertę) ir ant bazinės linijos pasirodo mažų smailių, galima manyti, kad polimero tirpale yra agregatų.

Dinaminė šviesos sklaida

MULTIMODALINIO PASISKIRSTYMO KREIVĖS



Fliktuacijų slopinimo trukmė yra susijusi su difuzijos koeficientais. Iš difuzijos koeficientų apskaičiuojamas dalelių pasiskirstymas pagal dydį, dalelių skersmuo arba hidrodinaminis spindulys R_h .

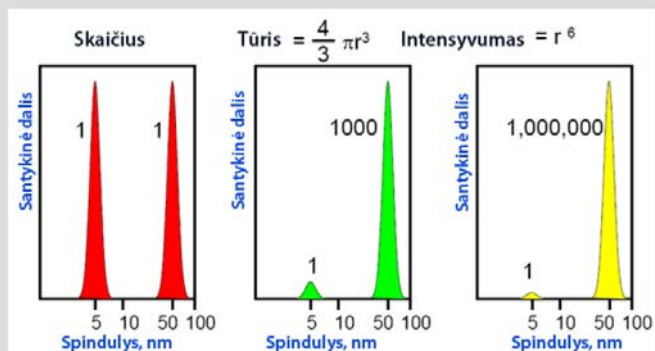
Multimodalinio pasiskirstymo kreivės.
Z vidutiniai dalelių dydžiai (vidurkis – 12,4 nm).

Fliktuacijų slopinimo trukmė yra susijusi su dalelių difuzijos koeficientais. Iš difuzijos koeficientų apskaičiuojamas dalelių pasiskirstymas pagal dydį, dalelių skersmuo arba hidrodinaminis spindulys R_h .

Paveiksle pavaizduoti dviejų dydžių dalelių mišinio DLS matavimų rezultatai: koreliacijos funkcijos slopinimo kreivė ir dalelių pasiskirstymo pagal dydį kreivės. Koreliacijos funkcijos slopinimo kreivė yra bimodalinė: pirmoje dalyje matyti, kad slopinimas vyksta labai greitai (iki 10 μs), antroje – labai ilgai (iki 2000 μs). Iš abiejų koreliacijos funkcijos slopinimo kreivės dalių apskaičiuoti difuzijos koeficientai, iš šių – dalelių dydis ir nubrėžtos dalelių pasiskirstymo pagal dydį diferencialinės kreivės. Mažų dalelių vidutinis skersmuo yra 3,5 nm, didelių – 388 nm, t. y. skiriasi daugiau negu 100 kartų. Vidutinis visų dalelių skersmuo yra 12,4 nm, tačiau šis skaičius netinka sistemai apibūdinti. Reikia atkreipti dėmesį, kad slopinimo trukmės ir dalelių skersmens skalės yra logaritminės.

Dinaminė šviesos sklaida

INTENSYVUMŲ Palyginimas



Skaitinio, tūrinio ir intensyvumo pasiskirstymo palyginimas.

5 ir 50 nm spindulio sferinių dalelių mišinys; dalelių yra po lygiai.

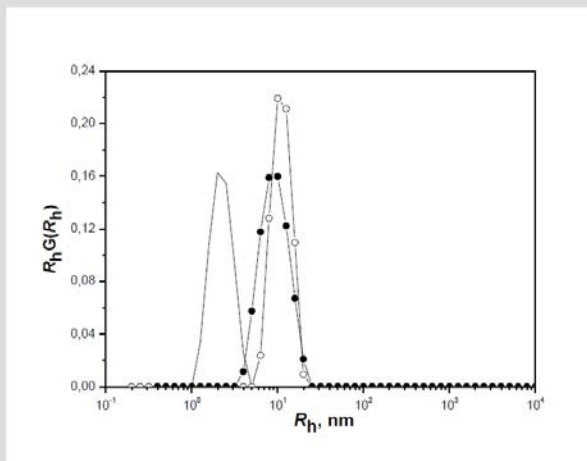
Nors intensyvumo pasiskirstymo kreivėje didesnių dalelių intensyvumas didesnis, tokių dalelių gali būti gerokai mažiau.

Paveiksle pateiktos dviejų skirtingo dydžio sferinių dalelių, kurių spinduliai 5 ir 50 nm, mišinio (dalelių yra po lygiai) skaitinio, tūrinio ir intensyvumo pasiskirstymo kreivės. Skirtingo dydžio dalelių buvo po lygiai, taigi ir jų skaitinis pasiskirstymas lygus. Kadangi tūris priklauso nuo sferos spindulio trečiuoju laipsniu, o spinduliai skiriasi 10 kartų, todėl ir dalelių tūriai skiriasi 1000 kartų, t. y. tūrinio pasiskirstymo smailių gaubiamas plotas skiriasi 1000 kartų. Šviesos sklaidos intensyvumas proporcingas sferos spinduliui šeštuoju laipsniu, todėl intensyvumų pasiskirstymo smailių gaubiamas plotas skirsis net milijoną kartų.

Išvada: nors intensyvumo pasiskirstymo kreivėje didesnių dalelių intensyvumas didesnis, tokių dalelių gali būti gerokai mažiau.

Dinaminė šviesos sklaida

MAKROMOLEKULIŲ MATMENŲ NUSTATYMAS



Makroiniciatoriaus ir skiepytųjų kopolimerų **hidrodinaminio spindulio** pasiskirstymo funkcija

D. Gromadzki et al. Eur. Polym. J., 2009, 45, 1748.

Paveiksle pavaizduotos makroiniciatoriaus (smailė kairėje) ir skiepytųjų kopolimerų (smailė dešinėje), susintetintų VU Polimerų chemijos katedroje, hidrodinaminio spindulio R_h pasiskirstymo funkcijos. Matyti, kad makroiniciatoriaus hidrodinaminis spindulys mažas (nuo 1 iki 5 nm, vidutinė vertė apie 2 nm), pasiskirstymas unimodalinis ir simetriškas. Skiepytųjų kopolimerų hidrodinaminis spindulys daug didesnis – nuo 4 iki 20 nm, vidutinė vertė apie 10 nm; ir šiuo atveju pasiskirstymo kreivės unimodalinės ir simetrinės. Skiepytųjų kopolimerų hidrodinaminis spindulys mažai priklauso nuo skiepy tankio.

MALDI TOF MS

MASIŲ SPEKTROMETRIJOS RŪŠYS



Masių spektrometrija – krūvį turinčios dalelės elektromagnetiniame lauke pagreitinamos ir „išrūšiuojamos“.

Masių spektrometrija makromolekulėms atskirti:

Iš matricos lazeriu desorbuota ir jonizuota lėkio trukmės masių spektrometrija (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry – MALDI TOF MS)

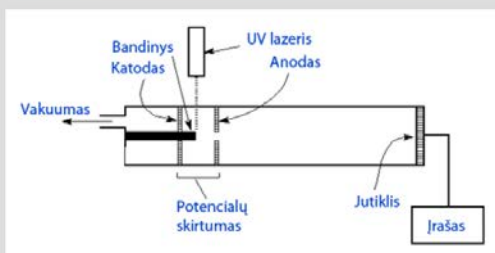
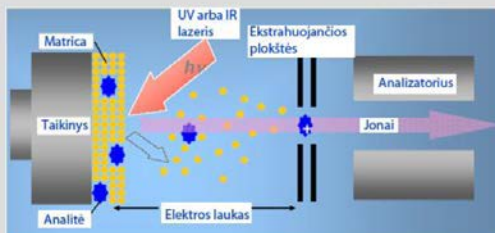
Elektrinio išpurškimo jonizacijos masių spektrometrija (Electrospray Ionisation Mass Spectrometry – ESI MS).

Polimerų masių spektrometrija grindžiama tuo, kad krūvį turinčios makromolekulės elektromagnetiniame lauke pagreitinamos ir „išrūšiuojamos“ pagal molekulinės masės ir krūvio santykį M/z . Svarbiausia problema – kaip „išgarinti“ makromolekules, t. y. kaip priversti išlėkti tam tikras makromolekules jų nesuskaldžius.

Bet kurį masių spektrometrą sudaro trys svarbiausios dalys: jonizacijos šaltinis, jonų atskyrimo (išrūšiuojimo) įrenginys ir jonų analizės įrenginys (jutiklis). Makromolekulėms jonizuoti naudojamos specialios sistemos: 1) iš matricos lazeriu desorbuojanti ir jonizuojanti sistema MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization*); 2) elektrinio išpurškimo jonizuojanti sistema ESI (*Electrospray Ionisation*). Makromolekulėms atskirti pagal molekulinės masės ir krūvio santykį paprastai naudojamas lėkio trukmės analizatorius TOF (*Time-of-Flight*). Dažniausiai polimerams tirti naudojama iš matricos lazeriu desorbuojanti ir jonizuojanti lėkio trukmės masių spektrometrija – MALDI TOF MS (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry*).

MALDI TOF MS

MALDI TOF SCHEMA



Polimeras yra įterpiamas į mažamolekulės **organinės medžiagos** (pvz., *trans*-cinamono rūgšties) **matricą**, kuri stipriai absorbuoja UV lazerio spinduliuotę.

Apšvitinus lazeriu, lazerio šviesos energija per matricą perduodama polimerui, ir **polimero molekulės desorbuojasi**.

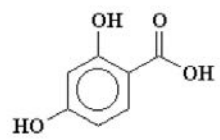
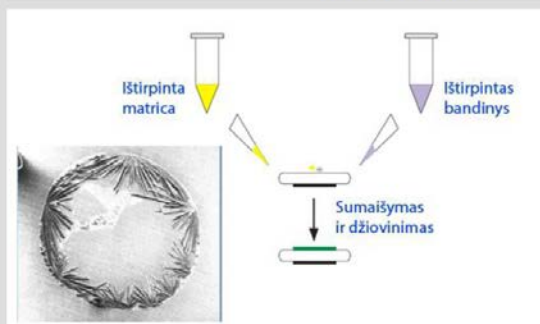
Didelės ir sunkios polimero makromolekulės juda lėčiau negu mažesnės, todėl jutiklį pasiekia vėliau.

Polimero bandinys įterpiamas į mažamolekulės organinės medžiagos (pavyzdžiui, *trans*-cinamono rūgšties) matricą, kurioje yra ir metalo jonų. Matricą su joje esančiu bandiniu uždedama ant katodo, esančio giliame vakuume. Matricą apšvitinus lazeriu, šviesos energija per matricą perduodama polimerui, ir polimero molekulės desorbuojasi. Kadangi matricoje yra metalo jonų, makromolekulės įgauna krūvį ir giliame vakuume juda link priešingą krūvį turinčio elektrodo (anodo); jų judėjimas pagreitinamas elektros lauku. Pralėkusios anodą, makromolekulės vamzdžiu lekia link jutiklio (analizatoriaus). Didelės sunkios polimero makromolekulės juda lėčiau negu mažesnės, todėl jutiklį pasiekia vėliau.

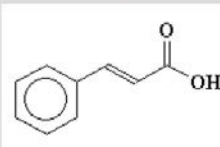
MALDI TOF molekulinę masę nustato tiksliai ir nepriklausomai, nes matavimai yra absoliutūs (makromolekulės su niekuo nelyginamos).

MALDI TOF MS

MATRICA



2,5-dihidroksibenzen-karboksirūgštis



Trans-cinamono rūgštis

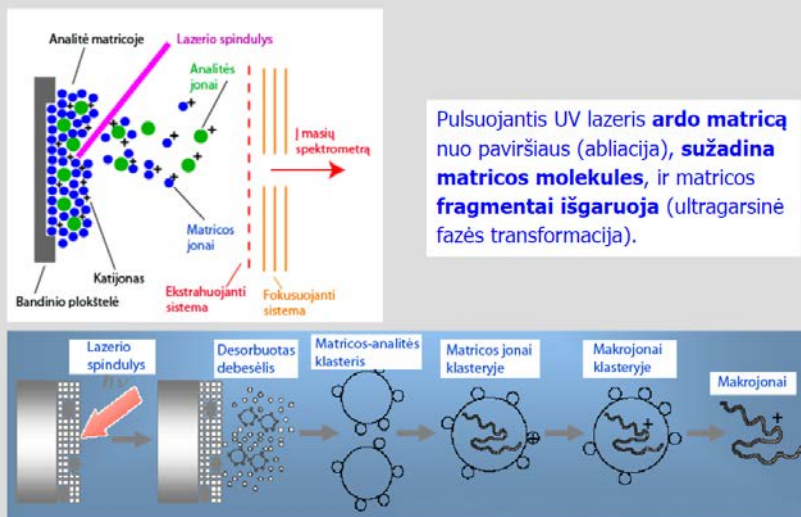
Kieta matrica paruošiama taip: polimero tirpalas sumaišomas su matricą sudarančios organinės medžiagos (pvz., **nikotino ar cinamono rūgštis**) tirpalu, kuriame yra ištirpintų organinių anijonus turinčių druskų, tada gautas tirpalas išdžiovinamas.

MALDI masių spektrometrijos matricą sudaro gerai sugeriančios UV spinduliuotę aromatinės polinės medžiagos, kurios neleidžia makromolekulėms skilti, tačiau suteikia galimybę jonizuotis. Galima sakyti, kad matricą perneša lazerio spinduliuotės energiją ir apsaugo polimero molekules nuo energijos pertekliaus. Molinis matricą sudarančios organinės medžiagos ir polimero santykis yra apie 10^4 . Tiriant daugumą polimerų, į matricą reikia dėti druskų. Labai poliškiems polimerams tinka šarminių metalų jonai (Na^+ , K^+). Į nepolinių polimerų (pavyzdžiui, polistireno) matricas dedama Ag^+ arba Cu^{2+} organinių druskų.

Kieta matricą paruošiama taip: polimero tirpalas sumaišomas su matricą sudarančios organinės medžiagos (pavyzdžiui, nikotino ar cinamono rūgštis) tirpalu, tada gautas tirpalas išdžiovinamas.

MALDI TOF MS

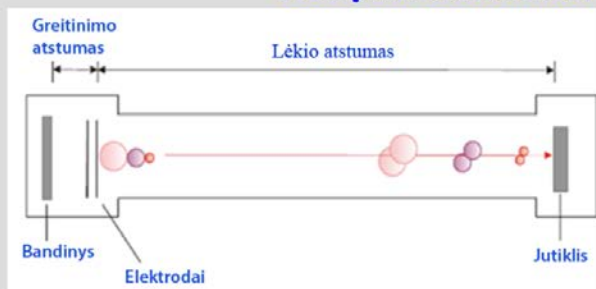
DESORBCIJA



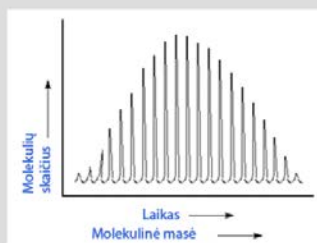
Pulsuojantis UV lazeris ardo matricą ir nuo jos paviršiaus atskelia molekulių agregatų debesėlius (vyksta abliacija). Galinga UV spinduliuotė sužadina matricos molekules, todėl atsiskiria tam tikri matricos fragmentai (vyksta ultragarsinė fazės transformacija). Susidaro matricos fragmentų ir polimero dalelių klasteriai, kurie greitinančiajame elektros lauke toliau yra, ir tas irimas baigiasi susidarius teigiamą krūvį turintiems makrojonams. Jeigu polimero molekulinė masė $M < 50000$, MALDI paprastai generuoja tik vieną krūvį turinčias polimerines daleles. Pavyksta jonizuoti ir tokius polimerus, kurių molekulinė masė siekia 10^6 .

MALDI TOF MS

JONŲ ATSKYRIMAS



$$\frac{m}{z} = \frac{2 t^2 K}{L^2}$$



Masės ir krūvio santykis yra proporcingas lėkio trukmei kvadratu.

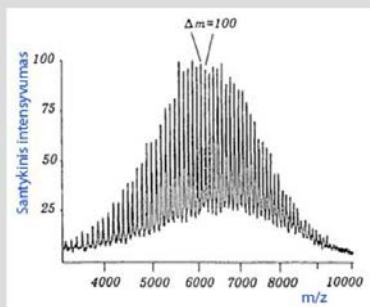
t – trukmė; **L** – kelio ilgis;
m – masė; **K** – jono kinetinė energija; **z** – jono krūvis.

Apšvitinus lazerio spinduliuote, visos molekulės įgauna vienodą energiją. TOF MS sistema atskiria jonus pagal jų masės ir krūvio santykį, kai šie tam tikrą atstumą lekia vamzdžiu. Masės ir krūvio santykis yra proporcingas lėkio trukmei kvadratu. Mažesni (lengvesni) jonai lekia greičiau negu sunkesni ir pirmi pasiekia jutiklį.

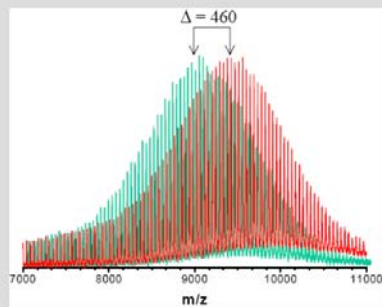
Paveiksle (apačioje) pavaizduotas tipinis MALDI TOF MS spektras. Abscisėje nurodyta lėkio trukmė, kuri proporcinga molekulinei masei, ordinatėje – molekulių, atlėkusių tuo pačiu momentu, skaičius. Nesunku pastebėti, kad tai yra polimero molekulių masių pasiskirstymo diagrama; sujungus smailių viršūnes, gaunama MMP kreivė. Kiekviena siaura smailė rodo tam tikros molekulinės masės makromolekulių frakciją, t. y. MALDI TOF MS spektre matyti atskiros makromolekulės. Deja, toks vaizdas gali susidaryti tik tada, kai molekulinė masė nėra labai didelė (iki 10000); kai molekulinė masė didesnė, atskiros smailės susilieja į vientisą plotą.

MALDI TOF MS

MALDI TOF SPEKTRAI



PMMA MALDI TOF MS



PEO (kairėje) ir funkcionalizuoto PEO (dešinėje) MALDI TOF MS

Kadangi makromolekulių jonų lėkio iki jutklio trukmė yra proporcinga jų masei, atsakas jutiklyje bus MMP, t. y. X ašyje bus nurodyta makromolekulių molekulinė masė (jeigu jų krūvis 1), o Y ašyje – tam tikrą molekulinę masę turinčių makromolekulių skaičius.

U. S. Shubert, Polymer Prepr., 2000, 41, 676.

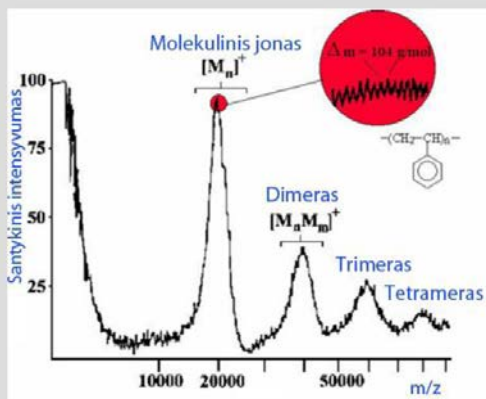
Paveiksle (kairėje) pateiktas polimetilmetakrilato MALDI TOF spektras. Abscisių ašyje nurodoma makromolekulių molekulinė masė (jeigu jų krūvis 1), ordinačių ašyje – tam tikrą molekulinę masę turinčių makromolekulių skaičius. Masių skirtumas tarp atskirų smailių (signalų) yra 100 – tai vienos grandies molekulinė masė. Galima suprasti, kad spektre matyti atskiros tam tikros molekulinės masės makromolekulės, o jų kiekis yra proporcingas signalo aukščiui.

Paveiksle (dešinėje) pavaizduoti pradinio ir funkcionalizuoto polietilenglikolio MALDI TOF spektrai. Oligomera funkcionalizavus, kiekvienos frakcijos molekulinė masė padidėjo 460 vienetų (tokia buvo modifikuojančiosios molekulės molekulinė masė). Išanalizavus abu spektrus, galima daryti išvadą, kad reakcija įvyko iki galo, t. y. kiekvienos makromolekulės molekulinė masė padidėjo.

Šiuo metu MALDI TOF MS taikoma tiriant monodispersinius polimerus (ypač baltymus, nukleorūgštis) ir sintetinius polimerus, kurių molekulinė masė $M < 20\,000$.

MALDI TOF MS

SINTETINIŲ POLIMERŲ MALDI TOF SPEKTRAI



Polistireno MALDI TOF spektras
($M \approx 20\ 000$)

Matomas ne tik polistireno makromolekulių jonų signalas, bet ir **dimerų, trimerų bei tetramerų signalai** (galima klaidingai nustatyti kelis kartus didesnę nei tikroji molekulinę masę). Agregatų signalai matomi tada, kai homogenizuojama netinkamai (netinkama matrica).

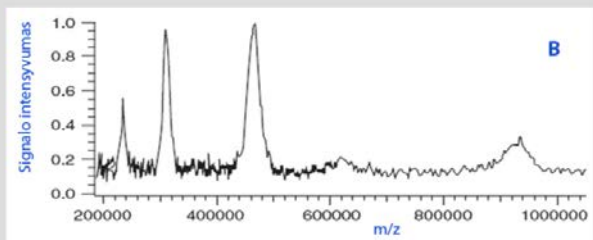
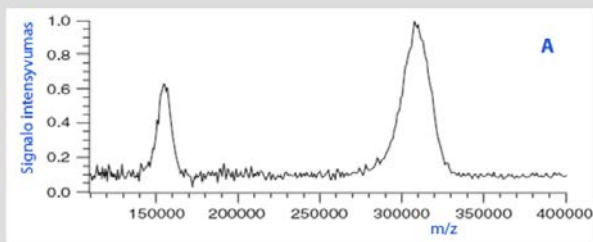
Paveiksle pavaizduotas polistireno, kurio molekulinė masė 20 000, MALDI TOF masių spektras. Nagrinėjant paviršutiniškai galima pamanyti, kad bandinys labai polidispersiškas, jį sudaro keturių skirtingų molekulių masių makromolekulės. Bet iš tikrųjų spektre matyti ne tik polistireno makromolekulių jonų signalas, bet ir krūvį turinčių polistireno agregatų, kuriuos sudaro dvi, trys ir keturios makromolekulės, signalai (apytikslė molekulinė masė 40 000, 60 000 ir 80 000). Žinoma, kad agregatų signalai matomi tada, kai bandinys homogenizuojamas netinkamai (netinkama matrica).

Kai molekulių masių skalė yra nuo 0 iki 100 000, tam tikros molekulinės masės makromolekulių signalų nesimato. Padidinus mastelį (žr. interpa), matyti tam tikros molekulinės masės makromolekulių signalai, kurie skiriasi 104 (stireno grandies molekulinė masė).

MALDI TOF spektrometrijos metodu tiriami etilenglikolio, propilenglikolio, stireno, akrilo rūgšties, stirensulfonrūgšties ir kiti polimerai. Šis metodas ypač tinka tirti skiepytuosius kopolimerus, blokinius kopolimerus ir dendrimerus.

MALDI TOF MS

SINTETINIŲ POLIMERŲ MALDI TOF SPEKTRAI



**Polistireno
MALDI TOF MS**

Polimero
molekulinė
masė:

A: 330 000

B: 900 000

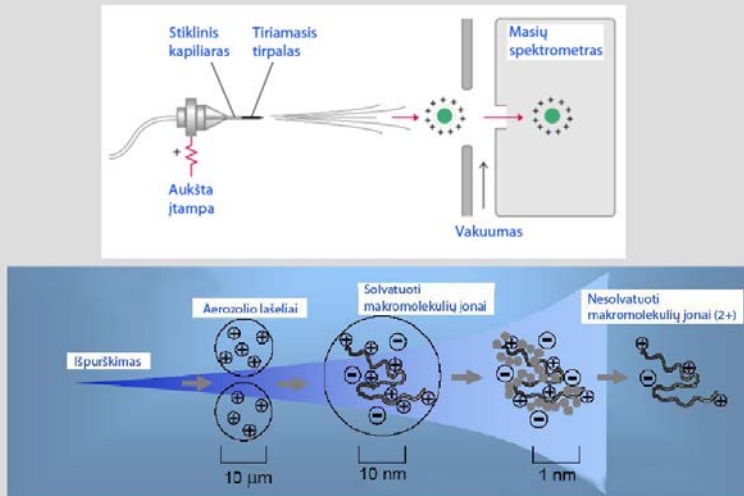
Paveiksluose pavaizduoti polistireno, kurio molekulinė masė 330 000 ir 900 000, MALDI TOF masių spektrai. Mažesnės molekulinės masės polistireno spektre (A) matyti du signalai, kurių smailių viršūnės yra ties 310 000 ir 155 000 (vertė skiriasi du kartus). Didesnės molekulinės masės polistireno spektre (B) matyti keturi signalai, kurių smailių viršūnės yra ties 940 000, 460 000, 310 000 ir 230 000 (vertė skiriasi du, tris ir keturis kartus).

Šiuo atveju, priešingai nei buvo aptarta ankstesnėje skaidrėje, viena polistireno makromolekulė gali turėti vieną, du, tris ir net keturis krūvius. Ši problema kyla tada, kai sintetinių polimerų molekulinė masė yra didesnė nei 50 000.

Tiriant sintetinius polimerus MALDI TOF metodu, kyla ir kitų problemų: susikloja polidispersinių polimerų signalai; nevienodai vertinamos masės, kai $PDI > 1,1$; mažas signalo ir triukšmo santykis.

ESI TOF MS

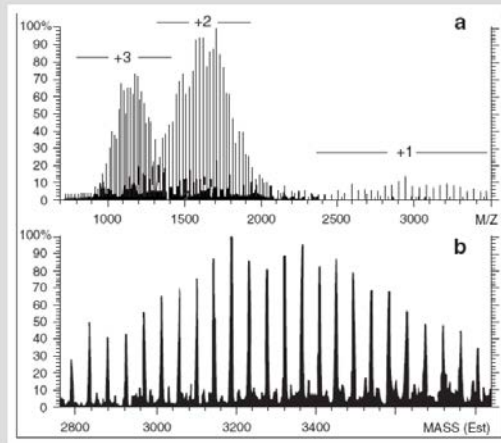
ELEKTRINIO IŠPURŠKIMO JONIZACIJOS TOF MS



Kitas būdas jonizuoti makromolekules, tinkamas tirti masių spektrometrijos metodais, yra jonizacija elektrinio išpurškimo metu (ESI). Taikant šį metodą, bandinio tirpalas aukštos įtamos lauke per stiklinį kapiliarą smulkiais lašeliais išpurškiamas į vakuomo erdvę. Iš kapiliaro išlekia įkrautieji (turintys krūvį) aerolio lašeliai. Vakuume jie išsisklaido ir virsta solvatuotaisiais makromolekulių jonais, o pastarieji (įvykus desolvacijai) – krūvį turinčiomis makromolekulėmis. Šiuo atveju prie makromolekulių yra „prilipusių“ ir teigiamų, ir neigiamų jonų, ir tik jų santykis lemia makromolekulės suminį krūvį.

ESI TOF MS

ELEKTRINIO IŠPURŠKIMO JONIZACIJOS TOF MS



a: PEG 3400 ESI masių spektras;
b: spektro perkėlimas į masių skalę.

Taikant ESI metodą, susidaro sintetinių polimerų makromolekulių jonai, turintys po keletą krūvių, ir tai yra didžiausia šio metodo problema.

Paveiksle pavaizduotas polietilenglikolio, kurio molekulinė masė 3400, ESI TOF masių spektras. Ties 3000 signalo beveik nesimato, tačiau stiprūs signalai yra ties 1600–1700 ir ties 1100–1200 sritimis. Žinant, kad signalai, kurių m/z vertės mažesnės, priskiriami keletą krūvių turinčioms makromolekulėms, galima atkurti tikrąją bandinio molekulinę masę.

Yra sukurta metodų, leidžiančių m/z skalę transformuoti į molekulių masių skalę, tačiau ši transformacija yra sudėtinga arba neįmanoma, jei skirtingą krūvių turinčios linijos yra persipynusios (o tai būdinga polidispersiniams polimerams).



POLIMERŲ TYRIMO METODAI

IV skyrius

CHROMATOGRAFINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI

Prof. Ričardas Makuška

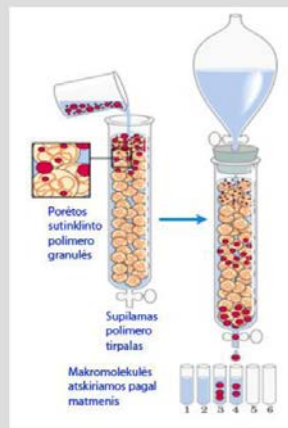
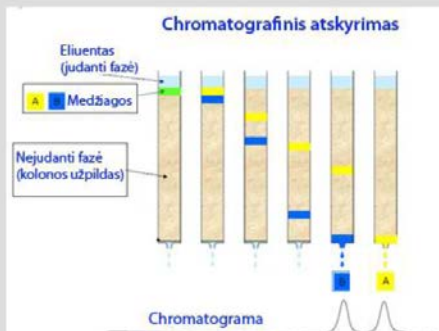
Šiuolaikinė cheminių medžiagų analizė neapsieina be chromatografinių metodų. Ne išimtis ir polimerų chemija. Ypatingą vietą čia užima *molekulinių sietų chromatografija*, kurią galima laikyti populiariausiu ir svarbiausiu metodu polimerų molekulinei masei ir molekulinių masių pasiskirstymui nustatyti. Dar daugiau galimybių atsirado molekulinių sietų chromatografus aprūpinus trimis jutikliais – lūžio rodiklio, šviesos sklaidos ir klampos. Tokia sistema leidžia nustatyti ne tik absoliučiąją polimero molekulinę masę, bet ir makromolekulių matmenis, konformacinius virsmus bei agregaciją.

Svarbūs ir kiti chromatografiniai polimerų tyrimo metodai: *dujų chromatografija* padeda įvertinti lakiųjų medžiagų kiekį polimeriniuose gaminiuose, *pirolizinė dujų chromatografija* – atpažinti polimerus ar jų mišinius, *atvirkštinė dujų chromatografija* – tirti polimerų ir tirpiklių sąveiką, įvertinti polimerinių plėvelių pralaidumą, *plonasluoksnė chromatografija* – sekti polimerų cheminio modifikavimo eigą, *efektyvioji skysčių chromatografija* – tirti kopolimerizacijos kinetiką.

Chromatografija

Principas

Chromatografija – medžiagų perskyrimo metodas, kai atskirti komponentai pasiskirsto tarp dviejų nesąveikaujančių fazių – **nejudančiosios** (stacionariosios) ir **judančiosios** (mobiliosios).



Preparatinė chromatografija – atskirtos frakcijos surenkamos.

Analizinė chromatografija – atskirtas koncentracines zonas užfiksuoja jutikliai.

D. C. Harris, Exploring Chemical Analysis, 3rd ed. – Freeman & Co, 2004.

Chromatografija – medžiagų perskyrimo metodas, kai atskirti komponentai pasiskirsto tarp dviejų nesąveikaujančių fazių – nejudančiosios (nuostoviosios) ir judančiosios. Nejudančioji fazė paprastai vadinama sorbentu, judančioji – eliuentu. Medžiagoms atskirti dažniausiai naudojami chromatografinės kolonėlės; kolonėlės užpildomos nejudančiąja faze ir per jas tam tikru greičiu leidžiamas eliuentas. Dėl vykstančių sąveikų su nejudančiąja faze vieni komponentai kolonėlėje išbūna ilgiau, kiti – trumpiau. Chromatograma – chromatografinio jutiklio signalo priklausomybė nuo eliuento tūrio ar elucijos trukmės.

Chromatografija gali būti analizinė arba preparatinė. Analizinėje chromatografijoje frakcionuojamas labai mažas medžiagos kiekis, o atskirtas koncentracines zonas užfiksuoja jutikliai. Preparatinėje chromatografijoje frakcionuojamas santykinai didelis medžiagos kiekis, o atskirtos frakcijos surenkamos.

Chromatografija

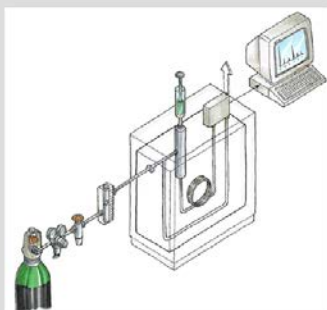
SKIRSTYMAS PAGAL JUDANČIAJĄ IR NEJUDANČIAJĄ FAZES

Judančioji fazė	Nejudančioji fazė		Pavadinimas (Santrumpa)	
Dujos	Skystis	<i>Gas-liquid chromatography</i>	GLC	Dujų chromatografija
	Kietas kūnas + skystis	<i>Gas-liquid partition chromatography</i>	GLPC	
	Kietas kūnas	<i>Gas-solid chromatography</i>	GSC	
Skystis	Skystis	<i>Liquid-liquid chromatography</i>	LLC	Skysčių chromatografija
	Kietas kūnas	<i>Liquid solid chromatography</i>	LSC	

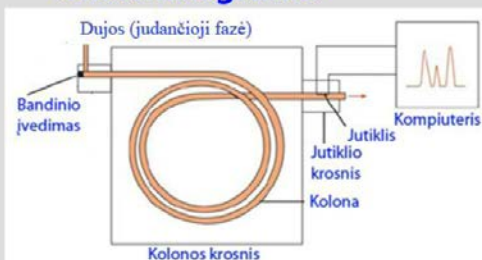
Pagal tai, kas yra judančioji fazė (eliuntas), chromatografija skirstoma į dujų ir skysčių. Dujų chromatografijoje eliuntas paprastai yra inertinės dujos (azotas arba argonas). Skysčių chromatografijoje elientu gali būti ir poliniai, ir nepoliniai skysčiai, ir jų mišiniai. Nejudančioji fazė (sorbentas) gali būti kieta arba skysta; pagal nejudančiosios fazės būseną dujų ir skysčių chromatografija gali būti vadinama konkrečiau, pavyzdžiui, dujų-skysčių chromatografija.

Chromatogramoje smailės nusako sulaikymo trukmę arba eliuento tūris. Medžiagos koncentracijos nejudančioje fazėje ir judančioje fazėje santykį nusako pasiskirstymo koeficientas K . Chromatografinių kolonelių efektyvumą apibūdina teorinių lėkštelių skaičius N , pasiskirstymo faktorius α (nusako dviejų atskiriamų medžiagų pasiskirstymo koeficientų santykį) ir atskyrimo efektyvumas R (eliuoto tūrio ir smailės pločio per jos aukščio vidurį santykis).

Dujų chromatografija



Chromatografas



Bandinys išgarinamas ir jo prileidžiama į kolonėlę. **Judančioji fazė** – inertinės dujos (**azotas, argonas, helis**).

Atskyrimas – medžiagos pasiskirstymas tarp dujinės judančiosios ir skystos arba kietos nejudančiosios fazių. Iš kolonėlės ištekėjusią medžiagą užfiksuoja jutiklis ir užregistruoja kompiuteris.

Medžiagos **sulaikymo trukmė** priklauso nuo jos sąveikos su nejudančiąja faze.

Sulaikymo trukmė taip pat priklauso nuo dujų srauto prigimties ir **slėgio**, **nejudančiosios fazės** prigimties ir dalelių dydžio, kolonėlės **temperatūros**.

Naudojant dujų chromatografiją, tiriamojo bandinio komponentai turi būti pakankamai lakūs, t. y. išgaruoti bandinio įleidimo įrenginio krosnyje. Gali būti įleidžiamas ir skystas bandinys, tačiau į kolonėlę jis turi patekti jau dujinės būsenos. Judančioji fazė – inertinės dujos (azotas, argonas, helis). Komponentų atskyrimas grindžiamas medžiagos pasiskirstymu tarp dujinės judančiosios ir skystos arba kietos nejudančiosios fazių. Iš kolonėlės išlėkusią medžiagą užfiksuoja jutiklis, rezultatus užrašo kompiuteris.

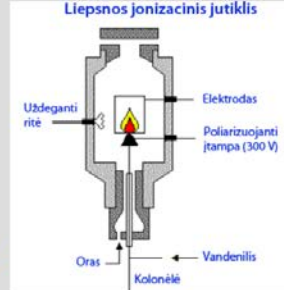
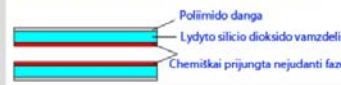
Komponento sulaikymo kolonėlėje trukmė priklauso nuo jo sąveikos su nejudančiąja faze. Sulaikymo trukmė priklauso nuo nejudančiosios fazės prigimties ir dalelių dydžio, dujų srauto prigimties ir slėgio (eliucijos greičio), kolonėlės temperatūros.

Dujų chromatografija

KOLONĖLĖS IR JUTIKLIAI



Kapiliarinės chromatografinės kolonėlės pjūvis



Kolonėlės gali būti **užpildytos sorbentu** (naudojamos tik preparatinius tikslais) arba **kapiliarinės** (vamzdelio tipo).

Nejudančioji fazė dažniausiai yra **skysta**, ji su silikagelio paviršiumi sujungta chemiškai.

Naudojami **liepsnos jonizacinis, šilumos laidumo, liepsnos fotometrinis, elektrono sugavimo, azoto ir fosforo bei kiti jutikliai.**

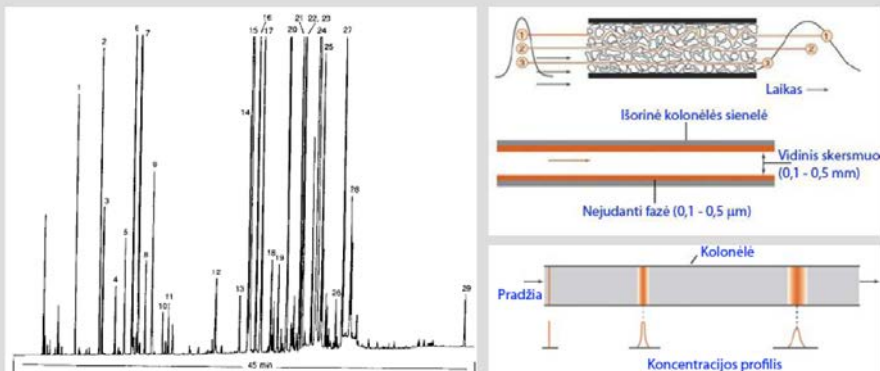
Chromatografinės kolonėlės gali būti užpildytos sorbentu (naudojamos tik preparatinėje chromatografijoje) arba kapiliarinės (vamzdelio tipo). Kapiliarinės kolonėlės daug efektyvesnės: jų teorinių lėkščių skaičius N dažniausiai didesnis nei 100 000; užpildytų kolonėlių teorinių lėkščių skaičius paprastai mažesnis nei 8000. Dujų chromatografijoje nejudančioji fazė dažniausiai yra skysta, chemiškai sujungta su silikagelio paviršiumi.

Dujų chromatografijoje naudojama daug įvairių jutiklių: liepsnos jonizacinis, šilumos laidumo, liepsnos fotometrinis, elektrono sugavimo, azoto ir fosforo ir kt. Liepsnos jonizacinio jutiklio reakcija grindžiama jonizuotos dujinės terpės elektros laidumo priklausomybe nuo dujų sudėties. Vandenilio degimo liepsna jonizuoja eliuatę esančias medžiagas, ir jonai elektros lauke sukuria joninę srovę, kurią nusako voltamperinė charakteristika. Eliuentas yra inertinis, jis nesijonizuoja.

Esminis šilumos laidumo jutiklio elementas – dvi Pt spiralės, esančios bloke, kurio temperatūra apie 100 K aukštesnė negu dujų. Pro vieną spiralę teka švarus eliuentas, pro kitą – tiriamasis mišinys. Spiralių ataušimo laipsnis priklauso nuo pratekančių dujų šilumos laidumo.

Dujų chromatografija

PIPIRMĖTĖS ALIEJAUS CHROMATOGRAMA



Kolonėlė: DB™-WAX, 60 m × 0,25 mm, 0,25 μm; **eliuentas:** helis, 0,73 L/min;
bandinys: 1 μL, 270 °C; **krosnis:** gradientas 75–200 °C;
jutiklis: liepsnos jonizacinis, 270 °C

Paveiksle pavaizduota pipirmėtės aliejaus dujų chromatograma. Užrašius vieną chromatogramą, galima nustatyti 30 medžiagų, esančių pipirmėtės aliejuje. Dujų chromatogramoms būdingos labai siauros smailės, todėl jos nesusikloja arba jų sanklota yra maža. Reikia atkreipti dėmesį į chromatografijos sąlygas: bandinys išgarinamas 270 °C temperatūroje, kolonėlės temperatūros gradientas yra nuo 75 iki 200 °C, jutiklyje – 270°C temperatūra. Bandinys labai mažas (1 μl skysčio), kapiliarinė kolonėlė ilga (60 m), jos vidinis skersmuo mažas (0,25 mm); dujų (helio) srauto greitis 0,73 L/min.

Paveiksle (dešinėje) lyginamos kapiliarinė ir pripildyta kolonėlės. Pripildytoje kolonėlėje atskiri srauto elementai priversti aptekėti užpildo daleles ir įveikia skirtingą kelią, todėl chromatografinis signalas išplatėja. Signalo išplatėjimas kapiliarinėje kolonėlėje yra susijęs su dujų srauto trintimi į kolonėlės sienelės; kuo siauresnė kolonėlė, tuo geriau.

Dujų chromatografija

PRIVALUMAI IR TRŪKUMAI

Privalumai:

- ❖ Greita (iki pusvalandžio trukmės) analizė
- ❖ Didelė skiriamoji geba
- ❖ Jautrūs jutikliai (galima nustatyti ppm ir net ppb)
- ❖ Tiksli kiekybinė analizė (1–3 %)
- ❖ Automatizuota analizė
- ❖ Galima jungti su masių spektroskopija
- ❖ Maži bandiniai (μL)
- ❖ Santykinai paprasta analizė
- ❖ Gana pigi įranga (apie 20 000 €)

Trūkumai:

- ❖ Galima tirti tik lakius junginius (T riba 380 °C)
- ❖ Tiriamų medžiagų molekulinė masė – iki 1000
- ❖ Negalima tirti termiškai nestabilių medžiagų
- ❖ Reikia specialiai paruošti kai kuriuos bandinius
- ❖ Smailėms identifikuoti reikia atlikti masių spektrometriją

Dujų chromatografijos privalumai: greita analizė (paprastai iki pusvalandžio trukmės), didelė skiriamoji geba, jautrūs jutikliai (galima nustatyti ppm ir net ppb), automatizuota ir tiksli analizė (paklaida 1–3 %), maži bandiniai (skysti – μl , dujiniai – ml), gana pigi įranga.

Dujų chromatografijos trūkumai: galima tirti tik lakius junginius (jie turi išgaruoti žemesnėje nei 380 °C temperatūroje), tiriamųjų medžiagų molekulinė masė turi būti santykinai maža (iki 800), negalima tirti termiškai nestabilių medžiagų, smailėms identifikuoti dažnai reikia pasitelkti masių spektrometrijos metodą.

Dujų chromatografai dažniausiai naudojami kaip rutiniškų analizių aparatai. Šimtai tūkstančių tokių aparatų veikia chemijos gamyklose, mokslinėse laboratorijose.

Dujų chromatografija

PANAUDOJIMAS POLIMERŲ ANALIZĖJE

- 1. Tirpiklių ir monomerų** grynumo nustatymas
- 2. Monomerų mišinio analizė** (kopolimerizacijos kinetika).
Naudojama retai, nes monomerai kolonėlėje gali polimerizuotis. Išėjis – monomerų hidrinimas
3. Polimeruose esančių **lakčių medžiagų nustatymas**.
Paprastai lakios medžiagos ekstrahuojamos ir atliekama chromatografinė ekstrakto analizė
4. Polimerų **pirolizės produktų analizė** (pirolitinė dujų chromatografija)
- 5. Inversinė dujų chromatografija** (nejudanti fazė – polimerinė)

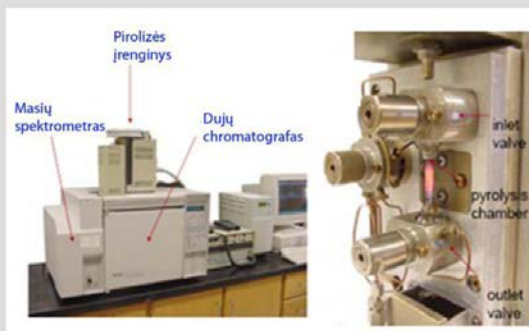
Naudojant dujų chromatografiją, negalima atlikti tiesioginės polimerinių medžiagų analizės (atpažinti, nustatyti koncentraciją), nes polimerai yra nelakios medžiagos.

Dujų chromatografija dažnai taikoma monomerų ir tirpiklių grynumui nustatyti. Polimerizacijos (kopolimerizacijos) metu analizuojant monomerų mišinį, galima tirti kopolimerizacijos kinetiką. Dabar šis metodas naudojamas retai, nes monomerai kolonėlėje, kurioje yra aukšta temperatūra, linkę polimerizuotis. Išėjis – monomerų hidrinimas, tačiau tai brangus ir daug darbo reikalaujantis metodas.

Dujų chromatografija naudojama polimeruose esančioms lakiosioms medžiagoms nustatyti. Lakiosios medžiagos (pavyzdžiui, plastifikatoriai, stabilizatoriai, tepiosios medžiagos ir pan.) iš polimerų ekstrahuojamos tinkamu organiniu tirpikliu, paskui atliekama chromatografinė ekstrakto analizė.

Polimerams tirti pritaikyti dujų chromatografijos metodai – pirolizinė dujų chromatografija ir atvirkštinė (inversinė) dujų chromatografija.

Pirolizinė dujų chromatografija



Pirolizė – skaidymas be oro – vykdoma aplinkoje, kurioje nėra oksidatorių (deguonies). Pirolizės metu vyksta termocheminė polimero destrukcija ir susidaro visas mažesnės molekulinės masės medžiagų kompleksas.

Pirolizinė dujų chromatografija yra **destruktyvus analizinis metodas**.

Pirolizės metu vyksta greitas polimero makromolekulių skaidymas. Pirolizės metu gauto lakių medžiagų mišinio chromatograma yra vadinama **pirograma**. Daugumos polimerų destrukcija yra tipiška (atkartojama), suteikia informacijos jų identifikavimui („**polimerų pirštų atspaudai**“).

S. L. Morgan, University of South Carolina, Sermacs, 2004.

Pirolizinė dujų chromatografija yra destruktyvus analizinis metodas. Pirolizės metu vyksta greitas polimero makromolekulių skaidymas (fragmentavimas), susidaro tipiškas tam tikram polimerui lakių produktų mišinys. Pirolizės metu gauto lakių medžiagų mišinio chromatograma vadinama pirolizės chromatograma. Pagal pirolizės chromatogramą galima identifikuoti tiriamąjį polimerą. Kai kurių polimerų pirolizės produktus galima identifikuoti visiškai, kai kurių medžiagų (pavyzdžiui, biomasės) – iš dalies.

Pirolizės metu susidarę makromolekulių fragmentai su dujų srautu įleidžiami į dujų chromatografą, atskiriami ir, jei reikia, identifikuojami. Daugumos polimerų destrukcija yra tipiška (atkartojama), suteikia informacijos jų identifikavimui (polimerų „pirštų atspaudai“). Šiuo metu pirolizinė dujų chromatografija paprastai kombinuojama su masių spektrometrija.

Pirolizinė dujų chromatografija

PIROLIZĖS METODAI

Sparčioji-pirolizė: polimeras greitai (< 5 sek.) įkaitinamas iki aukštos temperatūros (> 500 °C), taip sudaromos sąlygos skilti makromolekulei, tačiau išlieka ir maža antrinių reakcijų tikimybė. **Platinos viela** padengiama **polimero danga**, ir viela paleidžiama elektros srovė.

Statinė pirolizė: lėtas arba izoterminis kaitinimas uždaroje sistemoje, kartais ir esant vandens. Bandinio kaitinimas **mikrokrosnyje**. Naudojama geologinių struktūrų (hidroterminių sistemų, naftos ir pan.) susidarymui pamėgdžioti.

Lazerinė pirolizė: kaitinimui naudojama **lazerio spinduliuotė**. Privalumas – nereikia ruošti bandinių, minusai – dujinius produktus reikia „išpūsti“ iš pirolizės zonos; **pirolizės chromatogramos skirtingos** (priklauso nuo pulso dažnio, bangos ilgio ir t. t.).

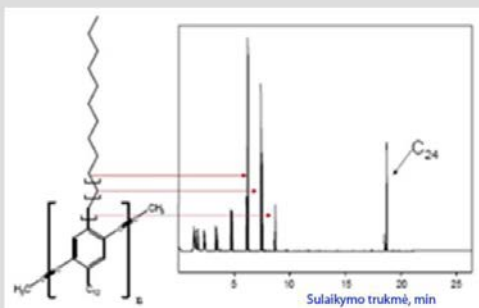
Pirolizinės dujų chromatografijos metu galima nustatyti monomerines grandis (kopolimero sudėtį), stereoreguliarumą (taktiškumą), makromolekulių architektūrą (blokiniai, skiepytieji, šakotieji polimerai), įvertinti, ar tai yra polimerų mišinys, ar kopolimeras, taip pat nustatyti polimere esančius priedus.

Sparčioji pirolizė. Polimeras sparčiai (< 5 sek.) įkaitinamas iki aukštos temperatūros (> 500 °C) taip sudarant galimybes skilti makromolekulei, tačiau išlieka ir maža antrinių reakcijų tikimybė; tam platinos vielą reikia padengti polimero danga ir viela paleisti elektros srovę.

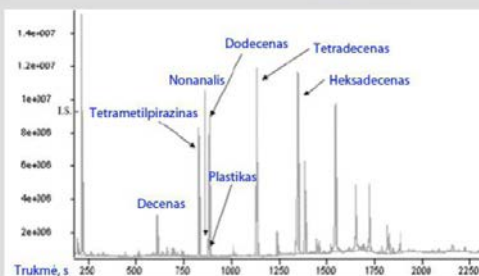
Statinė pirolizė – lėtas arba izoterminis polimero kaitinimas uždaroje sistemoje, kartais ir esant vandens. Bandinys kaitinamas mikrokrosnyje. Naudojama geologinių struktūrų (hidroterminių sistemų, naftos ir pan.) susidarymui pamėgdžioti

Lazerinė pirolizė. Kaitinimui naudojama lazerio spinduliuotė. Privalumas – nereikia ruošti bandinių, trūkumai – dujinius produktus reikia „išpūsti“ iš pirolizės zonos; pirolizės chromatogramos skirtingos (priklauso nuo pulso dažnio, bangos ilgio ir t. t.).

Pirolizinė dujų chromatografija



Poli(dodecil-p-fenilenetilenilo) pirolizės chromatograma



Pagal alkanų ir olefinų santykį pirolizės produktuose galima nustatyti PE rūšį:

Alkanų ir olefinų santykis:

HDPE – 49 : 51

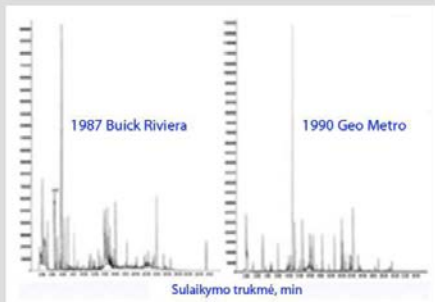
LLDPE – 83 : 27

LDPE – 62 : 38

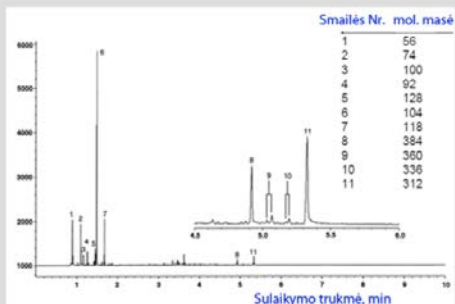
Paveiksle pavaizduotas polietileno pirolizės chromatogramos fragmentas. Signalai nustatyti masių spektrometrijos metodu. Iš pirolizės chromatogramos matyti, kad vyrauja gana ilgi makromolekulės fragmentai (C₁₀–C₂₀), dauguma jų yra alkenai (nesotieji junginiai), skilimo produktai sulaikomi nuo 10 iki 30 min.

Yra žinoma, kad pagal sočiųjų ir nesočiųjų skilimo produktų (alkanų ir alkenų) santykį pirolizės produktuose galima nustatyti polietileno rūšį. Įvairių rūšių polietileno alkanų ir alkenų santykis yra toks: HDPE – 49 : 51; LLDPE – 83 : 27; LDPE – 62 : 38.

Pirolizinė dujų chromatografija



Automobilių dažų pirolizės chromatogramos „pirštų atspaudai“



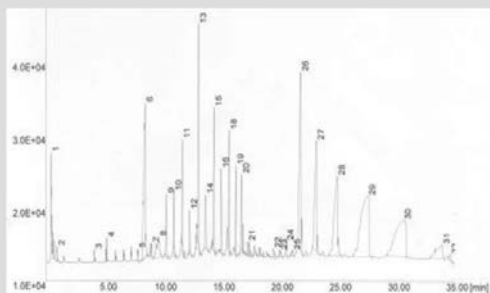
Kopolimero latekso pirolizės chromatograma:
 1 – butenas, 2 – butanolis, 3 – MMA,
 4 – toluenas, 5 – BA, 6 – stirenas,
 7 – metilstirenas, 8 – BA trimeras,
 9 – (stirenas)(BA)₂, 10 – (stirenas)₂(BA),
 11 – stireno trimeras.

S. L. Morgan, University of South Carolina, Sermacs, 2004.

Paveiksle (kairėje) pavaizduotos automobilių dažų pirolizės chromatogramos, užrašytos dažų pavyzdžius paėmus iš avarijos vietos. Net nepriskyrus atskirų signalų, akivaizdžiai matyti, kad „polimerų pirštų atspaudai“ yra skirtingi (skiriasi stipriausių signalų sulaikymo trukmė, signalų tankis ir pan.), t. y. dažai yra skirtingų kategorijų. Palyginus su duomenų bazių duomenimis nustatyta, kad vieni dažai priklauso 1987 m. automobiliui *Buick Riviera*, kiti – 1990 m. automobiliui *Geo Metro*.

Paveiksle (dešinėje) pateikta kopolimerinio latekso pirolizės chromatograma, kurioje esantys signalai identifikuoti masių spektrometrijos metodu. Atskiri signalai priskiriami butenui, butanolui, metilmetakrilatui, tolueniui, butilakrilatui (BA), stirenui (St), metilstirenui, BA trimerui, St-(BA)₂ trimerui, (St)₂(BA) trimerui ir St trimerui. Iš šių duomenų galima spręsti, kad lateksą sudarė statistiniai stireno ir butilakrilato kopolimerai (blokiniuose kopolimeruose mišrių trimerų nebūtų).

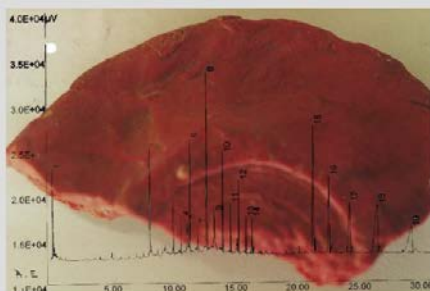
Pirolizinė dujų chromatografija



Bičių vaško pirolizės chromatograma. Būdingoji sritis tarp 17 ir 22 min.



Pergamento atspaudo pirolizės chromatograma



Pirolizės chromatogramos naudojamos ne tik įvairioms medžiagoms atpažinti, bet ir jų kilmei ar grynumui įrodyti. Jos labai tinka kultūros vertybių medžiagoms identifikuoti, nes reikalingi maži jų kiekiai, bandinius galima paimti iš pažeistų vietų ir pan.

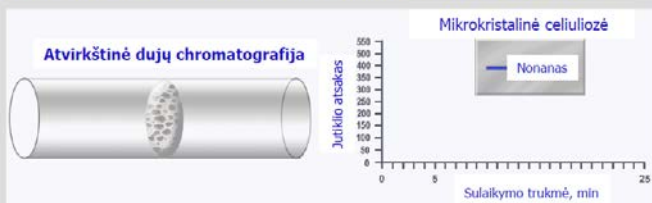
Paveiksle viršuje pateikta bičių vaško pirolizės chromatograma. Bičių vaško pirolizės chromatograma skiriasi nuo kitų vaškų pirolizės chromatogramų, nes yra jai būdinga sritis tarp sulaukymo laikų nuo 17 iki 22 min.

Paveiksle apačioje parodytas pergamento atspaudo gabalėlis ir pateikta jo pirolizės chromatograma. Tai yra savotiška etiketė, pagal kurią tą pergamentą galima priskirti tam tikrai epochai.

Atvirkštinė dujų chromatografija

PRINCIPAS

Tai toks dujų chromatografijos metodas, kai polimeras naudojamas kaip nejudanti fazė **ir tiriama jo sąveika su žinomu lakiu junginiu**. Ištyrus tokią sąveiką, galima įvertinti tiek tiriamo polimero savybes, tiek sistemos polimeras–lakusis junginys sąveikas.



Į chromatografą įleidžiama (pulsais) tik viena laki medžiaga, todėl gaunamas **vienas signalas**. Visa informacija – **sulaikymo trukmė**. Tiriama sulaikymo trukmės priklausomybė nuo temperatūros, lakaus junginio koncentracijos, judančiosios fazės srauto greičio.

Atvirkštinė (inversinė) dujų chromatografija – tai toks dujų chromatografijos metodas, kai polimeras naudojamas kaip nejudančioji fazė ir tiriama jo sąveika su žinomu lakiu junginiu. Ištyrus tokią sąveiką, galima įvertinti tiek tiriamojo polimero savybes, tiek sistemos polimeras–lakusis junginys sąveikas.

Į chromatografą įleidžiama (pulsais) tik viena laki medžiaga, todėl gaunamas vienas signalas. Visa informacija – sulaikymo trukmė. Tiriama sulaikymo trukmės priklausomybė nuo temperatūros, lakaus junginio koncentracijos, judančiosios fazės srauto greičio.

Atvirkštinė dujų chromatografija – ne analizinis, o medžiagų apibūdinimo metodas. Įvertinama polimerinė medžiaga, kuri šiuo atveju yra nejudančioji fazė. Įvertinamas lakaus junginio giminingumas polimerui, jo sorbcinė ir difuzijos geba.

Atvirkštinė dujų chromatografija

Tyrimams naudojamas įprastas dujų chromatografas, tik kolonėlėje kieto inertinio **užpildo paviršius padengiamas plona polimero plėvele** arba kolonėlė tiesiog užpildoma **polimero milteliais ar pluoštu**.

Tiriant sulaikymo trukmės priklausomybę nuo temperatūros, galima nustatyti **pirmo ir antro laipsnio termodinaminius virsmus**, būtent **polimerų stiklėjimo ir lydymosi temperatūras**. Galima įvertinti T_g priklausomybę nuo santykinės drėgmės.

Naudojant atvirkštinę dujų chromatografiją, galima įvertinti :

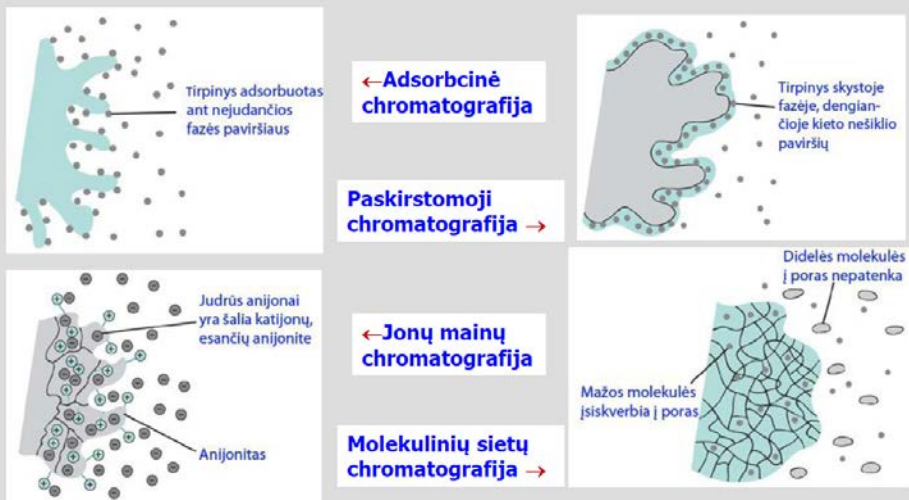
- ✓ nejudančiosios fazės **paviršiaus energiją**, adsorbcijos entalpiją ir entropiją;
- ✓ nejudančiosios fazės **rūgštines–bazines savybes** ir poliškumą;
- ✓ polimero–lakaus junginio (tirpiklio) **tarpusavio sąveikos rodiklius**;
- ✓ polimerų **tirpumo rodiklius** (Hildebranto, Hanseno ir pan.);
- ✓ lakaus junginio **difuzijos kinetiką (difuzijos koeficientą)**.

Tyrimams naudojamas įprastas dujų chromatografas, tik kolonėlėje kieto inertinio užpildo paviršius padengiamas plona polimero plėvele arba kolonėlė tiesiog pripildoma polimero miltelių ar pluošto (turi būti sukurtas didelis nejudančiosios fazės paviršius). Kolonėlėje polimero plėvelę galima gauti taip: 5–10 % polimero tirpalas įleidžiamas į judančiosios fazės (azoto) srautą ir praleidžiamas per kolonėlę; azoto srovė išgarina tirpiklį, ir polimeras prilimpa prie užpildo paviršiaus – gaunama 1–10 μm storio plėvelė.

Atvirkštinės dujų chromatografijos metodu galima įvertinti nejudančiosios fazės paviršiaus energiją, adsorbcijos entalpiją ir entropiją, polimero ir lakaus junginio (tirpiklio) sąveikos rodiklius, polimerų tirpumo rodiklius (Hildebranto, Hanseno ir pan.), lakaus junginio difuzijos kinetiką (difuzijos koeficientą). Tiriant sulaikymo trukmės priklausomybę nuo temperatūros, galima nustatyti pirmo ir antro laipsnio termodinaminius virsmus, būtent – polimerų stiklėjimo ir lydymosi temperatūras.

Skysčių chromatografija

Skysčių chromatografija – eliuentas (judanti fazė) yra skystis

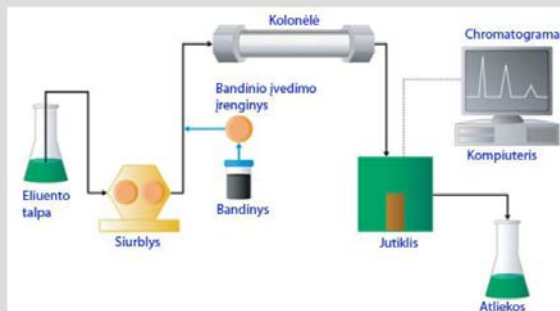


D. C. Harris. *Exploring Chemical Analysis*, 3rd ed. – Freeman & Co, 2004.

Skysčių chromatografijoje eliuentas (judančioji fazė) yra skystis. Skiriamos keturios pagrindinės skysčių chromatografijos rūšys:

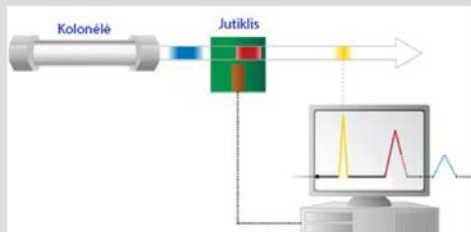
1. Adsorbcinė chromatografija – nejudančioji fazė yra kietą. Frakcionuojamos medžiagos komponentų sorbcija vyksta kietos nejudančiosios fazės (sorbento) paviršiuje.
2. Paskirstomoji chromatografija – nejudančioji fazė yra skysta. Nejudančioji skysta fazė dengia kieto nešiklio paviršių; frakcionuojamos medžiagos komponentai pagal giminingumą pasiskirsto tarp dviejų skystų fazių (eliuento ir nejudančiosios fazės).
3. Jonų mainų chromatografija – nejudančioji fazė turi krūvį. Frakcionuojamos medžiagos komponentai, priklausomai nuo jų krūvio tankio, su nejudančiąja faze (jonitu) sudaro stipresnius ar silpnesnius joninius ryšius.
4. Molekulinių sietų chromatografija – nejudančioji fazė yra porėta. Frakcionuojamos medžiagos komponentai, priklausomai nuo jų matmenų (dydžio), arba patenka į nejudančiosios fazės poras, arba į jas nepatenka.

Skysčių chromatografija



Pagrindinės skysčių chromatografo dalys:

judančiosios fazės rezervuaras, siurblys, bandinio įvedimo sistema, kolonėlė, jutiklis ir duomenų apdorojimo sistema. Už jutiklio dar gali būti įrengta frakcijų rinkimo sistema.



Efektvyioji skysčių chromatografija (**HPLC**) – kolonėlė plona, jos paviršius padengtas plonu sorbento sluoksniu, eliuentas ja gali pratekėti tik sukūrus **didelį slėgį**.

Skysčių chromatografija skirstoma į kolonėlinę skysčių chromatografiją ir efektyviają skysčių chromatografiją (HPLC). Kolonėlinė skysčių chromatografija ne tokia efektyvi, tačiau ji tinka preparatiniams tikslams (tam tikrai frakcijai atskirti). HPLC yra analizinė; HPLC kolonėlė plona, jos vidinis paviršius padengtas plonu nejudančiosios fazės sluoksniu. Per tokią kolonėlę eliuentas gali pratekėti tik sukūrus didelį slėgį (paprastai iki 40 MPa).

Pagrindinės skysčių chromatografo dalys yra judančiosios fazės rezervuaras, siurblys, bandinio pripildymo sistema, kolonėlė, jutiklis ir duomenų apdorojimo sistema. Po jutiklio dar gali būti įrengta frakcijų rinkimo sistema.

Skysčių chromatografija

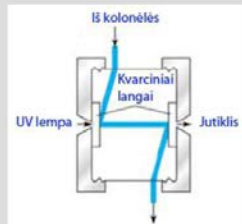
Kolonėlės



HPLC kolonėlės yra nerūdijančio plieno vamzdeliai, kurių skersmuo 3–5 mm, o ilgis 10–30 cm. Eliunto tėkmės greitis – 0,1–2 ml/min.

Jutikliai

HPLC Jutiklis	Jautris
UV /VIS	10 pg
Fluorescencinis	10 fg
Lūžio rodiklio	1 ng
FTIR	1 μg
Laidumo	1 ng
Elektrocheminis	100 pg



Populiariausi **UV/VIS jutikliai**, matuojantys sugertį esant keliems fiksuotiems bangos ilgiams.

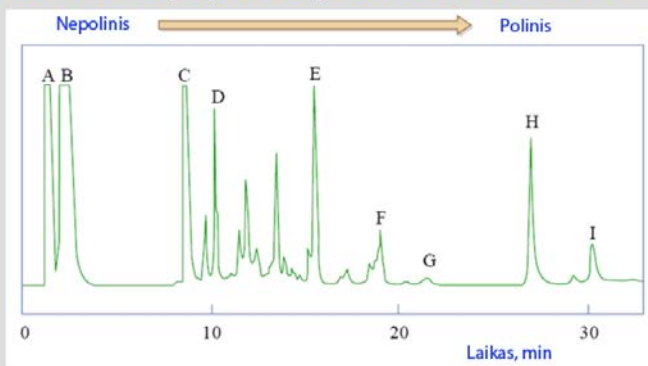
214 nm – monomerai, peptidai, baltymai;
280 nm – aromatinės grupės šoninėje grandinėje.

HPLC kolonėlės yra nerūdijančio plieno vamzdeliai, kurių skersmuo 3–5 mm, o ilgis 10–30 cm. Prieš pagrindinę kolonėlę visada įrengiama apsauginė kolonėlė; jos paskirtis – neleisti į kolonėlę patekti neištirpusioms ar labai stipriai sulaikomiems medžiagoms. Eliunto tėkmės per HPLC kolonėlę greitis – 0,1–2 ml/min.

Skysčių chromatografijoje naudojama gana daug jutiklių: UV/VIS, laidumo, lūžio rodiklio, fluorescencinis, FTIR, elektrocheminis ir kt. Jutiklio pasirinkimas priklauso nuo chromatografijos rūšies ir analizuojamos medžiagos prigimties. Jutiklių jautrumas skirtingas: jautriausias fluorescencinis, nejautriausias – FTIR. Populiariausi UV/VIS jutikliai, kurie yra pakankamai jautrūs, paprasti ir gana pigūs. Jie tinka tada, kai tiriamoji medžiaga turi sugertį UV ar matomoje srityje. Tinka tirti aromatinės medžiagas, monomerus, baltymus ir kitus chromoforines grupes turinčius junginius. Laidumo jutikliai naudojami, kai reikia atskirti krūvį turinčius komponentus.

Skysčių chromatografija

NORMALIŲJŲ FAZIŲ CHROMATOGRAFIJA



Nejudančioji fazė (**sorbentas**) – **polinė**, eliuentas – **nepolinis**.

Medžiagos sulaikomos dėl polinių sąveikų su nejudančia faze.

Kolonėlės pripildomos **silikagelio**, eliuentas – **heksanas**.

Polinės medžiagos kolonėlėje išbus ilgiau.

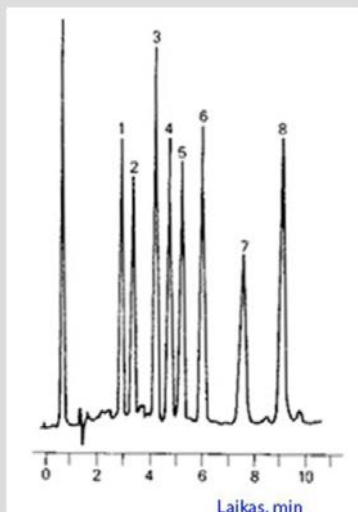
Riebiųjų
medžiagų
ekstrakto
chromatograma

Normaliųjų fazių chromatografija yra tada, kada nejudančioji fazė (sorbentas) yra polinė, o eliuentas – nepolinis. Šiuo atveju kolonėlės pripildomos silikagelio, eliuentas dažniausiai yra heksanas. Atskiri medžiagos komponentai sulaikomi kolonėlėje dėl polinių sąveikų su nejudančia faze. Taigi normaliųjų fazių chromatografijoje polinės medžiagos kolonėlėje išbūna ilgiau. Tinka tiriant ne tokias polines medžiagas (polinės medžiagos nesimaišo su nepoliniu elientu).

Paveiksle pateikta riebiųjų medžiagų ekstrakto normaliųjų fazių skysčių chromatograma. Eliuavimo trukmė apie 30 min, atskiriama daugiau negu 10 komponentų.

Skysčių chromatografija

PRIEŠINGŲJŲ FAZIŲ CHROMATOGRAFIJA



Eliuentas yra poliškesnis už nejudančiąją fazę (sorbentą).

Sorbentas (pvz., silikagelis) yra modifikuotas hidrofobinėmis grupėmis – angliavandeniliais (pvz., C_{18}), fenilgrupėmis ir pan. **Eliuentas** – vandens ir organinių tirpiklių mišinys (**acetonitrilo ir vandens**). Eliuentą parinkti sunku.

Polinės medžiagos kolonėlėje išbūna trumpiau.

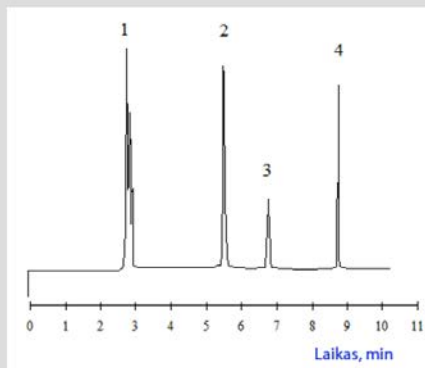
Priešingųjų fazių chromatografija yra tada, kai eliuentas yra poliškesnis už nejudančiąją fazę (sorbentą). Šiuo atveju sorbentas (pavyzdžiui, silikagelis) yra modifikuotas hidrofobinėmis grupėmis – angliavandeniliais (pavyzdžiui, C_{18}), fenilgrupėmis ir pan. Eliuentas – vandens ir organinių tirpiklių mišinys (pavyzdžiui, acetonitrilo ir vandens). Atskiri medžiagos komponentai sulaikomi kolonėlėje dėl jų nepolinių grupių sąveikos su nepoline nejudančiąja faze. Priešingųjų fazių chromatografijoje polinės medžiagos kolonėlėje išbūna trumpiau.

Pagrindinė priešingųjų fazių chromatografijos problema – sunku parinkti eliuentą. Jį gali sudaryti net 4–5 komponentai: organinis tirpiklis (metanolis, etanolis, acetonitrilas), vanduo, jonų poras sudarantys priedai (dodecilsulfatas), hidrofobiniai priešjonai (trifluoroacto rūgštis), buferiai.

Priešingųjų fazių chromatografija tinka tirti polines medžiagas ir pastaruoju metu taikoma dažniau negu normaliųjų fazių chromatografija.

Skysčių chromatografija

PRIEŠINGŲJŲ FAZIŲ CHROMATOGRAFIJA



DMAEMA-C₁₂DM kopolimerizacijos mišinio priešingųjų fazių HPLC chromatograma.

Signalai: 1) nejonogeninės medžiagos (tirpiklis, iniciatorius ir inhibitorius), 2) DMAEMA, 3) VS (benziltrimetilamonio chloridas), 4) C₁₂DM.

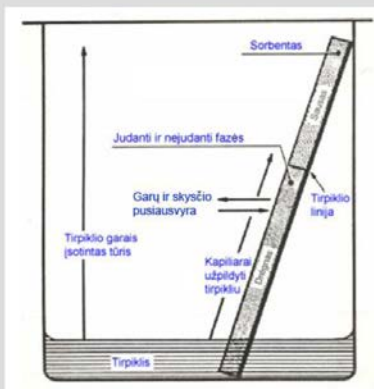
Judančioji fazė: acetonitrilas – 40 %, metanolis – 17 %, buferinis tirpalas (pH 5,0, 1/15 mol/l) – 33 %, vanduo – 10 % ir natrio dodecilsulfatas – 4 mmol/l.

J. Juodaityte. Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 1999.

Paveiksle pateikta dimetilaminoetilmetakrilato (DMAEMA) ir šio monomero ketvirtinės druskos, turinčios dodecilkaitą (C₁₂DM), kopolimerizacijos mišinio priešingųjų fazių HPLC chromatograma, užrašyta VU Polimerų chemijos katedroje. Judančiąją fazę sudaro: acetonitrilas – 40 %, metanolis – 17 %, buferinis tirpalas (pH 5,0, 1/15 mol/l) – 33 %, vanduo – 10 % ir natrio dodecilsulfatas – 4 mmol/l. Eliuento sudėtis buvo keičiama siekiant nustatyti sąlygas, kurioms esant monomerai ir vidinis standartas (VS) būtų atskirti ir vienas nuo kito, ir nuo kitų reakcijos mišinyje esančių medžiagų. Jų smailės chromatogramoje turi būti pakankamai simetriškos ir neišplitusios. Lyginant monomerams priskirtų signalų kitimą vidinio standarto signalo (jo intensyvumas nekinta) atžvilgiu, skaičiuojama kiekvieno monomero konversija kopolimerizacijos metu, momentinė kopolimero sudėtis, monomerų santykiniai aktyvumai, kopolimero sudėties sklaida ir kiti svarbūs rodikliai.

Chromatogramoje yra šie signalai: 1) nejonogeninės medžiagos (tirpiklis, iniciatorius ir inhibitorius); 2) DMAEMA; 3) VS (benziltrimetilamonio chloridas); 4) C₁₂DM.

Plonasluoksnė chromatografija



Greitas, nebrangus, lankstus metodas, nereikalaujantis beveik jokios įrangos.

Plonasluoksnė chromatografija (TLC) – skysčių chromatografijos atmaina, kai nejudančioji fazė yra chromatografinę plokštelę dengiantis sorbento sluoksnis.

Kai tirpiklio (eliuento) linija pasiekia bandinio tašką, bandinyje esančios medžiagos ištirpsta tirpiklyje ir dėl kapiliarinių jėgų juda plokštele aukštyn. Junginio judėjimo greitis (**dėmės atstumas nuo pradžios linijos**) priklauso nuo medžiagos tirpumo, poliškumo, molekulių dydžio. **Polinės medžiagos juda lėtai** (atstumas mažas), nepolinės – greičiau (atstumas didesnis).

Plonasluoksnė chromatografija (TLC) – skysčių chromatografijos atmaina, kai nejudančioji fazė yra chromatografinę plokštelę dengiantis sorbento sluoksnis. Chromatografinę plokštelę su uždėtais bandinių taškais pasvirai įstatoma į stiklinę su eliuentu ir uždengiama. Eliuentas dėl kapiliarinių jėgų kyla plokštele aukštyn.

Kai tirpiklio (eliuento) linija pasiekia bandinio tašką, bandinyje esančios medžiagos ištirpsta eliuente ir kartu su eliuentu juda plokštele aukštyn. Junginio migracijos greitis (dėmės atstumas nuo pradžios linijos) priklauso nuo medžiagos tirpumo, poliškumo, molekulių dydžio. Polinės medžiagos juda lėtai (atstumas mažas), nepolinės – greičiau (atstumas didesnis).

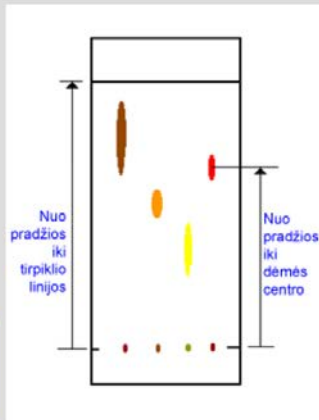
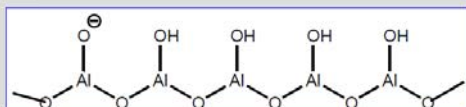
Tai greitas, nebrangus ir lankstus metodas, nereikalaujantis beveik jokios įrangos.

Plonasluoksnė chromatografija

CHROMATOGRAFINĖ PLOKŠTELĖ

Plonasluoksnėje chromatografijoje naudojami **stiklo, plastiko ar metalinės plokštelės** (dažniausiai 10×20 cm), padengtos plonu sorbento sluoksniu. **Nejudančioji fazė** paprastai yra arba **aliuminio oksidas**, arba **silicio dioksidas**.

Bandinys: 0,01–0,1 % tirpalas, mažą dėmę (skersmuo < 5 mm), 1–2 cm nuo apatinio plokštelės krašto.



Plonasluoksnėje chromatografijoje naudojami stiklo, plastiko ar metalinės plokštelės (dažniausiai 10×20 cm), padengtos plonu sorbento sluoksniu. Kaip sorbentas paprastai naudojamas arba aliuminio oksidas, arba silicio dioksidas. Tai yra polinės medžiagos. Silicio dioksidu (silikageliu) padengtos plokštelės naudojamos tada, kai reikia atskirti poliškesnius komponentus; aliuminio oksido sluoksnis, atvirkščiai, labiau tinka ne tokiems poliškiems komponentams atskirti. Sorbento sluoksnio storis 100–200 nm, sorbento dalelių dydis 5–20 nm.

Tyrimui plonasluoksnės chromatografijos metodu reikia labai mažo medžiagos kiekio. Paprastai ant plokštelės 1–2 cm nuo apatinio krašto užlašinamas 0,01–0,1 % tirpalo lašas (skersmuo mažesnis nei 5 mm). Chromatografinio tyrimo trukmė 20–200 min.

Plonasluoksnė chromatografija

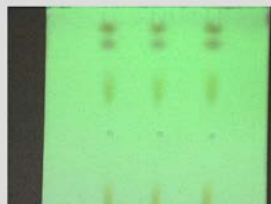
ELIUAVIMAS IR IŠRYŠKINIMAS

Chromatografinės plokštelės eliuavimui paprastai naudojamas **tirpiklių mišinys**, kuriame yra ir polinio, ir nepolinio tirpiklių. Polinis tirpiklis toliau nuneš polinius junginius, nepolinis – nepolinius.

Chromatografinių dėmių **išryškinimas (vizualizacija)** – tai TLC dėmių padarymas matomomis.

Chromatografinės dėmės išryškinamos:

- plokštelę laikant po **UV spinduliuote**;
- plokštelę laikant **jodo garuose**;
- dėmės veikiant **spalvotais reagentais**;
- dėmės veikiant tam tikrais reagentais ir jas **išryškinant atrankiai**.



Chromatografinės plokštelės eliuavimui paprastai naudojamas tirpiklių mišinys, kuriame yra ir polinio, ir nepolinio tirpiklių. Eliuento pavyzdys gali būti 10–30 % metileno chlorido tirpalas heksane. Polinis tirpiklis toliau nuneša polinius junginius, nepolinis – nepolinius.

TLC chromatografinių dėmių išryškinimas (vizualizacija) – tai TLC dėmių padarymas matomomis. Chromatografinės dėmės galima išryškinti keliais būdais: 1) plokštelę laikant po UV spinduliuote; 2) plokštelę laikant jodo garuose; 3) dėmės veikiant spalvotais reagentais; 4) dėmės veikiant tam tikrais reagentais ir jas išryškinant atrankiai.

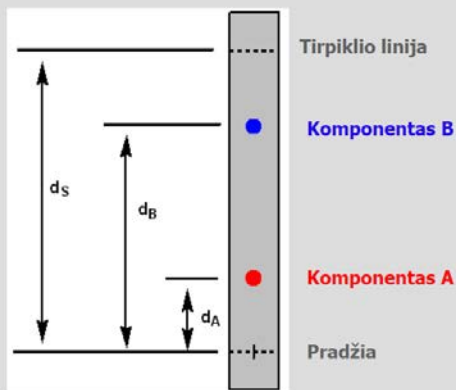
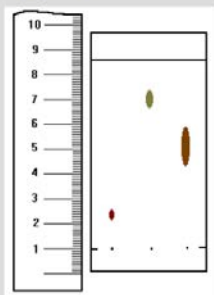
Kartais naudojamas ir destruktivus chromatografinių dėmių išryškinimas: plokštelė apipurškiama H_2SO_4 , dedama į įkaitintą iki $110^{\circ}C$ krosnį ir laikoma 15–20 min; junginys suyra, bet dėmės matomos.

Plonasluoksnė chromatografija

R_f VERTĖ

R_f vertė išreiškiama vieneto dalimis.

Reikia siekti, kad R_f vertė būtų mažesnė kaip 0,8 ir didesnė kaip 0,2 – tada ją lengviau atkartoti.



$$R_{f(A)} = \frac{d_A}{d_s}$$

$$R_{f(B)} = \frac{d_B}{d_s}$$

Komponentų atskyrimas plonasluoksnėje chromatografijoje vertinamas dydžiu R_f . Dydis R_f – tai tam tikro medžiagos komponento ir tirpiklio nueito kelio santykis. R_f vertė išreiškiama vieneto dalimis, paprastai – dviem ženklais po kablelio. Reikia siekti, kad R_f vertė būtų mažesnė kaip 0,8 ir didesnė kaip 0,2 – tada ją lengviau atkartoti.

R_f vertė nėra pastovus dydis, nes ją lemia temperatūra, tirpiklis, dėmės storis ir medžiagos kiekis joje bei kiti junginiai. Jei chromatografijai naudojamas atviras indas, gaunamos didesnės R_f vertės.

Plonasluoksnės chromatografijos metodu dažniausiai atliekama kokybinė analizė, t. y. medžiagos identifikuojamos pagal R_f vertes arba šalia chromatografijos metodu tiriamos kelios medžiagos, pavyzdžiui, žaliava, reakcijos mišinys ir galimi produktai. Kartais atliekama ir kiekybinė analizė – dėmės nugramdomos, ištirpinamos ir medžiagos tiriamos kitais metodais; alternatyva – dėmių tyrimas densitometrijos arba MALDI TOF masių spektrometrijos metodais.

Plonasluoksnė chromatografija

PLONASLUOKSNĖS CHROMATOGRAFIJOS PANAUDOJIMAS

Plonasluoksnės chromatografijos metodu galima:

- **identifikuoti** tiriamas medžiagas;
- nustatyti, kiek **komponentų** yra mišinyje (ar tikrai medžiaga gryna);
- sekti **reakcijos eigą**;
- parinkti sąlygas kolonėlinei chromatografijai;
- stebėti frakcijų, surinktų kolonėlinės chromatografijos metodu, sudėtį;
- įvertinti, ar polimeruose yra **mažamolekulių priemaišų**;
- įvertinti oligomerų **MMP** arba **sudėties sklaidą**;
- **atskirti oligomerinius** kopolimerus nuo homopolimerų ar jų mišinių.

Oligomerų MMP nustatymas pagrįstas tuo, kad fazių santykis (tirpiklio masė / sorbento masė) mažėja tolstant nuo starto linijos. Polimero koncentracija judančioje fazėje didėja, todėl nuėjęs tam tikrą atstumą polimeras pradeda nusėsti, ir pirmiausiai nusėda frakcija, kurios molekulinė masė yra didžiausia. Jei norima **frakcionuoti pagal sudėtį**, paprastai naudojami tirpiklių mišiniai.

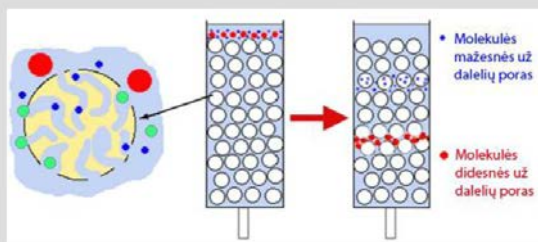
Plonasluoksnės chromatografijos metodu galima:

- identifikuoti tiriamąsias medžiagas;
- nustatyti, kiek komponentų yra mišinyje (ar tikrai medžiaga gryna);
- sekti reakcijos eigą;
- stebėti frakcijų, surinktų naudojant kolonėlinę chromatografiją, sudėtį;
- įvertinti, ar polimeruose yra mažamolekulių priemaišų;
- įvertinti oligomerų molekulių masių pasiskirstymą (MMP) arba sudėties sklaidą;
- atskirti oligomerinius kopolimerus nuo homopolimerų ar jų mišinių.

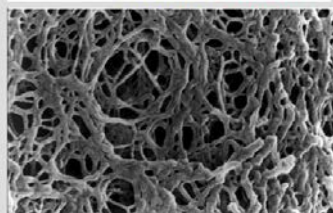
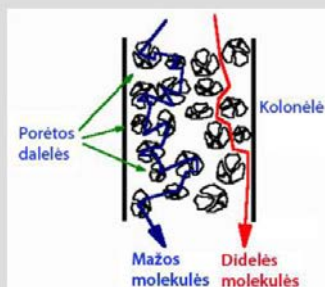
Oligomerų MMP nustatymas pagrįstas tuo, kad fazių santykis (eliuento masė / sorbento masė) mažėja tolstant nuo starto linijos. Judančiojoje fazėje polimero koncentracija didėja, todėl nuėjęs tam tikrą atstumą polimeras pradeda nusėsti, ir pirmiausia sėda frakcija, kurios molekulinė masė yra didžiausia.

Jei norima frakcionuoti pagal sudėtį, paprastai naudojami tirpiklių mišiniai. Parinkus tinkamą eliuentą, galima pasiekti, kad frakcijos, kuriose yra daug A grandžių, nueitų didesnę kelią, negu frakcijos, kuriose šių grandžių mažai. Problema ta, kad metodas tinka tik mažamolekuliams junginiams (oligomerams); didelės molekulinės masės polimerai nejuda, nes kapiliarinės jėgos yra pernelyg silpnos, kad galėtų nešti didelės molekulinės masės (ir tūrio) molekules.

Molekulinių sietų chromatografija



Molekulinių sietų chromatografija yra skysčių chromatografijos metodas, kai makromolekulės atskiriamos pagal jų **hidrodinaminius tūrius**. Mažos makromolekulės gali įsiskverbti į poras, o didelės makromolekulės – ne. **Didelių makromolekulių kelias yra trumpesnis** ir jos išplaunamos pirmos.



Molekulinių sietų chromatografija yra skysčių chromatografijos metodas, kai makromolekulės atskiriamos pagal jų hidrodinaminius tūrius. Atskyrimas vyksta, kai bandinys teka per kolonėlę, užpildytą porėtąja medžiaga. Porėtoji medžiaga yra granulių pavidalo; eliuente granulės išbrinksta ir makromolekulės gali jas pasiekti: mažos makromolekulės įsiskverbia į poras, o didelės į jas nepatenka. Pačios mažiausios makromolekulės įsiskverbia į smulkiausias poras, todėl kolonėlėje jos sulaikomos ilgiausiai. Didelės makromolekulės apteka išbrinkusias granules, jų kelias yra trumpesnis, todėl jos išplaunamos pirmos.

Molekulinių sietų chromatografija

APIBRĖŽTYS

Vartojami keli gretimi terminai:

1. **Filtravimas per gelį**
(*Gel-filtration*, 1959)
2. **Atskyrimo pagal dydį chromatografija**
(*Size exclusion chromatography*, **SEC**, 1962)
3. **Molekulinių sietų chromatografija**
(*Molecular sieve chromatography*, 1962)
4. **Gelių chromatografija**
(*Gel permeation chromatography*, **GPC**, 1964)



Naudojant **šiuolaikinį SEC aparatą** su trimis jutikliais, galima nustatyti: **polimerų molekulinę masę** (M_w ir M_n), **MMP**, **ribinį klampos skaičių (IV)**, **makromolekulių hidrodinaminį spindulį (R_h)** ir **sukimosi spindulį (R_g)**, taip pat įvertinti makromolekulių konformaciją, agregaciją, šakotumą ir kopolimerų sudėtį.

Jutikliai: koncentraciniai (RI, išgarinantis šviesos sklaidos), molekulinės masės (šviesos sklaidos), sudėties ir struktūros (klamos, UV, IR).

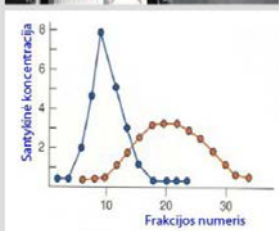
Molekulinių sietų chromatografijai apibūdinti vartojami keli gretimi terminai: 1) filtravimas per gelį (*gel-filtration*, 1959); 2) atskyrimo pagal dydį chromatografija (*size exclusion chromatography*, MSC, 1962); 3) molekulinių sietų chromatografija (*molecular sieve chromatography*, 1962); 4) gelių chromatografija (*gel permeation chromatography*, GPC, 1964). Anksčiau chromatografiją polimerų molekulinėms masėms nustatyti buvo priimta vadinti GPC, dabar ji vadinama MSC.

Šiuolaikiniu MSC prietaisu, turinčiu 3–4 jutiklius, galima nustatyti polimerų molekulinę masę (M_w ir M_n), molekulinių masių pasiskirstymą, ribinį klampos skaičių (IV), makromolekulių hidrodinaminį spindulį (R_h) ir sukimosi spindulį (R_g), taip pat įvertinti makromolekulių konformaciją, agregaciją, šakotumą ir kopolimerų sudėtį.

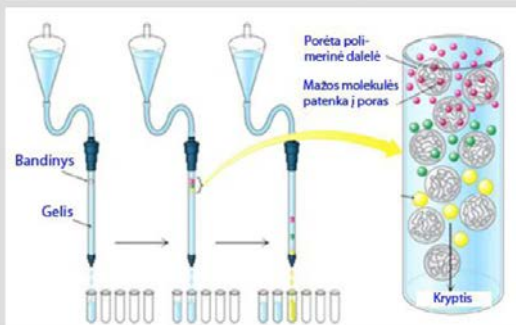
Šiuolaikiniai MSC turi trijų tipų jutiklius: koncentracijos (RI, išgarinantis šviesos sklaidos), molekulinės masės (šviesos sklaidos), sudėties ir struktūros (klamos, UV, IR).

Molekulinių sietų chromatografija

Filtravimas per gelį



Filtravimas per gelį – tai preparatinė molekulinė chromatografija, naudojama norint surinkti tam tikrų matmenų **makromolekulių frakcijas**, taip pat **atskirti** makromolekules nuo mažamolekulių **medžiagų** (pvz., druskų) ir oligomerų. Paprastai vykdoma vandeniniuose (arba druskų) tirpaluose.



Filtravimas per gelį – tai preparatinė molekulinė chromatografija, naudojama norint surinkti tam tikrų matmenų makromolekulių frakcijas, taip pat atskirti makromolekules nuo mažamolekulių medžiagų (pavyzdžiui, druskų) ir oligomerų. Paprastai vykdoma vandeniniuose (arba druskų) tirpaluose, frakcionuojami vandenyje tirpūs polimerai (dažniausiai baltymai), geliai – hidrofiliniai susiūtieji polimerai (dekstranas, agarozė). Galima tirtitik praskiestus polimerų tirpalus, todėl šiuo metodu galima išgryninti tik mažus polimerų kiekius (nuo kelių miligramų iki keliolikos gramų), ir tai trunka keletą valandų. Metodas gana brangus ir sudėtingas, todėl paprastai naudojamas tik biotechnologijų srityje. Naudojant keletą jutiklių (pavyzdžiui, UV ir laidumo), nustatoma, kuriuose mėgintuvėliuose yra grynas polimeras, kuriuose – druskos arba druskomis užterštas polimeras.

Filtravimui per gelį naudojami *Sephadex* (tinklintas dekstranas), *Seph-rose* (tinklinta agarozė), *Bio-Gel* (tinklintas poliakrilamidas) ir kt. geliai. Pavyzdžiui, *Sephadex G25* skirstymas į frakcijas vyksta 1000 – 5000, *Sephadex G100* – 4000 – 150 000, o *Seph-rose 2B* – 70 000–40 000 000 ribose.

Molekulinių sietų chromatografija

KOLONĖLĖS IR GELIAI

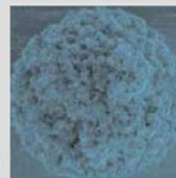


SEC kolonėlės pripildomos **polimerinių** dalelių, kurių skersmuo apie 10 μm .

Polimerinės dalelės eliuente **išbrinksta**, o jų **porų dydis** priklauso nuo tinklinimo laipsnio.

Geliai **hidrofobiniams** polimerams: **stireno ir divinilbenzeno** kopolimerai, **eliuentas – THF**.

Geliai **hidrofiliniams** polimerams: Tinklinto **PEO**, tinklinto **dekstrano** arba tinklinto hidrofilinio **polimetakrilato**, **eliuentas** vanduo arba **druskų tirpalai**.



Geliai polimerų frakcionavimui

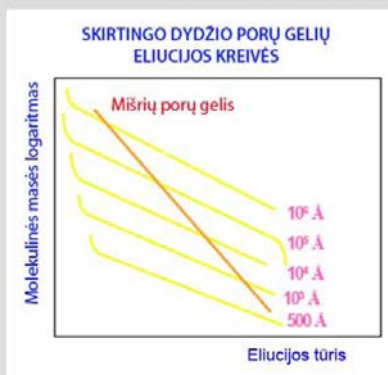
Molekulinė masė	Porų skersmuo, A
100–1 000	50
250–2 500	100
1 000–18 000	500
5 000–40 000	10 ³
10 000–200 000	10 ⁴
50 000–1 000 000	10 ⁵
200 000–5 000 000	10 ⁶

MSC kolonėlės pripildomos polimerinių dalelių, kurių skersmuo apie 10 μm . Polimerinės dalelės eliuente išbrinksta, o jų porų dydis priklauso nuo tinklinimo laipsnio. Stipriai tinklintų dalelių porų skersmuo yra apie 5 nm, labai mažai tinklintų – iki 100 mikronų. Parinkus kolonėles su tam tikro dydžio porų užpildu, galima skirstyti į frakcijas pasirinktame molekulinių masių intervale.

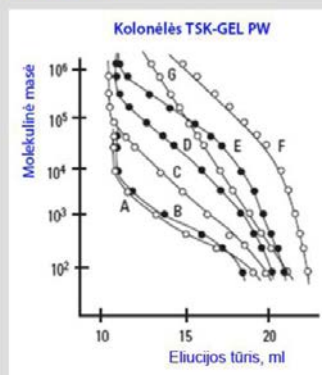
Hidrofobiniams polimerams tinka geliai, kurie gaunami stireno ir divinilbenzeno kopolimerizacijos metu; idealus tokių gelių eliuentas yra tetrahidrofuranas (THF). Geliai hidrofiliniams polimerams gaminami iš tinklinto polietilenoksido, tinklinto dekstrano arba tinklinto hidroksilinto polimetakrilato, eliuentas – vanduo arba druskų tirpalai.

Molekulinių sietų chromatografija

KOLONĖLĖS IR GELIAI



Ryšys tarp **molekulinės masės** ir **eliucijos tūrio**, naudojant tam tikro porų dydžio gelius.



60 cm ilgio ir 7,5 mm skersmens kolonėlės TSK-GEL PW; G – mišrių porų kolonėlė.

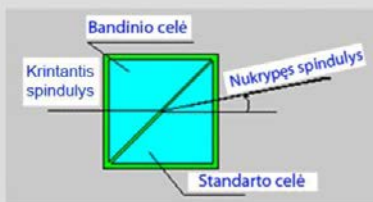
Kalibruojant kolonėles su tam tikro dydžio porų užpildu, nustatomas ryšys tarp frakcionuojamo polimero molekulinės masės ir eliuento tūrio. Iš paveikslų matyti, kad kolonėlėse su tam tikro dydžio porų užpildu frakcionavimas vyksta gana siaurame molekulinių masių intervale. Privalumas – didelis jautrumas (eliuento tūris pakinta santykinai daug, molekulinė masė – mažai); trūkumas – „nematyti“ arba didelių makromolekulių, arba oligomerų. Naudojant mišrių porų kolonėlę, į frakcijas galima skirstyti visame molekulinių masių intervale, tačiau sumažėja jautrumas ir molekulinės masės nustatomos nelabai tiksliai.

Naudojamos 30 arba 60 cm ilgio ir 7,5 mm skersmens kolonėlės.

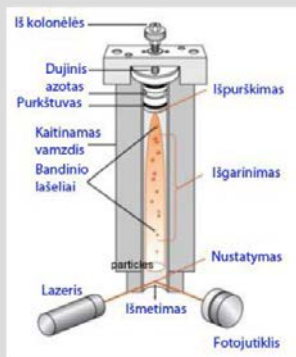
Molekulinių sietų chromatografija

Koncentracijos jutikliai

Koncentracijos jutikliai (signalas proporcingas polimero koncentracijai) yra **lūžio rodiklio (RI)** jutiklis ir **išgarinantis šviesos sklaidos** jutiklis, prie jų galima priskirti ir UV jutiklį.



Lūžio rodiklio jutiklis duoda signalą, jei pakinta lūžio rodiklis (matuoja šviesos spindulio nuokrypį).



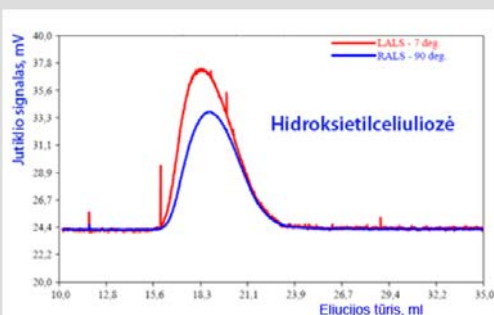
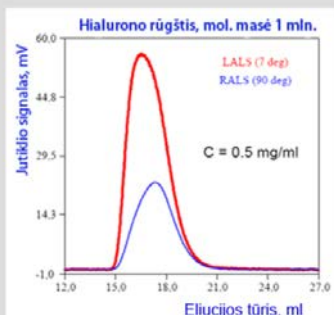
Išgarinantiame šviesos sklaidos jutiklyje išgarinamas iš kolonėlės ištekejęs eliuentas; jei buvo polimero, makromolekulės išsklaido lazerio šviesą.

Koncentracijos jutikliai (signalas proporcingas polimero koncentracijai) yra lūžio rodiklio (RI) jutiklis ir išgarinantis šviesos sklaidos jutiklis, prie jų galima priskirti ir UV jutiklį.

Lūžio rodiklio jutiklis brėžia smaile, jei pakinta lūžio rodiklis (matuoja šviesos spindulio nuokrypį). Šis jutiklis yra diferencialinis, t. y. jis nustato ne polimero tirpalo lūžio rodiklį, o tik jo pokytį (skirtumą nuo tirpiklio lūžio rodiklio); lūžio rodiklio pokytis nustatomas ties 6–7 ženklų po kablelio. Tai vienas iš universaliausių jutiklių; trūkumai – santykinai mažas jautrumas, didelė priklausomybė nuo temperatūros.

Išgarinantis šviesos sklaidos jutiklis yra pakankamai universalus ir jautresnis už RI, tačiau ir jis pats, ir jo priežiūra gerokai brangesni. Tokiame jutiklyje išgarinamas iš kolonėlės ištekejęs eliuentas; jei buvo polimero, susidaro dalelės, kurios išsklaido lazerio šviesą.

Molekulinių sietų chromatografija



Šviesos sklaidos jutikliai

Šviesos sklaida stačiu kampu (90°) (RALS) tinka tirti makromolekules, kurių skersmuo iki 10 nm.

Šviesos sklaida mažu kampu (7°) (LALS) tinka tirti bet kokio dydžio ir formos makromolekules. Geriausias metodas absoliučiajai molekulinei masei nustatyti.

Šviesos sklaida daugeliu kampų (MALS)

Sudėtingiau, nes reikalinga ekstrapoliacija. Mažas signalo ir triukšmo santykis, kai maži sklaidos kampai arba tiriamos mažos molekulės.

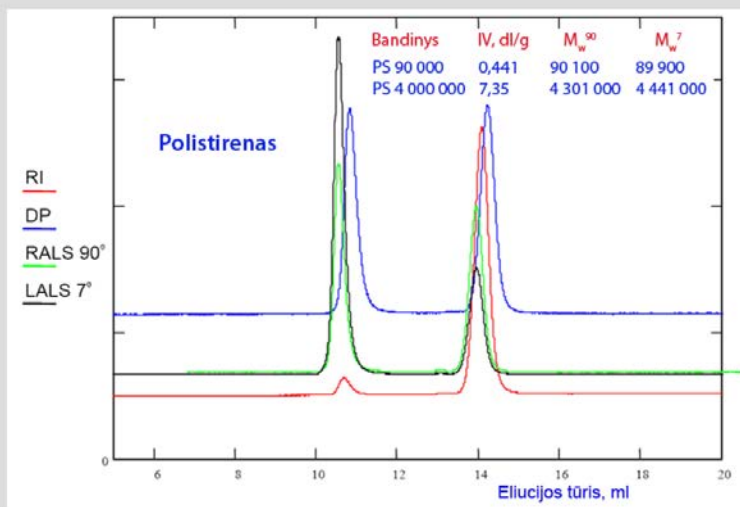
W. S. Wong, Viscotek Corporation, 2004.

Šviesos sklaidos jutikliai yra trijų tipų.

1. Šviesos sklaida stačiu kampu (90°) (RALS). Šis jutiklis tinka polimerams, kurių skersmuo iki 10 nm. Galima naudoti ir didesnėms makromolekulėms tirti, jeigu nevyksta jokių jų struktūrinių kitimų. Jutiklis yra tikslus, paprastas naudoti.
2. Šviesos sklaida mažu kampu (7°) (LALS). Šis jutiklis geriausiai tinka absoliučiajai molekulinei masei nustatyti. Realizuoti sklaidą tokiu mažu kampu techniškai sudėtinga, nes reikia matuoti arti lazerio spindulio. Dulkės didelio poveikio neturi.
3. Šviesos sklaida daugeliu kampų (MALS). Šis jutiklis tinka absoliučiajai molekulinei masei nustatyti. Dirbti sudėtingiau, nes reikalinga ekstrapoliacija. Trūkumai – mažas signalo ir triukšmo santykis, kai maži sklaidos kampai ir mažos molekulės; sudėtinga interpretuoti duomenis, kai makromolekulės yra didelės, nes ekstrapoliacija netiesinė.

Molekulinių sietų chromatografija

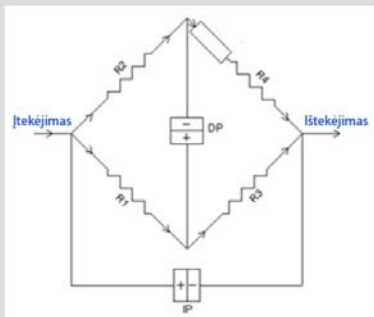
ŠVIESOS SKLAIDOS JUTIKLIAI



W. S. Wong, Viscotek Corporation, 2004.

Paveiksle pavaizduotos dviejų skirtingų molekulių masių (90 000 ir 4 000 000) polistireno MSC eliucijos kreivės, gautos naudojant keturis jutiklius: lūžio rodiklio (RI), klampos (DP), šviesos sklaidos RALS ir LALS. Iš paveiklo matyti, kad gana gerai susikloja RALS ir LALS smailės. PS 90 000 molekulinė masė, nustatyta iš RALS ir LALS duomenų, praktiškai nesiskiria, o analogiškai įvertinta PS 4 000 000 molekulinė masė skiriasi mažiau kaip 5 %. Reikia atkreipti dėmesį, kad buvo tirti monodispersiniai bandiniai.

VIZKOZIMETRINIS JUTIKLIS



Diferencinio viskozimetro schema

Į chromatografo schemą gali būti jungiami **UV** ir **IR** jutikliai, kurie naudojami kopolimerų (ir jų frakcijų) **sudėčiai nustatyti**.

Viskozimetrinis jutiklis yra **diferencinis viskozimetras**, kurį sudaro 4 kapiliarų tiltelis (panašiai kaip elektros grandinėje).

Diferencinio slėgio davikliai matuoja **slėgio skirtumus**, ir pagal tai įvertinama klampa.

Iš diferencinės slėgio (diferencinės klamos) apskaičiuojama **savitoji klampa, o iš jos – ribinis klamos skaičius IV**.

Viskozimetrinis jutiklis būtinas norint įvertinti makromolekulių **hidrodinaminį spindulį R_h ir šakotumą**.

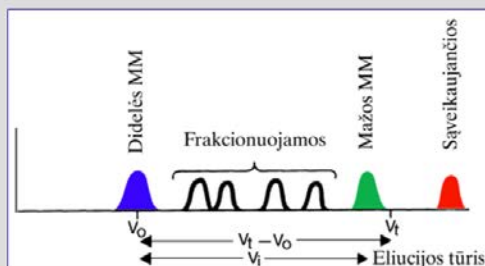
Viskozimetrinis jutiklis yra diferencinis viskozimetras, kurį sudaro keturių kapiliarų tiltelis (panašiai kaip Vitstono (Wheatstone) tiltelis elektros grandinėje). Diferencinio slėgio davikliai matuoja slėgio skirtumus, ir pagal tai įvertinama klampa.

Iš diferencinio slėgio (diferencinės klamos) apskaičiuojama savitoji klampa. Kadangi MSC analizės metu polimero koncentracijos mažos, ribinis klamos skaičius IV nustatomas iš vieno taško (vienos koncentracijos) pagal Solomon ir Čiutos formulę.

Viskozimetrinis jutiklis būtinas norint įvertinti makromolekulių hidrodinaminį spindulį R_h ir šakotumą. Be to, atlikus universaliąją kalibraciją, šis jutiklis gali būti naudojamas ir molekulinei masei nustatyti (jei nėra šviesos sklaidos jutiklių).

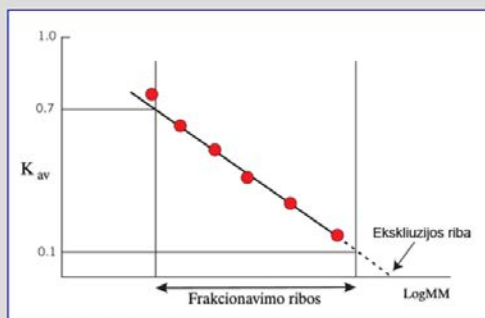
Į chromatografo schemą gali būti įtraukti UV ir IR jutikliai, kurie naudojami kopolimerų (ir jų frakcijų) sudėčiai nustatyti.

Molekulinių sietų chromatografija



Frakcionavimo ribos

Makromolekulių frakcionavimas vyksta tarp **laisvojo tūrio** (V_0 ; makromolekulės visai nesulaikomos) ir **bendro tūrio** (V_t ; makromolekulės sulai komos maksimaliai). Jei eliuacijos tūris didesnis už V_t , yra sąveika tarp polimero ir gelio.



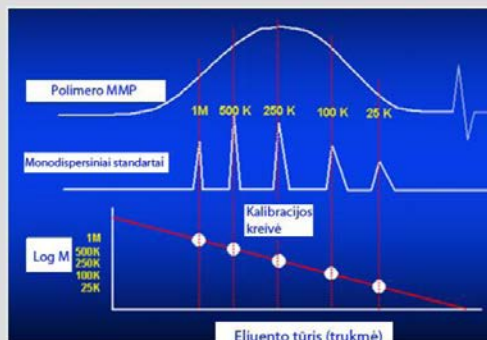
Makromolekulių frakcionavimas MSC kolonėlėje vyksta tik tada, kai tinkamai parinktas gelis (tinkamas porų dydis). Makromolekulių frakcionavimas vyksta eliuento tūriui kintant tarp laisvojo tūrio V_0 (makromolekulės visai nesulaikomos, nes jų molekulinė masė pernelyg didelė) ir bendro tūrio V_t (makromolekulės sulai komos maksimaliai, nes jos yra mažos). Laisvasis tūris V_0 dar vadinamas ekskluzijos riba. Jei eliuento tūris didesnis už V_t , vadinasi, yra sąveika tarp polimero ir gelio. Tokiu atveju rekomenduojama keisti gelį (pavyzdžiui, vietoj tinklinto PEO naudoti tinklintą dekstraną) arba eliuentą (pavyzdžiui, į vandenį pridėti druskų).

Įvertinant frakcionavimo ribas, dažnai pateikiama pasiskirstymo koeficiento priklausomybė nuo molekulinės masės logaritmo. Paprastai ši priklausomybė yra tiesinė; makromolekulių atskyrimas vyksta gerai, kai V kinta nuo 0,1 iki 0,7.

Atliekant MSC tyrimus, polimero koncentracija dažniausiai būna nuo 0,01 iki 0,2 %; kuo didesnė molekulinė masė, tuo mažesnė turi būti koncentracija.

Molekuliųjų sietų chromatografija

KALIBRAVIMAS PAGAL STANDARTUS



SEC chromatografinė sistema kalibruojama dažniausiai pagal **PS standartus** (SEC tetrahidrofurane), **PEO standartus** (SEC vandenyje) arba **baltymų standartus** (biotechnologijų srityje). Standartų M_w nustatoma šviesos sklaidos metodu ($M_w/M_n < 1,1$). Kalibracijos kreivė – Log MM priklausomybė nuo eliuacijos tūrio.

$$\text{Log } M = A_0 + A_1 V + A_2 V^2 + \dots + A_n V^n$$

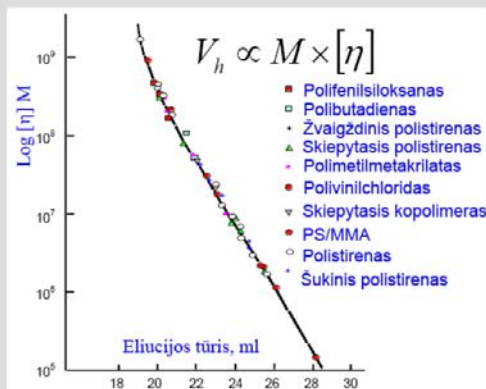
Žinoma, kad MSC kolonėlėje frakcionavimas vyksta ne pagal molekulinę masę, o pagal hidrodinaminį tūrį. Kai naudojamas koncentracinis jutiklis, kolonėlę reikia kalibruoti pagal tiriamojo polimero standartus. Tiriant kitos prigimties polimerą, galima net gana didelė paklaida (molekulinė masė nuo tikrosios gali skirtis du ir daugiau kartų).

MSC chromatografinė sistema kalibruojama pagal žinomos molekulinės masės polimero standartus. Dažniausiai tam naudojami PS standartai (MSC tetrahidrofurane), PEO standartai (MSC vandenyje) arba baltymų standartai (biotechnologijų srityje). PS ir PEO sintetinami „gyvybingosios“ anijoninės polimerizacijos metodu, $M_w/M_n < 1,1$, M_w nustatoma šviesos sklaida. Užrašoma standartų mišinio MSC eliuacijos chromatograma ir iš jos sudaroma kalibracijos kreivė – molekulinės masės logaritmo (Log M) priklausomybė nuo eliuento tūrio. Pagal šią priklausomybę, galima apskaičiuoti tiriamojo polimero tariamųjų frakcijų molekulinės masės (dažniausiai tai atlieka kompiuterinės programos).

Kolonėlei kalibruoti ir polimerui tirti šiuo atveju pakanka RI jutiklio.

Molekulinių sietų chromatografija

UNIVERSALUSIS KALIBRAVIMAS



Universalusis kalibravimas – priklausomybė tarp makromolekulių **hidrodinaminio tūrio V_h** ir **eliucijos tūrio V_e** . Hidrodinaminis tūris yra proporcingas polimero molekulinės masės M ir ribinio klampos skaičiaus $[\eta]$ sandaugai.

$$[\eta] \cdot M = \Phi(h) \cdot V_h$$

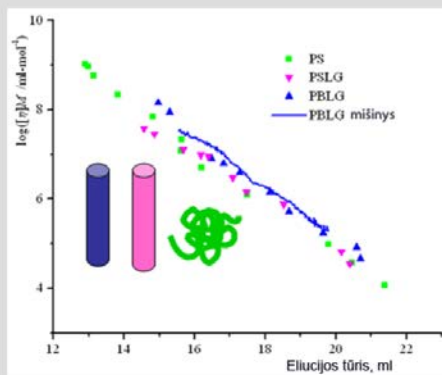
Sandauga $[\eta]M$ vadinama universalus kalibravimo rodikliu. $\text{Log}([\eta]M)$ priklausomybė nuo eliuento tūrio THF išreiškiama viena visiems polimerams kreive; ši priklausomybė yra beveik tiesinė.

Universalus kalibravimas grindžiamas makromolekulių hidrodinaminio tūrio V_h ir eliuento tūrio V_e priklausomybe. Hidrodinaminis tūris yra proporcingas polimero molekulinės masės M ir ribinio klampos skaičiaus $[\eta]$ sandaugai. Sandauga $[\eta]M$ vadinama universalus kalibravimo rodikliu. Norint iš kalibracijos kreivės apskaičiuoti polimero tariamųjų frakcijų molekulinę masę, reikia žinoti to polimero ribinį klampos skaičių eliuente.

$\text{Log}([\eta]M)$ priklausomybė nuo eliuento tūrio THF išreiškiama viena visiems polimerams kreive ir yra beveik tiesinė. Ši priklausomybė apima ne tik linijinius, bet ir šakotuosius polimerus, taip pat statistinius ir skiepytuosius kopolimerus. Be abejo, ši priklausomybė galioja tik naudojant tą pačią kolonėlę ir esant tai pačiai temperatūrai.

Ir šiuo atveju kolonėlei kalibruoti ir polimerui tirti pakanka RI jutiklio. Taisant universaliąją kalibraciją, galima kalibruoti pagal PS ar PEO standartus, tirti ir korektiškai nustatyti kitos prigimties polimerų molekulinę masę.

Molekulinių sietų chromatografija



Universalusis kalibravimas tinka ir kamuoliukų, ir lazdelių pavidalo polimerams.

PS – polistirenas

PBLG – polibenzilgliutamatas

PBLG – polistearilgliutamatas

Universalusis kalibravimas

$$[\eta]_A \cdot M_A = [\eta]_S \cdot M_S = f(V_e)$$

Universalusis kalibravimas grindžiamas **Mark-Houwink lygtimi**:

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

$$K_A M_A^{a_A+1} = K_S M_S^{a_S+1}$$

$$M_A = \left(\frac{K_S M_S^{a_S+1}}{K_A} \right)^{\frac{1}{a_A+1}}$$

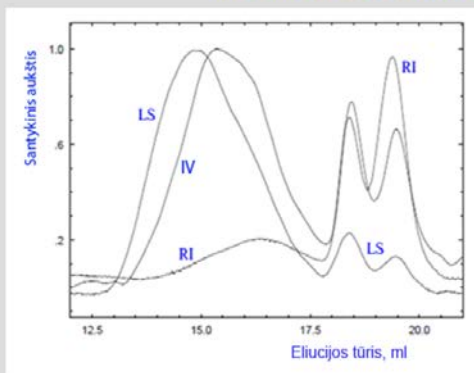
A – analizuojamas polimeras
S – standartas

Norint atlikti universalųjį kalibravimą, ne visada būtina žinoti ribinį klampos skaičių. Vietoj matavimų galima taikyti Mark-Houwink lygtį, kuri ribinį klampos skaičių susieja su polimero molekuline mase. Vienintelis reikalavimas – turi būti žinomos tiriamosios sistemos šios lygties konstantų K ir α vertės (tiriamasis polimeras eliuente). Šios daugumos žinomų polimerų konstantos pateiktos žinyuose.

Universalusis kalibravimas tinka ir kamuoliukų, ir lazdelių pavidalo polimerams. Tai gerai iliustruoja paveikslas, kuriame pavaizduotos polistireno, polibenzilgliutamato ir polistearilgliutamato log $([\eta]M)$ priklausomybės.

Molekulinių sietų chromatografija

SEC SU TRIMIS JUTIKLIAIS



Atlikus SEC analizę naudojant tris jutiklius, nustatomi šie polimerų rodikliai: **molekulinės masės M_w** ir **M_n** , **ribinis klampos skaičius IV** ir makromolekulių **hidrodinaminis spindulys R_h** . Kartais gali būti ir daugiau duomenų: Mark-Houwink lygties konstantos **K** ir **a** , makromolekulių sukimo spindulys **R_g** , kiekvienos frakcijos masės dalis (jei yra kelios smailės).

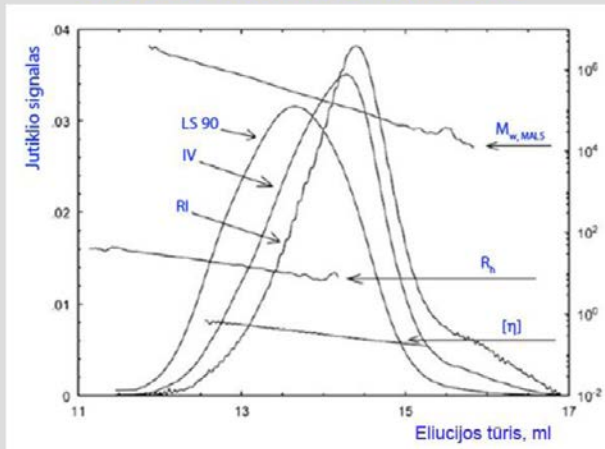
Trys jutikliai – **lūžio rodiklio (RI)**, **šviesos sklaidos (RALS, LALS arba MALS)** ir **viskozimetrinis (IV, DP)**. **RI** nustato **polimero koncentraciją** (frakcijos kiekį), **LS** – **frakcijos absoliučiąją molekulinę masę**, **VIS** – **frakcijos ribinį klampos skaičių** (makromolekulių tankį), iš kurio galima skaičiuoti R_h ir kitus rodiklius.

MSC analizės metu naudojant tris jutiklius, nustatomi šie polimerų rodikliai: vidutinės molekulinės masės M_w ir M_n , ribinis klampos skaičius IV ir makromolekulių hidrodinaminis spindulys R_h . Kartais gali būti ir daugiau duomenų: Mark-Houwink lygties konstantos K ir α , makromolekulių sukimo spindulys R_g , kiekvienos frakcijos masės dalis (jei yra kelios smailės).

Vienas iš trijų jutiklių turi būti lūžio rodiklio (RI) arba išgarinantis šviesos sklaidos, kitas – šviesos sklaidos (RALS, LALS arba MALS), trečias – viskozimetrinis (IV, DP). RI nustato polimero koncentraciją (frakcijos kiekį), šviesos sklaidos (LS) – frakcijos absoliučiąją molekulinę masę, IV – frakcijos ribinį klampos skaičių (makromolekulių tankį), iš kurio galima skaičiuoti R_h ir kitus rodiklius. Šiuo atveju kolonėlės nereikia kalibruoti pagal standartus. Koncentraciją būtina žinoti ir skaičiuojant M_w , ir skaičiuojant IV.

MSC su trimis jutikliais

SEC SU TRIMIS JUTIKLIAIS



Skiepytojo kopolimero **SEC elucijos diagrama**: normalizuotas jutiklių atsakas ir M_w , ribinio klampos skaičiaus $[\eta]$ bei sukimo spindulio $\langle s^2 \rangle$ priklausomybės.

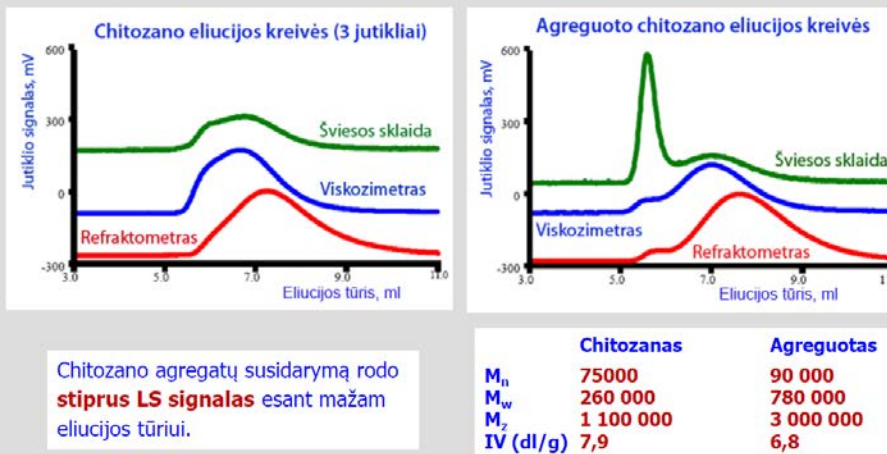
D. Gromadzki et al., Eur. Polym. J., 2009, 45, 1748.

Paveiksle pavaizduotos skiepytojo kopolimero MSC elucijos chromatogramos, užrašytos RI, IV ir LS jutikliais, taip pat masinės molekulinės masės M_w , ribinio klampos skaičiaus $[\eta]$ ir hidrodinaminio spindulio R_h priklausomybės nuo eliuento tūrio. Įvairiais jutikliais užrašytos smailės nesutampa, o tai rodo, kad polimeras yra polidispersinis. RI jutiklis rodo, kad vyrauja santykinai mažesnės makromolekulės (jo signalas proporcingas koncentracijai). LS jutiklis rodo, kad yra ir kur kas didesnių makromolekulių; jų koncentracija mažesnė, bet didesnė masės dalis. Toks M_w , $[\eta]$ ir R_h pateikimas yra iliustracinio pobūdžio: iš šių priklausomybių galima matyti, kokios eilės yra tiriamasis rodiklis (pavyzdžiui, M_w), bet konkreti vertė yra netiksli.

Naudojant RI jutiklį, kopolimerų MSC bus netikslus, nes lūžio rodiklis paprastai yra jautrus sudėčiai. Gali kilti problemų ir naudojant LS jutiklius, nes šviesos sklaida taip pat priklauso nuo dn/dc . Šiuo atveju geriausiai tiktų išgarinantis LS jutiklis, tačiau reikėtų papildomai kalibruoti MSC.

MSC su trimis jutikliais

CHITAZANO AGREGACIJA



W. S. Wang, Viscotek Corporation, 2004.

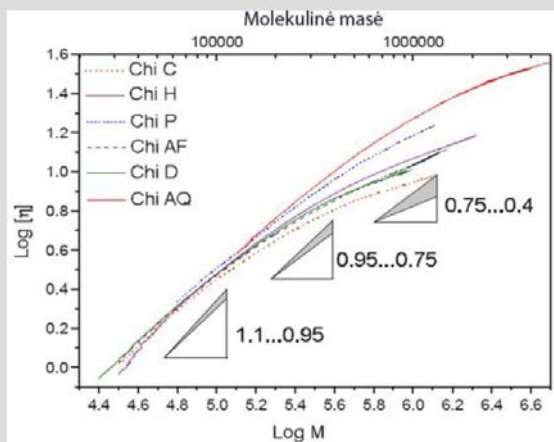
Chitozanas yra kietagrandinis, daug funkcinių grupių ($-OH$ ir $-NH_2$) turintis polisacharidas. Tiek kietoje terpėje, tiek tirpaluose dėl didelio vandenilinių ryšių tinklo jis linkęs sudaryti agregatus.

Paveiksluose pavaizduotos neagreguoto ir agreguoto chitozано eliucijos chromatogramos, užrašytos naudojant RI, LS ir IV jutiklius. Agregatų susidarymą rodo stiprus LS signalas esant mažam eliucijos tūriui. Galima sakyti, kad LS jutiklis „mato“ didelės molekulinės masės darinius. Jeigu šių darinių „nemato“ IV jutiklis, vadinasi, jie yra nepatvarūs ir suyra tekėdami IV jutiklio kapiliarais. Jeigu vyksta agregacija, nustatoma ne tikroji, o tariamoji molekulinė masė. Iš lentelės matyti, kad tariamoji M_n didesnė tik šiek tiek, o M_w – net tris kartus.

Sudėtinga įvertinti agregaciją polimerų tirpaluose, nes kai kurie polimerai iš tikro gali turėti labai didelės molekulinės masės frakciją, kuri sukelia stiprų LS signalą. Jei tokių makromolekulių nedaug, IV signalas gali būti silpnas.

MSC su trimis jutikliais

MARK-HOUWINK LYGTIS



$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Logaritminėse Mark-Houwink lygties koordinatėse priklausomybės turėtų būti tiesinės. **Tiesės polinkio kampas** (konstantos a vertė) kinta nuo **0** (**kompaktinės sferos**) iki **0,65–0,85** (**statistiniai kamuoliukai**) ir iki **1,8** (labai kietos grandinės – **lazdelės**).

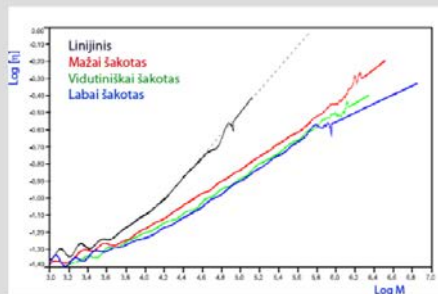
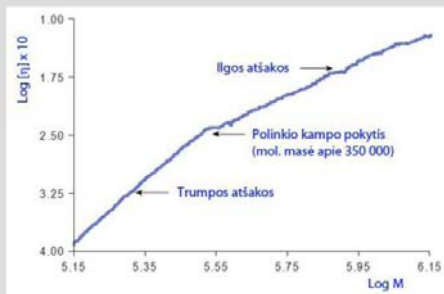
Įvairių chitozano bandinių priklausomybės logaritminėse Mark-Houwink lygties koordinatėse

Mark-Houwink lygties konstantų K ir a vertės yra būdingos tai polimero–tirpiklio sistemai. Logaritminėse Mark-Houwink lygties koordinatėse priklausomybė turėtų būti tiesinė. Tiesės polinkio kampas (konstantos a vertė) kinta nuo 0 – kompaktinių sferų iki 0,65–0,85 – statistinių kamuoliukų ir iki 1,8 – labai kietų grandinių (lazdelių).

Paveiksle pavaizduotos kelių chitozano bandinių priklausomybės logaritminėse Mark-Houwink lygties koordinatėse; abscisėje yra molekulinės masės logaritmas, ordinatėje – ribinio klampos skaičiaus logaritmas. Molekulinei masei kintant nuo maždaug 30 000 iki daugiau kaip 1 000 000, logaritminėse koordinatėse priklausomybės tiesė išlinksta: didesnis polinkio kampas matyti, kai molekulinė masė yra iki 100 000, ir žymiai mažesnis, kai molekulinė masė priartėja prie 1 000 000. Tai rodo, kad santykinai mažos chitozano makromolekulės yra standžios, šiek tiek panašios į lazdeles ($\alpha = 0,95–1,1$). Didėjant molekulinei masei, chitozano makromolekulės „minkštėja“, tampa tipiškais statistiniais kamuoliukais ir net panašios į sferas.

MSC su trimis jutikliais

MARK-HOUWINK LYGTIS



Ribinis klamos skaičius mažėja dėl:

makromolekulių **šakotumo**;
makromolekulių **agregacijos**;
stiprių **vandenilinių ryšių**.

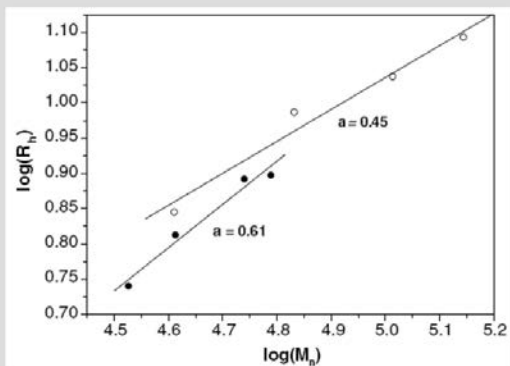
$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Yra žinoma, kad ribinis klamos skaičius mažėja dėl makromolekulių šakotumo, agregacijos, stiprių vandenilinių ryšių. Esant tai pačiai molekulinei masei ir didėjant šakotumui, mažėja makromolekulės matmenys (didėja makromolekulės tankis, nes atšakos yra labai arti pagrindinės grandinės), todėl mažėja ir ribinis klamos skaičius.

Paveiksluose pavaizduotos šakotųjų polimerų priklausomybės Mark-Houwink lygties koordinatėse. Iš paveiklo (kairėje) matyti, kad dėl trumpų atšakų priklausomybės polinkio kampas kinta mažai. Ilgas atšakas turi tik didelės molekulinės masės makromolekulės; šiuo atveju priklausomybės polinkio kampas gerokai mažesnis. Iš paveiklo (dešinėje) matyti, kad Mark-Houwink lygties koordinatėse linijinio polimero priklausomybės polinkio kampas yra didelis, šakotųjų – kur kas mažesnis ir beveik nepriklauso nuo šakotumo dydžio.

MSC su trimis jutikliais

HIDRODINAMINIS SPINDULYS



$$[\eta] \cdot M = \frac{10 \cdot \pi \cdot N_A}{3} \cdot R_h^3$$

Formulė, pagal kurią iš SEC su trimis jutikliais duomenų apskaičiuojamas makromolekulės hidrodinaminis spindulys.

Skiepytųjų PS-*skiepa*-P(ϵ -BMA) kopolimerų R_h priklausomybė nuo molekulinės masės logaritminėse koordinatėse: ● – mažai šakotų ○ – labai šakotų.

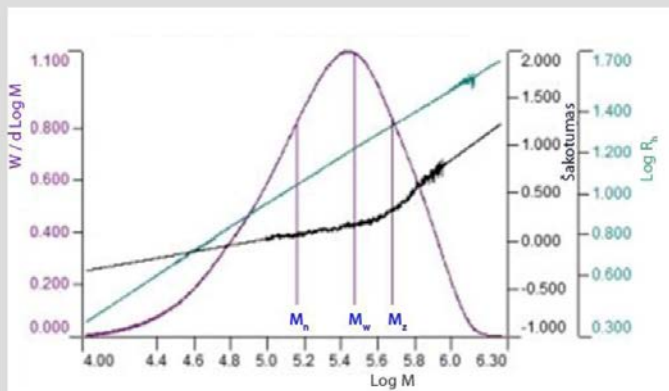
D. Gromadzki et al., Eur. Polym. J., 2008, 44, 59.

Paveiksle logaritminėse koordinatėse pavaizduota skiepytųjų polistireno–poli(tret-butilmetakrilato) kopolimerų makromolekulių hidrodinaminio spindulio R_h priklausomybė nuo molekulinės masės. Mažai šakotų (turinčių mažai skiepy) kopolimerų šios priklausomybės polinkio kampo tangentas $a = 0,61$, o labai šakotų (turinčių daug skiepy) – $a = 0,45$.

Skaidrėje pateikta ir formulė, pagal kurią iš MSC su trimis jutikliais duomenų apskaičiuojamas makromolekulės hidrodinaminis spindulys R_h ; čia N_A – Avogadro skaičius, $[\eta]$ ir M – ribinis klampos skaičius ir molekulinė masė, kurie nustatomi naudojant atitinkamai IV ir LS jutiklius.

MSC su trimis jutikliais

MAKROMOLEKULIŲ ŠAKOTUMAS



$$\sigma_g = \frac{(R_g^2)_{\text{sak.}}}{(R_g^2)_{\text{lin.}}}$$

$$\sigma_{g'} = \frac{[\eta]_{\text{sak.}}}{[\eta]_{\text{lin.}}}$$

$$\sigma_g = (g')^{1/\varepsilon}$$

Makromolekulių šakotumas paprastai nusakomas **šakotumo rodikliu**

g. Jis apskaičiuojamas lyginant šakotosios ir linijinės makromolekulių sukimo spindulius R_g . Apytikslę šakotumo rodiklio vertę galima nustatyti lyginant šakoto ir linijinio polimerų ribinius klamos skaičius.

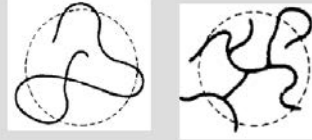
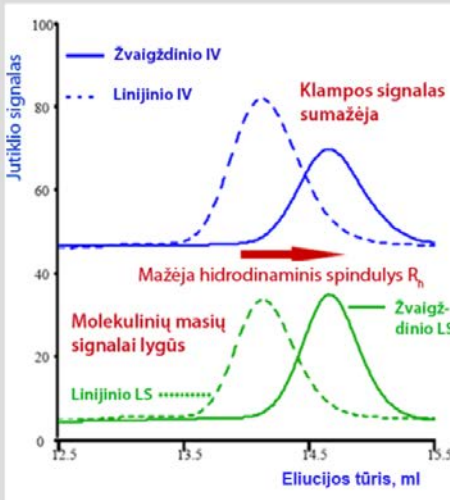
W. S. Wang, Viscotek Corporation, 2004.

Makromolekulių šakotumas paprastai nusakomas šakotumo rodikliu g (g -faktoriumi, kontrakcijos faktoriumi). Jis apskaičiuojamas lyginant šakotosios ir linijinės makromolekulių sukimo spindulius R_g . Kadangi nustatyti R_g nėra labai lengva (tam reikia statinės šviesos sklaidos aparato), apytikslę šakotumo rodiklio vertę g' dažnai nustatoma lyginant šakotojo ir linijinio polimerų ribinius klamos skaičius. Tikrosios ir apytikslės šakotumo rodiklio verčių santykį nusako daugiklis ε . Vidutiniškai šakotų polimerų $\varepsilon = 0,75$. Paprastai šis rodiklis didėja didėjant molekulinėi masei.

Paveiksle pavaizduotas polimero molekulių masių pasiskirstymas, taip pat $\text{Log } R_h$ ir šakotumo priklausomybė nuo polimero molekulinės masės. Matyti, kad šakotumas pradeda didėti tik tada, kai molekulinė masė tampa labai didelė (didesnė negu 500 000).

MSC su trimis jutikliais

LINIJINIO IR ŠAKOTOJO POLISTIRENO CHROMATOGRAMOS



Tokios pačios molekulinės masės, tačiau šakotojo (žvaigždinio) PS signalas bus vėliau, be to, **LS** signalo plotas išlieka pastovus, o **IV** signalo plotas sumažėja.

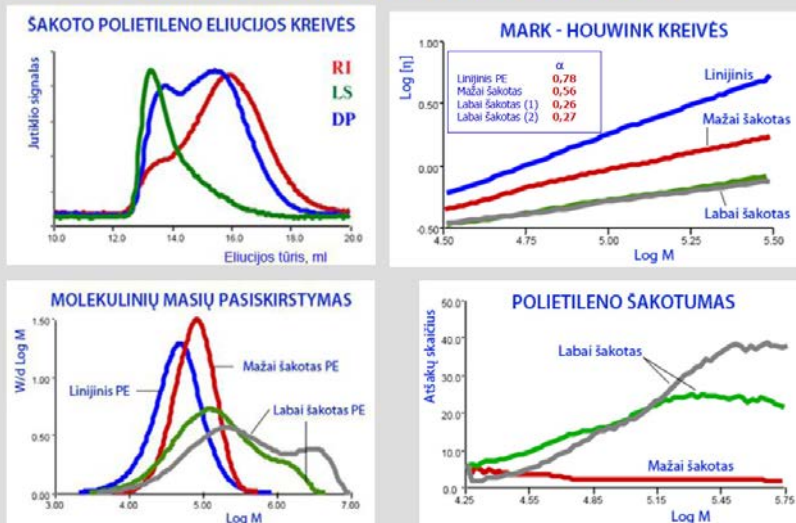
	Linijinis PS	Žvaigždinis PS
M_w	100 000	100 000
IV, dl/g	0,495	0,318
R_g , nm	14	10

W. S. Wong, Viscotek Corporation, 2004.

Paveiksle pavaizduotos linijinio ir šakotojo (žvaigždinio) polistireno chromatogramos, užrašytos pagal IV ir LS jutiklių duomenis. Žvaigždinio polistireno klamos jutiklio signalas yra vėlesnis ir mažesnis. Linijinio ir žvaigždinio polimerų LS signalų intensyvumai vienodi, tačiau žvaigždinio polimero signalas yra vėlesnis. Vadinasi, tokios pačios molekulinės masės žvaigždinio polimero hidrodinaminis spindulys yra mažesnis. Tai patvirtina nustatytosios IV ir R_g vertės.

MSC su trimis jutikliais

POLIETILENO CHROMATOGRAMOS



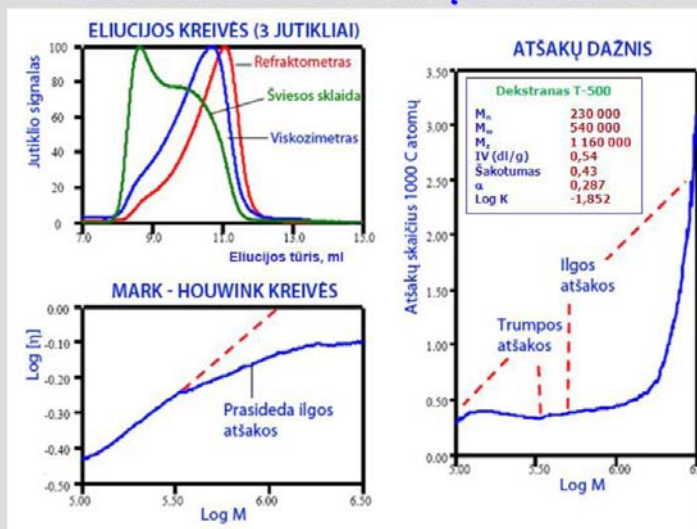
W. S. Wang, Viscotek Corporation, 2004.

Paveiksluose pavaizduotos šakotojo polietileno eliucijos kreivės, užrašytos pagal trijų jutiklių duomenis, ir iš jų gauti antriniai rezultatai. RI ir DP (IV) jutikliai užfiksavo bimodales kreives, o tai rodo didelį bandinio polidispersiškumą. LS jutiklis užfiksavo labai dideles makromolekules, RI – kur kas mažesnes.

Linijinio polietileno molekulinė masė yra mažiausia, MMP gana siauras. Panaši molekulinė masė pasiskirstymo kreivė būdinga ir mažai šakotam polietilenui, tik jo molekulinė masė yra didesnė (masė didėja dėl atšakų). Labai šakoto PE molekulinė masė pasiskirstymas bimodalinis, molekulinė masė labai didelė (kai kurių fraksių – iki kelių milijonų). Mark-Houwink lygties koordinatėse ribinio klamos skaičiaus ir molekulinės masės priklausomybė nusakoma polinkio kampo tangentu, kuris kinta nuo $\alpha = 0,78$ (linijinis PE) iki $\alpha = 0,26$ (labai šakotas PE). Labai šakoto polietileno atšakų skaičius, tenkantis 1000 pagrindinės grandinės C atomų, siekia 30 ir daugiau.

MSC su trimis jutikliais

DEKSTRANO ŠAKOTUMO ĮVERTINIMAS



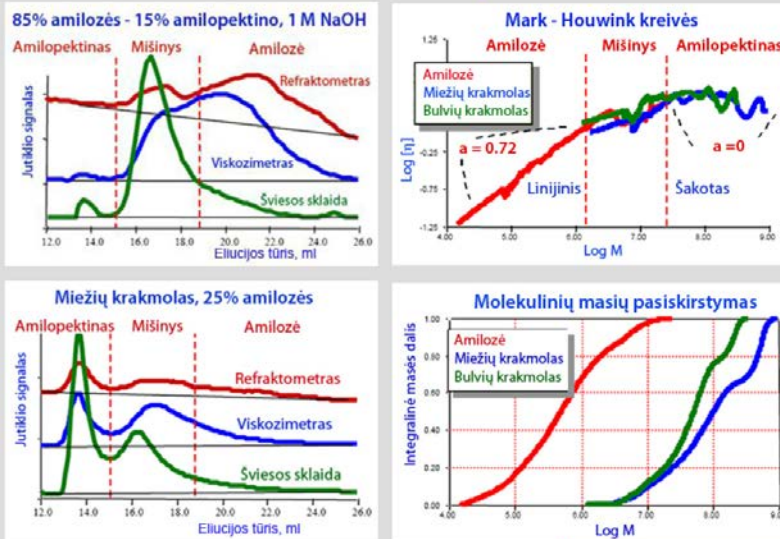
W. S. Wang, Viscotek Corporation, 2004.

Dekstranas yra šakotas polisacharidas, turintis ir trumpų, ir ilgų atšakų. Ribinis klampos skaičius IV žymiai mažėja dėl ilgų atšakų ir šiek tiek – dėl trumpų.

Paveiksluose pavaizduotos dekstrano eliucijos kreivės, užrašytos pagal trijų jutiklių duomenis, ir iš jų gauti antriniai rezultatai. Eliucijos kreivės yra bimodalinės, rodo didelį bandinio polidispersiškumą. Šiuo atveju ir mažesnių makromolekulių molekulinė masė pakankamai didelė, nes ir LS jutiklio kreivė yra bimodalinė (LS jutiklis ne toks jautrus mažoms makromolekulėms). Duomenis pateikus Mark-Houwink lygties koordinatėse paaiškėja, kad esant didelėms molekulinėms masėms, polinkio kampas žymiai mažėja, t. y. didelės makromolekulės tampa kompaktiškesnės. Nustatyta, kad trumpos atšakos prasideda, kai molekulinė masė pasiekia apie 300 000, o ilgos – apie 600 000. Atsakų skaičius, tenkantis 1000 C atomų, labai padidėja, kai molekulinė masė viršija milijoną. Tirtą dekstrano Mark-Houwink lygties konstanta $a = 0,287$, šakotumo rodiklis $g = 0,43$.

MSC su trimis jutikliais

KRAKMOLO ŠAKOTUMO ĮVERTINIMAS

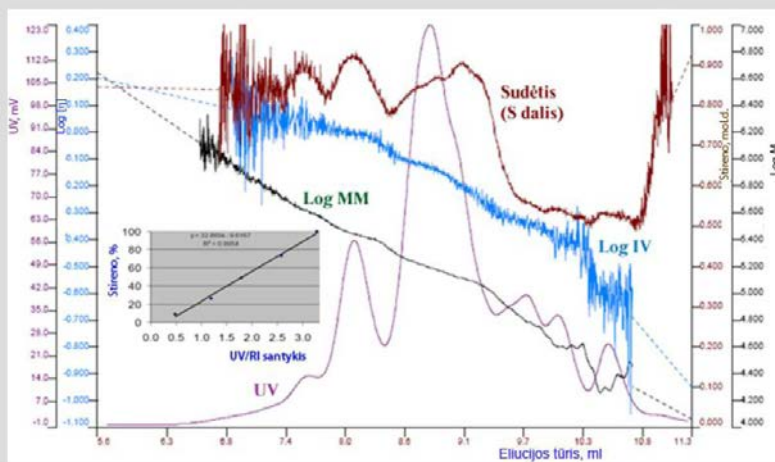


W. S. Wang, Viscotek Corporation, 2004.

Krakmolas yra linijinės amilozės ir labai šakoto didelės molekulinės masės amilopektino mišinys. Paveiksluose pavaizduotos įvairių rūšių krakmolo, taip pat modelinio amilozės ir amilopektino mišinio MSC elucijos chromatogramos ir iš jų gauti antriniai duomenys. Tiriant 85 % amilopektino ir 15 % amilozės mišinį nustatyta, kad didžioji dalis šių polimerų išplaunama kartu kaip mišinys; amilozę atskirai fiksuoja RI ir IV jutikliai, amilopektiną – tik LS jutiklis. Tiriant miežių krakmolą, kuriame yra 25 % amilozės, visi jutikliai rodo didelį amilopektino kiekį, mažesnę – mišinio ir labai mažą – amilozės. Pateikus miežių ir bulvių krakmolo MSC duomenis Mark-Houwink lygties koordinatėse, ypač didelių molekuliųjų masių (> 25 000 000) srityje tiesės polinkio kampo tangentas priartėja prie 0; tai rodo, kad šakotumas yra ypač didelis, ir kad jis nepriklauso nuo krakmolo rūšies. Apibendrinant Mark-Houwink lygties koordinatėse pateiktus duomenis ir molekuliųjų masių pasiskirstymo kreives galima teigti, kad bulvių krakmolas ir miežių krakmolas skiriasi ne šakotumu, o MMP pločiu ir vidutine molekuline mase (miežių krakmolo molekulinė masė didesnė).

MSC su trimis jutikliais

SEC SU KETURIAIS JUTIKLIAIS



Stireno kopolimerio SEC eliucijos chromatograma, naudojant keturis jutiklius

W. S. Wong, Viscotek Corporation, 2004.

Pastaruoju metu imta naudoti MSC su keturiais jutikliais. Ketvirtasis jutiklis yra jautrus kopolimerio sudėčiai, pavyzdžiui, UV arba IR.

Paveiksle pateikti stireno kopolimerio MSC duomenys, gauti naudojant keturis jutiklius. Pirminiems duomenims galima priskirti eliucijos chromatogramą, užrašytą pagal UV jutiklio duomenis, antriniams – kopolimerio molekulinės masės logaritmą, ribinio klampos skaičiaus logaritmą ir kopolimerio sudėties priklausomybę nuo eliucijos tūrio. Kopolimerio sudėtis (stireno grandžių kiekis kopolimere) buvo apskaičiuota lyginant stirenui jautraus UV jutiklio ir abiemis monomerinėms grandims jautraus RI jutiklio duomenis. Matyti, kad kopolimerio sudėtis labai priklauso nuo makromolekulių molekulinės masės: mažose makromolekulėse (molekulinė masė iki 60 000) stireno grandys sudaro apie 50–55 mol%, didelėse (molekulinė masė didesnė nei 100 000) – apie 85 mol%.



POLIMERŲ TYRIMO METODAI

V skyrius

TERMINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI

Prof. Ričardas Makuška

Terminiai polimerų tyrimo metodai svarbūs trimis požiūriais: 1) atpažįstant polimerus; 2) įvertinant kai kurias polimerų savybes; 3) įvertinant terminį ir termooksidacinį polimerų patvarumą. Polimerams atpažinti kartais naudojama DSK, tačiau šis metodas tinka ribotam polimerų kiekiui ir jį reikia patvirtinti kitais metodais. Terminės analizės metodai labai svarbūs vertinant įvairius polimerų rodiklius: stiklėjimo, lydymosi ir kristalizacijos temperatūras, kristališkumo laipsnį, drėgmės, lakiųjų priemaišų ir užpildų kiekį. Šiais metodais nustatoma polimerų destrukcijos temperatūra, tiriamas destrukcijos mechanizmas, įvertinama, kokioje temperatūroje ir terpėje (ore ar inertinėje atmosferoje) polimerus galima perdirbti į gaminius, kokiomis sąlygomis ir kurį laiką polimerinis gaminytis gali būti eksploatuojamas ir pan.

Terminiai tyrimo metodai

TEMPERATŪRA

Niutonas (Newton, 1701 m.): vandens užšalimo temperatūra 0, kūno temperatūra 12.

Farengeitas (Fahrengait, 1714 m.): vandeninio druskos tirpalo užšalimo temperatūra 0, kūno temperatūra 100, vandens užšalimo temperatūra 32.

Celsijus (Celsius, 1742 m.): vandens užšalimo temperatūra 0, virimo temperatūra 100.

Kelvinas (Kelvin, 1848 m.): absoliutusias nulis yra tokia temperatūra, kurioje molekulės ir atomai turi mažiausią įmanomą energiją; Celsijaus skalėje tai yra $-273,16^{\circ}$. Skalė tokia pati kaip Celsijaus.

Ryšys tarp Celsijaus ir Farenheito laipsnių:

$$^{\circ}\text{C} = 5/9 \cdot (^{\circ}\text{F} - 32)$$

Ryšys tarp skalių:

$$1^{\circ}\text{F} = 0,56^{\circ}\text{C} = 0,56 \text{ K}$$

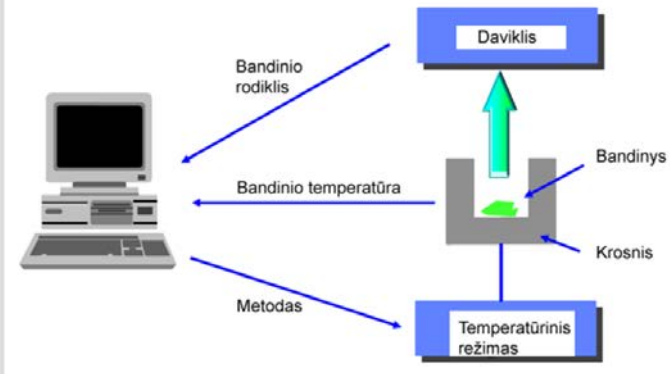
Atliekant terminę analizę, vienas iš svarbiausių procesą apibūdinančių rodiklių yra temperatūra. Šiuo metu naudojamos temperatūros skalės buvo sukurtos 18 amžiuje. Istoriskai susiklostė, kad lygiagrečiai naudojamos kelios (bent jau trys) temperatūros skalės:

- Niutono skalė (1701 m.): vandens užšalimo temperatūra 0, kūno temperatūra 12.
- Farenheito skalė (1714 m.): vandeninio druskos tirpalo užšalimo temperatūra 0, kūno temperatūra 100, vandens užšalimo temperatūra 32, vandens virimo temperatūra 212.
- Celsijaus skalė (1742 m.): vandens užšalimo temperatūra 0, vandens virimo temperatūra 100.
- Kelvino skalė (1848 m.): absoliutusias nulis yra tokia temperatūra, kurioje molekulės ir atomai turi mažiausią įmanomą energiją; Celsijaus skalėje tai yra $-273,16^{\circ}$. Skalės gradacija tokia pati kaip Celsijaus.

Temperatūrą, nurodytą Farenheito skalėje, nesunku perskaičiuoti į Celsijaus skalę, ir atvirkščiai.

Terminiai tyrimo metodai

Bendroji terminės analizės aparato schema



Terminė analizė – tai polimero savybių įvertinimas esant įvairioms temperatūroms.

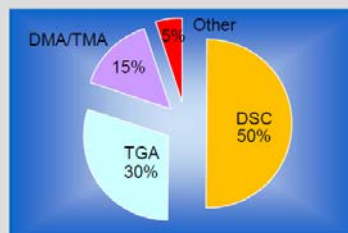
Terminė analizė – tai polimero savybių įvertinimas esant įvairioms temperatūroms. Svarbiausias įrenginys terminiai analizei atlikti yra krosnis. Paprastai krosnis yra mažų matmenų, tačiau turi galingus kaitinimo (šaldymo) įrengimus, dėl kurių temperatūra krosnyje gali būti keičiama norima kryptimi ir norimu greičiu. Temperatūros režimas priklauso nuo tyrimo metodo ir tiriamojo bandinio, jis nustatomas kompiuteriu tam skirta programine įranga. Krosnyje esančio tiriamojo bandinio tam tikrų rodiklių pokyčius registruoja daviklis; daviklio veikimo principas priklauso nuo taikomo metodo. Pavyzdžiui, taikant termogravimetrijos metodą, daviklis yra labai jautrios mikrosvarstyklės, fiksuojančios masės pokyčius. Duomenys apie bandinio temperatūrą ir tam tikro rodiklio pokyčius perduodami į kompiuterį, ten jie kaupiami, apdorojami ir pateikiami būdinga tam metodui forma.

Terminiai tyrimo metodai

❖ Diferencinė terminė analizė	DTA
❖ Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija	DSK
❖ Termogravimetrinė analizė	TGA
❖ Termomechaninė analizė	TMA
❖ Dinaminė mechaninė analizė	DMA

Kiti metodai:

- Dielektrinė terminė analizė
- Terminė laidumo analizė
- Akustinė terminė analizė
- Diferencinė fotokalorimetrija
- Terminė laisvojo tūrio analizė



Svarbiausi terminės analizės metodai yra šie: diferencinė terminė analizė (DTA), diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK), termogravimetrinė analizė (TGA), termomechaninė analizė (TMA) ir dinaminė mechaninė analizė (DMA). Absoliutus šių metodų lyderis yra DSK – tokie tyrimai sudaro apie pusę visų terminės analizės tyrimų. DSK tyrimai labai populiarūs pramonės įmonių laboratorijose, kur šiuo metodu dažnai nustatoma polimerų stiklėjimo temperatūra, įvertinamas jų kristališkumo laipsnis. Apie 30 % terminės analizės tyrimų sudaro TGA, apie 15 % – TMA ir DMA kartu.

Kiti metodai sudaro 5 %. – tai dielektrinė terminė analizė, terminė laidumo analizė, akustinė terminė analizė, diferencinė fotokalorimetrija, terminė laisvojo tūrio analizė.

Terminiai tyrimo metodai

DSK

Diferencinė skenuojamoji
kalorimetrija
Šilumos srautas

TGA

Termogravimetrinė analizė
Masė

TGA/DTA

Termogravimetrinė analizė/
Diferencinė terminė analizė
Masė ir šilumos srautas

TMA

Termomechaninė analizė
Matmenys

DMA

Dinaminė mechaninė analizė
Moduliai

Rodikliai

Lydymosi temperatūra

Kristališkumo laipsnis

Stiklėjimo temperatūra

Kietinimas / Susiuvimas

Atsparumas oksidavimuisi

Izoterminė kristalizacija

Šilumos talpa

Reakcijų kinetika

Drėgmė / Lakieji komponentai

Mišinių sudėtis

Degumas / Destrukcija

Minkštėjimas

Medžiagos stipris / Modulis

Išsiplėtimas / Susitraukimas

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatomi šilumos srauto pokyčiai, termogravimetrinės analizės metodu – masės pokyčiai, termomechaninės analizės metodu – matmenų pokyčiai, dinaminės mechaninės analizės metodu – moduliai. Kartais viename aparate kombinuojami du metodai, pavyzdžiui, termogravimetrinė analizė ir diferencinė terminė analizė; šiuo atveju kartu registruojami masės ir šilumos srauto pokyčiai.

Polimerus tiriant terminiais metodais, galima nustatyti lydymosi temperatūrą, kristališkumo laipsnį, stiklėjimo temperatūrą, šilumos talpą, drėgmę ir lakiųjų komponentų kiekį, medžiagos stiprį (modulius), įvertinti kietėjimo / tinklėjimo procesus, atsparumą oksidavimuisi, izoterminę kristalizaciją, degumą ir destruktiją, išsiplėtimą arba susitraukimą, tirti reakcijų kinetiką. Terminės analizės prietaisai kartais jungiamas su dujų chromatografu ir / ar masių spektrometru; šiuo atveju kartu analizuojami lakieji terminės destruktijos produktai.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK)

metodu matuojama energija, reikalinga tai pačiai bandinio ir standartinės medžiagos (etalono) temperatūrai palaikyti juos kaitinant ar aušinant. Šiuo metodu paprastai nustatoma fazinio virsmo ar reakcijos entalpija ΔH ir šiluminė talpa c_p .

$$\Delta H = K \cdot A$$

$$c_p = (dq_p/dt) / (dT/dt) = dq_p/dT$$

K – kalorimetro konstanta

A - plotas po smaile

dq_p/dt – šilumos srautas

dT/dt – kaitinimo sparta

Diferencinės terminės analizės (DTA) metodu

matuojamas bandinio ir standartinės medžiagos (etalono) temperatūrų skirtumas juos kaitinant ar aušinant.

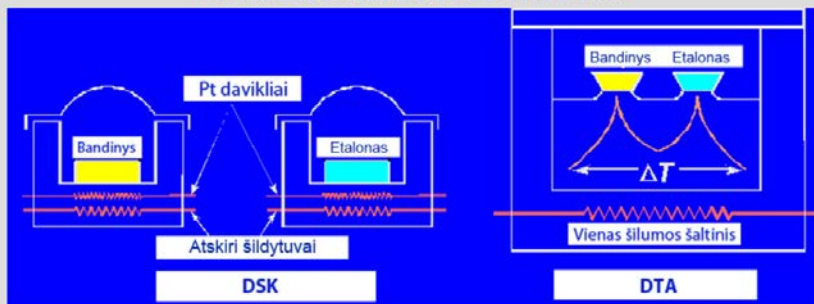
Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu matuojama energija, reikalinga tai pačiai bandinio ir standartinės medžiagos (etalono) temperatūrai palaikyti juos kaitinant arba aušinant. Kaip rezultatas pateikiama šilumos srauto (šiluminės talpos) priklausomybė nuo temperatūros arba trukmės.

DSK metodu paprastai nustatoma fazinio virsmo ar reakcijos entalpija ir šilumos talpa. Entalpijai apskaičiuoti reikia žinoti kalorimetro konstantą. Ji nustatoma pagal etalonus, kurių virsmo entalpija yra žinoma. Šilumos talpa apskaičiuojama kaip šilumos srauto ir kaitinimo greičio santykis.

Diferencinės terminės analizės (DTA) metodu matuojamas bandinio ir standartinės medžiagos (etalono) temperatūrų skirtumas juos kaitinant arba aušinant. Kaip rezultatas pateikiama temperatūrų skirtumo priklausomybė nuo temperatūros arba trukmės.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

DSK IR DTA Palyginimas



DSK

- Naudojami platinos davikliai
- Tiesiogiai matuojamas ΔH
- Nustatoma šiluminė talpa
- Didelė skiriamoji geba
- Dažniausiai naudojama moksliniuose tyrimuose

Kiekybinė DTA

- Naudojamos termoporos
- ΔH apskaičiuojamas iš ΔT
- Tinka naudoti gamybinėse linijose
- Davikliai veikia kenksmingomis sąlygomis
- Pigesnė įranga

Paveiksle pavaizduotos principinės DSK ir DTA schemas.

DSK prietaise tiriamojo bandinio ir etalono celės kaitinamos atskirai, t. y. jos turi atskirus šildytuvus. Celėse temperatūrą labai tiksliai matuoja platinos davikliai; jeigu kurioje nors celėje temperatūra ima mažėti, į ją nukreipiamas papildomas šilumos srautas, kurio dydis registruojamas, ir tai tampa tyrimų rezultatu. Abiejose atskirai šildomose celėse temperatūra yra vienoda, todėl tiksliai nustatoma virsmo ar reakcijos entalpija bei šilumos talpa. Šiuolaikiniams DSK prietaisams būdinga didelė skiriamoji geba, jie naudojami tiek moksliniuose tyrimuose, tiek pramoninėse laboratorijose.

DTA prietaise ir bandinio, ir etalono celės patalpintos į vieną krosnį, jas kaitina vienas šilumos šaltinis. Temperatūrų skirtumą celėse nustato termopora; entalpijos pokytis įvertinamas apytiksliai, nes jis skaičiuojamas iš temperatūrų skirtumo (jis dar priklauso ir nuo temperatūros). DTA metodu galima nustatyti tuos pačius rodiklius kaip ir DSK metodu. DTA metodas tinka rutiniškiems laboratoriniams tyrimams atlikti, nes davikliai gali būti atskiri (veikti kenksmingomis sąlygomis); kitas DTA privalumas – pigesnė įranga.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

BANDINIŲ PARUOŠIMAS

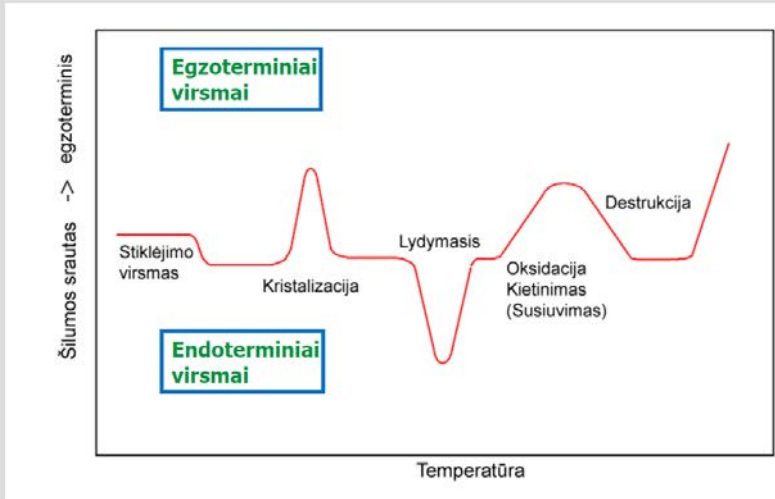
- Tiksliai pasveriami bandiniai (~3–20 mg)
- Naudojamos mažos (iki 0,1 mL) bandinių lėkštelės, pagamintos iš inertinio metalo (Al, Pt, Ni, Cu ir kt.)
- Lėkštelės gali būti įvairios: atviros, su skylutėmis, sandarios



Tirti DSK metodu reikalingi maži bandiniai, jų svoris paprastai yra nuo 3 iki 10 mg, kartais – iki 20 mg. Dėl mažos bandinių masės ir mažos kaitinimo spartos didėja skiriamoji geba, bet mažėja metodo jautrumas. Bandinių specialiai ruošti nereikia, t. y. jie gali būti skysti, miltelių, pluošto ar vientiso gabalėlio pavidalo. Bandinius būtina tiksliai pasverti. Bandiniai dedami į lėkšteles, pagamintas iš inertinio metalo (Al, Pt, Ni, Cu ir kt.); dažniausiai naudojamos aliuminio lėkštelės. Lėkštelės gali būti įvairios: atviros, su skylutėmis arba sandarios.

Dažniausiai pradedama kaitinti nuo kambario temperatūros ir kaitinama 10 °C/min sparta; jeigu numatomo virsmo temperatūra yra neigiama, pradedama kaitinti bent 30 °C žemesnėje negu numatomo virsmo temperatūroje; kad būtų išvengta destrukcinių procesų, paprastai baigiama kaitinti esant 220–250 °C temperatūrai. Paprastai tiriamojo bandinio kaitinimo–aušinimo ciklas kartojamas kelis kartus; taip panaikinama terminė bandinio istorija, įsitikinama, ar stebimi vyksmai yra grįžtamieji. Siekiant išvengti destrukcinių procesų, celės kaitinamos inertinėje (dažniausiai, azoto) atmosferoje.

TIPINIAI VIRSMAI



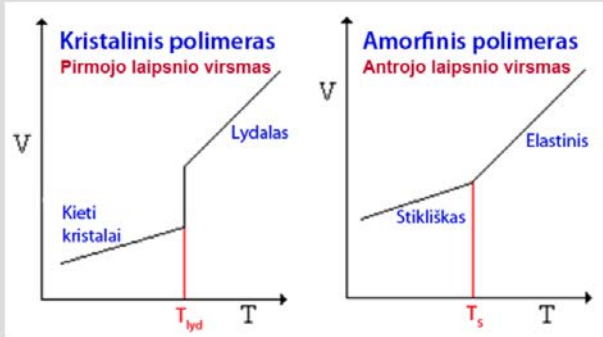
Keičiant temperatūrą ir registruojant šilumos srauto pokyčius, gaunamos termogramos. Paveiksle pavaizduota polimero DSK termograma, kurioje parodyti svarbiausi galimi virsmai. Stiklėjimo virsmas atitinka endoterminį laiptelį šilumos srauto kreivėje; šiuo atveju jokios smailės nėra, pakinta tik bazinės linijos aukštis. Kristalizacijos procesą rodo egzoterminė smailė, lydymosi – endoterminė smailė. Jeigu tiriamajame bandinyje prasideda oksidaciniai ar kietinimo (tinklinimo) procesai, paprastai juos rodo plati egzoterminė smailė. Destrukciniai procesai labai įvairialypiai, todėl juos lydintis šiluminis efektas gali būti ir endoterminis, ir egzoterminis.

Kristalizacijos ir lydymosi smailės termogramose būdingos tik kristaliniams ir pusiau kristaliniams polimerams. Amorfinių polimerų termogramose bus tik stiklėjimo temperatūrą atitinkantis signalas.

TERMODINAMINIAI VIRSMAI

Pirmojo laipsnio virsmai (lydymasis, kristalizacija) – tarp medžiagos ir aplinkos vyksta šilumos kaita, ir staiga pakinta medžiagos tūris.

Antrojo laipsnio virsmai (stiklėjimo virsmas) – tarp medžiagos ir aplinkos šilumos kaitos nėra, bet kinta šiluminė talpa. Medžiagos tūris kinta dėl to, kad didėja grandinių segmentų judesiai.



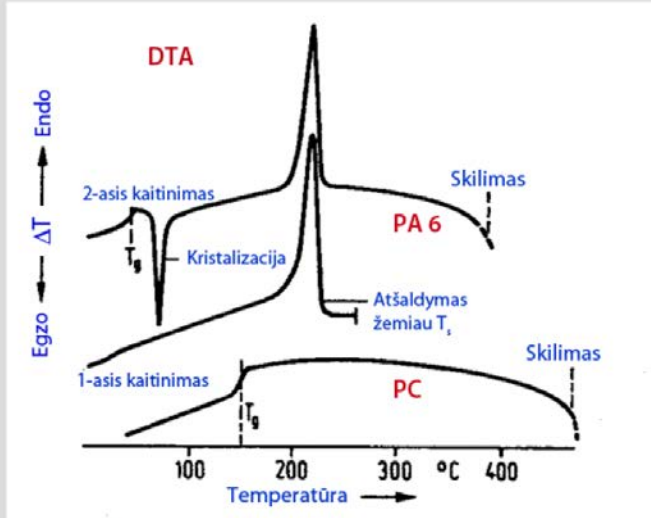
Pirmojo laipsnio virsmą rodo Gibso laisvosios energijos pirmosios išvestinės lūžis. Pirmojo laipsnio virsmo (lydymosi, kristalizacijos) metu tarp medžiagos ir aplinkos vyksta šilumos kaita, ir staiga pakinta medžiagos tūris.

Antrojo laipsnio virsmą rodo Gibso laisvosios energijos antrosios išvestinės lūžis. Antrojo laipsnio virsmo (stiklėjimo virsmo) metu tarp medžiagos ir aplinkos šilumos kaitos nėra, bet kinta šiluminė talpa; medžiagos tūris kinta dėl to, kad didėja grandinių segmentų judesiai.

Stiklėjimo virsmo metu (stiklėjimo temperatūros aplinkoje) polimeras iš stikliškosios būsenos pereina į elastiškąją. Stiklėjimo virsmas yra pusiau kristalinio polimero amorfinės dalies savybė. Stiklėjimo virsmo metu kristalinėje dalyje išlieka kristalai.

Nėra griežtai nustatytos polimero stiklėjimo temperatūros. Išmatuota T_s vertė priklauso nuo polimero molekulinės masės, nuo jo terminės istorijos ir amžiaus, matavimo metodo, kaitinimo arba aušinimo spartos.

POLIAMIDO IR POLIKARBONATO DTA KREIVĖS



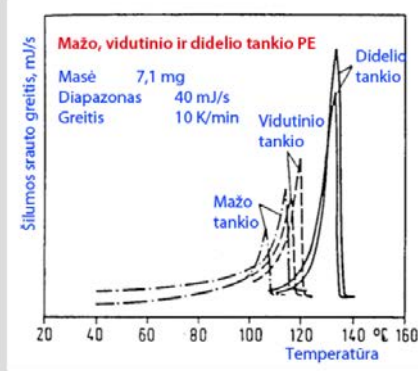
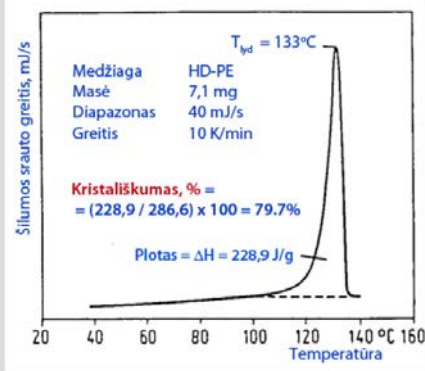
G. Kampf. *Characterization of Plastics by Physical Methods.* – Munich: Hanser Publishers, 1986.

Paveiksle pavaizduotos poliamido 6 ir polikarbonato diferencinės terminės analizės termogramos. DTA termogramose paprastai fiksuojami tokie patys virsmai kaip ir DSK termogramose.

Kaitinant poliamidą pirmą kartą, aukštesnėje negu 200 °C temperatūroje matyti lydymosi smailė; kaitinti baigiama pasiekus 260 °C temperatūrą, ir bandinys didele sparta ataušinamas (kad nespėtų išsikristalizuoti). Kaitinant antrą kartą, poliamidas išsikristalizuoja (egzoterminė smailė); kristalizacija prasideda tik tada, kai temperatūra viršija polimero stiklėjimo temperatūrą. Taigi iš antro kaitinimo termogramos jau galima nustatyti stiklėjimo temperatūrą. Antrą kartą buvo kaitinama iki aukštos temperatūros, todėl prasidėjo skilimo procesai (egzoterminis bazinės linijos poslinkis).

Tame pačiame paveiksle pavaizduota ir polikarbonato termograma. Kadangi šis polimeras visiškai amorfinis, vyksta tik stiklėjimo virsmas, o pasiekus didesnę kaip 400°C temperatūrą, prasideda skilimo procesai.

LYDYMOSI TEMPERATŪROS NUSTATYMAS



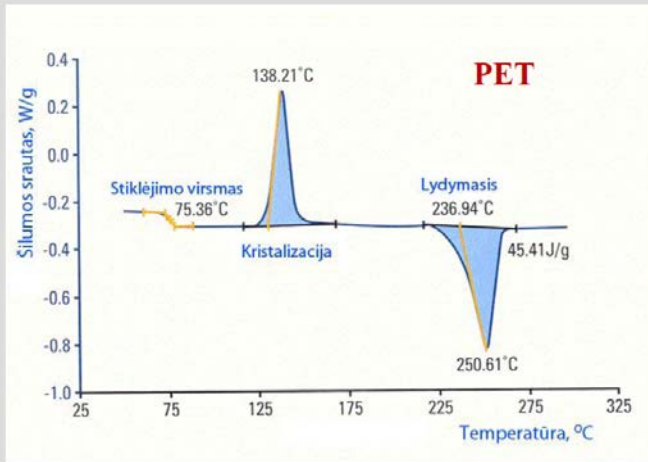
Įvairaus tankio polietileno lydymosi temperatūros ir kristališkumo laipsnio nustatymas

G. Kampf. Characterization of Plastics by Physical Methods. – Munich: Hanser Publishers, 1986.

Paveiksluose pavaizduotos įvairaus tankio polietileno lydymosi smailės, paimitos iš DSK termogramų. Polimero kristalinės dalies lydymosi temperatūra yra lygi endoterminės smailės viršūnės temperatūrai. Matyti, kad polietileno lydymosi temperatūra priklauso nuo jo tankio: kuo didesnio tankio polietilenas, tuo didesnė jo lydymosi temperatūra. Pagal lydymosi temperatūros vertę galima gana tiksliai nustatyti, kokios rūšies (kokio tankio) polietilenas tiriamas.

Plotas po polimero lydymosi kreive yra proporcingas lydymosi entalpijai. Žinant polimero lydymosi entalpiją, nesunku apskaičiuoti polimero kristališkumo laipsnį: jis lygus tiriamojo polimero lydymosi entalpijos ir to paties visiškai kristalinio polimero entalpijos santykiui. Akivaizdu, kad didžiausias kristališkumo laipsnis būdingas didelio tankio polietilenui. Visiškai (100 %) kristalinių polimerų nėra; visiškai kristalinio polimero entalpija nustatoma ekstrapoliacijos būdu, tiriant seriją skirtingo kristališkumo polimerų. Kai kurių visiškai kristalinių polimerų lydymosi entalpijas galima rasti žinyuose.

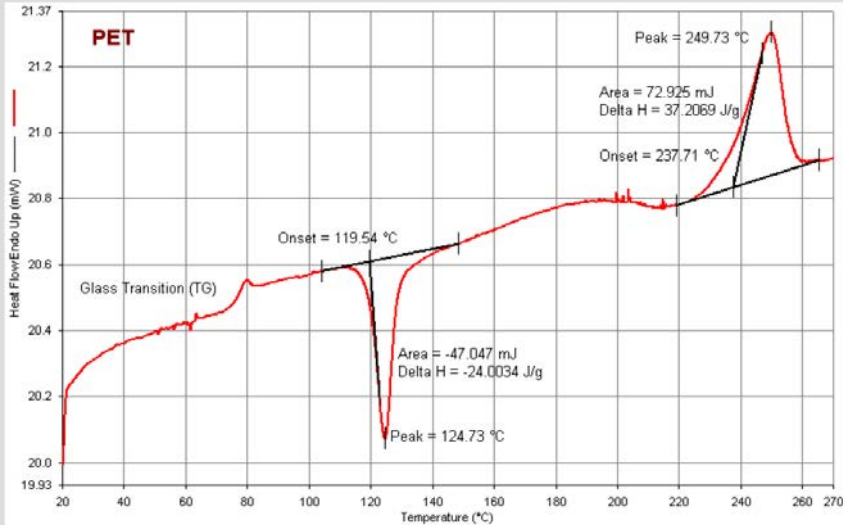
Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija



$$\text{Kristališkumo laipsnis} = \frac{\text{Bandinio lydymosi smailės plotas}}{\text{Etalono lydymosi smailės plotas}}$$

Pavaizduotoje polietilentereftalato (PET) DSK termogramoje matyti stiklėjimo virsmas (bazinės linijos endoterminis pokytis), kristalizacijos smailė (egzoterminė smailė) ir lydymosi smailė (endoterminė smailė). Stiklėjimo virsmas apima tam tikrą (dažniausiai 5–10 °C) temperatūrų intervalą. Kristalizacijos ir lydymosi procesus nusako ne tik kristalizacijos ir lydymosi temperatūros (smailių viršūnės), bet ir kristalizacijos pradžios bei lydymosi pradžios temperatūros. Šios „pradžių“ temperatūros nustatomos brėžiant smailės kilimo linijos liestinę. Šalia lydymosi smailės nurodyta normalizuota lydymosi entalpija, iš kurios galima apskaičiuoti PET kristališkumo laipsnį.

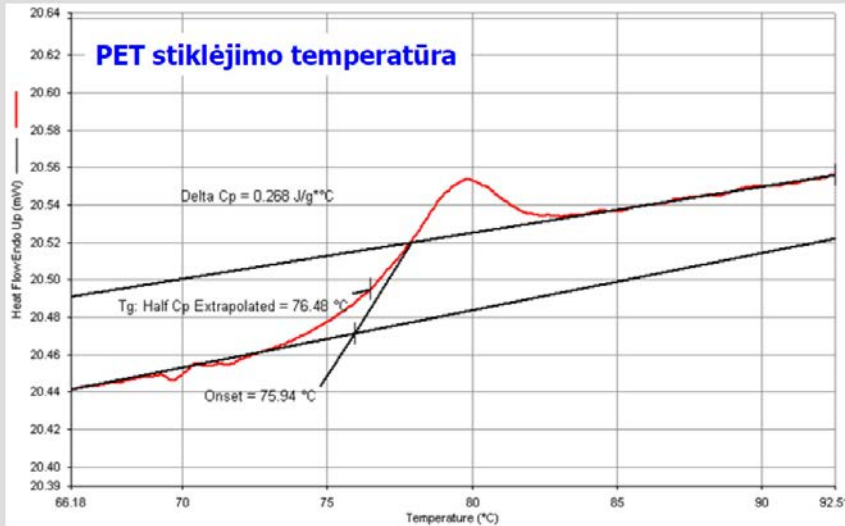
Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija



Paveiksle pavaizduota dar viena polietilentereftalato (PET) DSK termograma (kreivę nubrėžė prietaisas). Šiuo atveju smailės nukreiptos į priešingą nei ankstesniame paveiksle pusę. Iš tikrųjų griežtos taisyklės nėra: ordinatėje į viršų gali būti ir endoterminis, ir egzoterminis pokytis (tiesiog reikia skaityti, kas parašyta). Be to, bazinė linija nėra lygiagreti su abscisių ašimi (kaip idealiu atveju); tai pasitaiko gana dažnai, bet netrukdo analizuoti termogramos.

Šiame paveiksle matyti mažesnė kristalizacijos temperatūra; ji labai priklauso nuo ankstesnio aušinimo režimo, polimero grynumo ir net bandinio dydžio. Plotas po smailėmis žymimas ir mJ, ir J/g (normalizuotas); kristališkumo laipsnį galima skaičiuoti tik lyginant normalizuotus plotus. Nesunku pastebėti, kad šiame paveiksle, palyginti su ankstesniu, PET kristališkumo laipsnis yra mažesnis.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija



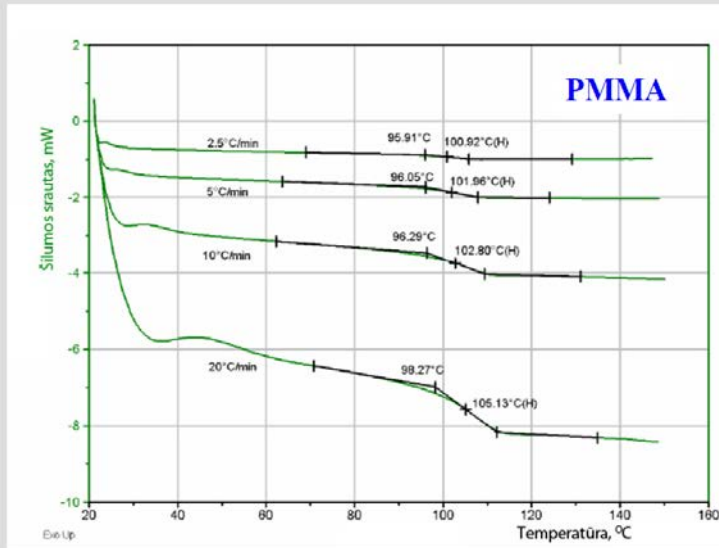
Paveiksle pavaizduota, kaip nustatoma stiklėjimo temperatūra.

Nustatyti stiklėjimo temperatūrą trukdo tai, kad stiklėjimo virsmas yra tam tikrą laiką trunkantis procesas, be to, šis rodiklis priklauso nuo temperatūros kėlimo spartos ir net nuo galimos polimero rekristalizacijos aukštesnėje negu stiklėjimo temperatūroje. Dėl šių priežasčių stiklėjimo temperatūros negalima nustatyti iš pirmojo kaitinimo termogramos; po pirmojo kaitinimo polimeras didele sparta ($50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ar sparčiau) ataušinamas ir vėl kaitinamas $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sparta.

Stiklėjimo temperatūra nustatoma ekstrapoliavus termogramos tiesines dalis prieš endoterminį laiptelį ir po jo bei nuleidus statmenį į temperatūrų skalę iš to taško, kuriame laiptelio aukštis yra lygus pusei atstumo tarp ekstrapoliacijos tiesių. Be šios temperatūros (ji ir vadinama stiklėjimo temperatūra), dažnai užrašoma ir stiklėjimo virsmo pradžios temperatūra.

Jei tiriamieji polimerų mišiniai arba blokiniai kopolimerai yra sudaryti iš ilgų ir labai skirtingų monomerinių grandžių blokų, termogramose gali būti keli endoterminiai laipteliai. Statistiniai kopolimerai, sudaryti iš labai skirtingų monomerų, turi vieną, bet labai platų endoterminį laiptelį.

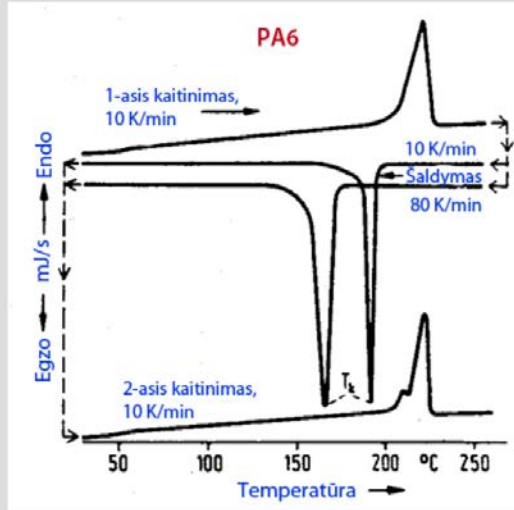
Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija



Paveiksle iliustruojama, kokį poveikį stiklėjimo temperatūrai ir jos nustatymo patikimumui turi kaitinimo sparta. Tyrimo metu keturi polimetilmetakrilato bandiniai buvo kaitinami skirtinga sparta – nuo 2,5 iki 20 °C/min.

Kuo didesnė kaitinimo sparta, tuo aukštesnėje temperatūroje prasideda stiklėjimo virsmas ir tuo aukštesnė nustatoma stiklėjimo temperatūra; kaitinant mažiausia ir didžiausia sparta nustatytas stiklėjimo temperatūrų skirtumas yra didesnis negu 4°C. Reikia pabrėžti, kad kaitinant 5 °C/min ir 10 °C/min sparta gaunami gana panašūs rezultatai, o kaitinant 20 °C/min sparta – jie gerokai skiriasi. Toliau mažinti kaitinimo spartą neracionalu dėl kitų priežasčių – termogramoje mažėja endoterminis laiptelis (gali būti sunku jį išžiūrėti), be to, pailgėja analizės trukmė. Taigi optimali bandinių kaitinimo sparta yra 10°C/min.

KINETINIAI VIRSMŲ ASPEKTAI

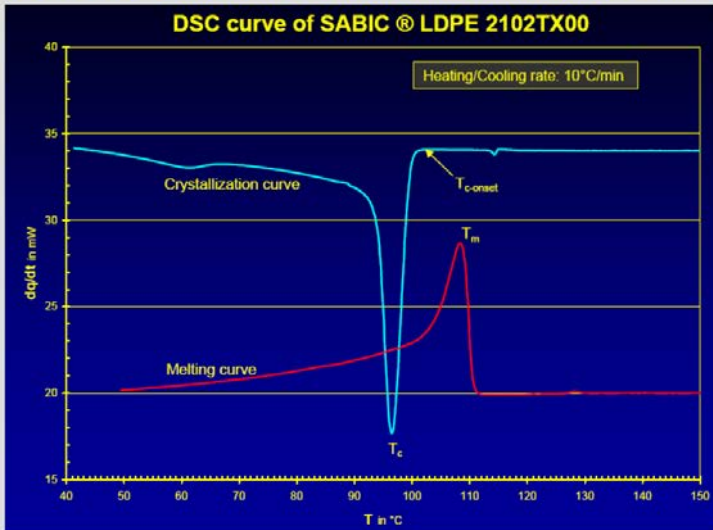


G. Kampf. *Characterization of Plastics by Physical Methods.* – Munich: Hanser Publishers, 1986.

Paveiksle pavaizduota, kokį poveikį kristalizacijos temperatūrai ir antro kaitinimo DSK kreivei tiriant poliamidą 6 turi aušinimo sparta. Kaitinant pirmą kartą 10 K/min sparta, esant maždaug 220 °C temperatūrai matyti lydymosi smailė, o esant maždaug 55 °C temperatūrai galima įtarti stiklėjimo virsmą. Iki 260 °C įkaitintas bandinys buvo aušinamas dviem režimais – 10 K/min ir 80 K/min sparta. Akivaizdu, kad nuo aušinimo spartos priklauso kristalizacijos temperatūra: kuo didesnė aušinimo sparta, tuo labiau „vėluoja“ kristalizacija, tuo žemesnė kristalizacijos temperatūra. Šiuo atveju kristalizacijos temperatūra skiriasi beveik 30 °C; be abejo, tikrajai kristalizacijos temperatūrai artimesnė temperatūra, nustatyta esant mažesnei aušinimo spartai (10 °C/min).

Kaitinant antrą kartą, lydymosi smailėje atsiranda papildoma maža smailė; tai gali reikšti, kad poliamidas sudarė dviejų skirtingų tipų kristalines gardeles.

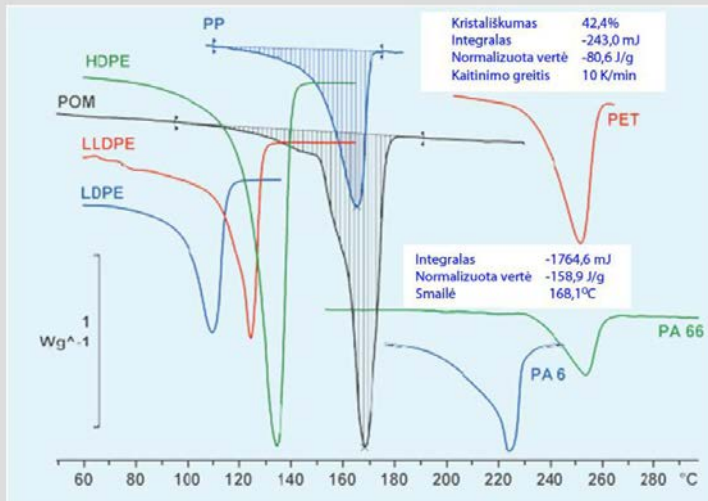
PE LYDYMOSI IR KRISTALIZACIJOS KREIVĖS



Paveiksle pavaizduotos mažo tankio polietileno DSK termogramos, užrašytos šį polimerą kaitinant arba aušinant ta pačia 10 °C/min sparta. Polietileno stiklėjimo virsmo nematyti (jis turėtų būti neigiamų temperatūrų skalėje), todėl paveiksle matomas kreives galima pavadinti polietileno lydymosi ir kristalizacijos kreivėmis. Iš jų matyti, kad šio polimero lydymosi ir kristalizacijos temperatūros skiriasi apie 12 °C.

Mažamolekulių medžiagų lydymosi ir kristalizacijos temperatūros sutampa, o polimerų – skiriasi. Šie skirtumai atsiranda dėl to, kad ir kristalitų susidarymas, ir jų išsilydymas yra susiję su makromolekulių ar jų segmentų judėjimu. Sakoma, kad polimerų virsmai yra relaksacinio pobūdžio, t. y. trunka tam tikrą laiką. Jeigu polimero kaitinimo ir aušinimo sparta būtų mažesnė, makromolekulių persitvarkymas „vėluotų“ mažiau, todėl lydymosi ir kristalizacijos temperatūros suartėtų, tačiau vis tiek nesutaptų.

POLIMERO ATPAŽINIMAS

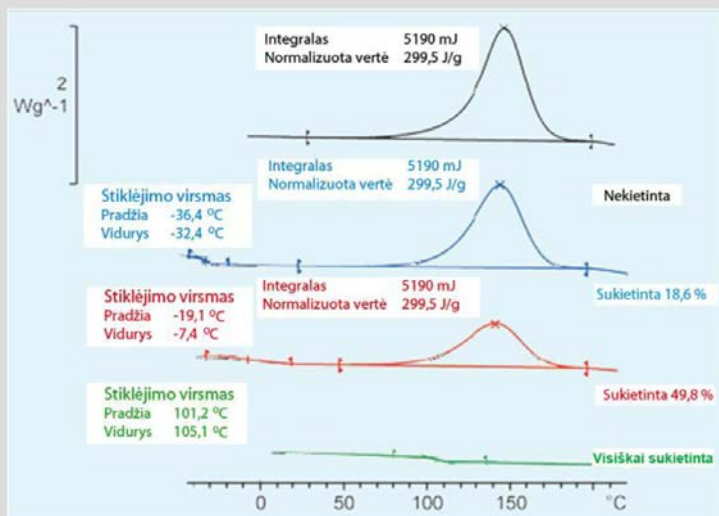


Paveiksle pavaizduota, kaip galima atpažinti kai kuriuos polimerus (plastikus) iš jų DSK termogramų pagal lydymosi temperatūras (lydymosi smailių padėtį) ir lydymosi entalpijas (smailių intensyvumą).

Skirtingo tankio polietileną atskirti nesunku: žemiausia lydymosi temperatūra būdinga mažo tankio polietilenui (LDPE), aukštesnė – linijiniam mažo tankio polietilenui (LLDPE), didžiausia – didelio tankio polietilenui (HDPE). Dar aukštesnė lydymosi temperatūra būdinga (didėjančia seka) polipropilenui (PP), poliamidui 6 (PA 6) ir polietilentereftalatui (PET); šių polimerų lydymosi temperatūros pateiktos žinyuose ir jas galima palyginti su nustatytais eksperimentiškai. Deja, gali kilti ir problemų, nes ta pati (labai artima) lydymosi temperatūra (apie 170 °C) būdinga PP ir polioksimetilenui (POM), taip pat PET ir poliamidui 66 (apie 255 °C). Šias medžiagas galima atskirti pagal jų lydymosi smailių intensyvumą: PP kristališkumo laipsnis visada mažesnis negu POM, o PA66 – negu PET. Pavyzdžiui, PP normalizuota lydymosi entalpija yra –80,6 J/g, o POM – net –158,9 J/g.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EPOKSIDINIŲ DERVŲ KIETINIMAS

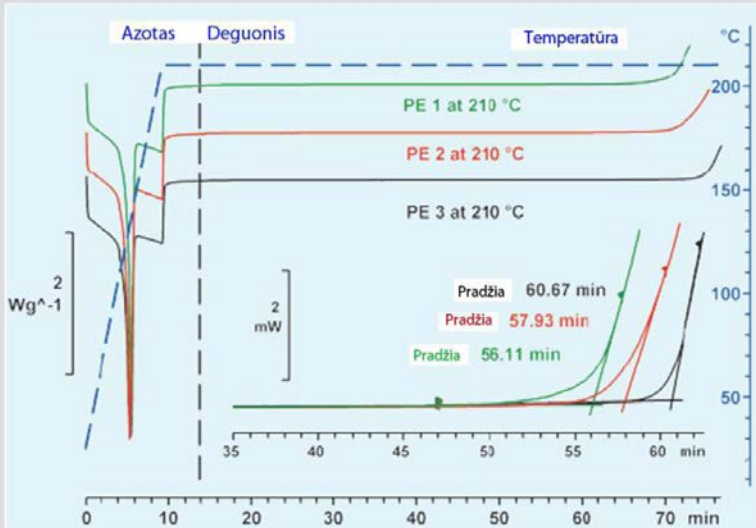


Paveiksle pavaizduotos epoksidinių dervų bandinių, kurie prieš tai buvo sukietinti iki skirtingo laipsnio, DSK termogramos.

Keliant temperatūrą, nekietinta epoksidinė derva ima greitai kietėti, t. y. vyksta egzoterminė reakcija tarp dervos ir kietiklio molekulių. Jeigu derva jau anksčiau buvo sukietinta 18,6%, jos egzoterminė smailė yra mažesnė, be to, maždaug -32 °C temperatūroje atsiranda endoterminis bazinės linijos pokytis, kurį galima priskirti stiklėjimo virsmui. Kaitinant pusiau sukietintą epoksidinę dervą, egzoterminė smailė dar sumažėja, o stiklėjimo temperatūra padidėja iki -7 °C. Kaitinant visiškai sukietintą epoksidinę dervą, jokio egzoterminio signalo nėra (jo ir negali būti, nes nėra galinčių reaguoti grupių), o stiklėjimo temperatūra padidėja iki 105 °C.

Analizuojant šį paveikslą, galima prieiti prie svarbios išvados: jeigu žinomas kietinimo reakcijos šiluminis efektas, pagal dervos DSK termogramas galima įvertinti kietinimo laipsnį. Stiklėjimo temperatūra gali padėti identifikuoti dervos struktūrą.

INDUKCINIS OKSIDACIJOS PERIODAS

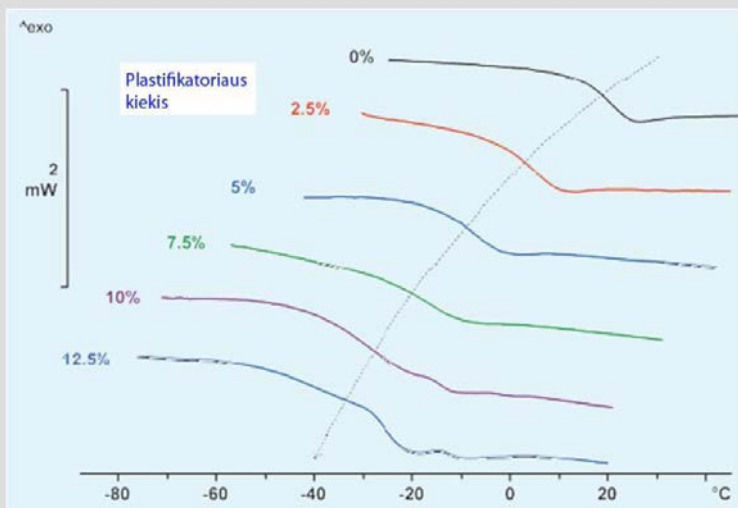


Informaciją apie polimerų oksidacinį stabilumą galima gauti užrašant DSK termogramas oksidacinėje (deguonies arba oro) aplinkoje. Dažniausiai oksidacinis stabilumas įvertinamas pagal indukcinį oksidacijos periodą. Indukcinis oksidacijos periodas yra laikas iki oksidacijos pradžios, kai bandinys laikomas deguonies atmosferoje esant tam tikrai pastoviai temperatūrai.

Paveiksle pavaizduota, kaip įvertinamas trijų skirtingų rūšių polietileno oksidacinis stabilumas. Visi trys bandiniai, esantys azoto atmosferoje, buvo kaitinami pastoviai $20^{\circ}C/min$ sparta iki $210^{\circ}C$ temperatūros. Tada temperatūros kėlimas buvo sustabdytas, o azoto srovė pakeista deguonies srove. Kai bandinys buvo laikomas deguonies atmosferoje esant $210^{\circ}C$ temperatūrai, DSK termogramose įvyko pokyčių. Pirmame bandinyje oksidaciniai (egzoterminiai) procesai prasidėjo po 56,11 min, antrame – po 57,93 min, o trečiame – po 60,67 min. Skirtinga indukcijos trukmė rodo, kad tirtųjų polimerų atsparumas oksidacijai skiriasi.

Temperatūra, kurioje nustatomas indukcinis oksidacijos periodas, priklauso nuo tiriamojo polimero, ypač – nuo to polimero perdirbimo sąlygų.

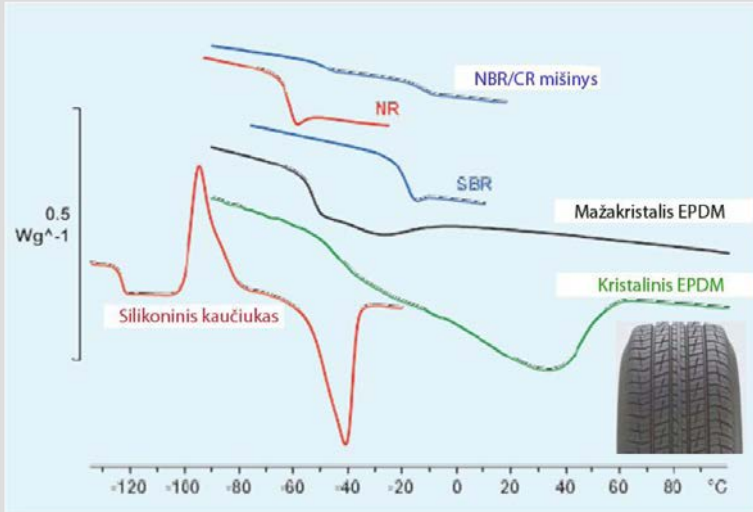
PLASTIFIKATORIAUS POVEIKIS PVAC T_s



Polimero (plastiko) stiklėjimo temperatūra priklauso nuo jame esančio plastifikatoriaus kiekio. Paveiksle pavaizduota, kokį poveikį plastifikatoriaus kiekis turi polivinilacetato (PVAC) stiklėjimo temperatūrai.

Neplastifikuoto PVAC stiklėjimo temperatūra yra apie 18 °C. Kai šiame polimere yra 2,5 % plastifikatoriaus, stiklėjimo temperatūra sumažėja iki 3 °C, kai 5 % – iki -8 °C, kai 10 % – net iki -28 °C. Taigi, jeigu žinoma, kad tiriamoji medžiaga yra PVAC, ir nustatoma, kad jos stiklėjimo temperatūra yra minusinė, galima teigti, kad jis yra plastifikuotas, ir nurodyti apytikslį plastifikatoriaus kiekį. Stiklėjimo temperatūros mažėjimas plastifikuojant polimerus būdingas ir kitiems plastikams, pavyzdžiui, polivinilchloridui.

ELASTOMERŲ ANALIZĖ



DSK metodas dažnai taikomas elastomerams ar jų mišiniams, iš kurių gaminamos įvairių rūšių padangos, tarpinės ir kt., atpažinti. Elastomerų (kaučiukų) stiklėjimo, lydymosi ir kristalizacijos virsmai paprastai vyksta esant žemesnei nei kambario temperatūrai. Tiriant elastomerus, DSK ir TGA metodai dažnai taikomi kartu.

Paveiksle pateiktos šešios elastomerų DSK termogramos: natūralaus kaučiuko (NR), stirenbutadieninio kaučiuko (SBR), akrilnitrilbutadieninio ir polichloropreninio kaučiukų mišinio (NBR/CR), skirtingo kristališkumo laipsnio etileno, propileno ir dieninio monomero elastomero (EPDM) ir silikoninio kaučiuko. Ypač skiriasi silikoninis kaučiukas, kuriam būdingi žematemperatūriai egzoterminis ir endoterminis virsmai. Natūralaus kaučiuko būdingoji lydymosi temperatūra yra apie $-55\text{ }^{\circ}C$, lydymosi entalpija maža; SBR kaučiuko lydymosi temperatūra yra kur kas aukštesnė. NBR/CR mišinys, kaip ir būdinga polimerų mišiniui, turi dvi stiklėjimo temperatūras.

MODULIUOTOJI DSK

Furjė transformacijos metu suminis šilumos srautas atskiriamas į du komponentus, priklausančius nuo grįžtamųjų ir negrįžtamųjų procesų.

Grįžtamasis komponentas priklauso nuo šilumos talpos C_p .

Negrįžtamasis komponentas priklauso nuo šilumos srauto kinetikos.

Grįžtamieji virsmai

- Stiklėjimo virsmas

- Lydymasis

Negrįžtamieji virsmai

- Kristalizacija

- Kietinimas

- Oksidacija / destrukcija

- Išgaravimas

$$\frac{dH}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Nauda

Didesnis jautrumas nustatant silpnus virsmus (pvz., stiklėjimo)

Panaikinamas bazinės linijos kreivumas ir poslinkis

Padidinama skiriamoji geba neprarandant jautrumo

Lengviau atskirti susiklojusius terminius virsmus

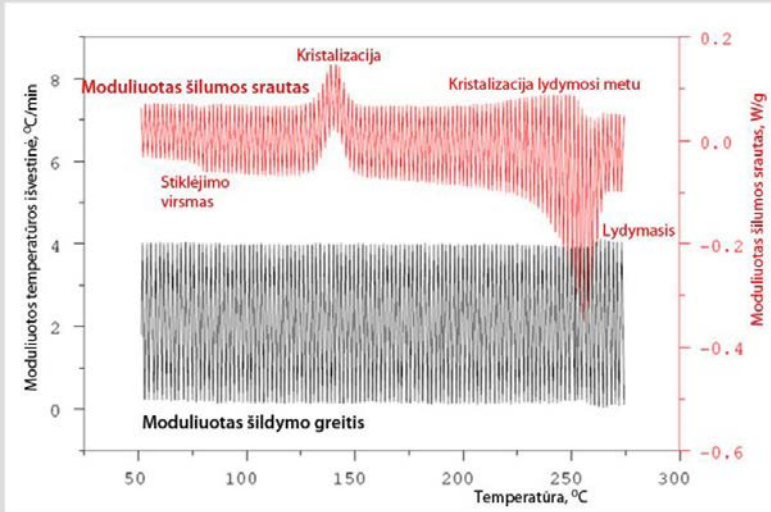
Tiksliau išmatuojama šiluminė talpa reakcijos metu

Moduliuotoji DSK – tai „patobulintas“ DSK metodas, kurį taikant pasiekiamas didesnis jautrumas nustatant silpnus virsmus (pavyzdžiui, stiklėjimo), panaikinamas bazinės linijos išlinkis ir poslinkis, padidinama skiriamoji geba neprarandant jautrumo, lengviau atskirti susiklojusius terminius virsmus, reakcijos metu tiksliau išmatuojama šiluminė talpa.

Taikant moduliuotosios DSK metodą, Furjė transformacijos metu suminis šilumos srautas atskiriamas į du komponentus, priklausančius nuo grįžtamųjų ir negrįžtamųjų procesų. Grįžtamasis šilumos srauto komponentas priklauso nuo šiluminės talpos C_p , negrįžtamasis – nuo šilumos srauto kinetikos.

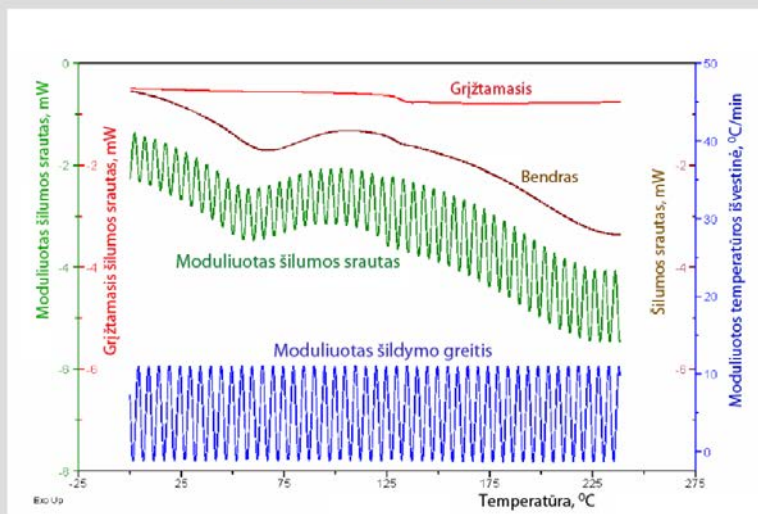
Grįžtamiesiems virsmams priskiriami stiklėjimo virsmas ir lydymasis, negrįžtamiesiems – kristalizacija, kietinimas, oksidacija / destrukcija.

MODULIUOTOJI DSK



Užrašant DSK termogramą moduluotuoju režimu, temperatūra keliama ne pastovia, o „moduluota“ sparta, t. y. ji tam tikru dažniu specialiai kaitaliojama nuo aukštesnės iki žemesnės (spartos kitimo kreivė yra sinusoidinė, svyravimo intervalas – keli ar keliolika laipsnių). Atsakas į moduluotą temperatūrą yra moduluotas šilumos srautas, t. y. šilumos srauto kitimo kreivė taip pat yra sinusoidinė. Pateikto paveikslo sinusoidėje matyti įvairūs polimerui būdingi virsmai. Įdomu tai, kad vienų virsmų metu sinusoidės svyravimų intervalas pakinta (stiklėjimo virsmas, lydymasis), kitų virsmų metu – išlieka toks pats (kristalizacija).

MODULIUOTOJI DSK



Paveiksle pavaizduota kito polimero moduluota DSK termograma ir jos transformacija. Moduliuoto šilumos srauto svyravimus dirbtinai mažinant iki 0, šilumos srauto priklausomybę nuo temperatūros galima pateikti įprastos DSK termogramos forma (ruda kreivė, užrašas „bendras“). Moduliuoto šilumos srauto Furjė transformacijos metu gaunama vadinamoji grįžtamoji DSK termograma (raudona kreivė, užrašas „grįžtamasis“).

Iš pateikto pavyzdžio matyti, kad grįžtamosios DSK kreivės bazinė linija yra lygiagreti su abscisių ašimi. Šioje kreivėje yra ryškus vadinamasis endotermiinis laiptelis, pagal kurį galima nustatyti stiklėjimo temperatūrą. Šis laiptelis yra ir įprastoje (bendroje) DSK kreivėje, tačiau jis „pasislėpęs“ vingiuose, todėl jo galima ir nepastebėti.

KALORIMETRINIS POLIMERIZACIJOS KINETIKOS TYRIMAS

Polimerizacija – egzoterminis procesas. Polimerizacijos šiluma priklauso nuo monomero prigimties ir kinta 55–90 kJ/mol ribose.

Tarp monomero **konversijos q** ir išsiskyrusio **šilumos kiekio Q** yra linijinė priklausomybė. Šilumos išsiskyrimo kreivė analogiška konversijos kitimo kreivei.

$$q = Q / Q_{\max}$$

Q_{\max} – reakcijos šiluma (šilumos kiekis, kuris išsiskiria visiškai polimerizavus monomerą).

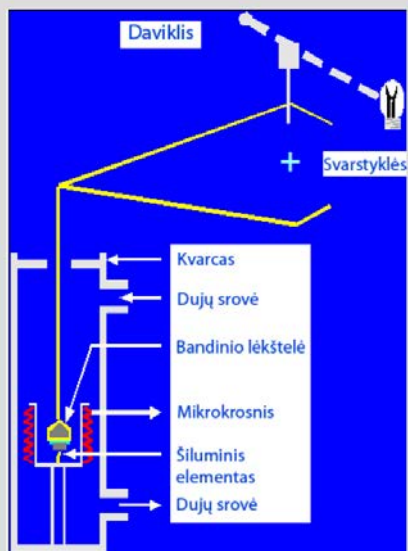
Skiriasi nuo DSK tuo, kad reikia naudoti santykinai didelio tūrio indelius (5–20 ml), todėl aparatūra sudėtingesnė.

Polimerizacija yra egzoterminis procesas (jo metu išsiskiria šiluma). Polimerizacijos šiluma (šilumos kiekis, kuris išsiskiria visiškai polimerizavus 1 molį monomero) priklauso nuo monomero prigimties ir kinta 55–90 kJ/mol ribose. Išsiskyręs šilumos kiekis lygus entalpijos pokyčiui (su minuso ženklu). Monomero konversiją q ir išsiskyrusį šilumos kiekį Q sieja linijinė priklausomybė.

Šilumos išsiskyrimo kreivė yra analogiška konversijos kitimo kreivei, todėl polimerizacijos kinetikos tyrimas kalorimetriniu metodu yra patrauklus ir palyginami nesudėtingas. Naudojant kalorimetriją patogiu sekti polimerizacijos kinetiką iki gilių konversijų, tinklinimo ar kietinimo reakcijas, užfiksuoti lėtai vykstančius procesus.

Polimerizacijos kinetikai tirti reikalingas vadinamasis reakcijos kalorimetras. Nuo DSK jis skiriasi tuo, kad naudojami santykinai didelio tūrio indeliai (5–20 ml), todėl sudėtingesnė aparatūra.

Termogravimetrinė analizė



Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai metodas, registruojantis medžiagos svorio kitimą, bandinį kaitinant arba aušinant inertinių dujų aplinkoje arba ore.

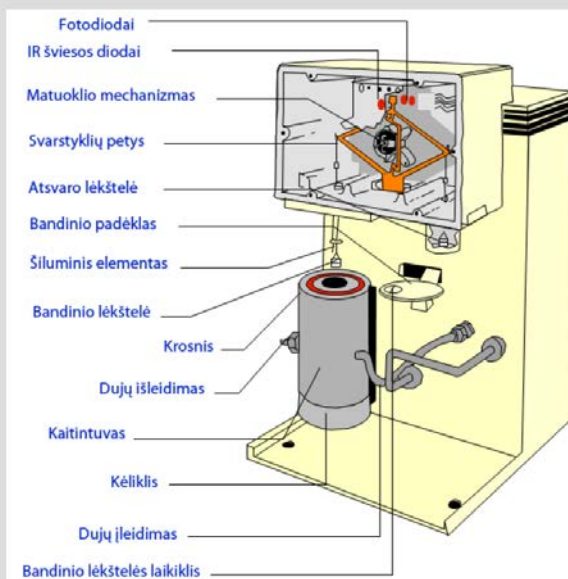
- Bandinio dydis: nuo 0,1 iki 10 mg.
- Kaitinimo greitis: nuo 0,1 iki 50 °C/min.
- Temperatūra: nuo –150 °C iki 1700 °C.
- Dažnai naudojama kartu su išsiskiriančių dujų analizės sistemomis (dujų chromatografija, masių spektrometrija).

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai metodas, kuriuo registruojamas medžiagos masės kitimas bandinį kaitinant iki aukštos temperatūros. Tiriant TGA metodu, tiriamoji medžiaga yra ant mikrosvarstyklių, kurios patalpintos į krosnį. Krosnyje temperatūra keliama norima sparta (nuo 0,1 iki 100 °C/min, dažniausiai – 10 °C/min) iki reikalingos (paprastai iki 1000°C). Tiriamasis bandinys yra arba inertinių dujų aplinkoje (vyksta pirolizė), arba deguonies aplinkoje (vyksta oksidacija).

Šiuolaikiniai TGA prietaisai dažnai naudojami kartu su išsiskiriančių dujų analizės sistemomis (dujų chromatografija, masių spektrometrija).

TGA metodas taikomas nustatant terminį medžiagų stabilumą, destrukcijos procesus, lakiųjų komponentų susidarymą, užpildų kiekį polimeruose.

Termogravimetrinė analizė



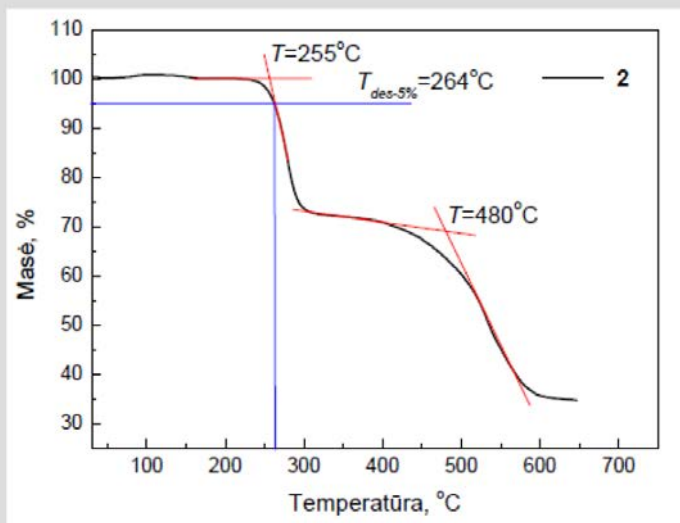
Paveiksle pateikta tipinė TGA prietaiso schema.

Mikrosvarstyklės veikia pagal nulinio balanso principą. Šalia svarstyklių peties yra du šviesos diodai. Jei svarstyklių padėtis nulinė, į abu fotodiodus patenka toks pat šviesos srautas. Jei svarstyklių petys pajuda iš nulinės padėties, į fotodiodus patenka skirtingas šviesos srautas. Tada į matuoklį nukreipiama tokia elektros srovė, kad svarstyklės grįžtų į nulinę padėtį. Į matuoklį nukreiptos srovės dydis yra proporcingas medžiagos svorio sumažėjimui (arba padidėjimui).

Mikrosvarstyklių petys plonu siūleliu sujungtas su lėkštele, kurioje yra tiriamoji medžiaga. Prieš tyrimą krosnis kėlikliu pakeliama į reikiamą aukštį, ir bandinio lėkštelė atsiduria krosnyje. Analizės metu į krosnį leidžiama tam tikrų dujų srovė.

Termogravimetrinė analizė

TIPINĖ TGA KREIVĖ (TERMOGRAMA)



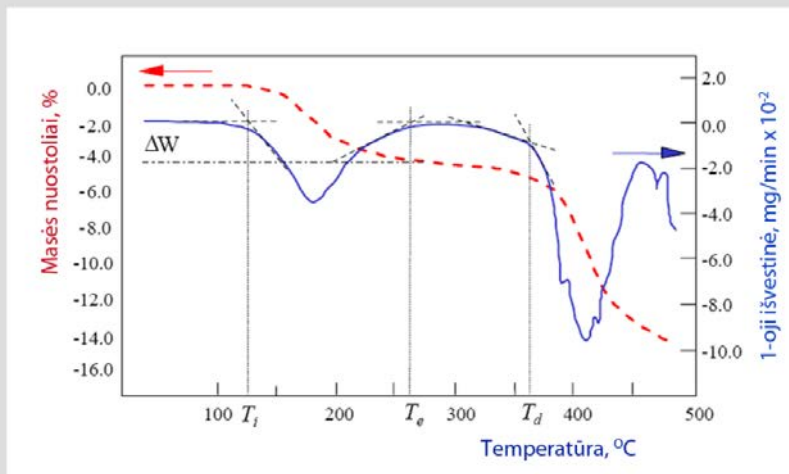
Paveiksle pavaizduota tipinė termogravimetrinė kreivė, pagal kurią nustatoma masės kitimo etapų pradžios temperatūra ir temperatūra, kuriai esant medžiagos masė sumažėjo 5 %. Masės kitimo etapo pradžia nustatoma nubrėžus TGA kreivės liestines prieš masės kitimą ir jai kintant. Temperatūrų skirtumas tarp masės kitimo etapo pradžios ir masės sumažėjimo 5 % yra tam tikras indikatorius, rodantis destruktivių (ar kitų) procesų greitį.

Kai temperatūra palyginti neaukšta (iki 300–350 °C), masė mažėja, nes iš bandinio išgaruoja santykinai lakios medžiagos (drėgmė, organiniai tirpikliai, plastifikatoriai ir pan.). Aukštoje temperatūroje (paprastai aukštesnėje nei 350°C) prasideda destruktiniai procesai – makromolekulės skyla į trumpesnius fragmentus (lakius produktus), kuriuos pašalina dujų srautas. Polimerų destrukcija gali vykti keliais etapais.

Kai kuriais atvejais kaitinamo bandinio masė gali padidėti, pavyzdžiui, jei vyksta metalo oksidacija. Kaitinamo bandinio masės kitimo procesai yra kinetiniai, t. y. masės kitimo greitis priklauso nuo kaitinimo spartos, todėl termogravimetrinės analizės sąlygas būtina standartizuoti.

Termogravimetrinė analizė

TIPINĖ TGA KREIVĖ (TERMOGRAMA)

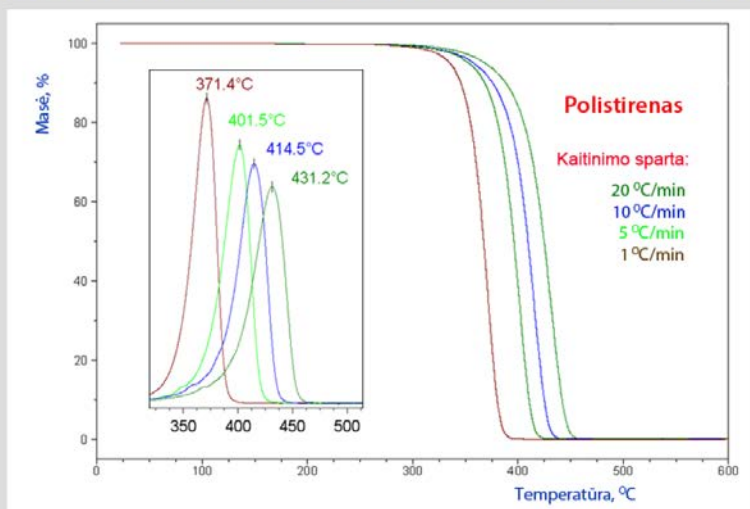


Kartu su TG kreive dažnai užrašoma ir jos pirmoji išvestinė (DTG kreivė), leidžianti tiksliau nustatyti didžiausio bandinio masės kitimo greičio temperatūrą. Paveiksle pavaizduota pradinė termogravimetrinės kreivės dalis ir jos išvestinė. Reikia atkreipti dėmesį, kad ordinatėje gali būti pateikiama arba bandinio masė (%), arba masės nuostoliai (%); jų skalės yra priešingos – vienos skalės 0 atitinka kitos skalės 100.

Pirmas nedidelis masės nuostolis (TG kreivėje yra laiptelis) dažniausiai susijęs su medžiagoje buvusio tirpiklio išgaravimu. Jeigu TG kreivėje šis laiptelis yra arti 100 °C žymės, jis dažniausiai rodo drėgmės pašalinimą. Iš TG kreivės matyti, kad polimero bandinio masė pradeda mažėti esant T_i temperatūrai. Temperatūrų T_e ir T_d intervale bandinio masė nekinta (lakūs komponentai išgaravo, polimeras dar neskyla), o aukštesnėje kaip T_d temperatūroje medžiaga pradeda skilti. Temperatūros intervalų ribos nustatomos nubrėžus TG kreivės liestines prieš lūžį ir po jo.

Termogravimetrinė analizė

KAITINIMO SPARTOS ĮTAKA DESTRUKCINEI TEMPERATŪRAI

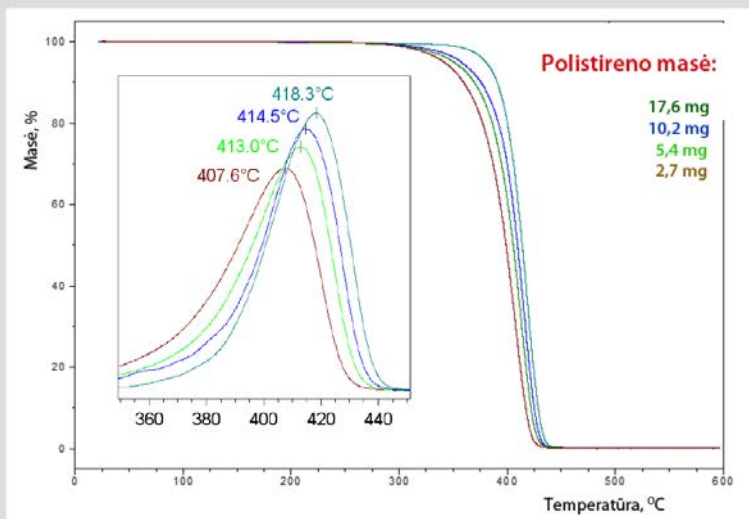


Termogravimetrinė kreivė priklauso nuo daugelio veiksnių ir pirmiausia – nuo kaitinimo spartos ir bandinio kiekio. Didėjant kaitinimo spartai ir bandinio kiekiui, didėja bandinio destrukcijos temperatūra, todėl tiriant procesus, turinčius daug stadijų, sunkiau išskirti atskiras stadijas.

Paveiksle pavaizduotos polistireno TG kreivės, užrašytos esant skirtingai kaitinimo spartai. Kuo didesnė kaitinimo sparta, tuo aukštesnėje temperatūroje prasideda ir vyksta polimero destrukcija; kaitinimo spartą padidinus nuo 1 °C/min iki 20 °C/min, didžiausiu greičiu vykstančios destrukcijos temperatūra pakyla apie 60 °C. Temperatūra, kuriai esant destrukcija vyksta greičiausiai, nustatoma iš DTG kreivių maksimumo.

Termogravimetrinė analizė

BANDINIO DYDŽIO ĮTAKA DESTRUKCINEI TEMPERATŪRAI

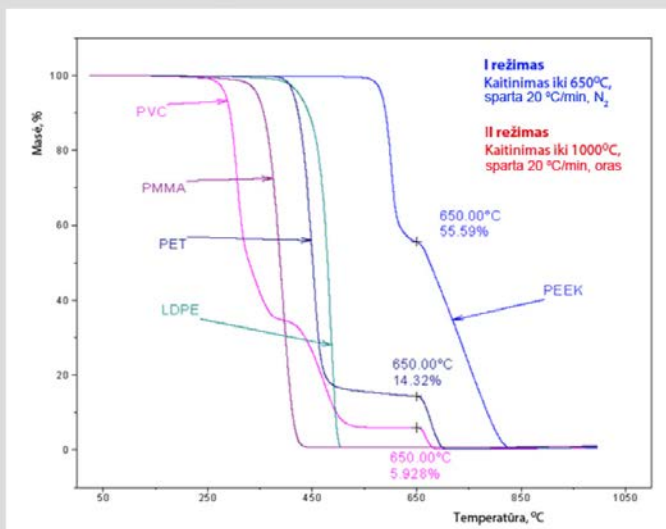


TGA rezultatai priklauso nuo bandinio dalelių dydžio, jų sanglaudos tankio, tiglių formos, dujų srauto greičio ir kitų veiksnių.

Paveiksle pavaizduotos polistireno termogravimetrinės kreivės, užrašytos esant skirtingai bandinio masei. Bandinio masė buvo keičiama nuo 2,7 iki 17,6 mg, daugiau negu šešis kartus. Šiuo atveju didžiausio destrukcijos greičio temperatūra, nustatyta iš DTG kreivių, padidėjo tik kiek daugiau kaip 10 °C, t. y. nuo 407,6 iki 418,3°C. Tai rodo, kad bandinio masės įtaka destrukcijos temperatūrai (termogravimetrinei kreivei) yra daug mažesnė negu kaitinimo greičio įtaka.

Termogravimetrinė analizė

POLIMERŲ TERMINIS PATVARUMAS

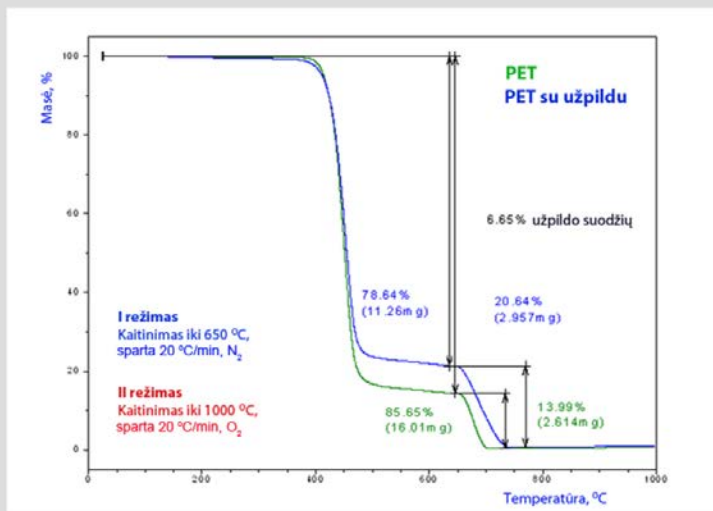


Paveiksle pavaizduotos penkių gerai žinomų polimerų – polivinilchlorido (PVC) polimetilmetakrilato (PMMA), polietilentereftalato (PET), mažo tankio polietileno (LDPE) ir polieteterketono (PEEK) – TG kreivės. Iki 650 °C temperatūros polimerai buvo kaitinami N₂ atmosferoje (terminė destrukcija), nuo 650 iki 1000 °C – O₂ atmosferoje (oksidacinė destrukcija).

Mažiausias terminis patvarumas būdingas PVC. Jo terminė destrukcija prasideda žemiausioje temperatūroje ir vyksta dviem stadijomis; pirmos stadijos metu atskyla HCl ir susidaro dvigubuosius ryšius turintys polimerai; antroje stadijoje vyksta tiek pagrindinės polimero grandinės destrukcija, tiek dvigubuosius ryšius turinčių destrukcijos produktų aromatizacija ir susidaro termiškai patvarūs poliaromatiniai junginiai, todėl polimeras iki galo nesuskyla. PMMA skyla vykstant depolimerizacijai (atskilus monomerui), visiškai jo destrukcija įvyksta per vieną stadiją. PET terminis patvarumas panašus į polietileno; skylant PET, turinčiam tereftalio rūgšties fragmentų, susidaro termiškai patvarus poliaromatinis junginys. PEEK terminis patvarumas yra didžiausias; jis pradeda skilti tik maždaug 570 °C temperatūroje, o jo masė terminės pirolizės metu sumažėja tik apie 45 %. Deguonies atmosferoje visų tirtųjų bandinių masė sumažėja iki 0; tai rodo, kad bandinį sudarė tik organinės kilmės medžiagos.

Termogravimetrinė analizė

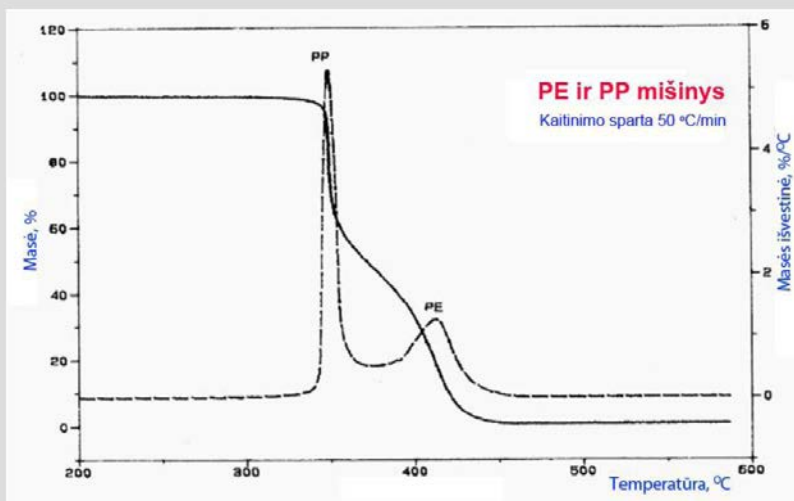
PET, KURIAME YRA UŽPILDO IR JO NĖRA, TGA



Paveiksle pavaizduotos PET termogravimetrinės kreivės. Buvo kaitinami du PET bandiniai – vienas be užpildo, kitas su užpildu. Kaitinimo režimai: I – azoto atmosferoje iki 650 °C; II – deguonies atmosferoje nuo 650 iki 1000 °C. PET destrukcija vyksta 400–450 °C intervale. Terminės pirolizės metu destrukcija vyko ne iki galo: likutinė bandinio be užpildo masė buvo apie 14,0 %, bandinio su užpildu – apie 20,5 %. Masės skirtumą (20,5 – 14,0 = 6,5 %) galima priskirti užpildui. Terminės pirolizės likutį toliau kaitinant deguonies atmosferoje, bandinio masė abiem atvejais sumažėjo iki nulio. Tai reiškia, kad terminės pirolizės likutis sudegė, t. y. jis buvo organinės kilmės. Iš šių duomenų padaroma paprasta išvada: užpildas buvo suodžiai, jų buvo apie 6,5 %. Suodžiai yra termiškai patvarios anglinės struktūros, kurios nekinta ir esant aukštai temperatūrai, tačiau lengvai dega.

Termogravimetrinė analizė

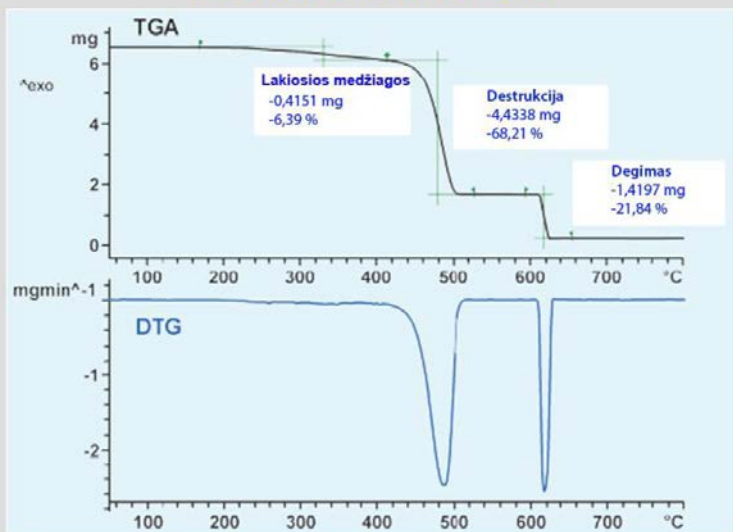
PP ir PE MIŠINIO TGA



Paveiksle pavaizduotos polietileno ir polipropileno mišinio termogravimetrinė kreivė (TGA) ir jos išvestinė (DTG). Iš TG kreivės matyti, kad yra du bandinio skilimo etapai: maždaug 340–350 °C temperatūroje skyla PP, o 390–430 °C temperatūroje – PE. Analizuojant DTG kreives, šiuos temperatūrų intervalus ir didžiausio masės kitimo greičio temperatūras galima nustatyti tiksliau. Lyginant bandinio mases, prarastas per pirmą ir antrą destrukcijos stadijas, galima apytiksliai nustatyti polimerų mišinio sudėtį. Pirmo destrukcijos etapo pabaiga galima laikyti žemiausią DTG kreivės tašką tarp PP ir PE smailių. Tiriamuoju atveju PE ir PP kiekis mišinyje buvo vienodas.

Termogravimetrinė analizė

PLASTIKO TGA KREIVĖ

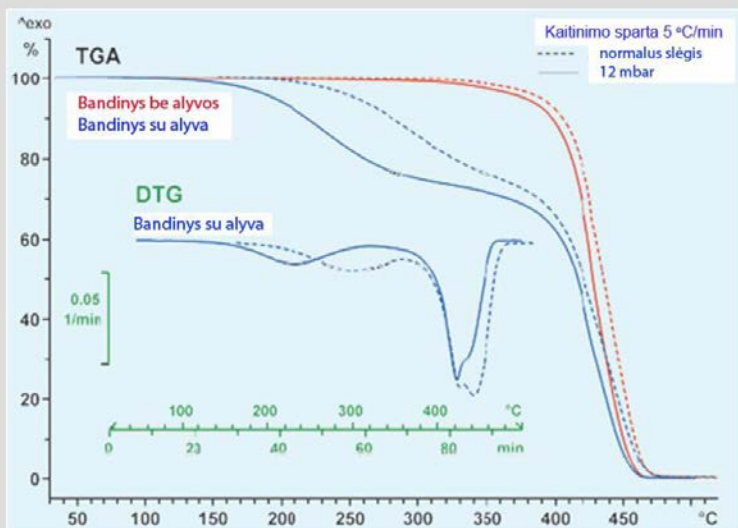


Paveiksle pavaizduotos plastiko TGA ir DTG kreivės. Kaitinimo režimai: I – azoto atmosferoje iki 600 °C; II – deguonies atmosferoje nuo 600 iki 800 °C. Pirmas masės nuostolis esant 250–350°C temperatūrai patiriamas išgaravus lakiosioms medžiagoms. Kadangi temperatūra gana aukšta, išgaravo ne drėgmė, o vidutiniškai lakios organinės medžiagos. Tikėtina, kad tai plastifikatorius; jo kiekis apie 6,4 %. Esant 440–500°C temperatūrai, vyksta polimero destrukcija; šiuo etapu bandinys praranda apie 68,2 % masės. Terminės pirolizės liekana sudegė azotą pakeitus deguonimi; šiuo destrukcijos etapu bandinys praranda apie 21,8 % masės. Sudegti galėjo arba suodžių užpildas, arba aromatizuota terminės pirolizės liekana. Po terminės oksidacijos bandinio likutis sudaro 3,6 %; jis priskiriamas neorganinėms medžiagoms.

Tikėtina tokia plastiko sudėtis: 6,4 % plastifikatoriaus, 68,2 % polimero, 21,8 % suodžių užpildo ir 3,6 % neorganinių medžiagų užpildo. Norint nustatyti tiksliau, reikėtų žinoti, kokia polimero prigimtis ir ar jis terminės pirolizės metu galėjo sudaryti aromatizuotas karkasines struktūras; jei taip, polimero galėjo būti 90 %.

Termogravimetrinė analizė

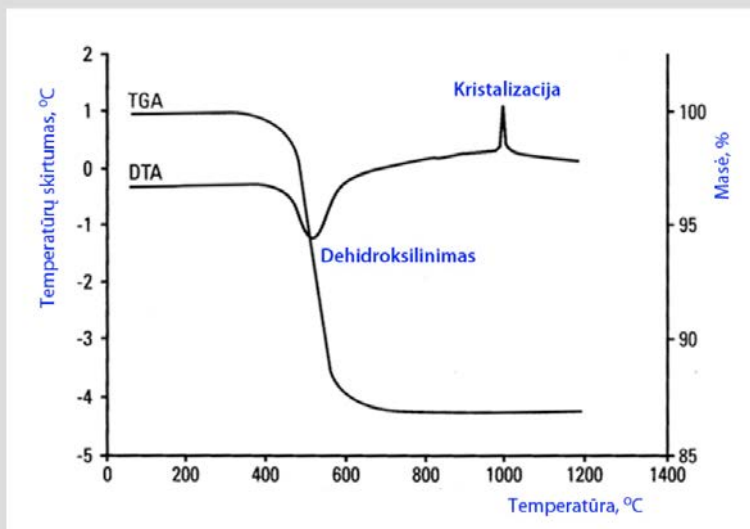
PLASTIFIKATORIAUS KIEKIO NUSTATYMAS



Paveiksle pavaizduotos plastiko, kuriame yra plastifikatoriaus (alyvos) ir kuriame jo nėra, TGA ir DTG kreivės. Masės pokyčiai bandinyje, kuriame nebuvo plastifikatoriaus, prasidėjo maždaug 380 °C temperatūroje; visiška polimero destrukcija įvyko per vieną stadiją. Masės pokyčiai bandinyje, kuriame buvo plastifikatoriaus, prasidėjo kur kas anksčiau – maždaug 200 °C temperatūroje. Šiuo atveju išlinkusi masės kitimo kreivė rodo, kad procesas vyko dviem etapais. Iš DTG kreivių matyti, kad pirmas etapas baigiasi esant 350 °C temperatūrai. Šiuo etapu pašalinama santykinio lakumo medžiaga – plastifikatorius (alyva). Tai patvirtina termogravimetrinės kreivės, užrašytos esant normaliam ir sumažintam (12 mbar) slėgiui; esant sumažintam slėgiui, santykinio lakumo medžiaga pradeda garuoti anksčiau, procesas vyksta sparčiau. Iš TGA kreivės galima nustatyti apytikslį plastifikatoriaus kiekį, šiuo atveju jis sudaro apie 30 %.

Termogravimetrinė analizė

DTA + DTG

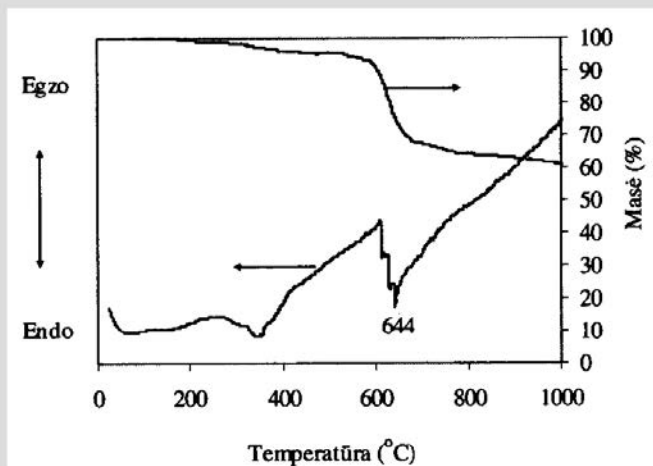


Diferencinės terminės analizės ir termogravimetrijos metodų kombinacija buvo pradėta taikyti maždaug prieš 50 metų ėmus gaminti derivatografus. Idėja patraukli tuo, kad galima kartu nagrinėti masės kitimo ir šiluminius efektus. Trūkumas – tokia prietaise negalima labai tiksliai nustatyti šiluminių efektų, todėl jie dažniausiai vertinami tik kokybiniu požiūriu (ar yra šiluminis efektas, ar jo nėra, ar jis egzoterminis, ar endoterminis ir pan.).

Paveiksle pavaizduotos neorganinės medžiagos DTA ir TGA kreivės. 500–550 °C temperatūros intervale bandinio masė pakinta apie 13 %; mažėjant masei, bandinys ataušta (endoterminis pokytis). Kitais tyrimais (pavyzdžiui, masės spektrometrijos) nustatyta, kad šiuo etapu vyksta medžiagos dehidroksilinimo procesas. Aukštoje (apie 1050 °C) temperatūroje matyti kristalizacijai būdinga egzoterminė smailė; šioje temperatūroje bandinio masė nekinta.

Termogravimetrinė analizė

DSK + TGA: POLIIMIDŲ TYRIMAS

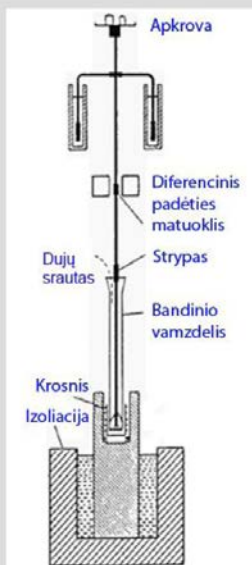


A. Pečiulytė. Daktaro disertacija. – Kaunas: KTU, 2009.

Paveiksle pavaizduoti poliimiduose vykstantys virsmai, nustatyti taikant DSK + TGA metodą. TGA kreivė rodo, kad masė mažėja dviem etapais. Tikėtina, kad pirmuoju etapu (200–350 °C) iš bandinio pašalinama medžiaga, kurių lakumas yra santykinis; antruoju etapu (600–650 °C) įvyksta poliimido destrukcija. Matyti, kad poliimidai yra labai atsparūs temperatūrai, be to, jų destrukcijos metu susidaro ne tokių lakių medžiagų (likutis apie 60 %); yra žinoma, kad poliimidų pirolizės produktai yra labai stiprios poliaromatinės medžiagos (pavyzdžiui, KEVLAR pluoštas).

DSK kreivėje matyti dvi endoterminės smailės, kurios apytiksliai atitinka didžiausią masės pokytį tame etape. DSK jautrumas mažas, taigi kiekybiniai skaičiavimai būtų netikslūs, tačiau informacija, kad vykstantys procesai buvo endoterminiai, gali praversti aprašant destrukcijos metu vykstančius procesus.

Termomechaninė analizė



Termomechaninės analizės (TMA) prietaisas matuoja bandinio matmenų pokyčius (išsiplėtimą arba susitraukimą), kai bandinys yra kaitinamas arba aušinamas. Rezultatai pateikiami kaip temperatūros, trukmės arba bandinį veikusios jėgos funkcija.

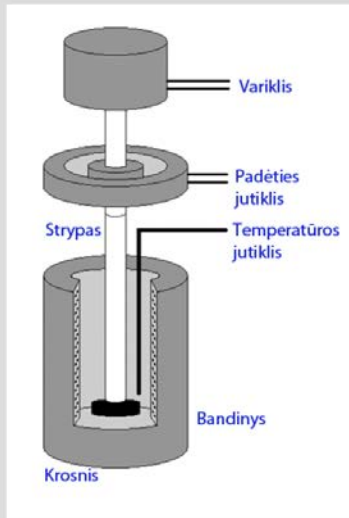
TMA variantai: tempimas, gniuždymas ir įsiskverbimas.

Termomechaninė analizė (TMA) – tai metodas, kai bandinį pastoviai veikiant mechanine apkrova nustatoma polimerų geometrinių rodiklių pokyčio priklausomybė nuo temperatūros, poveikio trukmės ir bandinio terpės. TMA prietaisas matuoja bandinio matmenų pokyčius (išsiplėtimą arba susitraukimą), kai bandinys yra kaitinamas arba aušinamas. TMA tyrimas atliekamas spaudžiant arba tempiant. Registruojant temperatūrą ir deformaciją, gaunamos termomechaninės kreivės, kurių absčių ašyje žymima temperatūra, ordinačių – deformacija.

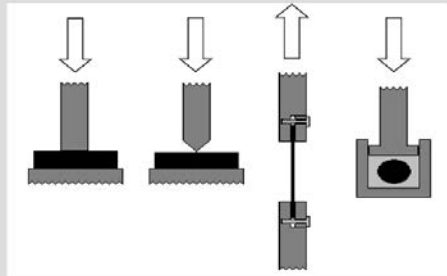
Atliekant TMA matavimus, galima įvertinti polimerų tamprumo savybes ir jų fizikinių savybių kaitą, nustatyti savitąjį polimerų tūrį ir jo pokyčius, plėtimosi koeficientą, stiklėjimo ir minkštėjimo temperatūras bei kitus rodiklius.

Polimerinių bandinių tabletės, skirtos termomechaninei analizei, daromos iš supresuotų polimero miltelių arba iškertamos iš polimero plokštelės. Palyginti su DSK ir TGA metodais, TMA bandinio masė yra daug didesnė, taip pat didesnė ir krosnis, todėl TMA kaitinimo (aušinimo) sparta mažesnė.

Termomechaninė analizė



TMA zondų tipai



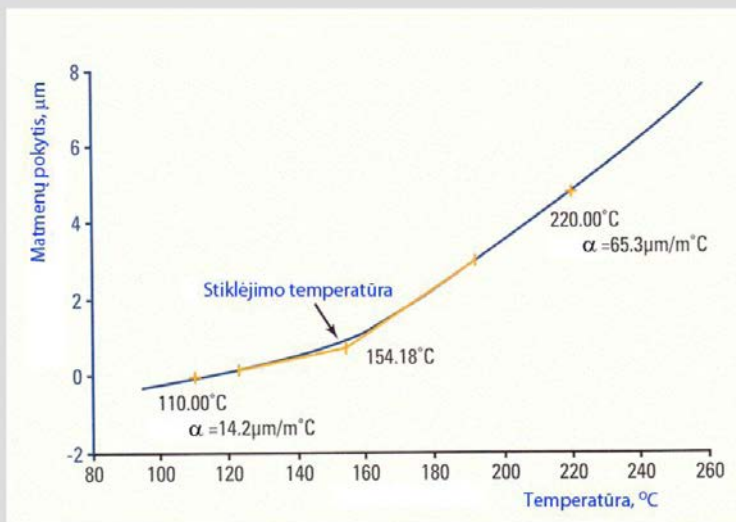
Iš kairės : gniuždymo,
įsiskverbimo, tempimo ir tūrio

Termomechaninės analizės prietaisų zondai gali būti kelių tipų: gniuždymo (plėtimosi), įsiskverbimo, tempimo, lenkimo, tūrio ir kt. Naudojant gniuždymo zondą, santykinai maža apkrova veikia didelį bandinio plotą; zondas naudojamas šiluminio plėtimosi savybėms tirti (termodilatometrija). Naudojant įsiskverbimo zondą, santykinai didelė apkrova veikia mažą bandinio plotą; jis taikomas minkštėjimo temperatūrai nustatyti. Tempimo zondas naudojamas tiriant nestandartinius bandinius – plonas plėveles arba pluoštus.

Atliekant gniuždymo matavimus, statinę apkrovą sukuria ant zondo dedamas svarstis arba (naudojant modernius prietaisus) elektromagnetinis variklis. Atsakas fiksuojamas specialiais jutikliais matuojant zondo judėjimą. Tam dažniausiai naudojami linijiniai diferenciniai keitikliai.

Termomechaninė analizė

STIKLĖJIMO TEMPERATŪROS NUSTATYMAS

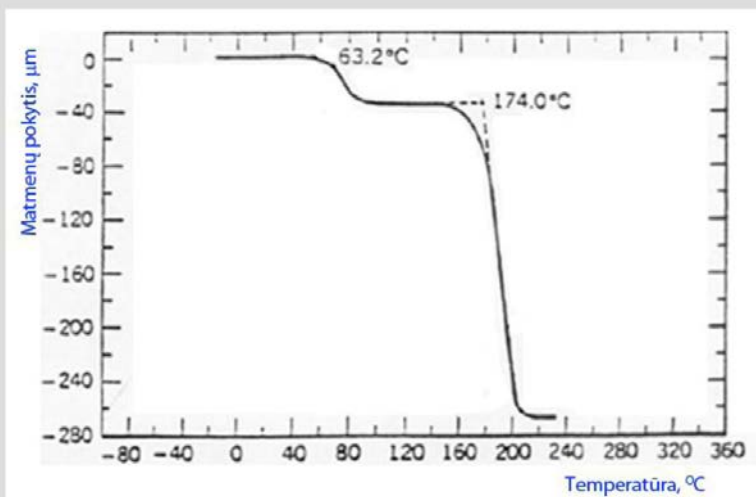


Paveiksle pavaizduota, kaip termomechaninės analizės metodu nustatoma stiklėjimo temperatūra. Tyrimui naudojamas gniuždymo zondas. Pasiekus stiklėjimo temperatūrą, daugelio medžiagų plėtimosi koeficientas labai padidėja, todėl greičiau kinta jų matmenys. Esant šiai temperatūrai, TMA kreivėje atsiranda lūžis. Norint nustatyti T_s , TMA brėžiamos tiesinių kreivių atkarpų prieš virsmą ir po jo liestinės. Iš liestinių susikirtimo taško nuleidžiamas statmuo į temperatūrų ašį. Iš pateiktos kreivės matyti, kad tiesinių atkarpų prieš virsmą ir po jo polinkio kampo tangentas α labai skiriasi.

Kaitinant bandinį pirmą kartą, TMA kreivėje dažnai būna įvairių anomalijų, atsiradusių dėl tūrio ar įtempių relaksacijos, dulkių, džiūvimo ir kitų efektų. Kaip ir atliekant DSK matavimus, TMA kreives rekomenduojama užrašyti bent du kartus.

Termomechaninė analizė

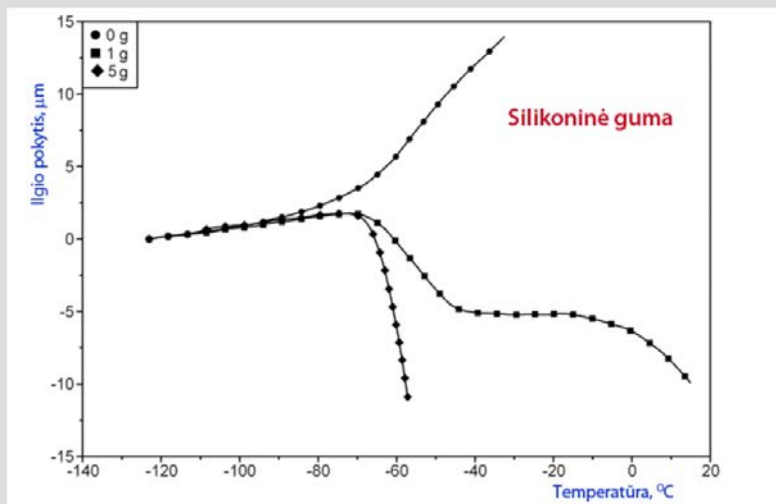
TERMOMECHANINĖ KREIVĖ



Paveiksle pavaizduota polimero termomechaninė kreivė, gauta naudojant įsiskverbimo zondą. Kai polimeras yra stikliškosios būsenos (iki 50 °C), bandinys beveik nesuspaudžiamas, matmenų pokytis artimas 0. Polimerui pereinant į elastiškąją būseną, makromolekulių segmentų judrumas padidėja, ir bandinys suspaudžiamas daug labiau. Iš TMA kreivės lūžio paprasta nustatyti stiklėjimo temperatūrą (63,2 °C). Kai polimeras yra elastiškosios būsenos, bandinio deformacija nepriklauso nuo temperatūros, todėl kreivės atkarpa yra lygiagreti su abscisių ašimi. Bandinio matmenys vėl pradeda stipriai kisti, kai makromolekulės ima slinkti viena kitos atžvilgiu, t. y. įgyja takumo savybę. Kai polimeras yra klampiatakės būsenos (aukštesnėje nei 170 °C temperatūroje), zondas gali įsiskverbti giliai, todėl bandinio matmenys pakinta labai stipriai. Iš antrojo TMA kreivės lūžio (nubrėžus liestines) nustatoma polimero takumo temperatūra (174,0 °C).

Termomechaninė analizė

APKROVOS ĮTAKA

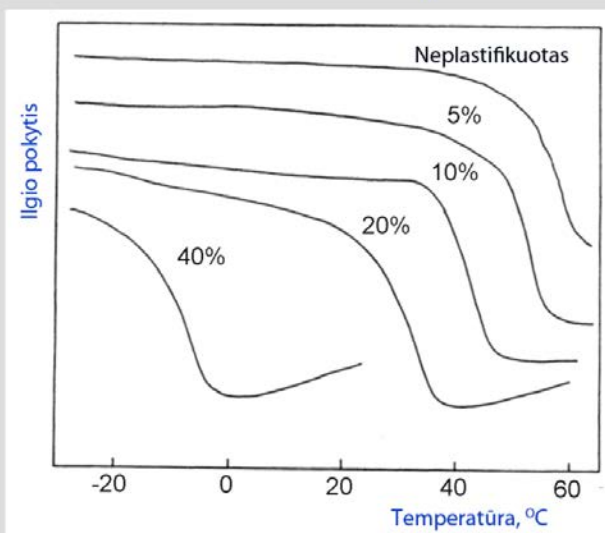


Paveiksle pavaizduotos silikoninės gumos termomechaninės kreivės, gautos esant skirtingai apkrovai. Kreivė, kai gniuždymo zondo neveikia apkrova, yra išlinkusi į viršų; nubrėžus kreivės atkarpų liestines, ties -70°C nustatomas jos lūžis; šioje temperatūroje silikoninė guma iš stikliškosios būsenos pereina į elastiškąją.

Veikiamas apkrovos zondas bandinį deformuoja, ir deformacija yra atvirkščiai proporcinga jo standumui (kietumui). Žemesnėje nei T_g temperatūroje polimeras yra kietas, geba pasipriešinti veikiančiam jėgai, todėl deformacija nežymi. Esant aukštesnei nei stiklėjimo temperatūrai, polimeras suminkštėja, ir zondas įsminga į bandinį; kuo didesnė gniuždymo zondo apkrova (svarelis) masė, tuo labiau deformuojasi guma. Reikia atkreipti dėmesį, kad dėl apkrovos kinta tik kreivių forma; iš visų jų nustatoma ta pati stiklėjimo temperatūra.

Termomechaninė analizė

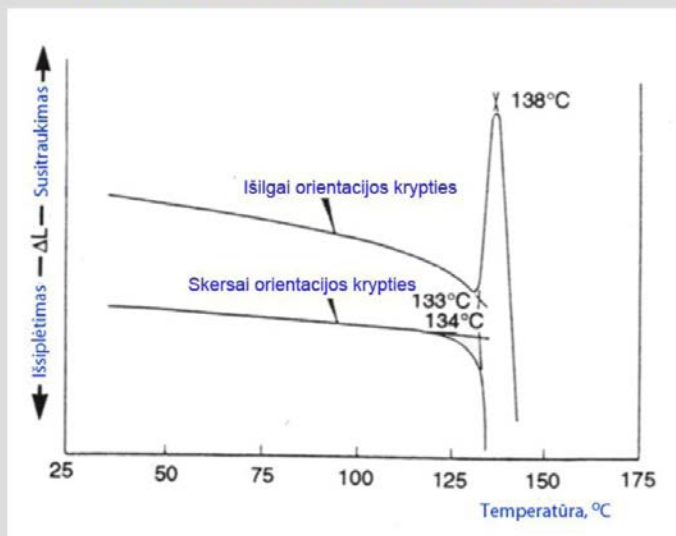
PLASTIFIKATORIAUS ĮTAKA



Paveiksle pavaizduotos polivinilbutiralo (PVB) bandinių, kuriuose plastifikatoriaus kiekis yra skirtingas, TMA kreivės. Neplastifikuoto PVB matmenys kinta 50–60 °C temperatūros intervale; šis pokytis, be abejo, susijęs su stiklėjimo virsmu. Kuo daugiau dedama plastifikatoriaus, tuo žemesnėje temperatūroje PVB pereina iš stikliškosios būsenos į elastiškąją. PVB, kuriame yra 40 % plastifikatoriaus, stiklėjimo temperatūra jau yra neigiama (apie –10 °C). Turint kalibracinę kreivę *plastifikatoriaus kiekis–stiklėjimo temperatūra*, pagal TMA duomenis nesunku įvertinti polivinilbutiralo plastike esančio plastifikatoriaus kiekį.

Termomechaninė analizė

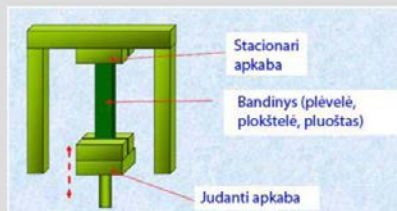
MEDŽIAGOS ORIENTAVIMO ĮTAKA



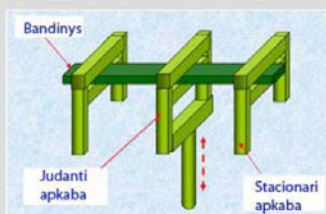
Paveiksle pavaizduotos orientuotojo polietileno termomechaninės kreivės, gautos naudojant tempimo zondą. Viena kryptimi orientuota polietileno plėvelė gnybtai buvo įtvirtinama išilgai arba skersai orientacijos krypties ir kaitinama 10 °C/min sparta esant 2 g apkrovai. Pasiekus lydymosi temperatūrą (133–134 °C), plėvelės matmenys smarkiai kito, o pokyčio kryptis priklausė nuo orientacijos krypties. Besilydančią plėvelę tempti skersai orientacijos krypties buvo lengviau, jos matmenys padidėjo (išsiplėtė); tempiant orientacijos kryptimi, besilydanti plėvelė susitraukė, nes makromolekulės prarado orientaciją, susisuko į kamuoliukus. Plėvelės susitraukimas, aišku, buvo laikinas, nes aukštesnėje temperatūroje ji tapo taki ir išsitempė. Taip pagal TMA kreives galima įvertinti plėvelių orientacijos kryptį ir iš dalies – laipsnį.

Dinaminė mechaninė analizė

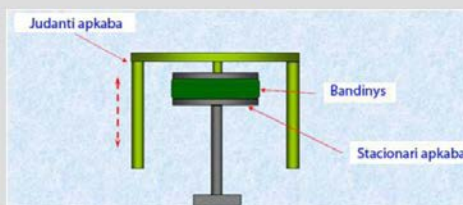
Dinaminė mechaninė analizė (DMA) yra terminės analizės metodas, kai bandinį periodiškai veikia apkrova ir įvairiose temperatūrose matuojamas jo mechaninis atsakas.



Ištempimas



Lankstymas



Suspaudimas

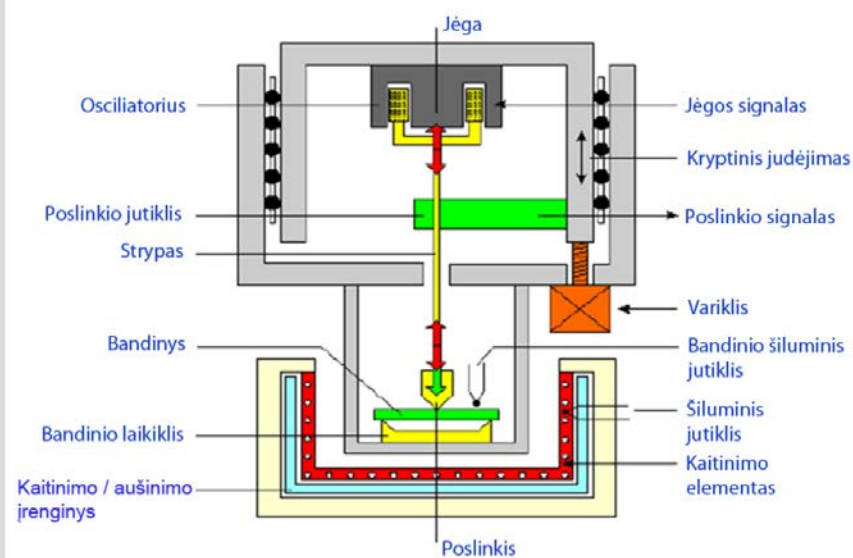
Dinaminė mechaninė analizė (DMA) yra terminės analizės metodas, kai bandinį periodiškai veikia apkrova ir įvairiose temperatūrose matuojamas jo mechaninis atsakas.

Kai tam tikroje temperatūroje esantį polimerą veikia tam tikro dažnio mechaninės vibracijos, dalis energijos sugerama, o dalis – grįžta. DMA prietaise polimerą veikia osciliacijos jėga ir matuojamas bandinio atsakas, t. y. deformacijos. Atsako vėlavimas (uždelsimas) rodo, kad polimeras turi slopinančių savybių.

Tokiais matavimais galima įvertinti polimero standumą (kietumą). DMA labai tinka tamprajai polimerų prigimčiai įvertinti (tamprus – atšoka, klampus – prasmenga). Tampriosioms medžiagoms būdinga stikliškoji būseną žemose temperatūrose (didelės modulių vertės) ir elastiškoji būseną aukštesiose temperatūrose (mažos modulių vertės).

Paveiksle pavaizduotos schemas iliustruoja, kokie gali būti ir kaip įtvirtinami bandiniai, kuriuos periodiškai veikia osciliacijos jėga. Bandiniai gali būti periodiškai tampomi, spaudžiami arba lankstomi.

Dinaminė mechaninė analizė

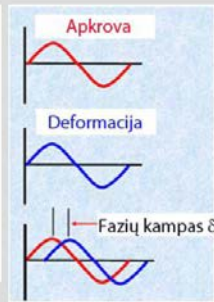


Paveiksle pateikta DMA prietaiso, kuriame bandinys periodiškai lankstomas, schema. Jėga per strypą veikia krosnyje esantį bandinį. Registruojama osciliatoriaus sukurta jėga – užrašoma jos amplitudė ir dažnis, matuojama jėga – nustatoma į variklį tiekiamo įtampa ir srovės stipris.

Bandinio atsakas į veikiančią jėgą – jo išlinkimas (deformacija). Bandinys ne tik išlinksta, išsitiesdamas jis tam tikra jėga stumia strypą atgal. Po kiek laiko ir kokia jėga strypas bus stumiamas atgal, priklauso nuo bandinio standumo ir tamprumo: standus bandinys išlinks nedaug ir stipriai priešinsis veikiančiai jėgai, o tamprus, atvirkščiai, stipriai išlinks, sugers daug energijos ir veikiančiai jėgai beveik nesipriešins. Strypo judėjimas atgal (aukštyn) fiksuojamas poslinkio jutikliu. Įvertinama, ne tik koku greičiu strypas juda atgal, bet ir kiek vėluoja atsakas.

Dinaminė mechaninė analizė

- Bandinį veikia osciliuojanti (sinusoidinė) apkrova
- Matuojamas medžiagos atsakas (deformacija).
- Matuojamas fazių poslinkis (kampas δ) tarp apkrovos ir atsako.

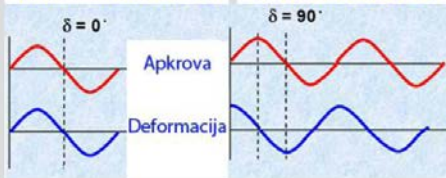


Nustatoma:

- tampros (kaupimo) modulis G' ,**
- klampos (nuostolių) modulis G'' ,**
- slopinimo faktorius $\tan \delta$.**

Tamprusis atsakas
(kietasis Huko kūnas)

Klampiatakis atsakas
(niutoninis skystis)



DMA taikymas:

- Plėtimosi koeficientas
- Stiklėjimo temperatūra
- Minkštėjimo temperatūra
- Fazių virsmai

Veikiančios jėgos (apkrovos), bandinio atsako (deformacijos) ir atsako vėlavimo (fazių kampo) santykį gerai iliustruoja skaidrėje pavaizduotos kreivės. Kadangi jėga veikia periodiškai, tiek poveikio (jėgos), tiek atsako (deformacijos) kreivės yra sinusoidės pavidalo. Jeigu atsakas tamprus (taip elgiasi tamprūs kieti, vadinamieji Huko, kūnai), deformacija yra momentinė (nevėluoja), t. y. fazių kampas lygus 0. Jeigu atsakas klampiatakis (taip elgiasi niutoniniai skysčiai), fazių kampas tarp apkrovos ir deformacijos yra maksimalus – 90°. Polimerinių bandinių fazių poslinkis yra tarpinis $0 < \delta < 90^\circ$.

Atliekant DMA matavimus, nustatomas tampros (kaupimo) modulis G' , klampos (nuostolių) modulis G'' ir slopinimo faktorius $\tan \delta$. Pagal šių rodiklių priklausomybę nuo temperatūros galima nustatyti stiklėjimo ir minkštėjimo temperatūras, šiluminio plėtimosi koeficientą, įvertinti fazinius virsmus.

Dinaminė mechaninė analizė

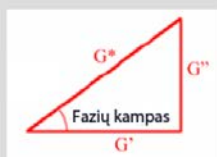
VISKOELASTINIAI DMA RODIKLIAI

Modulis yra medžiagos atsparumo deformacijai matas.

Tampros (kaupimo) modulis yra medžiagos tampros matas. Jis rodo medžiagos gebą kaupiti energiją.

Klampos (nuostolių) modulis rodo medžiagos gebą išsklaidyti energiją (energija išsklaidoma šilumos pavidalu).

Tangentas delta yra osciliacijų slopinimo medžiagoje matas (vibracijos, garso ir pan.).



$G = \text{apkrova/deformacija}$

$G' = (\text{apkrova/deformacija}) \times \cos \delta$

$G'' = (\text{apkrova/deformacija}) \times \sin \delta$

$\tan \delta = G''/G'$

$$G^* = G' + G''$$

Jungo
modulis

Tampros
modulis

Klampos
modulis

Modulis yra medžiagos atsparumo deformacijai matas. Jis išreiškiamas kaip bandinį veikiančios jėgos (apkrovos) ir bandinio deformacijos santykis. Kuo didesnis modulis, tuo stipresnė medžiaga.

Tampros (kaupimo) modulis yra medžiagos tamprumo matas. Jis gaunamas modulį padauginus iš $\cos \delta$ ir rodo medžiagos gebą kaupiti energiją. Didelis tampros modulis būdingas stangriems bandiniams.

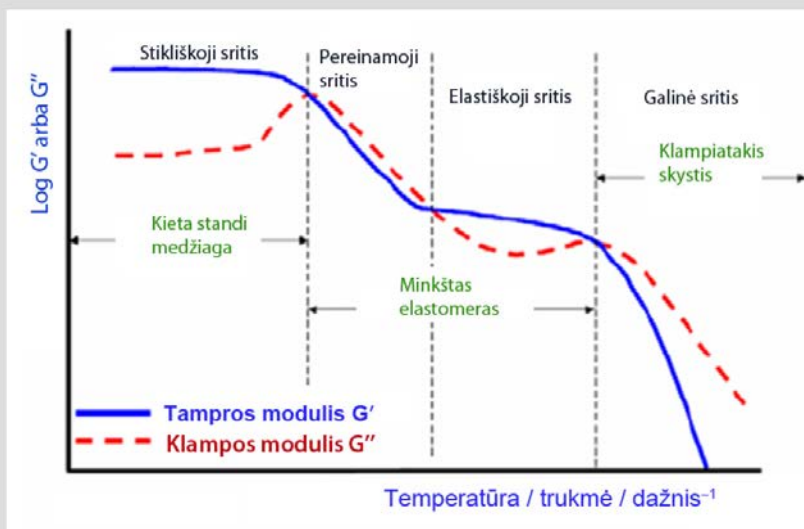
Klampos (nuostolių) modulis gaunamas modulį padauginus iš $\sin \delta$ ir rodo medžiagos gebą išsklaidyti energiją (energija išsklaidoma šilumos pavidalu). Didelis klampos modulis būdingas minkštiems bandiniams.

Tangentas delta ($\tan \delta$) yra osciliacijų slopinimo medžiagoje matas (vibracijos, garso ir pan.). Jis gali būti išreiškiamas klampos ir tampros modulių santykiu.

Tampros (Jungo) modulis yra tampros ir klampos modulių suma.

Dinaminė mechaninė analizė

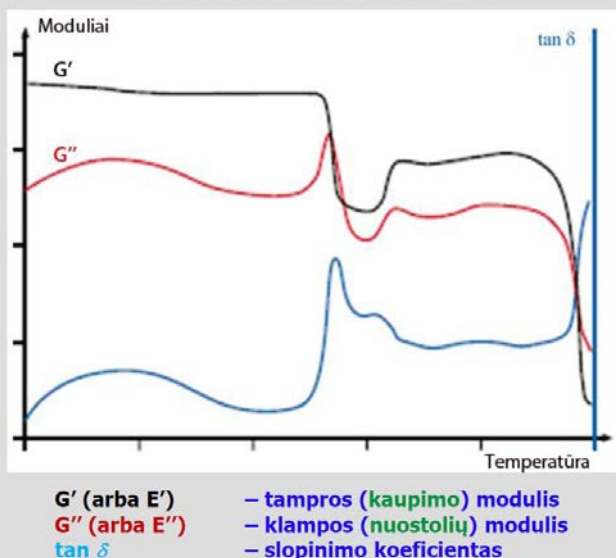
TIPINĖS DMA KREIVĖS



Paveiksle pavaizduotos tipinės DMA kreivės, rodančios, kaip keičiant temperatūrą kinta tampros ir klamos moduliai. Tampros modulio kitimo kreivė labai panaši į įprastą termomechaninę kreivę. Stikliškosios būsenos polimero tampros modulis didžiausias; jis sumažėja, kai polimeras pereina į elastiškąją būseną, ir dar labiau sumažėja, kai polimeras tampa klampiatakės būsenos. Su klamos moduliu yra kiek kitaip: nors jo kitimo tendencija panaši į tampros modulio (elastiškosios būsenos polimero klamos modulis yra mažesnis negu stikliškosios, o klampiatakės būsenos – mažesnis negu elastiškosios), tačiau virsmo srityse kreivėje atsiranda smailės. Šių smailių viršūnės rodo atitinkamai stiklėjimo ir takumo temperatūras. Taigi klamos modulio priklausomybė nuo temperatūros šiuo požiūriu yra informatyvesnė.

Dinaminė mechaninė analizė

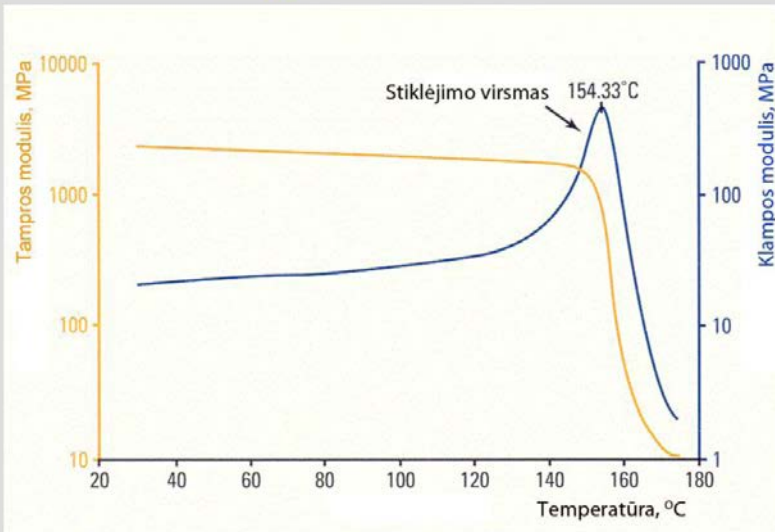
TIPINĖS DMA KREIVĖS



Paveiksle pavaizduotos tipinės DMA kreivės, rodančios, kaip keliant temperatūrą kinta tampros ir klamos moduliai bei slopinimo koeficientas $\tan \delta$. Nagrinėjant šias kreives, galima aiškiai matyti stikliškąją, elastiškąją ir klampiatakę būsenas bei nustatyti virsmų tarp šių būsenų temperatūras, t. y. stiklėjimo ir takumo temperatūras. Stiklėjimo virsmo zonoje klamos modulio ir slopinimo koeficiento priklausomybę nuo temperatūros rodančios kreivės turi aiškias smailes (kreivės maksimumus), kurių viršūnės atitinka stiklėjimo temperatūrą. Pereinant į klampiatakę būseną, abiejų modulių vertės mažėja, o slopinimo koeficiento – didėja. Takumo temperatūra nustatoma nubrėžus kreivių prieš virsmą ir po jo liestines. Iš visų trijų kreivių nustatyta takumo temperatūra vidurkinama.

Dinaminė mechaninė analizė

T_s NUSTATYMAS

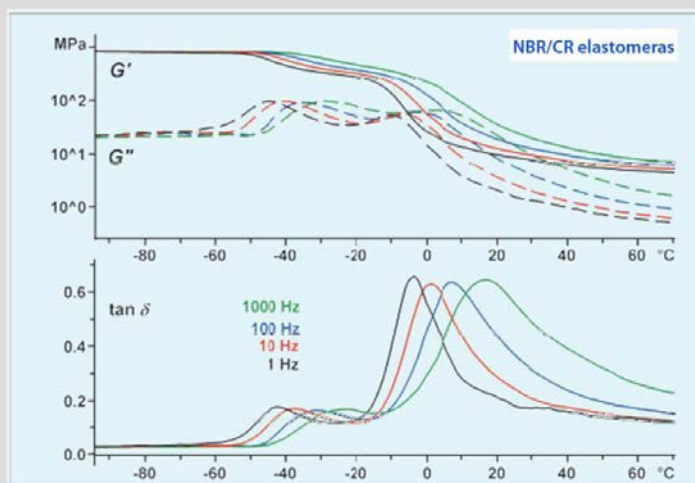


Paveiksle pavaizduotos DMA kreivės, rodančios, kaip keliant temperatūrą kinta tampros ir klamos moduliai. Reikia atkreipti dėmesį, kad tampros modulio vertės yra per eilę didesnės, negu klamos modulio (tai būdinga daugumai polimerų). Šiuo atveju pavaizduota tik ta DMA kreivių dalis, kurioje galima matyti virsmą iš stikliškosios būsenos į elastiškąją. Stiklėjimo temperatūra nustatoma iš klamos modulio temperatūrinės priklausomybės; šiuo metodu nustatoma labai tiksli stiklėjimo temperatūra.

Iš DMA kreivių polimero stiklėjimo temperatūra nustatoma tiksliau, negu iš DSK duomenų. Šis metodas ypač vertingas tada, kai stiklėjimo virsmo šiluminis efektas mažas arba yra akivaizdus DSK bazinės linijos slinkis, maskuojantis laiptelį.

Dinaminė mechaninė analizė

NESUDERINAMŲ ELASTOMERŲ MIŠINIO TYRIMAS



Paveiksle pavaizduotos tarpusavyje nesuderinamų elastomerų akrilnitril-butadieninio kaučiuko (NBR) ir polichlorpreninio kaučiuko (CR) mišinio DMA kreivės, rodančios tampros ir klamos modulį bei slopinimo koeficiento kitimą. Mišinyje yra po 24 % abiejų elastomerų; be to, mišinyje yra 33 % užpildo ir 9 % plastifikatoriaus. DMA kreivės užrašytos esant keturiems skirtingiems osciliacijos jėgos dažniams.

Iš klamos modulio, ypač – iš slopinimo koeficiento kitimo kreivių (jose yra po du kreivių maksimumus), galima numatyti, kad tiriamajam bandiniui būdingos dvi stiklėjimo temperatūros. Tai patvirtina ir virsmo temperatūros priklausomybė nuo poveikio dažnio. Yra žinoma, kad kuo didesnis osciliacijos jėgos dažnis, tuo aukštesnė tariamoji (nustatoma) stiklėjimo temperatūra. Dvi stiklėjimo temperatūros mišiniui būdingos tik tada, kai tarp komponentų nėra sąveikos (jie negiminingi).

Išvada – elastomerai mišinyje visiškai nesuderinami: CR komponento stiklėjimo virsmas vyksta maždaug $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, o NBR – maždaug $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje.



POLIMERŲ TYRIMO METODAI

VI skyrius

MIKROSKOPINIAI POLIMERŲ TYRIMO METODAI

Prof. Ričardas Makuška

Dauguma polimerų yra kietieji kūnai, sudarantys labai įvairias struktūras: vienalytes, porėtas, mikrofazines ir pan. Polimerams senėjant, susidaro skersiniai ryšiai, atsiranda įtempiai, o vėliau – ir įtrūkimai (plyšiai). Skystąsias medžiagas galima įdaryti į polimerines mikrokapsules, kietųjų medžiagų mikrodaleles – padengti polimeriniu nanosluoksniu; be to, dalis polimerų yra linkę kristalizuotis, dėl to susidaro įvairių formų ir dydžių sferolitai. Mikroporas, mikrokapsules, mikroplyšius ar sferolitus galima stebėti tik per mikroskopus, nes plika akimi jie nematomi. Optiniais mikroskopais vaizdą galima padidinti iki tūkstančio kartų, elektroniniais – iki milijono, skenuojančio zondo mikroskopais – dar daugiau. Pastaruoju metu ypač svarbūs tapo atominės jėgos mikroskopai, leidžiantys įvertinti nanoobjektų, tarp jų – atskirų makromolekulių, jų agregatų ar polimerinių nanosluoksnių ypatybes.

Mikroskopija



Mikroskopas (iš graikų *mikrós* – mažas; *skopein* – stebėti) yra prietaisas, skirtas plika akimi neįžiūrimų objektų (arba jų struktūros detalių) vaizdai gauti. Mažų objektų tyrimo mokslas vadinamas **mikroskopija**.

Padidinimas $D = \frac{\text{Akies skiriamoji geba}}{\text{Mikroskopo skiriamoji geba}}$

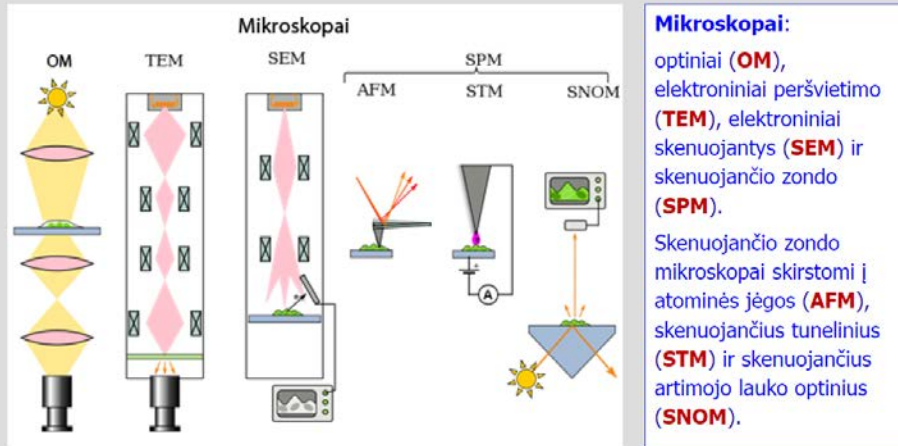
$$D = \frac{0,2 \text{ mm}}{0,00015 \text{ mm}} = 1300$$

Mikroskopas yra prietaisas, skirtas plika akimi neįžiūrimų objektų (arba jų struktūros detalių) vaizdai gauti. Mažų objektų tyrimo mokslas vadinamas mikroskopija.

Žmogaus akis sudaro tam tikrą optinę sistemą, turinčią tam tikrą skiriamąją gebą, t. y. skiria mažiausią atstumą tarp stebimo objekto elementų, kai tuos elementus dar galima atskirti vieną nuo kito. Normali akies skiriamoji geba yra apie 0,20 mm. Mikroorganizmai, augalų ir gyvūnų ląstelės, kristalitiniai ir kitokios mikrostruktūros yra kur kas mažesnės. Tokiems objektams stebėti ir tirti pritaikyti įvairių tipų mikroskopai.

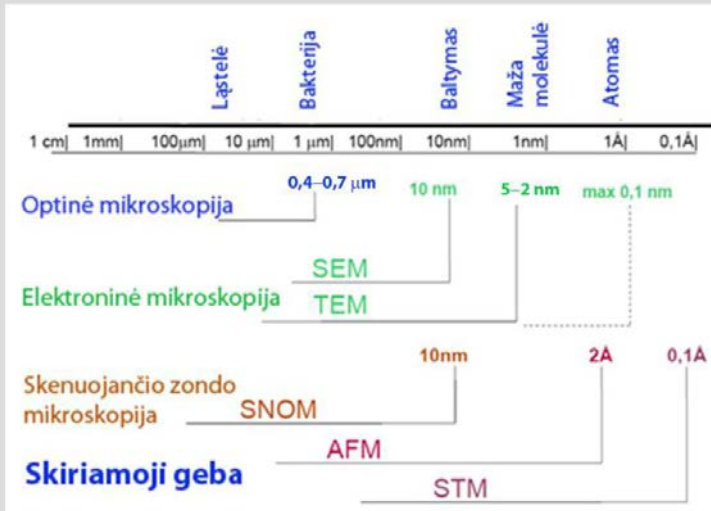
Mikroskopu tiriamieji objektai padidinami tiek kartų, kiek kartų skiriasi žmogaus akies ir naudojamo mikroskopo skiriamoji geba.

Mikroskopija



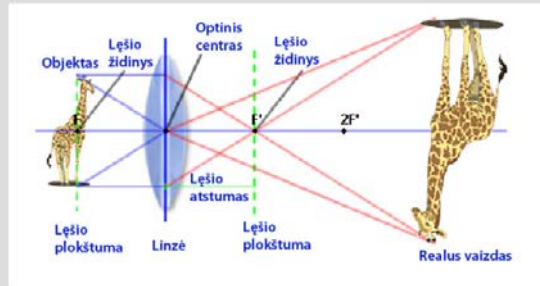
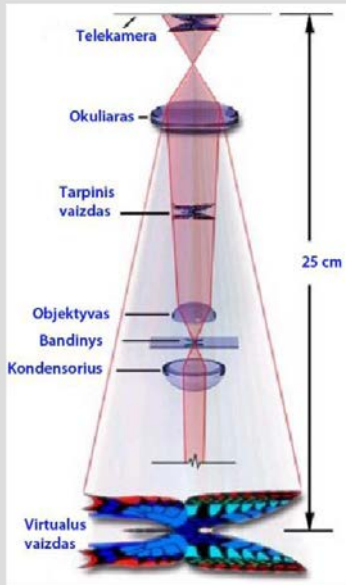
Mikroskopai yra trijų rūšių: optiniai, elektroniniai ir skenuojančio zondo. Tiriant optiniu mikroskopu naudojamas regimosios šviesos spindulių pluoštas, kurį emituoja lempa, o valdo optinės lizės (lęšiai). Tiriant elektroniniu mikroskopu naudojamas elektronų pluoštas, kurį emituoja elektronų patranka, o valdo elektromagnetiniai laukai, kuriuos sukuria specialios ritės. Elektroniniai mikroskopai skirstomi į peršvietimo (TEM) ir skenuojančius (SEM); skirtinga ne tik jų skiriamoji geba, bet ir gaunamos informacijos pobūdis bei kiekis. Skenuojančio zondo mikroskopais paviršiaus morfologija tiriama naudojant zondus – adatėles, kurios nuleidžiamos prie pat tiriamojo paviršiaus. Pagal tų zondų veikimo principą skenuojančio zondo mikroskopai skirstomi į atominės jėgos (AFM), skenuojančius tunelinius (STM) ir skenuojančius artimojo lauko optinius (SNOM).

Mikroskopija



Mikroskopų skiriamoji geba yra labai skirtinga. Optinė mikroskopija taikoma tiriant objektus, kurių matmenys didesni negu šviesos spindulių bangos ilgis (0,4–0,7 μm). Paprastai laikoma, kad per optinį mikroskopą galima matyti objektus, kurių matmenys didesni kaip 1 μm; tokiais mikroskopais galima tirti, pavyzdžiui, augalų ląsteles. SEM skiriamoji geba yra apie 100 kartų didesnė, t. y. galima stebėti objektus, kurių matmenys didesni negu 10 nm. SEM labai tinka ir mikroniniams objektams tirti; šiuo atveju galima matyti smulkią jų struktūrą. TEM galiybės dar didesnės – tipiniais mikroskopais galima matyti 2–5 nm objektus, o ypač didelės galios prietaisais – iki 0,1 nm. Elektroninei mikroskopijai visiškai prilygsta palyginti neseniai sukurti ir išstobulinti skenuojančio zondo mikroskopai, kurie yra daug paprastesni, pigesnė jų eksploatacija. Naudojant AFM, galima pasiekti 2 Å skiriamąją gebą, o STM – net 0,1 Å.

Optinė mikroskopija



Tiriant optiniu mikroskopu, regimoji šviesa, peršvietusi bandinį arba atspindėta nuo jo, pereina per keletą lęšių ir sukuria padidintą vaizdą. Pagrindiniai optinio mikroskopo lęšiai yra okuliaras (arti žmogaus akies ar kito fiksuojančio įrenginio), objektyvas (arti tiriamojo bandinio) ir kondensorius (fokusuojantis šviesos šaltinį). Regimoji šviesa, pereidama per keletą lęšių ir atsispindėdama, sukuria padidintą, tačiau apverstą vaizdą. Vaizdo didinimas priklauso nuo lęšių optikos (išgaubtumo), o keičiant (fokusuojant) lęšių atstumą iki tiriamojo bandinio (stebėtojo akies) išgaunamas kokybiškas vaizdas. Šiuolaikiniai optiniai mikroskopai turi įrašomąją (fotografavimo, filmavimo) įrangą, todėl užfiksuotus mikroskopinius objektus galima tinkamai dokumentuoti.

Tiriant optiniu mikroskopu, galima apskaičiuoti, kiek padidinamas objektas – didinimas objektyvu dauginamas iš didinimo okuliaru.

Optinė mikroskopija

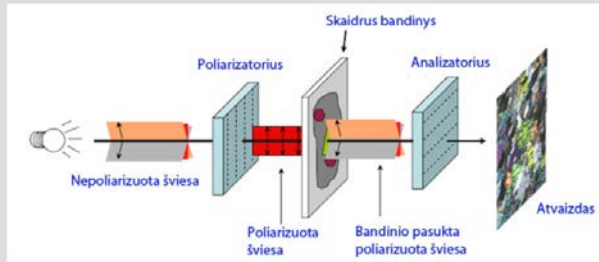


Paveiksle pateikta šiuolaikinio optinio mikroskopo vaizdo schema. Paprastai mikroskopai turi kelis lengvai keičiamus (pasukamus) objektyvus, kurių skiriamoji geba yra skirtinga; taip lengvai galima gauti skirtingai padidintus to paties objekto vaizdus.

Kai kurių mikroskopų staliukas, ant kurio dedami tiriamieji bandiniai, gali būti kaitinamas norima sparta; taip galima tirti mikroskopinių struktūrų kitimą keičiant temperatūrą (pavyzdžiui, stebėti kristalitų lydymąsi).

Optinė mikroskopija gerai vaizdina tamsius arba stipriai šviesą atspindinčius objektus. Deja, dažnai būna sunku pasiekti gerą kontrastą. Kontrastas – įvairių objekto detalių ryškumo skirtumai, matomi juos lyginant su fonu. Kontrastas priklauso nuo šviesos intensyvumo, fazių, poliarizacijos ir spalvų skirtumų.

Optinė mikroskopija

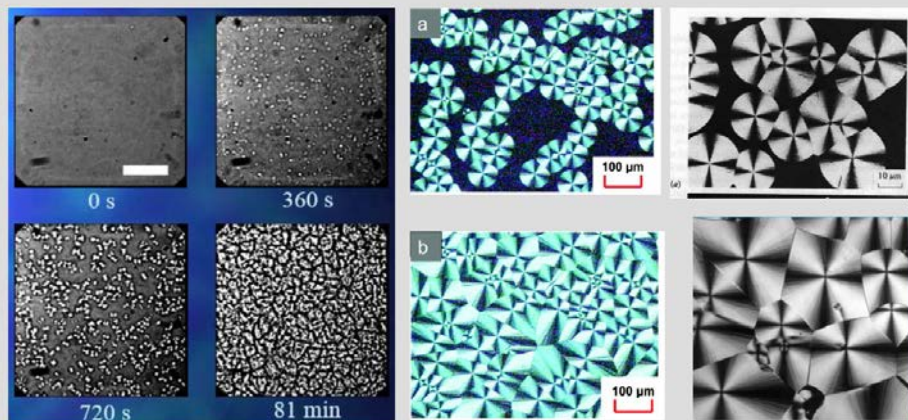


Optinės mikroskopijos rūšys: šviesaus lauko (šviesa fokusuojama į bandinį ir per jį pereina), tamsaus lauko (šviesa fokusuojama šalia bandinio, atsispindi nuo jo), poliarizacinė, fazinio kontrasto, fluorescencinė, trimatė, konfokali, skenuojanti. Tiek daug optinės mikroskopijos rūšių buvo sukurta siekiant gauti kokybišką vaizdą (gerą kontrastą, kokybiškas spalvas, ryškumą ir t. t.). Jei šviesiame lauke kontrastas yra blogas, naudojama tamsaus lauko mikroskopija, jei tai nepadeda – poliarizacinė mikroskopija ir t. t. Kai kurie optinės mikroskopijos variantai yra brangūs, reikalinga speciali aparatūra (fluorescencinė, konfokali ir kt.).

Pastaruoju metu populiariausia yra poliarizacinė optinė mikroskopija. Šiuo atveju prieš bandinį yra poliarizatorius, jis praleidžia tik tam tikros krypties regimosios šviesos spindulius – poliarizuoja šviesą. Už bandinio yra analizatorius, praleidžiantis tik statmenus poliarizuotajai šviesai spindulius. Jei bandinio nėra, šviesa visai nepereina; jei bandinys anizotropinis, pereina dalis šviesos, be to, efektas priklauso nuo bangos ilgio, todėl vaizdas spalvotas.

Optinė mikroskopija

POLIMERŲ KRISTALIZACIJOS IR SFEROLITŲ TYRIMAS

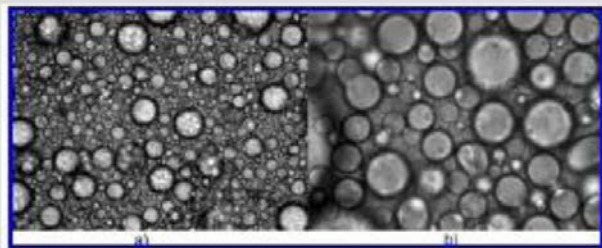


Skaidrėje pateikti optiniu mikroskopu užfiksuoti izoterminės izotaktinio polipropileno kristalizacijos ir sferolitų tyrimo vaizdai. Pirmoje nuotraukoje matyti polipropileno lydalas (0 s). Nuotraukoje, įrašytoje po 360 sekundžių, jau yra šio polimero kristalitų, o po 720 sekundžių matyti dar didesnis kristalitų kiekis. Nuotraukoje, įrašytoje po 81 min nuo kristalizacijos pradžios, matyti, kad praktiškai visas polipropilenas yra išsikristalizavęs.

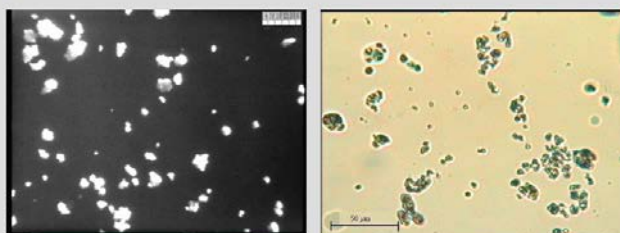
Optiniu mikroskopu galima stebėti labai gražius daugelio polimerų (pavyzdžiui, polistireno) sferolitus, įvertinti jų dydį. Sferolitai – tai rutuliniai kristalitų dariniai, sudaryti iš plokštuminių kristalų, išsidėsčiusių rutulyje tarsi spinduliai. Sferolitai yra gana dideli, jų skersmuo siekia nuo dešimčių iki šimto ir daugiau mikronų. Optinių mikroskopų okuliaras (taip pat ir įrašantys įrenginiai) turi skalę, todėl nesunku nustatyti mikroobjektų matmenis.

Optinė mikroskopija

POLIMERINIŲ MIKROKAPSULIŲ IR PORŲ TYRIMAS



Mikrokapsulių tirpalo vaizdas: padidintas 20 kartų (a); padidintas 100 kartų (b).



Poliuretano poros, optiniu mikroskopu matomos tamsiame lauke (kairėje) ir poliarizuotoje šviesoje (dešinėje). Vaizdas padidintas 50 kartų.

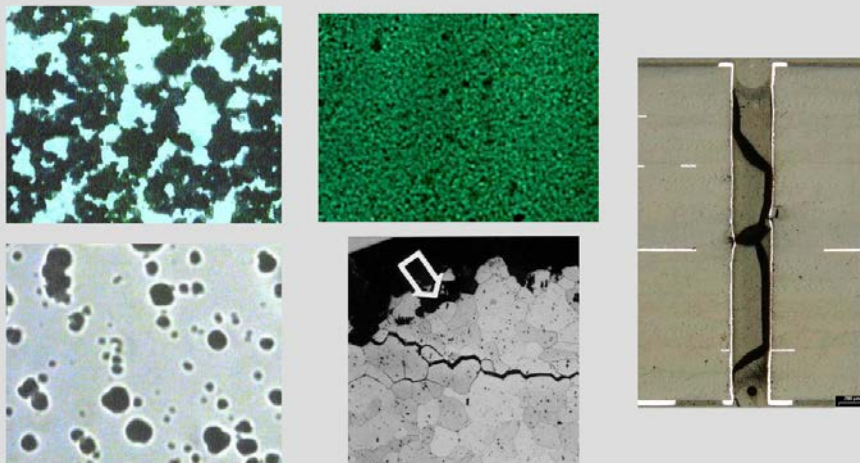
Skaidrėje pateikti polimerinių mikrokapsulių ir poliuretano porų, gautų VU Polimerų chemijos katedroje ir užfiksuotų optiniu mikroskopu, vaizdai.

Matyti, kad mikrokapsulės yra gana didelės (jų skersmuo dešimčių mikronų eilės), be to, labai skirtingo dydžio. Panašu, kad greta kapsulių yra ir nekapsuliuotos medžiagos (arba kapsulės iš dalies susiliejusios).

Vienodai 50 kartų padidintos poliuretano poros buvo stebimos tamsiame lauke ir poliarizuotoje šviesoje. Porų dydis geriau matomas tamsiame lauke, tačiau poliarizacinis mikroskopas labiau išryškina porų formą ir jų smulkiają struktūrą (iš dalies suskaido į mažesnes struktūras). Porų skersmuo yra nuo kelių iki keliolikos mikronų.

Optinė mikroskopija

POLIMERŲ MIŠINIŲ HETEROGENIŠKUMO TYRIMAS

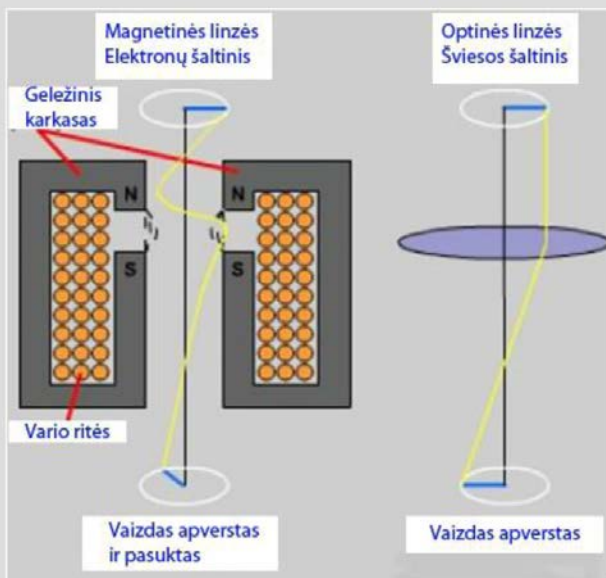


Skaidrėje pateikti optiniu mikroskopu gauti mikroheterogeninių polimerų mišinių ir mikroįtrūkimų polimeriniuose gaminiuose vaizdai.

Dauguma polimerų tarpusavyje nesuderinami arba jų suderinamumas yra prastas, t. y. jų mišiniai linkę išsisluoksniuoti (sudaryti dvi fazes). Dėl labai didelės klampos šie amorfiniai mišiniai negali išsisluoksniuoti, tačiau dažniausiai jiems pavyksta suformuoti mikrofazės – vieno polimero „oazes“ kito polimero matricoje. Susidarant mikrofazėms, kinta (paprastai – blogėja) iš polimerų mišinių gautų gaminių savybės, pavyzdžiui, stiprumas. Tyrimas optiniu mikroskopu padeda įvertinti mikrofazių dydį ir jų kitimo tendencijas, todėl galima prognozuoti, kaip kis gaminio mechaninės savybės.

Svarbi optinės mikroskopijos panaudojimo sritis – mikroplyšių ir mikroįtrūkimų nustatymas polimerinėse plėvelėse ir dangose. Pagal mikroplyšių ir mikroįtrūkimų kiekį ir pobūdį galima spręsti, ar gaminys dar tinkamas eksploatuoti.

Elektroninė mikroskopija (TEM)

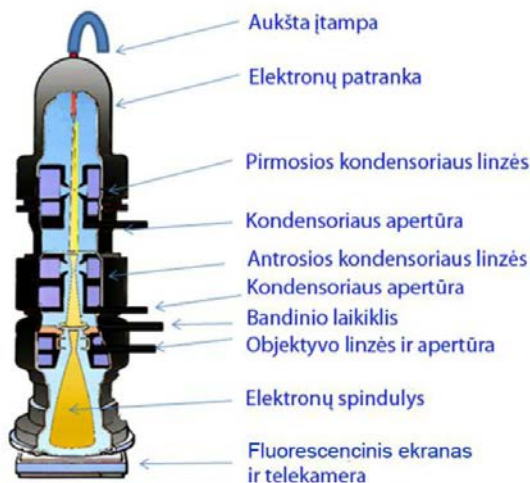


Elektroninis peršvietimo mikroskopas (TEM) yra panašus į optinį, tik šiuo atveju šviesos srautą pakeičia elektronų srautas, vietoj staliuko tiriamojo objekto stikliukui padėti įtaisytas metalinis tinklelis, o vietoj stiklinių lęšių naudojami elektrostatiniai ir elektromagnetiniai lęšiai (vielos vijų ritės). Elektromagnetinės lizės veikia kitaip negu optinės: elektronai priverčiami skrieti spiraline trajektorija, t. y. fokusuojami į tašką.

Kadangi elektronų bangos ilgis apie milijoną kartų mažesnis negu regimosios šviesos, elektroninio mikroskopo galimybės yra nepalyginamai didesnės: skiriamoji geba iki 0,1 nm, galima padidinti iki milijono kartų.

Naudojant TEM, atliekami tokie polimerų tyrimai: a) įvertinami makromolekulių matmenys ir forma; b) nustatomas kristalinių gardelių tipas; c) įvertinama polimero morfologija, t. y. nustatomas porų dydis, susiuvimo tankis, šakotumas ir pan.

Elektroninė mikroskopija (TEM)



Elektroninis peršvietimo mikroskopas

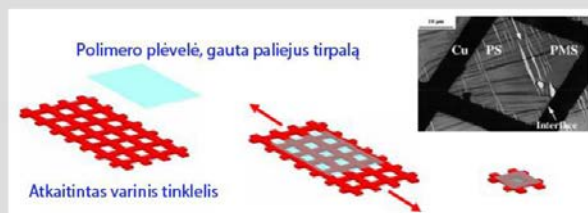
Elektronų pluoštelis, emituotas iš elektronų patrankoje esančio volframinio katodo, dėl aukštos (50–300 kV) įtampos tarp katodo ir anodo pagreitinamas ir elektrostatinėmis bei elektromagnetinėmis lizėmis sufokusuojamas į bandinį. Didesnė elektronų srauto dalis prasiskverbia per tiriamąjį objektą, mažesnė – išsklaidoma (ypač jei yra sunkiųjų metalų atomų).

Prasiskverbdamas per bandinį, elektronų pluoštelis surenka informaciją apie jo vidinę sandarą. Vaizdas gaunamas taip: objektinėmis lizėmis sufokusuojamas arba fluorescenciniame ekrane, arba fotografuojamas, arba jį galima įrašyti skaitmenine įranga.

Vadinamoji elektroninio mikroskopo optinė sistema yra giliame vakuume. Gilus vakuumas yra būtinas, kitaip pagreintų elektronų pluoštelis susidurtų su orą sudarančių molekulių atomais ir būtų išsklaidytas.

TEM metodo trūkumai: būtina sukurti gilų vakuumą ir paruošti labai plonus bandinius.

Elektroninė mikroskopija (TEM)



Kontrastui pagerinti dažnai padengiama OsO_4 arba kito kontrastinio agento (pavyzdžiui, aukso) nanosluoksniu.

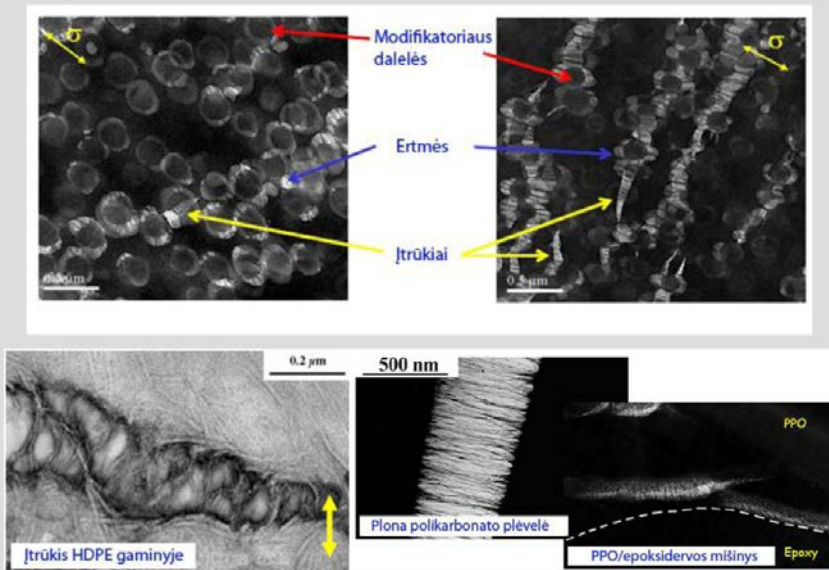
Replikos (atspaudo) metodas: garinant ant kieto paviršiaus sudaroma plėvelė (paprastai – anglies), kuri tą paviršių atkartoja; paskui ši replika tirinama.

Biologiniai objektai (arba, pavyzdžiui, polimeriniai geliai) turi būti išdžiovinoti arba liofilizuoti ir patalpinti į polimerinę matricą, kad būtų užfiksuota jų struktūra.

Vaizdo formavimas priklauso nuo tiriamojo objekto nuopjovos storio ir objekto molekulinio tankio. Kadangi elektronų srautas ne toks skvarbus, turi būti tiriamos ultraplonos nuopjovos (apie 50 nm storio), o tam reikia specialaus mikrotomo (deimantinio peilio) ir specialiai paruošti ultraplona nuopjovos. Paruošta polimero plėvelė arba mikrotomu padaryta ultraplona nuopjova (mažo ploto, iki 3 mm skersmens) dedama ant varinių grotelių, padengtų 0,1 mm storio anglies plėvele. Kontrastui pagerinti dažnai padengiama OsO_4 arba kito kontrastinio agento (pavyzdžiui, aukso) nanosluoksniu.

Jeigu plėvelių ar nuopjovų paruošti nepavyksta, taikomas replikos metodas: ant kieto tiriamojo bandinio paviršiaus garinant sudaroma plėvelė (paprastai – anglies), kuri atkartoja to paviršiaus reljefą. Tada replika tirinama elektroniniu mikroskopu ir iš gautų duomenų sprendžiama apie tiriamojo bandinio paviršiaus ypatybes.

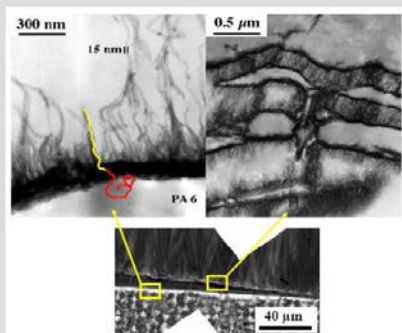
Elektroninė mikroskopija (TEM)



Skaidrės viršuje esančiuose paveiksluose parodyta polimerinės plėvelės nanostruktūra, kurioje galima aiškiai išskirti ertmes, įtrūkius ir modifikatoriaus daleles. Reikia atkreipti dėmesį, kad šių darinių negalima matyti taikant optinės mikroskopijos metodus, nes jų matmenys yra mažesni negu $0,5 \mu\text{m}$, o kai kurie – dešimčių nanometrų eilės. Stikliškųjų amorfinių polimerų struktūroje nanoįtrūkiai yra įprastas dalykas, svarbu, kad jie nevirstų mikroniniais.

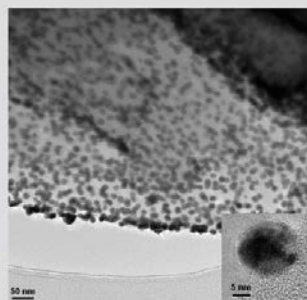
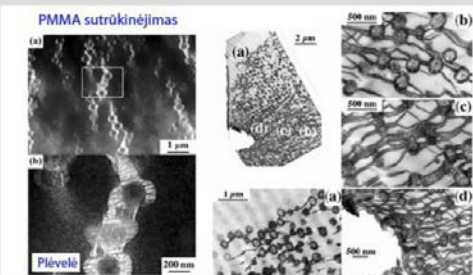
Paveiksle apačioje parodytas mikroįtrūkis (angl. *crazing*) didelio tankio polietileno gaminyje; iš įtrūkio morfologijos specialistas gali spręsti apie vykstančius procesus ir numatyti jų dinamiką. Jeigu naudojami dviejų polimerų mišiniai (pavyzdžiui, polipropileno ir epoksidervos mišinys, kaip parodyta paveiksle apačioje), susidaro mikrofazės, o jas skiriančią paviršiaus ribą ir jos ypatybes galima vertinti analizuojant jų TEM vaizdą.

Elektroninė mikroskopija (TEM)



Įtrūkimai polipropileno ir nailono jungimosi vietoje:

- įtrūkimai PP fazėje;
- plyšio diametras apie 15 nm;
- silpnose sandūrose vienas plyšys;
- stipriose sandūrose keletas plyšių.



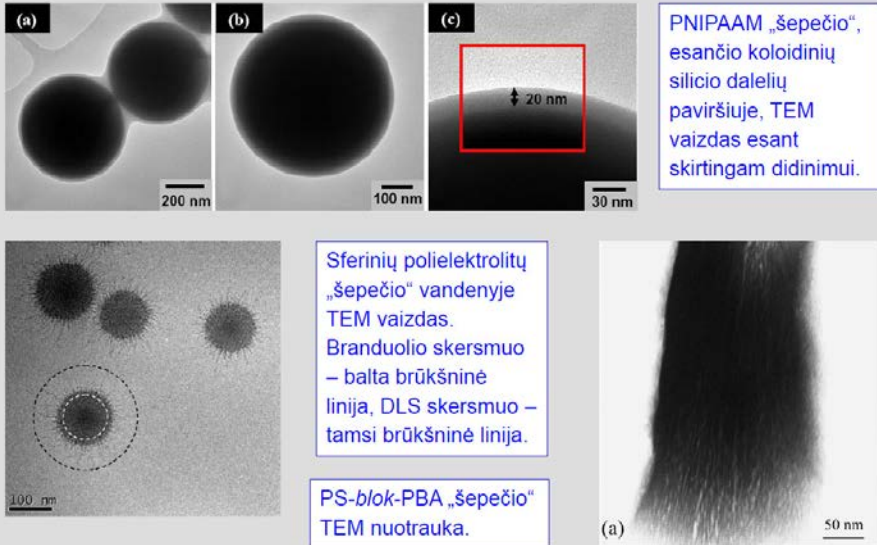
Poliuretanas, modifikuotas pridėjus aukso nanodalelių

Paveiksle viršuje (kairėje) parodyti įtrūkimai, atsiradę polipropileno ir nailono sandūroje. Iš bendro vaizdo galima spręsti, kad įtrūkis atsirado iš polipropileno fazės pusės, plyšio skersmuo apie 15 nm. Labiau padidinus įtrūkimo zoną, silpnose sandūrose matyti vienas plyšys, o stiprių sandūrų vietoje – keletas plyšių.

Paveiksle viršuje (dešinėje) parodyta polimetilmetakrilato plėvelės nanostuktūra. Matyti, kad plėvelėje yra ir apie 100 nm skersmens ertmių, ir dešimčių nanometrų skersmens įtrūkių.

Paveiksle apačioje pateiktas poliuretano, kuris modifikuotas pridėjus aukso nanodalelių, vaizdas. Šie nanokompozitai paruošti VU Polimerų chemijos katedroje, juos numatyta naudoti kaip nešiklius fermentams imobilizuoti. Nanodalelių matmenys yra apie 10 nm, jos tolygiai pasklidusios poliuretano matricoje.

Elektroninė mikroskopija (TEM)

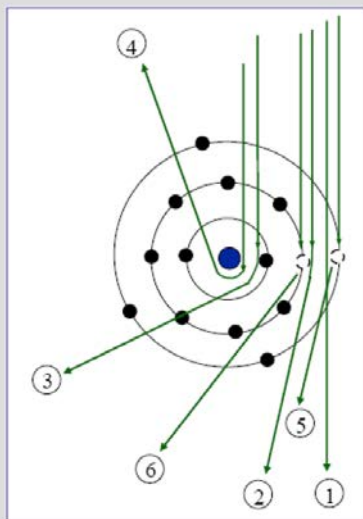


Paveiksle viršuje pateiktas silicio dioksido nanodalelės, padengtos poliizopropilakril-amido šepėčio sluoksniu, vaizdas. Jei vaizdas padidintas nepakankamai, šį sluoksnį galima matyti tik tose vietose, kur jungiasi (sukimba) kelios nanodalelės. Labiau padidinus vaizdą, nanodalelės paviršiuje išryškėja mažesnio tankio (šviesesnis) sluoksnis; to sluoksnio (polimerinio šepėčio) storis yra apie 20 nm.

Paveiksle apačioje kairėje parodytas sferinių nanodalelių, padengtų polielektrolitų šepėčiu, vaizdas. Yra žinoma, kad nanodalelės skersmuo yra 56 nm (balta brūkšninė linija); šiuo atveju polimerinis šepetys beveik nematomas, jo sluoksnio storį galima tik nuspėti. TEM duomenis papildo DLS duomenys, iš jų matyti (tamsi brūkšninė linija), kurioje vietoje yra hidrodinaminis modifikuotos nanodalelės skersmuo.

Paveiksle apačioje dešinėje pateiktas polistireno-*blok*-polibutilakrilato šepėčio TEM vaizdas. Palyginus su šalia esančia skale galima teigti, kad šiuo atveju matomas atskirų makromolekulių pluoštas. Makromolekulės yra ištemptos konformacijos (nesusisukusios), o tai ir būdinga polimeriniam šepėčiui.

Elektroninė mikroskopija (SEM)



Didelės energijos elektronų sąveika su atomu, esančiu bandinio paviršiuje:

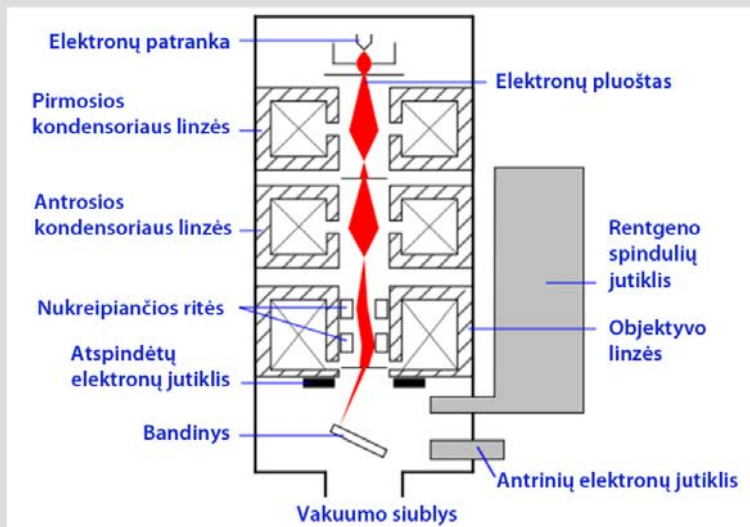
- 1 – **prasiskverbę elektronai**;
- 2 – **tamprioji sklaida** mažu kampu;
- 3 – **tamprioji sklaida** dideliu kampu;
- 4 – **atgalinė sklaida** (atspindėti elektronai);
- 5 – **netamprioji sklaida** iš išorinio sluoksnio;
- 6 – **netamprioji sklaida** iš vidinio sluoksnio.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) vaizdas gaunamas kitaip negu naudojant TEM. Tiriamojo bandinio paviršiaus vaizdą sukuria antriniai elektronai. SEM prietaise pagreintų elektronų pluoštui susidūrus su tiriamojo objekto molekulėmis ir atomais, gali kilti keli skirtingi efektai: dalis elektronų gali prasiskverbti neprarasdami energijos ir nepakeisdami krypties, kita dalis gali patirti tampriąją sklaidą (susidurti su branduoliais), o treči – netampriąją sklaidą (perduoti energiją elektronams, supantiems tiriamojo bandinio branduolius).

Tamprioji elektronų sklaida kyla dėl elektronų susidūrimo su teigiamais branduoliais. Dėl šios sąveikos elektronų energija pakinta mažai, bet stipriai pakinta momentas, todėl elektronų sklaida (taip pat ir atgalinė – atspindėtųjų elektronų sklaida) gali vykti įvairiais kampais. Nuo skirtingų branduolių atspindėti elektronai turi skirtingą energiją, todėl gaunamas tamsių ir šviesių šešėlių vaizdas.

Netamprioji elektronų sklaida atsiranda energiją perduodant elektronams, supantiems branduolius, todėl didelės energijos (pirminių) elektronų energija sumažėja. Efektai: antrinių elektronų sklaida, fotonų ir plazmonų sužadinimas, rentgeno spindulių generavimas, vidinių sluoksnių jonizacija.

Elektroninė mikroskopija (SEM)

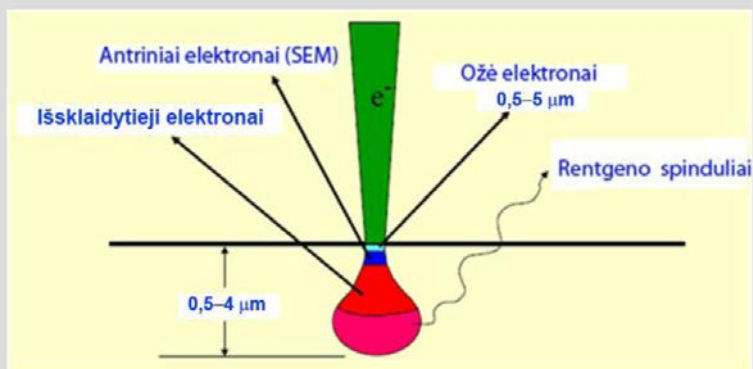


SEM yra elektroninio mikroskopo tipas. Toks mikroskopas sukuria vaizdą, skenuodamas bandinio paviršių didelės energijos elektronų pluošteliu. Kadangi pluoštelis siauras, SEM vaizdas sudaro gylio (trimačio vaizdo) išpūdį.

Elektronų pluoštelio energija yra 0,5–40 keV (mažesnė negu TEM). Šis pluoštelis dviejų kondensorių lizėmis sufokusuojamas į 0,4–5 nm skersmens dėmę. Tada skenuojančiomis ritėmis nukreipiamas taip, kad skenuotų bandinio paviršių. Sąveika su bandiniu vyksta nuo 100 nm iki 4 mm gylyje. SEM optinė sistema yra giliame vakuume. Neseniai sukurta vadinamoji aplinkos SEM (ESEM), ji naudojama tiriant drėgnus bandinius ir esant mažam vakuumui, be to, bandinių nereikia dengti auksu.

SEM skiriamoji geba priklauso nuo elektronų pluoštelio matmenų, o šie savo ruožtu – nuo elektromagnetinės sistemos. Naudojant SEM, galima matyti nuo 10 iki 500 000 kartų padidintus vaizdus.

Elektroninė mikroskopija (SEM)

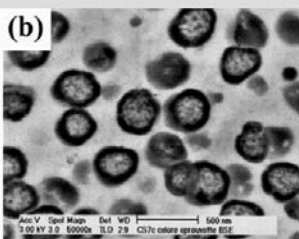
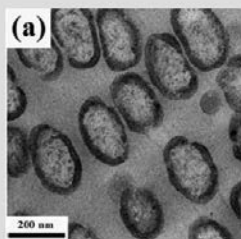


Signalas	Informacija	Skiriamoji geba
Antriniai elektronai	Morfologija	1 nm
Atspindėtieji elektronai	Atominis skaičius	0,1–0,5 μm
Rentgeno spinduliai	Atominė sudėtis	1 μm

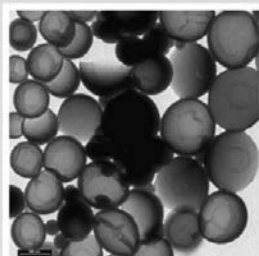
Prieš tyrimą skenuojančiu elektroniniu mikroskopu nemetaliniai bandiniai padengiami plonu aukso sluoksniu, kad jų paviršius taptų laidus. Bandinio paviršių padengus auksu ar kitu metalu, išvengiama statinio elektros krūvio, kuris sukuria nepageidaujamus efektus. Be to, padengus paviršių metalu, sustiprėja signalas ir padidėja skiriamoji geba (ypač, jei paviršiuje yra lengvi atomai). Alternatyva metalizacijai – medžiagos impregnavimas osmio junginių tirpalais.

Paprastai SEM turi keletą jutiklių; vienas fiksuoja antrinius elektronus, kitas – atspindėtuosius elektronus, trečias – rentgeno spinduliuotę. Antriniai elektronai emituojami iš paviršinio sluoksnio ir turi informaciją apie bandinio paviršiaus morfologiją ir reljefą. Atspindėtieji elektronai, ypač rentgeno spinduliuotė, atkeliauja iš gilesnių sluoksnių; iš šiuos efektus užfiksavusių jutiklių duomenų galima nustatyti, kokie elementai sudaro bandinį ir kiek jų yra, t. y. atlikti elementinę analizę (tik elementų, kurių eilės numeris didesnis kaip 23).

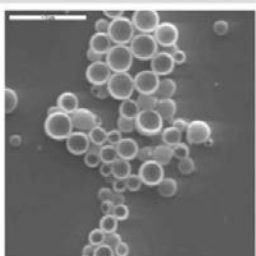
Elektroninė mikroskopija (SEM)



a) TEM (300 kV);
b) SEM (3 kV).



TEM vaizdas

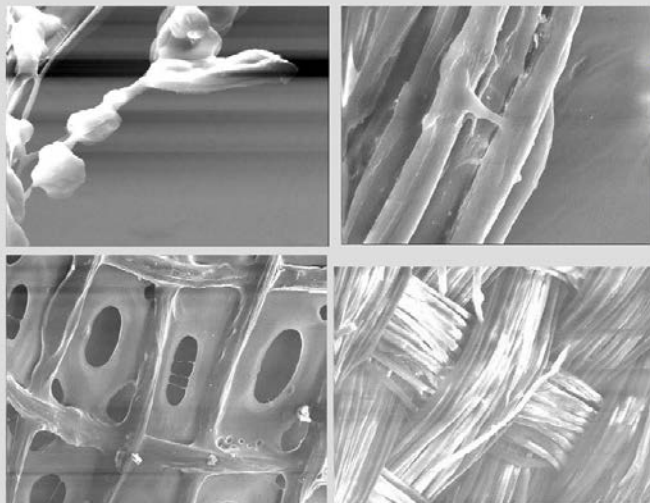


SEM vaizdas

Polimerinės
nanokapsulės,
gautos miniemulsinės
polimerizacijos metodu

Paveiksle pateikti polimerinių nanokapsulių, gautų miniemulsinės polimerizacijos metodu, TEM ir SEM vaizdai, kuriuos galima palyginti. Matyti, kad vaizdai šiek tiek skiriasi (SEM nanokapsulės skaidresnės), tačiau abiem atvejais galima įvertinti nanokapsulių matmenis ir matmenų sklaidą. Reikia atkreipti dėmesį, kad SEM vaizdą galima gauti daug lengviau ir pigiau.

Elektroninė mikroskopija (SEM)



Dubliuojantis šilkinis audinys, padengtas kopolimero A-45K laku. Padidinta 1000 kartų.

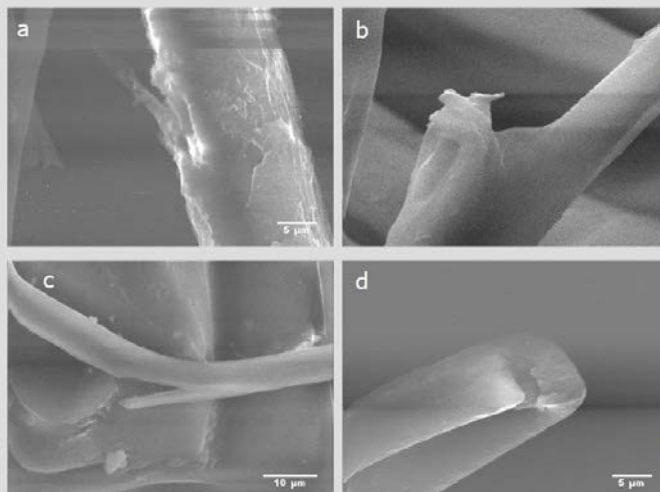
Dubliuojantis audinys, padengtas dispersijos plėvele. Padidintas 100 kartų (kairėje) ir 300 kartų (dešinėje).

D. Ragauskienė, Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2007.

Skaidrėje pateikti dubliuojančio šilko audinių, padengtų polimerinio lako ar dispersijos sluoksniu, vaizdai, gauti Chemijos institute. Dubliuojančio šilko audiniai naudojami senoviniams šilko gaminiams restauruoti. Matyti, kad džiūstant polimeriniam lakui susidaro polimero sluoksnis, padengiantis pluoštą. Matyt, buvo pernelyg didelė polimero koncentracija, todėl ant kai kurių plaušelių susidarė polimero sankaupos (gumuliukai).

Sluoksnivimui naudojant polimerinę dispersiją, pluoštas padengiamas kitaip. Šiuo atveju tarp plaušelių tinklo susidaro polimero plėvelė; ta plėvelė neištisinė, su ovaliomis skylėmis viduryje, tačiau ji vis tiek stipriau impregnuoja audinio sluoksnį negu lako plėvelė, dengianti tik plaušelius. Patys plaušeliai gerai pasidengia ir polimerine dispersija.

Elektroninė mikroskopija (SEM)



Slucko juostos SEM vaizdas

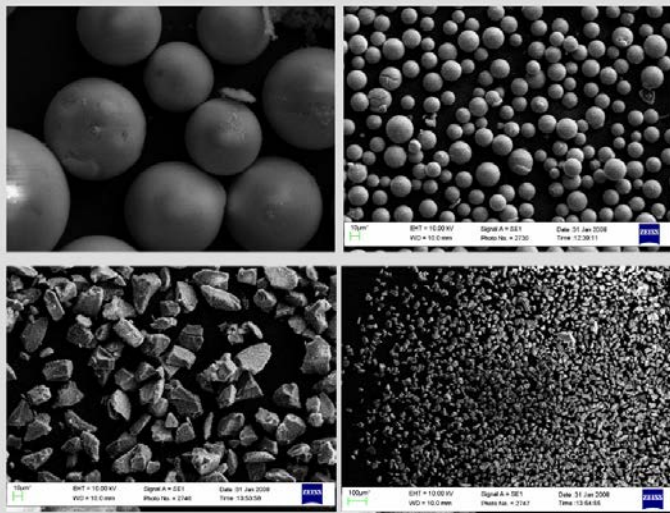
Šilkui būdingi pokyčiai: plaušelio erozija ir paviršiaus atsisluoksniavimas (a), plaušojimasis (b) ir dalinis nutrūkimas (c), plaušelio konvulsija su mikroįtrūkimais (d). (padidinta x 3000).

D. Ragauskienė, Daktaro disertacija. – Vilnius: VU, 2007.

Skaidrėje pateikti istorinio šilkinio audinio (Slucko juostos) fragmento SEM vaizdai, pagal kuriuos buvo įvertintas plaušelių pokytis per porą šimtų metų. Nuotraukose matyti senam šilkui būdingi pokyčiai: plaušelio erozija ir paviršiaus atsisluoksniavimas (a), plaušojimasis (b), dalinis nutrūkimas (c), plaušelio konvulsija su mikroįtrūkimais (d).

Nors plaušelio matmenys didesni – keleta mikronų eilės, šiam tyrimui daug labiau tinka SEM, o ne optinė mikroskopija. Naudojant optinę mikroskopiją, matomi plaušeliai yra maži, jų smulkioji struktūra (pavyzdžiui, paviršiaus atsisluoksniavimas) neįžiūrimi. Be to, optiniu mikroskopu gaunami gana prasto kontrasto vaizdai.

Elektroninė mikroskopija (SEM)



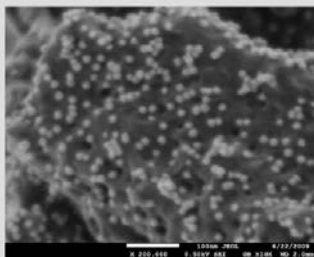
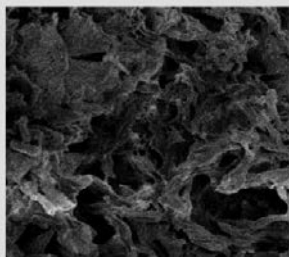
Komercinių
sorbentų SEM
nuotraukos:
viršuje – Sigma
HIS-Tag, apačioje –
Qiagen NTA.

Skaidrėje pateiktos komercinių sorbentų SEM nuotraukos: viršuje – *Sigma HIS-Tag*, apačioje – *Qiagen NTA*. Šie tyrimai atlikti Chemijos institute, jais buvo siekiama palyginti komercinius sorbentus, naudojamus afininėje baltymų chromatografijoje, ir nustatyti, nuo kokių rodiklių priklauso jų savybės.

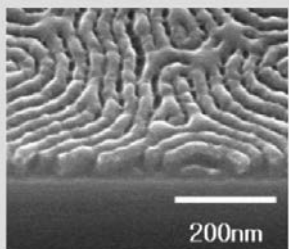
Sigma sorbentą sudaro rutulio formos dalelės; visų rutuliukų skersmuo yra panašus, t. y. dalelių pasiskirstymas pagal tūrį siauras. Naudojant TEM (čia nep parodyta) nustatyta, kad SEM nuotraukose matomi rutuliukai yra porėti, t. y. šiam sorbentui būdinga mikroporinga struktūra.

Qiagen sorbentas sudarytas iš netaisyklingos formos briaunuotų dalelių; dauguma tų dalelių yra plokščios, o jų užimamas tūris smarkiai skiriasi, t. y. šiuo atveju dalelių pasiskirstymas pagal tūrį gana platus. Naudojant TEM (čia neparodyta) nustatyta, kad SEM nuotraukose matomos briaunuotos dalelės yra monolitinės, t. y. jose nėra jokių porų.

Elektroninė mikroskopija (SEM)

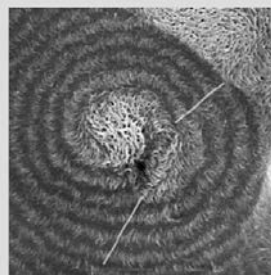


Poliuretanas (kairėje) ir poliuretanas, modifikuotas pridėjus aukso nanodalelių (viduryje).



PS-*blok*-PMMA kopolimerio morfologija ant silicio plokštelės, padengtos PS-*stat*-PMMA kopolimerio šepetėliu.

PE sferolitas

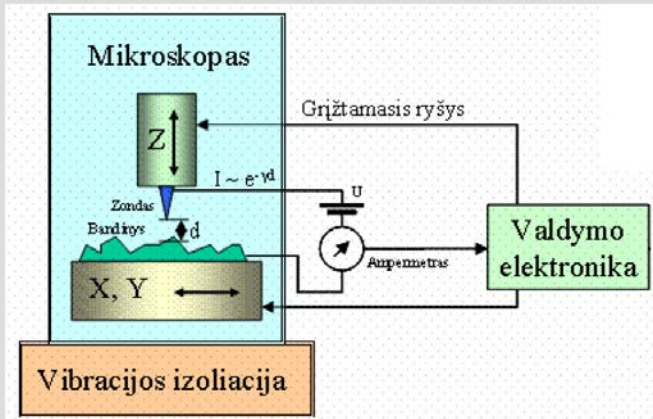


Paveiksle viršuje pateiktas nmodifikuoto ir modifikuoto pridėjus aukso nanodalelių poliuretano vaizdas. Poliuretanas, naudojamas kaip nešiklis fermentams imobilizuoti, yra trimatės struktūros ir porėtas; tos poros gana gerai matomos SEM nuotraukoje. Poliuretano susidarymo metu formuojant aukso nanodaleles, jos gana tolygiai pasklinda porų paviršiumi ir keičia jo sorbcinę gebą bei katalizines savybes.

Paveiksle apačioje parodyta polistireno-*blok*-polimetilmetakrilato kopolimerio morfologija ant silicio plokštelės, padengtos šepetiniu stireno–metilmetakrilato statistiniu kopolimeru. Blokinis kopolimeras formuoja tvarkingus lazdelių pavidalo agregatus, kurie puikiai matyti SEM nuotraukoje.

Kitame paveiksle apačioje parodytas polietileno sferolitas. PE sferolitai buvo matomi ir optiniu mikroskopu, tačiau naudojant SEM gerai matoma ir smulkioji jo struktūra.

Skenuojančio zondo mikroskopija



Skenuojančio zondo mikroskopų rūšys:

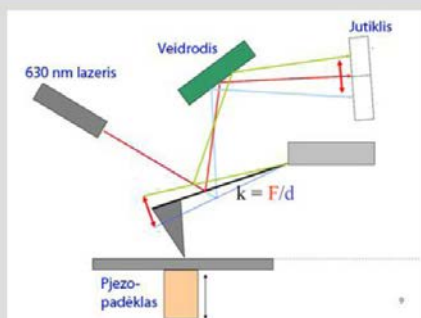
- skenuojantis tunelinis mikroskopas (**STM**);
- atominės jėgos mikroskopas (**AFM; AJM**);
- skenuojantis artimojo lauko optinis mikroskopas (**SNOM**).

Skenuojančio zondo mikroskopais tiriant paviršiaus morfologiją naudojami zondai – arti tiriamojo paviršiaus nusileidžiančios adatėlės. Pagal zondų veikimo principą skenuojančio zondo mikroskopai skirstomi į atominės jėgos (AFM), skenuojančius tunelinius (STM) ir skenuojančius artimojo lauko optinius (SNOM).

STM – tarp laidžių ir labai arti esančių zondo ir paviršiaus atsiranda potencialų skirtumas ir ima tekėti tunelinė srovė. Zondas valdomas taip, kad tunelinė srovė išliktų pastovi zondui judant – zondas atkartoja reljefą. Skiriamoji geba – 0,01 nm (didžiausia iš visų mikroskopų), tačiau panaudojimą riboja laidumo reikalavimai ir gilus vakuumas.

SNOM zondas – kūginis optinis pluoštas su siauru plyšiu gale. Paviršius skenuojamas analogiškai kaip AFM, esant nekontaktiniam režimui. Skiriamoji geba – 50 nm.

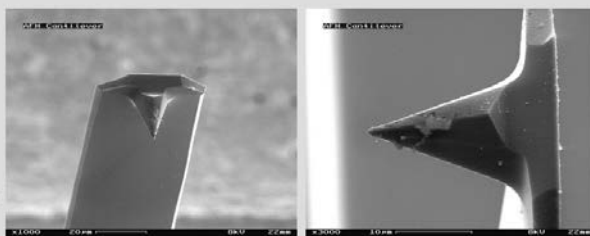
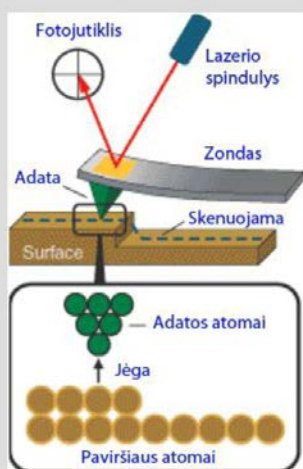
Atominės jėgos mikroskopija



Populiariausi iš skenuojančio zondo mikroskopų yra atominės jėgos mikroskopai (AFM, AJM). Atominės jėgos mikroskopu matuojama jėga tarp zondo viršūnės (adatos) ir bandinio, esančio ant pjezoelektrinio padėklo, paviršiaus. Sąveikos tarp zondo ir paviršiaus jėga yra kompleksinė ir turi traukos bei atostūmio komponentus. Grįžtamojo ryšio grandinė palaiko saugų atstumą tarp zondo adatos ir tiriamojo objekto.

Tiriamasis objektas yra ant pjezoelektrinio padėklo, kuris gali judėti aukštyn-žemyn, palaikydamas pastovią jėgą, ir plokštumoje, skenavimo metu judindamas pavyzdį. Analizės metu zondas juda aukštyn-žemyn, atkartodamas objekto paviršių; jo palinkimo pokytis matuojamas fotodiodu, kuris registruoja zondo atspindėtą lazerio spindulį. Zondo atspindėtas lazerio spindulys „piešia“ tiriamojo objekto vaizdą.

Atominės jėgos mikroskopija



AFM privalumai: gaunamas trimatis vaizdas, lengva paruošti bandinius, nebūtinamas vakuumas. Ore AFM horizontali **skiriamoji geba siekia 1–2 nm**, o vertikali – apie 0,1 nm.

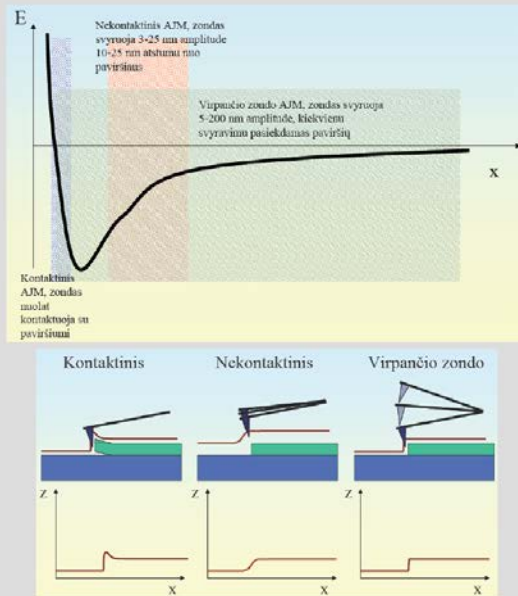
Pagrindinis **AFM trūkumas**, palyginti su SEM, yra daug mažesnis gaunamo vaizdo dydis – tik kelių mikrometrų. Dėl mažo AFM darbo greičio negalima pateikti vaizdų realiuoju laiku.

Zondo viršūnė (adata) paprastai gaminama nanolitografijos ir ęsdinimo būdu iš Si ar Si_3N_4 . Jos spindulys įvairus, smaigalys yra nuo kelių iki keliasdešimties nm (dažniausiai apie 10 nm), rezonanso dažnis 5–500 kHz. Kuo smailesnė adatos viršūnė, tuo didesnė skiriamoji AFM prietaiso geba. AFM zondai, kurių labai smaila viršūnė (kelių nm), yra labai brangūs, su jais dirbti sunku, nes tokios adatos lengvai lūžta. Adatos galo atomai su paviršiaus atomais sąveikauja susiklojant elektronų orbitalėms arba dėl dispersinių jėgų.

AFM privalumai: gaunamas trimatis vaizdas, lengva paruošti bandinius, nebūtinamas vakuumas (tačiau pageidautinas, nes vakuume pasiekiami geresnė skiriamoji geba; matuojant ore, tiriamasis paviršius dažnai sugeria nepageidaujamas molekules arba oksiduojasi). Ore horizontali skiriamoji AFM geba siekia 1–2 nm, vertikali – apie 0,1 nm.

Pagrindinis AFM trūkumas, palyginti su SEM, yra tas, kad gaunamas daug mažesnis vaizdas – tik kelių mikrometrų. Be to, dėl AFM darbo greičio negalima pateikti vaizdų realiuoju laiku.

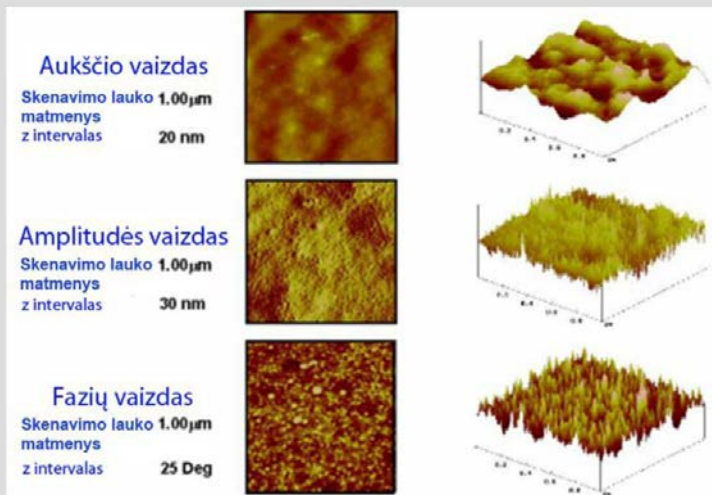
Atominės jėgos mikroskopija



Zondo adatos ir paviršiaus sąveikos jėga priklauso nuo atstumo tarp jų. Jei tas atstumas yra ypač mažas (< 1 nm), vyrauja atostūmio jėgos, jei santykinai didelis (> 5 nm), – traukos jėgos. Pagrindiniai AFM darbo režimai yra trys:

1. **Kontaktinis:** atstumas tarp zondo adatos ir paviršiaus yra mažesnis nei 1 nm; tarp adatos ir objekto išlaikoma pastovi jėga; yra tikimybė pažeisti minkštus bandinius, nes adata gali nepajusti tankio pokyčio; esant aštrioms briaunoms, fiksuojama tariama smailė.
2. **Nekontaktinis:** zondas virpinamas dažniu, artimu jo rezonanso dažniui; atstumas iki paviršiaus 10–25 nm; dėl Van der Valso sąveikų vyksta sąveika su paviršiumi; skiriamoji geba maža (apie 10–20 nm); nefiksuoja aštrių (statmenų) briaunų.
3. **Virpančiojo zondo (angl. *tapping mode*):** zondas virpinamas tokiu dažniu, kad kiekvieno ciklo metu prisiliečia prie pavyzdžio; reljefas atkartojamas geriau negu naudojant kitus metodus; mažiau galimybių pažeisti minkštus bandinius.

Atominės jėgos mikroskopija



Stireno–izobutileno–stireno blokinių kopolimero užšaldytos plėvelės lūžio vaizdai, gauti AFM virpančiojo zondo metodu.

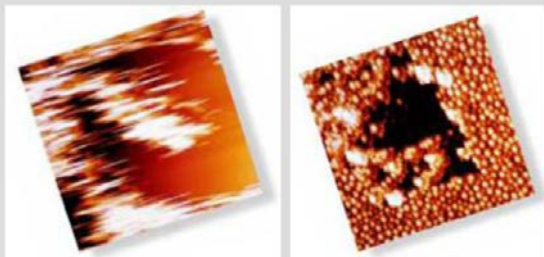
Kadangi zondo adata juda visų trijų koordinatinių (x , y ir z) kryptimis, o lazerio spindulio piešiamas vaizdas užrašomas skaičiais, gaunamas trimatis spalvotas vaizdas, kurį galima pateikti įvairiais formatais.

AFM aukščio vaizdas gaunamas zondui judant z ašies kryptimi (vertikaliai); šis vaizdas trimatėse koordinatėse gerai parodo reljefo gylį, bet neparodo briaunų. Aukščio vaizdas dažnai vadinamas topografiniu vaizdu.

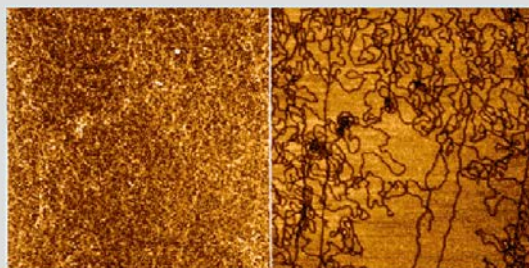
AFM amplitudės vaizdas gaunamas registruojant zondo virpesių amplitudės kitimą. Šis vaizdas gerai parodo briaunas (aštrias vietas).

AFM fazių vaizdas gaunamas registruojant fazių poslinkį, kuris priklauso nuo zondo adatos ir paviršiaus sąveikos. Šis vaizdas rodo paviršiaus zonas, kurios skiriasi savo tamprumu, ir yra labai svarbus, jei reikia įvertinti adheziją. Fazių vaizdas yra kontrastingesnis, didesnė horizontali skiriamoji geba, bet sunku prognozuoti, kaip susijęs su bandinio reljefu.

Atominės jėgos mikroskopija



Polistireno latekso dalelių vandenyje AFM vaizdas: **kontaktinis** (kairėje) ir **virpančiojo zondo** (dešinėje) režimai.



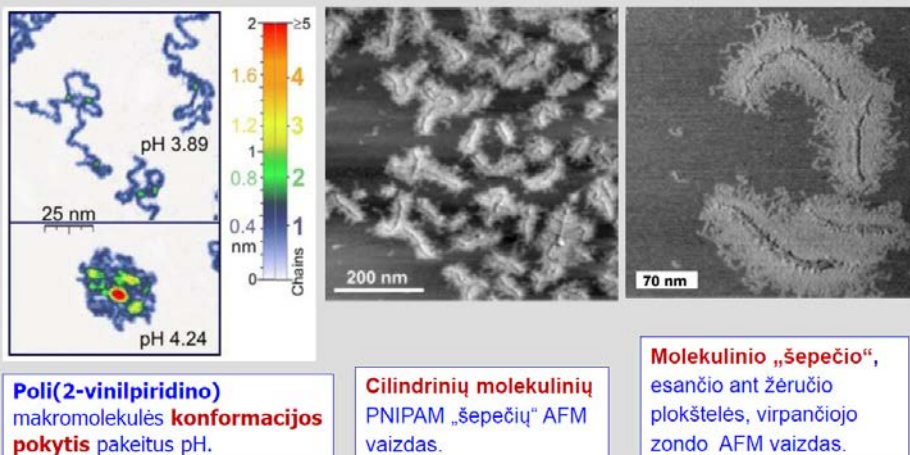
DNR, topografija ir fazinis vaizdas (325 nm laukas).

Virpančiojo zondo režimas yra universaliausias. Gaunama artima kontaktiniam režimui skiriamoji geba. Zondu „stuksenant“ bandinį, beveik visiškai eliminuojamos horizontaliosios adhezijos jėgos, sumažėja vandens kondensato ant bandinio paviršiaus įtaka, bandinys yra beveik nepažeidžiamas. Matavimo metu registruojama ne tik zondo virpėjimo amplitudė, bet ir fazių tarp zondu virpančio ir zondo virpėjimo signalų skirtumas. Fazių skirtumą lemia ne tik paviršiaus reljefas, bet ir mechaninės paviršiaus savybės, taip pat adhezijos jėgos, veikiančios tarp zondo ir bandinio.

Paveiksle viršuje pateiktas vandenyje esančių polistireno latekso dalelių AFM vaizdas. Esant kontaktiniam režimui, vaizdas yra išplaukęs, nes adata iš dalies pažeidė minkštą latekso dalelių paviršių. Naudojant virpančiojo zondo metodą, gautas kokybiškas vaizdas.

Paveiksle apačioje pateikti DNR AFM vaizdai. Fazinis vaizdas gerai parodo DNR makromolekulių formą (jos ilgos, susipynusios), tačiau iš jo gana sunku spręsti apie šių makromolekulių matmenis.

Atominės jėgos mikroskopija



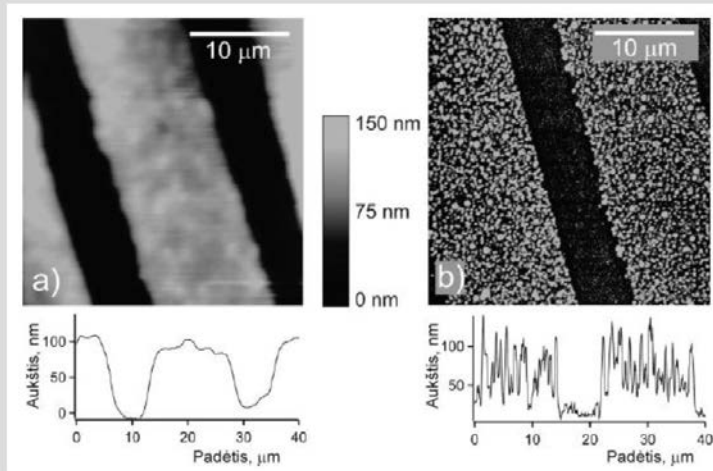
Y. Roiter, S. Minko, JACS, 2005, 127, 15688.

Paveiksle kairėje parodytos poli(2-vinilpiridino) makromolekulės, užfiksuotos AFM virpančiojo zondo režimu dirbant po vandeniu. Makromolekulių skersmuo 0,4 nm; jų konformacija drastiškai kinta pakeitus pH. Kai pH yra 3,89, makromolekulės jonizuotos, jų segmentai dėl vienodų krūvių atstumia vienas kitą, todėl makromolekulės „išsivynioja“. Kai pH padidėja iki 4,24, makromolekulės jonizacija sumažėja, atostūmio jėgos tampa silpnos, ir makromolekulė susisuka į kamuoliuką.

Paveiksle viduryje parodytas cilindrinė šepetinių poliizopropilakrilamido molekulių AFM vaizdas; tokia šių temperatūrai jautrių polimerų konformacija gauta dangą formuojant iš acetonu praskiesto tirpalo.

Paveiksle dešinėje parodytas šepetinės makromolekulės, esančios ant žėručio pagrindo, vaizdas, užfiksuotas virpančiojo zondo metodu. Akivaizdu, kad šiame paveiksle matoma atskira makromolekulė, kurios ilgis 150–200 nm, o skersmuo (jį formuoja šoninės į abi puses nukreiptos atšakos) apie 50–70 nm.

Atominės jėgos mikroskopija



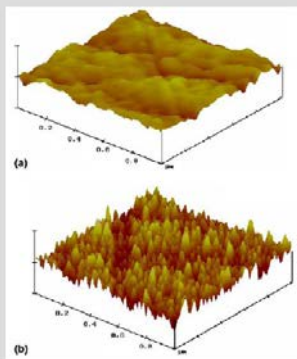
Temperatūrai jautrių makromolekulių **agregacijos tyrimas.**

PNIPAM grandinėmis modifikuoto aukso paviršiaus AFM vaizdas vandenyje 31,0 °C (a) ir 36,0 °C (b) temperatūroje.

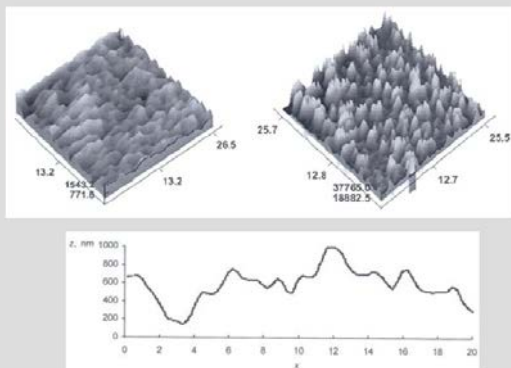
Naudojant AFM patogiu tirti temperatūrai jautrių makromolekulių agregaciją. Paveiksle parodytas poliizopropilakrilamido šepečiu modifikuoto aukso paviršiaus AFM vaizdas. Polimero danga aukso paviršiuje buvo gauta naudojant fotolitografiją: PNIPAM grandinės augo tik tose vietose, kurių neuždengė šablonas (tamsūs ruožai – polimero nėra, nes tose vietose buvo šablono juostelė). Apačioje pateiktose AFM profilogramose matyti, kad PNIPAM sluoksnio storis yra apie 100 nm.

PNIPAM grandinėmis padengto paviršiaus morfologija labai priklauso nuo temperatūros. 31,0 °C temperatūroje polimerinio šepečio paviršius yra lygus, o 36,0 °C temperatūroje – labai nelygus (dantytas), kai kur dangos storis sumažėjęs iki 50 nm. Tai paaiškinti gana paprasta: PNIPAM yra temperatūrai jautrus polimeras, kuris vandenyje agreguoja esant maždaug 34,0 °C temperatūrai. Taigi 36,0 °C temperatūroje matomas polimero paviršius, kuriame makromolekulės yra agregavusios ir sudariusios tam tikrus klasterius.

Atominės jėgos mikroskopija



PMA-*b*-PS-*b*-PMA blokinių kopolymerų „šepėčio“ ant SiO₂ plokštelės AFM vaizdas:
 a) **paveikus dichlormetanu;**
 b) **paveikus cikloheksanu.**

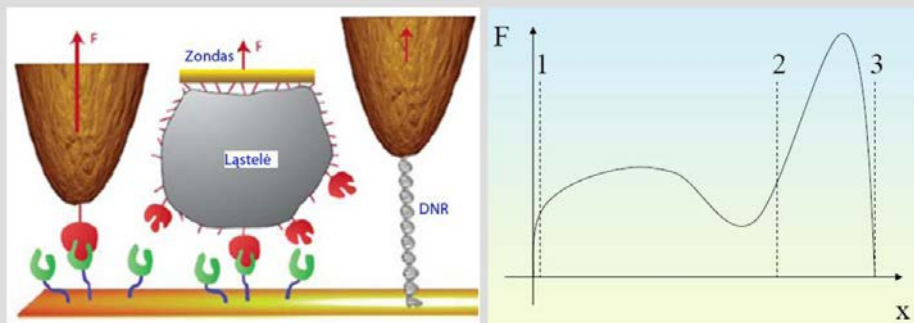


Adhezinės polimerų mišinio plėvelės paviršiaus **topografija** (kairėje), **fazinis vaizdas** (dešinėje) ir **profilograma** (viršuje).

Paveiksle (kairėje) pateiktas diblokinio ABA tipo kopolimeru polimetilakrilatas-*blok*-polistirenas-*blok*-polimetilakrilatas šepėčio, esančio ant silicio dioksido plokštelės, paviršiaus AFM vaizdas dviejuose tirpikliuose. Dichlormetanas yra geras abiejų blokų tirpiklis, todėl abu blokai gerai solvatuojami, paviršius lygus. Cikloheksanas yra geras polistireno bloko ir blogas – polimetilakrilato bloko tirpiklis, todėl polimetilakrilato blokai agreguoja, sudarydami domenų, kurių yra daug, ir paviršiuje atsiranda daug aštrių briaunų.

Paveiksle (dešinėje) pateikta polimerų mišinio adhezinės plėvelės topografija, fazinis vaizdas ir profilograma. Akivaizdu, kad polimerų suderinamumas yra blogas ir jie sudaro mikrofazę (vyksta agregacija). Dangos paviršius labai nelygus, yra plyšių, kurių gylis siekia net 500 nm.

Atominės jėgos mikroskopija



AFM metodu galima tirti paviršiaus savybes tam tikruose taškuose arba įvertinti paviršiaus savybių netolygumą. Paprastai paviršiaus savybės tiriamos matuojant jėgos ir atstumo nuo paviršiaus priklausomybes. Tam naudojama chemiškai modifikuota zondo adata. Zondo adatos gale galima pritvirtinti norimas molekules (tarp jų – baltymus, DNR ir fermentus) ar net ląsteles ir tirti jų sąveiką su tiriamojo objekto paviršiuje esančiomis molekulėmis ar antikūnais. Zondo adatai modifikuoti norimais junginiais naudojami įvairūs metodai, taip pat ir „klik“ chemijos metodas (angl. *click chemistry*).

Pagal paveiksle pateikiamos priklausomybės pobūdį galima įvertinti tiriamojo bandinio mechanines savybes, struktūrą, silpnų (pavyzdžiui, vandenilinių) ryšių suardymą, adheziją, taip pat biomolekulių sąveiką.

LITERATŪRA

Pagrindinė literatūra

1. Campbell D. et al. Polymer Characterization. Physical Techniques. – Stanley Thornes Publishers, 2000.
2. Crompton C. R. Characterization of Polymers. Volume 1 & 2. – ChemTec Publishing, 2009.
3. Kampf G. Characterization of Plastics by Physical Methods. – Hanser Publishers, 1986.
4. Mickevičius D. Cheminės analizės metodai. T. I–II. – Vilnius: Žiburys, 1998–1999.
5. Polimerų sintezė ir tyrimas / Red. R. Makuška. – Vilnius: VU leidykla, 2006.
6. Polymer Spectroscopy / Ed. A. H. Fawcett. – John Wiley & Sons, 1996.
7. Žemaitaitis A. Polimerų fizika ir chemija. – Kaunas: Technologija, 2001.

Papildoma literatūra

1. Haris D. C. Exploring Chemical Analysis. 3rd ed. – Freeman & Co, 2004.
2. Kitayama T., Hatada K. NMR Spectroscopy of Polymers. – Springer, 2004.
3. McMurry J. Organic Chemistry. Thomson-Brooks / Cole, 2004.
4. Organic Chemistry. 5th ed. / Ed. L. G. Wade. – Prentice Hall, 2003.
5. Polymer Brushes / Ed. R. C. Advincula et al. – Wiley-VCH, 2004.
6. Schröder E. et al. Polymer characterization. – Hanser Publishers, 1989.

