

Streszczenie

Spośród szeregu metod fizykochemicznych umożliwiających wyznaczenie mas cząsteczkowych makrocząsteczek, chromatografia wykluczania molekularnego (SEC) jest obecnie jedną z najważniejszych. Daje ona najszersze spektrum informacji o rozmiarze, masie cząsteczkowej, usieciowaniu (rozgałęzaniu) badanej makrocząsteczki. SEC jest powszechnie stosowaną efektywną techniką charakterystyki polimerów w przemyśle tworzyw i włókien sztucznych. W przypadku wielu syntetycznych polimerów SEC jest rutynową techniką analizy wielu polimerów syntetycznych (polistyrenów, polietylenów, glikoli polietylenowych, oraz wielu innych), natomiast analiza tą techniką włókien pochodzenia naturalnego jest jeszcze rzadziej spotykana. Wynika to z różnych ograniczeń, jak na przykład brak standardów mas cząsteczkowych dla fibroiny czy celulozy. Jeszcze większym wyzwaniem jest przeprowadzenie naturalnych włókien do roztworu w taki sposób, by wiązania pomiędzy podjednostkami łańcuchów nie uległy zerwaniu. Jedwab i celuloza rzeczywiście są bardzo trudne do rozpuszczenia w typowych rozpuszczalnikach. W przypadku fibroiny z jedwabiu, efektywnymi rozpuszczalnikami są wodne roztwory niektórych soli chaotropowych. Sole te rozpuszczają fibroinę bez naruszenia struktury I – rzędowej białka. W niniejszej pracy przedstawiona została metoda przeprowadzania fibroiny z jedwabiu do roztworu i otrzymywania w ten sposób stabilnych roztworów wodnych fibroiny. Poprzez optymalizację warunków rozdziału chromatograficznego (skład fazy ruchomej, wypełnienie kolumny) opracowana została metoda wyznaczania rozkładów mas cząsteczkowych fibroiny z tkanin jedwabnych. Proces przygotowania próbki został zoptymalizowany w kierunku miniaturyzacji ilości próbki, co czyni tę metodę szczególnie przydatną w obszarze badań obiektów zabytkowych. Następnie opracowana metoda wyznaczania rozkładów mas cząsteczkowych posłużyła do walidacji estymatorów depolimeryzacji obliczanych na podstawie widm w podczerwieni (FTIR). Ponadto, z korelacji wyników SEC-MALLS i wiskozymetrii kapilarnej roztworów fibroiny w nasyconym roztworze wodnym bromku litu wyznaczono współczynniki Marka – Houwinka – Sakurady. Z uwagi na odpowiednią czułość opracowanej techniki SEC-MALLS na stosunkowo niewielkie zmiany mas cząsteczkowych dokonano opisu kinetyki degradacji fibroiny w temperaturze 90 °C. W kwestii zastosowania techniki SEC-MALLS do analiz celulozy, ulepszono dotychczasową procedurę poprzez wyznaczenie w stosunkowo nowatorski (tak zwany „on-line”) sposób parametrów niezbędnych do obliczania mas cząsteczkowych celulozy (w postaci

trifenylokarbaminianu) z użyciem detektora rozpraszania światła. Przewaga ulepszonej metody nad metodą bazującą na konwencjonalnej kalibracji kolumn została zaprezentowana na przykładzie próbek papieru poddanego działaniu plazmy, uwidaczniając istotne różnice w otrzymanych wynikach z tych dwóch metod.