

DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA V POLYMERNÍCH SYSTÉMECH ZA EXTRÉMNĚ NÍZKÝCH TEPLOT: EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ A TYPICKÉ VÝSLEDKY

PETR ŠTĚPÁNEK

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
stepanek@imc.cas.cz

Došlo 16.4.18, přijato 15.5.18.

Klíčová slova: dynamický rozptyl světla, Brownův pohyb, polyelektrolyt, polymerní tavenina, nízké teploty, teplota skelného přechodu, strukturální relaxace

Obsah

1. Úvod
2. Nízkoteplotní komora
3. Příklady použití
 - 3.1. Dynamické vlastnosti roztoků polyelektrolytů v širokém rozsahu teplot
 - 3.2. Relaxace polymerního řetězce v okolí teploty skelného přechodu T_g
4. Závěr

1. Úvod

Dynamický rozptyl světla je velmi rozšířená metoda stanovování rozměrů polymerů v roztoku nebo nanočástic v disperzi^{1,2}. Lze ji rovněž využít pro stanovení korelační délky gelu (odpovídající vzdálenosti uzlových bodů gelu) nebo pseudogelu (polymerního roztoku o koncentraci vyšší nežli je překryvová koncentrace c^* , tj. koncentrace, při níž se polymerní klubka v roztoku začínou dotýkat a překrývat) nebo pro stanovení relaxačního času polymerů nebo blokových kopolymerů.

Polarizovaný laserový paprsek o vlnové délce λ prochází kyvetou se zkoumaným vzorkem, ve které se rozptyluje. Rozptýlené světlo dopadá na fotodetektor pod úhlem θ . Intenzita rozptýleného světla vykazuje v závislosti na čase fluktuace, které souvisejí s Brownovým pohybem rozptylujících objektů (polymerních řetězců, nanočástic apod.) v roztoku. Elektronické zařízení – korelátor – sleduje fluktuace intenzity světla v závislosti na čase t a vypočte autokorelační funkci intenzity rozptýleného světla $G(t)$:

$$G(t) = 1 + C(\exp(-t/\tau))^2 \quad (1)$$

kde C je koherenční faktor a τ je relaxační čas. Změřené korelační funkce se potom nafituje exponenciální funkcí a získají se parametry C a τ . Podstatný je relaxační čas τ , z něhož lze vypočítat koeficient translační difuze D podle vztahu:

$$1/\tau = Dq^2 \quad (2)$$

kde q je rozptylový vektor $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ a n je index lomu rozpouštědla. Z difuzního koeficientu D potom lze vypočítat rozměr polymeru či nanočástice, a sice jako hydrodynamický poloměr R_h pomocí Stokes-Einsteinovy rovnice:

$$R_h = kT/(6\pi\eta D) \quad (3)$$

kde k je Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota a η viskozita rozpouštědla.

Pro určení hydrodynamického poloměru R_h je tedy třeba znát vlnovou délku použitého laserového záření λ , rozptylový úhel θ , index lomu n a viskozitu rozpouštědla $\eta(T)$ při dané teplotě T . Pro složitější systémy nebo experimentální situace a v případě nejistoty, zda pohyb rozptylujících objektů a tedy fluktuace intenzity rozptýleného světla jsou způsobeny pouze Brownovým pohybem, je možno měřením při různých rozptylových úhlech ověřit platnost rovnice (2). Rovnice (2) neplatí, pokud je pohyb polymerů jiného druhu nežli Brownův pohyb (např. sedimentace, teplotní konvekce). Dynamický rozptyl světla však umožňuje studovat i jiné dynamické děje v polymerních systémech³, např. kooperativní difuzi v gelu nebo zapleteném roztoku lineárních polymerů, vnitřní relaxaci polymerního řetězce ve zředěném roztoku, kritické fluktuace směsi dvou omezeně mísitelných polymerů v okolí fázového přechodu nebo relaxace polymerního řetězce v tavenině v okolí teploty skelného přechodu.

Metoda dynamického rozptylu světla je implementována v desítkách komerčních přístrojů, z nichž většina je uzpůsobena pro měření s jedním rozptylovým vektorem q , tedy v jednom úhlu θ , obvykle 90° nebo v okolí 170°; některé přístroje jsou vybaveny goniometrem, který umožňuje měření s proměnlivým rozptylovým úhlem θ . U kompaktních přístrojů je teplota kyvetového prostoru obvykle řízena Peltierovým článkem a je možno ji nastavit v rozmezí přibližně +5 °C až +80 °C. U větších přístrojů s goniometrem je teplota kyvetového držáku řízena cirkulací kapaliny z externího kapalínového termostatu, případně chladicího termostatu, kde lze dosáhnout měřících teplot přibližně –20 °C až +140 °C. Pro teploty nižší než rosný bod je zapotřebí zabránit kondenzaci vodní páry na optických komponentách přístroje, což je v komerčních přístrojích řešeno možností zavést do kyvetového prostoru přístroje proud plynného dusíku.

2. Nízkoteplotní komora

Při výzkumu v našich laboratořích vznikla potřeba měřit dynamický rozptyl světla na polymerních roztocích v organických rozpouštědlech při velmi nízkých teplotách. Zkonstruovali jsme proto speciální adaptér do kyvetového prostoru našeho zařízení, který umožňuje měřit až do teplot $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Schéma zařízení je na obr. 1.

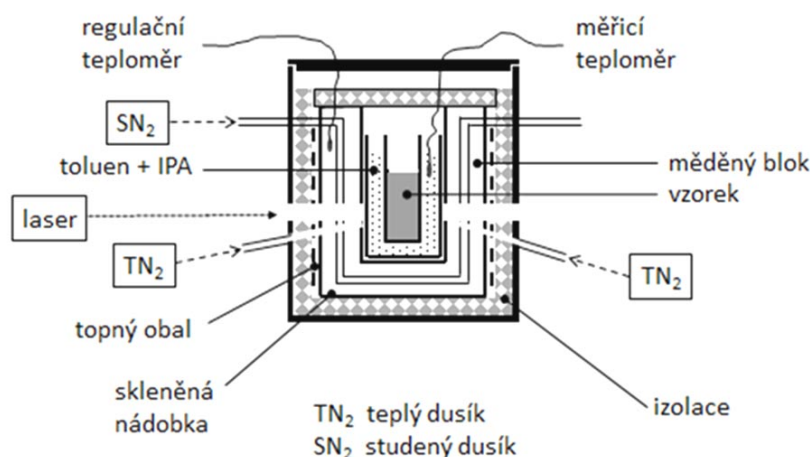
Kyveta se zkoumaným vzorkem je ponořena do skleněné nádoby, která je naplněna směsí toluenu a propan-2-olu (IPA) v poměru 3:1. Tato směs je kompromisem, který zajišťuje splnění několika podmínek:

1. index lomu kapaliny musí být blízký indexu lomu skla kyvety se vzorkem, aby byl minimalizován nežádoucí odraz a rozptyl laserového paprsku na vnějším rozhraní kyvety,
2. teplota tání kapaliny musí být nižší nežli nejnižší měřená teplota (teploty tání: toluen $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$, propan-2-ol $-89\text{ }^{\circ}\text{C}$),
3. propan-2-ol rovněž zamezuje vzniku krystalků ledu ze stop vlhkosti vždy přítomných v toluenu; stopám vlhkosti nelze zabránit vzhledem k nutnosti před použitím toluen maximálně zbavit prachu filtrováním a k tomu, že při měření za nízkých teplot může na volné hladině kondenzovat vzdušná vlhkost.

Skleněná nádobka se směsí rozpouštědel je umístěna v kovovém bloku z masivní mědi, v němž jsou vyvrtány průzory umožňující průchod primárního laserového paprsku, jakož i pozorování rozptylového objemu pod různými úhly. Měděný blok je rovněž provrtán soustavou kanálků, do nichž lze zavést proud par dusíku, které tvoří zdroj chladu. Páry dusíku jsou vyvíjeny v externím generátoru, který sestává z Dewarovy nádoby na kapalný dusík o objemu 30 až 100 litrů, topné spirály a průtokového ohříváče plynného dusíku. Topná spirála je umístěna na konci trubice vložené skrze zátku ke dnu Dewarovy nádoby. Průchodem elektrického proudu z regulovaného zdroje topnou

spirálou dochází k varu kapalného dusíku, vzniklé páry jsou pod mírným tlakem tlačeny do trubice, k níž je připojena silikonová hadice vedoucí na vstup do soustavy kanálků kyvetového držáku. Intenzitu chlazení lze regulovat proudem procházejícím topnou spirálou; v našem případě je zdroj regulovaného elektrického napětí řízen řídicím počítačem. Vzhledem k tomu, že řízení teploty v kyvetovém držáku pouze průchodem dusíkových par je velmi nepřesné, je měděný blok z vnější strany ještě opatřen odporovým topným obalem, který je připojen k přesnému regulátoru teploty. Nastavení teploty potom probíhá tak, že parami dusíku se nastaví teplota přibližně o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší než požadovaná a teplotní regulátor přitápěním pomocí topného obalu nastaví a udržuje teplotu na požadované úrovni. Teplotní sonda regulátoru (100 Ohm platinový teploměr) je umístěna v měděném bloku přibližně uprostřed vzdálenosti mezi zdrojem chladu (kanálky s chladným dusíkem) a zdrojem tepla (topný obal). Kromě toho je v kyvetovém držáku umístěn ještě druhý teploměr (rovněž 100 Ohm Pt) ponořený do směsi kapalin ve skleněné nádobce, který udává reálnou teplotu vzorku. Tento teploměr je umístěn tak, aby nepřekážel vstupnímu a výstupnímu laserovému paprsku.

Při teplotách pod rosným bodem je nutno zamezit kondenzaci vzdušné vlhkosti na vnější stěně skleněné nádoby se směsí rozpouštědel. Proto je část dusíkových par z generátoru odvětvena druhou silikonovou hadicí do průtokového ohříváče, kde je teplota proudu dusíku zvýšena přibližně na pokojovou teplotu a tento proud dusíku je plastovými kapilárami rozveden do držáku kyvet tak, aby ofukoval vstupní a výstupní otvor pro laserový paprsek a pozorovací otvory. Z tohoto důvodu je reálná teplota vzorku o něco vyšší nežli regulovaná teplota. Měděný blok s topným obalem je obklopen izolační vrstvou ze skelné vaty a umístěn v duralovém pouzdře s patřičnými otvory pro průchod vstupních a výstupních laserových paprsků



Obr. 1. Schéma nízkoteplotní komory; IPA – propan-2-ol

a přívodních kabelů k teploměrum a topnému obalu. Při měření při velmi nízkých teplotách pod $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ je spotřeba kapalného dusíku přibližně $15\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$, je tedy nutno zajistit náležitě odvětrávání laboratoře pro odvod vzniklého plynného dusíku.

3. Příklady použití

3.1. Dynamické vlastnosti roztoků polyelektrolytů v širokém rozsahu teplot

Při studiu polyelektrolytových roztoků jsme našli zajímavou možnost, jak zkoumat vliv Bjerrumovy délky na difuzní procesy v roztoku⁴. Bjerrumova délka l_B odpovídá vzdálenosti nábojů na polyelektrolytovém řetězci, při které je elektrostatická energie nábojů rovna termální energii kT , a platí pro ni:

$$l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon kT) \quad (4)$$

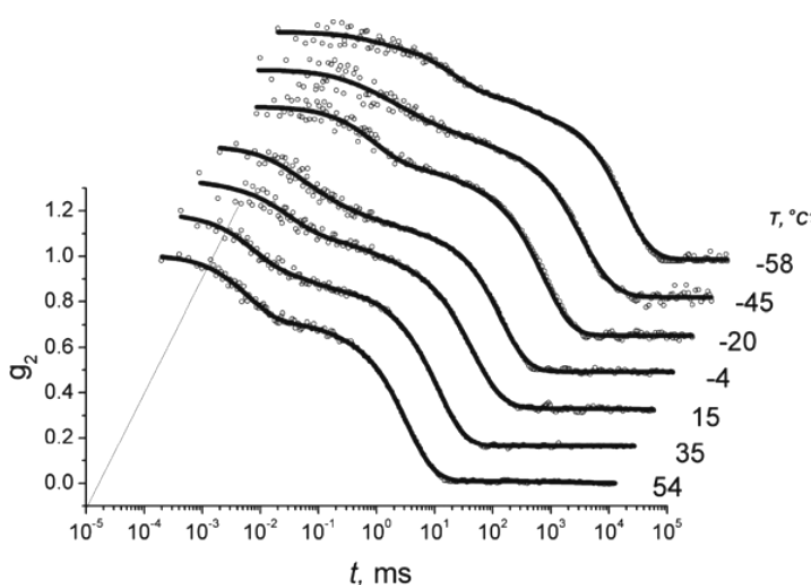
kde e je elementární náboj, k Boltzmanova konstanta a ϵ je dielektrická konstanta rozpouštědla.

Jsou-li náboje na řetězci dále od sebe nežli l_B , nemají na konformaci řetězce příliš velký vliv a ten se chová přibližně jako neutrální. Jsou-li náboje blíže nežli l_B , náboje se odpuzují a řetězec zaujímá více nataženou konformaci. Tento jev se v praxi reguluje iontovou silou rozpouštědla, tedy přidáním nízkomolekulární soli do roztoku. Přidané ionty dosedají na polyelektrolytový řetězec, tím neutralizují část jeho nábojů a tím ovlivňují vzdálenost mezi náboji polyelektrolytu. Ve zvláštním případě je možno tento efekt zkoumat pomocí změny teploty, a sice v rozpouštědle *N*-methylformamidu (NMF), jehož dielektrická konstanta

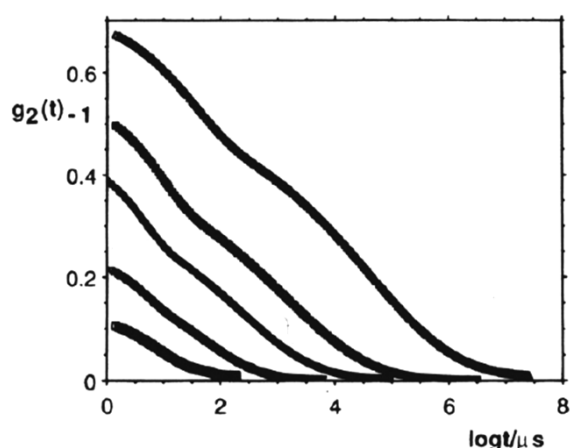
ϵ je mimořádně silně závislá na teplotě: $\epsilon = 160$ při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\epsilon = 330$ při $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pro srovnání pro vodu platí $\epsilon = 80$ při $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Těto skutečnosti bylo využito při studiu roztoků polystyrensulfonátu v NMF v teplotním rozsahu $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+54\text{ }^{\circ}\text{C}$ dynamickým rozptylem světla. Naměřené korelační křivky jsou znázorněny na obr. 2. Je vidět, že korelační křivka je tvořena dvěma difuzními procesy charakterizovanými dvěma difuzními koeficienty tzv. kooperativní a mimořádné difuze (blíže viz cit.⁴) Amplituda pomalé mimořádné difuze s klesající teplotou klesá, což potvrzuje, že Bjerrumova délka se zmenšuje, v daném teplotním intervalu však neklesá až k nule, což znamená že l_B nekleslo pod vzdálenost nábojů na řetězci. Podrobnosti lze nalézt v práci⁴.

3.2. Relaxace polymerního řetězce v okolí teploty skelného přechodu T_g

Segmentální relaxace polymerního řetězce v tavenině jsou velmi rychlé, ale významně se zpomalují (relaxační čas klesne o několik řádů), když teplota vzorku klesá směrem k T_g . Tento jev byl studován⁵ na tavenině poly(lauryl-methakrylátu) vykazující $T_g = -48\text{ }^{\circ}\text{C}$ v teplotním rozsahu $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ v optické konfiguraci depolarizovaného dynamického rozptylu světla (dopadající laserový paprsek je polarizován vertikálně, rozptýlený paprsek horizontálně). Měřením korelační funkce při různých úhlech bylo ověřeno, že korelační funkce nezávisí na úhlu, tedy neplatí rovnice (2), protože nejde o Brownův pohyb. Obr. 3 ukazuje korelační funkci v úhlu 90° měřenou při několika nízkých teplotách. Je patrné, že s klesající teplotou se relaxace posouvají k delším časům. Při nejvyšší teplotě, kdy je korelační křivka u nejkratších časů, je patrná pouze jedna



Obr. 2. Korelační funkce měřené v úhlu 90° , spolu s naitovanými křivkami pro uvedené teploty $T(^{\circ}\text{C})$



Obr. 3. Korelační funkce taveniny poly(lauryl-methakrylátu) měřené při rozptylovém úhlu 90° a teplotách (zleva doprava) 20°C , 3°C , -8°C , -20°C a -29°C

relaxace, která odpovídá α -relaxaci hlavního řetězce polymeru. U nižších teplot jsou na korelační křivce patrné dva relaxační časy, kromě pomalejší α -relaxace je viditelná též rychlá β -relaxace bočních řetězců polymeru. Analýzou korelačních křivek lze zjistit, že oba relaxační časy jsou široké, relaxační čas tedy nelze popsat jednou hodnotou, ale je zapotřebí ještě použít druhý parametr, který udává šířku distribuce relaxačních časů. Pro polymerní taveniny se užívá vztah KWW (Kohlrausch-Williams-Watts):

$$G(t) = 1 + C \left(\exp(-t/\tau)^\mu \right)^2 \quad (5)$$

kde μ je parametr udávající šířku distribuce. Šířka μ je podobná pro α - i β -relaxaci a při změně teploty z 25°C (daleko od T_g), kde je $\mu = 0,9$ (velmi úzká distribuce), klesne při $T = -46^\circ\text{C}$ (blízko T_g) na hodnotu $\mu = 0,35$ odpovídající velmi široké distribuci. Z funkčního vztahu (5) je patrné že pro $\mu = 1$ jde o monoexponenciální závislost, tj. distribuce obsahuje pouze jeden relaxační čas. Podrobnosti lze nalézt v práci⁵.

4. Závěr

V příspěvku jsme prezentovali konstrukci zařízení pro měření dynamického rozptylu světla za velmi nízkých teplot, které není komerčně dostupné a které umožňuje realizovat celou řadu méně obvyklých experimentů. Použití zařízení jsme ukázali na dvou polymerních systémech.

Autor děkuje za finanční podporu projektu POLYMAT LO1507 v rámci Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy.

LITERATURA

1. Štěpánek P., Koňák Č.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 21, 195 (1984).
2. Goldburg W. I.: *Am. J. Phys.* 67, 1152 (1999).
3. Brown W. (Ed.): *Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications*, Clarendon Press, New York 1993.
4. Filippov S., Seery T. A., Černoch P., Pánek J., Štěpánek P.: *Eur. Polym. J.* 47, 1410 (2011).
5. Floudas G., Placke P., Štěpánek P., Brown W., Fytas G., Ngai K. L.: *Macromolecules* 28, 6799 (1995).

P. Štěpánek (*Institute of Macromolecular Chemistry of the Czech Academy of Sciences, Prague*): **Dynamic Light Scattering in Polymer Systems at Extremely Low Temperatures: Experimental Setup and Typical Results**

In this review article we present the construction of a device for the measurement of dynamic light scattering at very low temperatures, which is not commercially available and which allows realization of a number of less common experiments. The use of the device is demonstrated on two polymer systems.

Keywords: dynamic light scattering, Brownian motion, polyelectrolyte, polymer melt, low temperatures, glass transition temperature, structural relaxations