

# Určení molekulové hmotnosti a velikosti aglomerátů ve vodném prostředí

## Úkol

Určete molekulovou hmotnost vzorků polymerů (PEI, PS) a velikost aglomerátů pomocí statického rozptylu světla.

## Úvod

Znalost molekulové váhy polymerních sloučenin pomůže při určení mnoha jejich fyzikálních charakteristik jako je hustota, flexibilita a pevnost.

## Stanovení molekulové hmotnosti

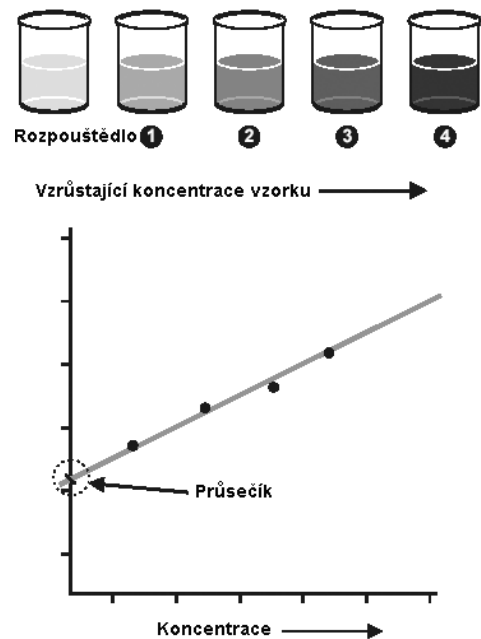
Technika je velmi citlivá na nečistotu nebo prach ve vzorku, a proto je nutné přípravě vzorků věnovat velkou pozornost. Všechna rozpouštědla se musejí přefiltrovat filtrem 0,02  $\mu\text{m}$ , nebo lépe několikrát, a připravené roztoky se musejí ponechat stát po určitou dobu závislou na vzorku; pro zajištění adekvátní solvatace toto může být přes 24 hodiny, až několik dnů. Všechno skleněné nádobí i přístroj **musejí** být pečlivě vyčištěné a bez poškrábání. Důrazně se doporučuje příprava vzorků a uskladnění přístroje v laminární průtokové skřínce pro minimalizování kontaminace prachem. Neprovedení těchto rutinních postupů zcela určitě skončí špatným nebo nesprávným výsledkem.

Musí se připravit řada koncentrací vzorku (typicky 0,25 až 1  $\text{g l}^{-1}$ ). Polymer musí být úplně rozpustný a musí se vyloučit prach.

Změří se rozptyl rozpouštědla a následuje měření různých koncentrací vzorku. Z těchto měření se může generovat Debyeovo vnesení. Je to vnesení změny průměrné intenzity proti koncentraci. Vypočítá se úsek na přímce extrapolovaný na nulovou koncentraci.

## Měření velikosti

Je nutné uvážit dané fyzikální vlastnosti vzorku, jako je velikost částic a koncentrace vzorku. Tato část nastiňuje základní úvahy pro přípravu vzorků. Každý typ materiálu vzorku má pro optimální měření svůj vlastní ideální rozsah koncentrace vzorku. Je-li koncentrace vzorku příliš nízká, nemusí být provedení měření dostatek rozptýleného světla. Se Zetasizerem je nepravděpodobné, že toto nastane, kromě za extrémních okolností. Je-li vzorek příliš koncentrovaný, pak světlo rozptýlené jednou částicí bude samo rozptýlené jinou částicí (toto je známé jako vícenásobný rozptyl). Horní mez koncentrace je také řízená bodem, při kterém koncentraci již dále neumožní, aby vzorek volně difundoval v důsledku interakcí částic. Důležitým faktorem při určení maximální koncentrace, při které se vzorek může měřit, je velikost částic.



Tabulka dole se může použít jako přibližné vodítko pro stanovení maximální a minimální koncentrace pro různé velikosti částic. Uvedené údaje jsou přibližné hodnoty pro vzorky s hustotou blízkou  $1\text{g/cm}^3$ , a kde částice mají přiměřený rozdíl v indexu lomu od indexu lomu dispergovadla, např. index lomu 1,38 proti vodě, která má index lomu 1,33.

Velikost částice	Min. koncentrace (doporučená)	Max. koncentrace (doporučená)
<10 nm	0,5 g/l	Omezená pouze interakcemi materiálu vzorku, agregací, gelovatěním, atd.
10 nm až 100 nm	0,1mg/l	5% hmotnosti (za předpokladu hustoty $1\text{g/cm}^3$ )
100 nm až 1 $\mu\text{m}$	0,01g/l ( $10^{-3}\%$ hmotnosti)	1% hmotnosti (za předpokladu hustoty $1\text{g/cm}^3$ )
>1 $\mu\text{m}$	0,1 g/l ( $10^{-2}\%$ hmotnosti)	1% hmotnosti (za předpokladu hustoty $1\text{g/cm}^3$ )

Kdykoli je to možné, koncentrace vzorku by měla být zvolená taková, aby vzorek vyvinul mírně mléčný vzhled - nebo technicky řečeno, stal se mírně zakalený. Jestliže se taková koncentrace nemůže snadno zvolit (např. velikost částic vzorku může být tak malá, že ani koncentrovaná disperze nevykazuje žádný zákal), musejí se změřit různé koncentrace vzorku, aby se zjistily efekty závislé na koncentraci (tj. interakce částice atd.), a potom se této koncentraci vyhnout. Koncentrace se musí zvolit taková, aby výsledek nebyl na zvolené koncentraci závislý. Nicméně, tyto efekty se normálně neobjevují při koncentracích pod 0,1 % (obj.). Uvědomte si, že k interakcím částic může docházet při koncentracích vzorku větších než 1 % (obj.) - interakce částic budou ovlivňovat výsledky. Jako obecné pravidlo, měřte při nejvyšší možné koncentraci, dokud mnohonásobný rozptyl a interakce částic neovlivní výsledek. Kontaminace prachem ve vzorku se může být předpokládat stejná jak pro vysoké, tak i pro nízké koncentrace, a tudíž množství rozptýleného světla ze vzorku se zvyšuje ve vztahu k rozptylu z kontaminace prachem, jak se zvyšuje koncentrace.

### Postup

Připravte k měření vzorky polymerů PEI a PS podle výše uvedených doporučení a změřte požadované parametry<sup>a</sup>. Měření opakujte 3-krát u každého vzorku. Hodnoty porovnejte s údaji uvedenými výrobcem a diskutujte možné odchylky.

Detailní informace o práci s přístrojem ZetaSizer a autotitrátorem jsou uvedeny v Příručce pro uživatele. Dbejte pokynů vyučujícího a v případě nejasností během provádění experimentů kontaktujte vyučujícího.

<sup>a</sup> Všechny kapaliny používané pro zředění vzorku (dispergovadla a rozpouštědla) se musejí před použitím filtrovat, abyste se vyvarovali kontaminace vzorku. Velikost filtru bude určená odhadovanou velikostí vzorku. Je-li vzorek 10 nm, pak prach o velikosti 50 nm bude důležitou kontaminující látkou v dispergovadle. Vodná dispergovadla se mohou filtrovat až na 0,2  $\mu\text{m}$ , zatímco nepolární dispergovadla se mohou filtrovat až na 10 nebo 20 nm. Vzorky se nefiltrují, pokud je to vůbec možné. Filtry mohou odstranit vzorek absorpcí stejně jako fyzikální filtrací. Vzorek filtrujte pouze tehdy, jste-li si vědomi částic větších velikosti, jako aglomeráty, které je potřeba odstranit, protože nejsou důležité, nebo způsobují kolísání výsledků.