

ВЫБОР УСЛОВИЙ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРА МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.В. Загорулько,
Е.В. Фролова, В.Г. Захаров, Г.Г. Михайлов*

Исследовано изменение размера растущих молекул полимеризующегося фурфуролилового спирта методом динамического рассеяния света. Рассмотрено влияние концентрации макромолекул, их размера и состава растворителя на получаемые результаты. Предложены пути повышения точности измерений.

Ключевые слова: полимеризация, динамическое рассеяние света, размер частиц, макромолекулы.

Введение

Метод динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering, DLS) для измерения размера частиц в суспензии внедрен в практику научных исследований сравнительно недавно. В настоящее время соответствующее оборудование производят компании, специализирующиеся на измерении размера частиц: Malvern (Великобритания), Horiba (Япония), Microtrac (США). В отличие от дифракционных оптических методов, рассчитанных на микронный и субмикронный диапазон, DLS позволяет определять размеры наиболее мелких частиц, от 1 до 6000 нм, что делает его особо привлекательным для коллоидной химии и исследований наноматериалов. Метод основан на эффекте Допплера, возникающем при отражении света от движущихся частиц. При освещении суспензии частиц монохроматическим лучом лазера происходит, помимо прочих процессов, отражение луча от этих частиц или в более общем случае – от неоднородностей среды (твердых частиц, капель эмульсии или крупных молекул). Данные частицы, испытывая броуновское движение, движутся хаотически, как в направлении к падающему лучу, так и от него. При отражении света от частицы, движущейся к лучу, отраженный луч приобретает синее смещение, а при отражении от частицы, движущейся от луча – красное. Анализируя спектр луча лазера, отраженного от суспензии, и сравнивая его со спектром луча, отраженного от чистой жидкости, оказывается возможным определить скорость движения частиц в суспензии. В большинстве приборов для анализа спектра используется дифракционная решетка и линейка фотодиодов, регистрирующая интенсивность света, соответствующего разным длинам волн. Далее, зная вязкость жидкости, оказывается возможным рассчитать размер частиц и даже количественное распределение частиц по размерам.

На точность измерений DLS влияет множество факторов: концентрация частиц, их размер, форма и коэффициент преломления, вязкость и коэффициент преломления жидкости, время от начала измерений. Все это делает метод требовательным к оптимизации параметров и стандартизации условий измерений, поскольку отклонение любого из параметров от оптимального диапазона приводит к сильно отличающимся результатам.

В 90 % опубликованных работ и примеров из руководств по эксплуатации [1–7] методом DLS исследуются суспензии твердых частиц, а жидкостью служит вода. В данной работе успешно исследована система с наиболее сложным сочетанием факторов, влияющих на измеряемую величину: частицами являются макромолекулы, которые могут иметь различную конформацию, форму и размер в разных растворителях; жидкостью служат неводные растворы на основе диметилформамида, этанола, ацетона и диметилсульфоксида.

Экспериментальная часть

В качестве анализируемого объекта выступали макромолекулы (олигомеры), образующиеся при поликонденсации фурфуролилового спирта (ФС) в трехкомпонентном растворе ФС – триэти-

ленгликоль (ТЭГ) – ОП-10, где ОП-10 – полиэтиленгликольный(10) эфир изооктилфенола. Анализ размеров частиц проводился с помощью прибора Nanotrac Ultra 253 компании Microtrac. Концентрация ФС в полимеризующемся растворе составляла 30 масс. %, а ТЭГ и ОП-10 имели концентрации от 0 до 70 масс. %. Процесс полимеризации растворов протекал в течение 5–20 суток, замедляясь с ростом вязкости раствора. Вязкость раствора определялась в первую очередь количеством наиболее вязкого компонента – ОП-10. В течение полимеризации периодически отбирались пробы на DLS, а также измерялась вязкость и электропроводность растворов.

Для проведения DLS в склянку с 5 мл растворителя добавлялось до 15 капель полимеризующегося раствора, содержащего макромолекулы. Для повышения надежности проводилась серия из 5–30 последовательных измерений, после чего раствор разбавлялся в 1,5–2 раза и измерение повторялось 5–30 раз при более низкой концентрации и так далее. Перед каждой серией измерения клавишей PrintScreen переводили в память компьютера и сохраняли изображение спектра отраженного луча в виде штрих-диаграммы, каждый штрих которой соответствует относительной интенсивности света, падающего на один из 40 фотодиодов воспринимающей линейки. После измерений прикладное программное обеспечение рассчитывало средний размер частиц, среднемассовый размер частиц, ширину пика распределения частиц, величины, связанные с концентрацией частиц и разностью коэффициентов преломления среды и частиц – Reflected Power, Loading Index и Concentration Index. Сопоставление всех величин позволяет сделать выводы об оптимальных условиях измерений и способах увеличения их воспроизводимости и точности.

1. Влияние растворителя

В качестве среды для растворения частиц (макромолекул) должна использоваться жидкость с малой вязкостью и с коэффициентом преломления, сильно отличающимся от коэффициента преломления частиц. Нами для разбавления вязких полимеризующихся растворов ФС – ТЭГ – ОП-10 перед измерением DLS были использованы диметилформамид (ДМФА), этанол, ацетон и диметилсульфоксид (ДМСО). Все эти жидкости смешиваются с ФС, ТЭГ и ОП-10 в любых соотношениях и имеют коэффициенты преломления соответственно 1,4269; 1,3611; 1,3588; 1,4795 [8]. Эти значения следует сравнивать с коэффициентом преломления олигомера ФС, который незначительно превышает коэффициент преломления чистого ФС, равный 1,4872. Вязкость ДМФА, этанола, ацетона и ДМСО соответственно 0,80; 1,17; 0,33 и 2,473 мПа·с [8], но более высокая вязкость влияет лишь на снижение верхнего порога определяемого размера крупных частиц. Слишком же близкие коэффициенты преломления частиц и среды приводят к снижению количества отраженной энергии и чувствительности метода во всем диапазоне размеров. Действительно, измеренная мощность отраженного луча Reflected Power составляет для суспензий в ДМФА, этаноле, ацетоне и ДМСО соответственно 186, 256, 263 и 145, то есть она монотонно уменьшается с приближением коэффициента преломления среды к коэффициенту преломления частиц.

Вместе с тем, следует отметить, что даже при сравнительно низких концентрациях образца в ДМСО получается хороший спектр (штрих-диаграмма), а в этаноле при любых концентрациях спектр соответствует кажущемуся наличию чрезмерно крупных частиц.

Специфические особенности взаимодействия молекул растворителя и полимера накладывают дополнительные ограничения на применимость растворителей. Так, на начальных стадиях, когда молекулы олигомера состоят из 5–10 звеньев, все растворители позволяют получить однородный раствор полимера. Но на более поздних стадиях этанол (96 об. %), а затем и ацетон оказываются не способными растворять высокоароматический полимер, который выпадает на дно в виде капель черно-коричневой вязкой жидкости (в то время как ТЭГ и ОП-10 переходят в растворитель). Вследствие проведенных испытаний растворителем для дальнейших исследований был выбран ДМФА. Диэлектрическая проницаемость ДМФА, этанола, ацетона и ДМСО соответственно равна 36,7; 24,3; 20,7; 48,9, дипольный момент – 3,8; 1,7; 2,7; 3,9. Из этого следует, что ДМФА (наряду с ДМСО) является наиболее высокополярным растворителем из исследованных, что улучшает растворимость большинства полимеров.

2. Влияние концентрации частиц

Компания Toptica, производящая приборы DLS, сообщает о немонотонной зависимости измеряемого размера твердых частиц от их концентрации в водной суспензии. Для проверки справед-

ливости данного положения для растворов полимеров нами была построена концентрационная зависимость измеренного размера молекул крахмала в воде (рис. 1).

Выбор указанной модельной системы обусловлен тем, что полимер (крахмал) в данном случае вводится в растворитель без посторонних примесей, тогда как в исследуемых образцах ФС – ТЭГ – ОП-10 концентрация полимера составляет 5–20 масс. %, а остальное составляют ТЭГ, ОП-10 и остатки ФС. Введение в растворитель таких образцов в высоких концентрациях приводит к неоправданно большому изменению вязкости и коэффициента преломления среды, что искажает результаты измерений, в ходе которых принимается, что свойства среды мало отличаются от свойств чистого растворителя. В области очень низких концентраций в растворителе образцов ФС – ТЭГ – ОП-10 измерение становится слишком ненадежным из-за слабости аналитического сигнала, поскольку размер молекул синтезированных олигомеров ФС относительно мал, а интенсивность отраженного света согласно теории Ми пропорциональна размеру частиц в 6 степени.

Для приготовления растворов был приготовлен исходный раствор с 2 масс. % крахмала, который далее разбавлялся водой.

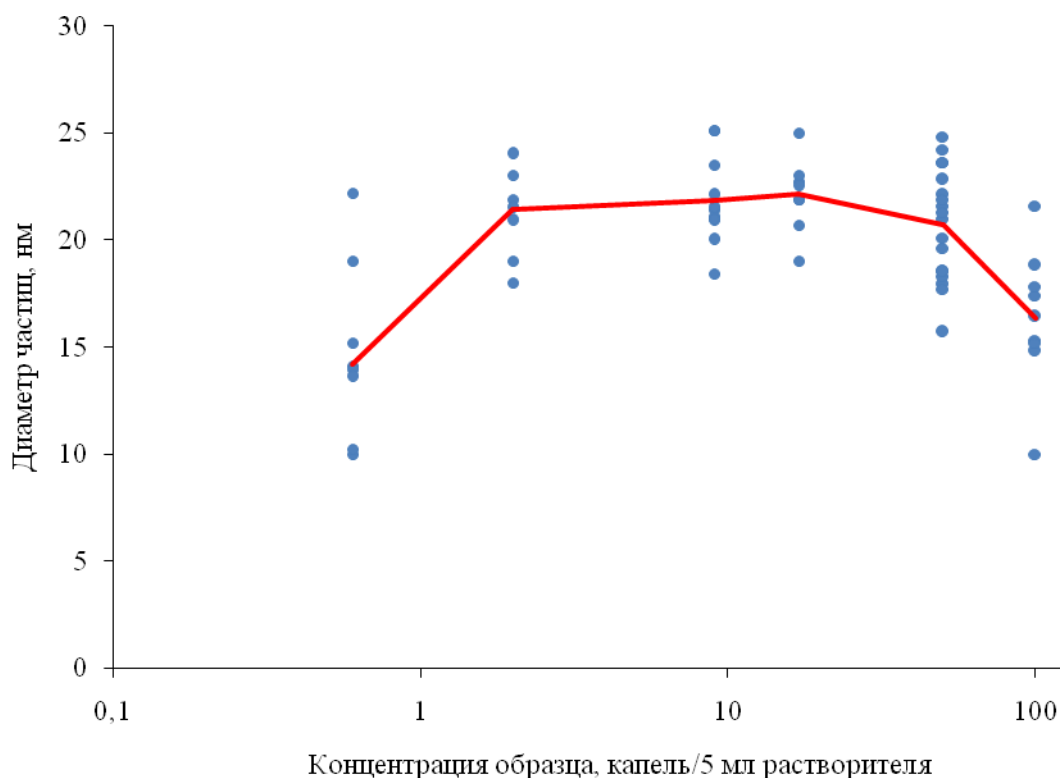


Рис. 1. Кажущийся размер молекул крахмала в зависимости от его концентрации в воде (линия проведена через среднеарифметические значения)

Концентрационная зависимость для растворов полимера (рис. 1) оказывается полностью идентичной известной для суспензии твердых частиц, полученных HORIBA. Согласно рекомендациям этой компании, для измерений следует выбирать концентрацию частиц в интервале, где измеряемый размер слабо зависит от концентрации. В этом интервале также наблюдается и наименьший разброс данных.

Для растворов полимера в ДМФА, этаноле и ацетоне выявляется различный характер зависимости измеряемого размера от концентрации (рис. 2, 3). Так, для ДМФА (и особенно для ацетона) кажущийся размер макромолекул уменьшается с ростом концентрации, а для этанола – увеличивается. На рис. 2 отражены последовательные разбавления образца, после которых проводилось подряд по 31 измерению длительностью по 30 с.

Следует отметить, что для более крупных макромолекул (более 30 нм), аналитический сигнал от которых сильнее, разбавление слабее влияет на измеряемый размер.

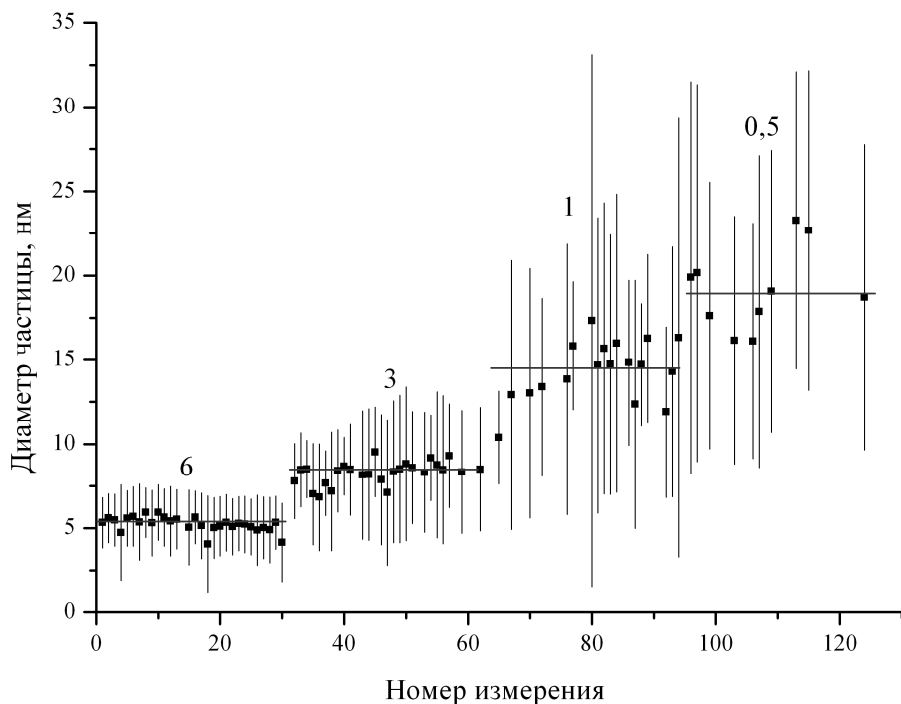


Рис. 2. Кажущийся размер макромолекул в зависимости от их концентрации в ацетоне. (цифры у точек соответствуют числу капель образца на 5 мл ацетона)

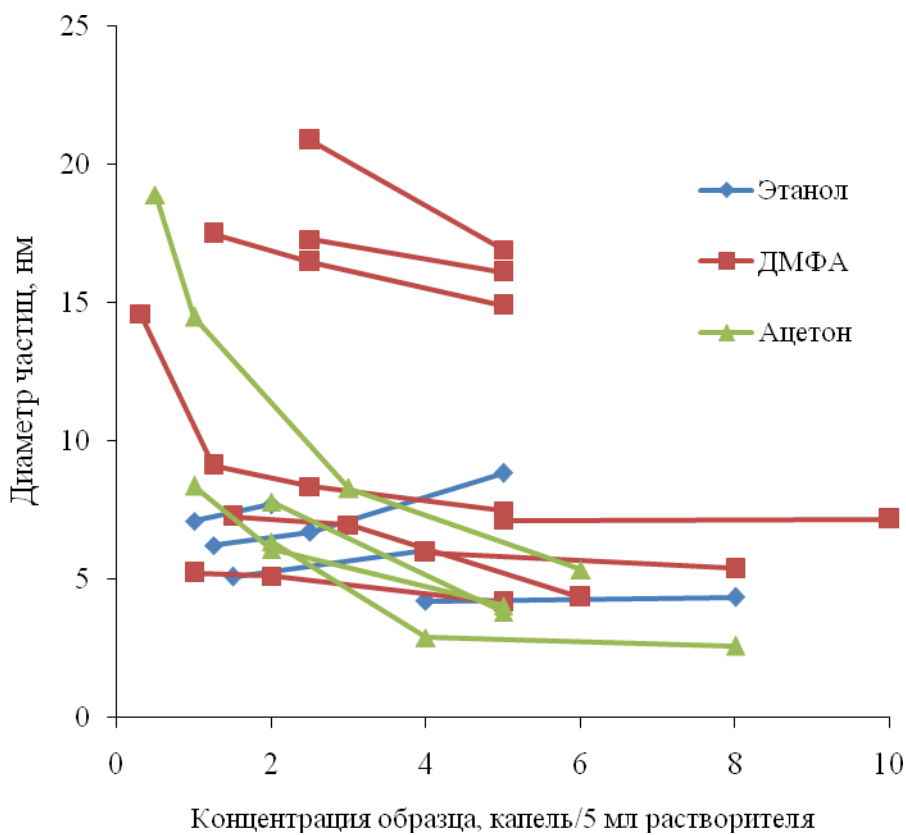


Рис. 3. Кажущийся размер макромолекул в зависимости от их концентрации

3. Использование штрих-диаграммы

При начале измерений программа, собирающая сигнал от линейки фотодиодов, отображает интенсивность падающего на них света в виде штрих-диаграммы, связанной со спектром отраженного луча (рис. 4, 5). Программа не указывает каких-либо координат или единиц измерения на этих диаграммах, однако с левой стороны указано «Крупные частицы», а справа – «Мелкие частицы», что действительно коррелирует с получаемыми данными. Вне зависимости от величины интенсивности, программа нормирует самый сильный сигнал на полную высоту штрих-диаграммы (рис. 4).

Концентрация молекул сильно изменяет вид штрих-диаграмм (рис. 4). Очевидно, что максимум при разбавлении в ДМФА смещается влево, что соответствует увеличению размера частиц, а сигнал становится все более слабым и шумным.

Изменение положения максимума на штрих-диаграммах хорошо коррелирует и с увеличением размера молекул, протекающим при полимеризации (рис. 5, 6).

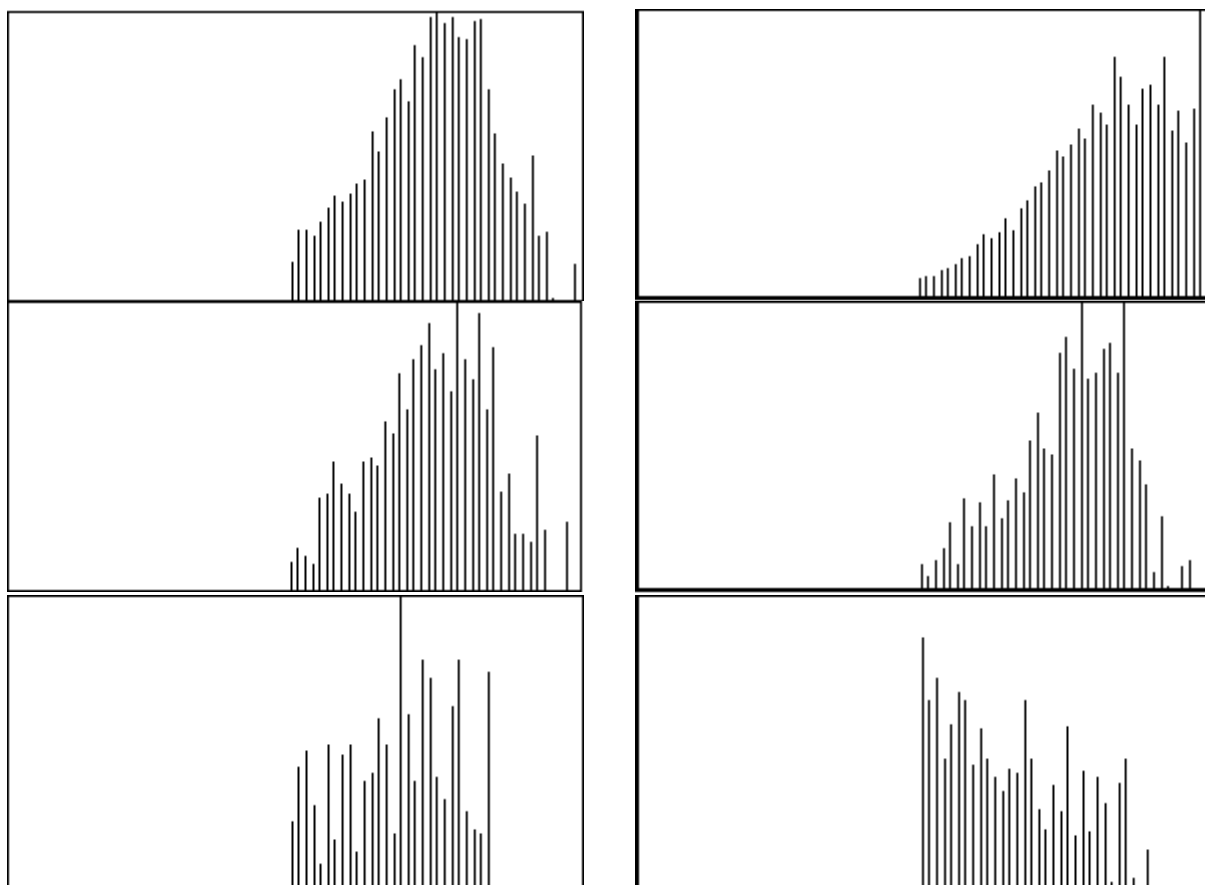


Рис. 4. Вид штрих-диаграмм в зависимости от концентрации образцов в ДМФА.
Левая колонка: сверху вниз – концентрация соответственно 5, 1,25, 0,31 капель на 5 мл.
Правая колонка: сверху вниз – концентрация соответственно 6, 3, 1,5 капель на 5 мл

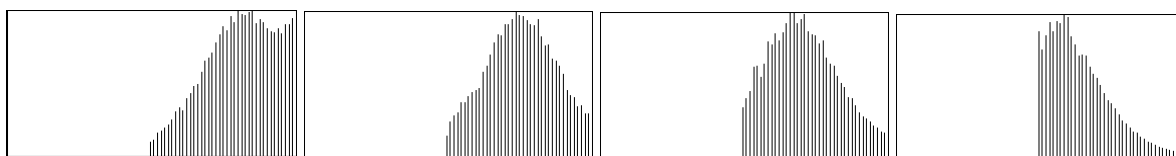


Рис. 5. Вид штрих-диаграмм в зависимости от размера макромолекул образцов в ДМФА
(концентрация везде 15 капель на 5 мл). Слева направо: 4, 6, 9, 13 дней,
размер макромолекул монотонно возрастает со временем

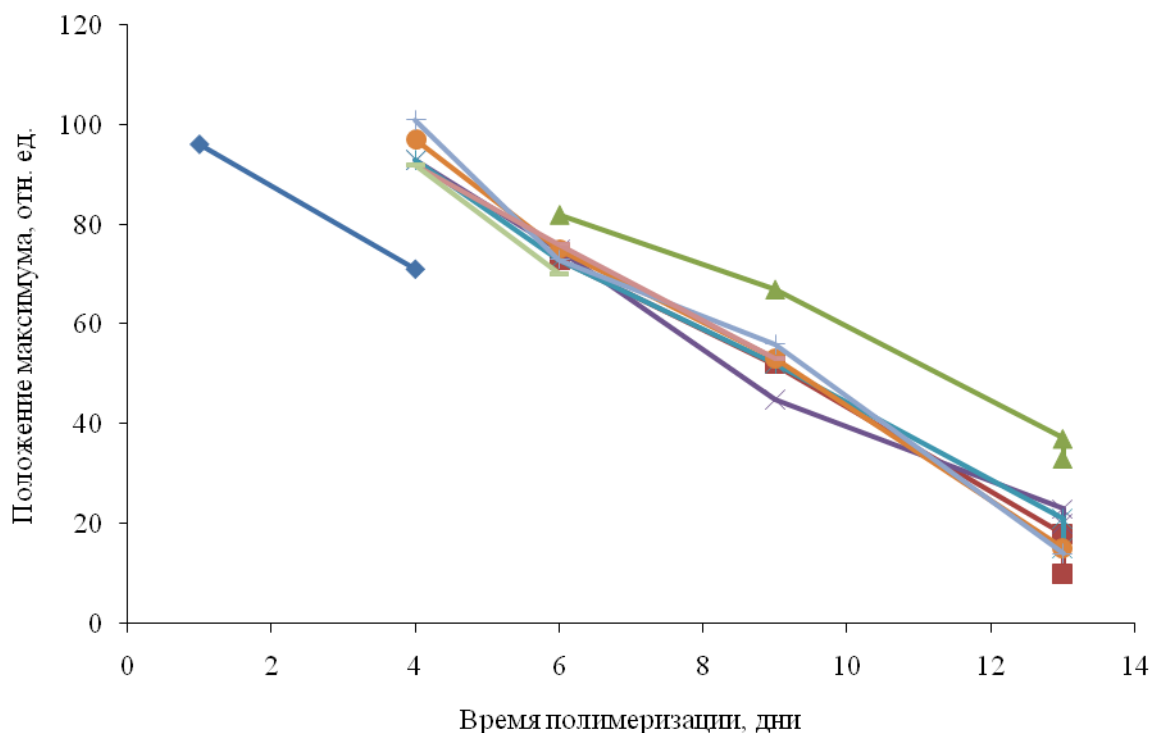


Рис. 6. Смещение положения максимума на штрих-диаграммах с увеличением размера молекул, растущим при полимеризации образцов (концентрация в ДМФА 5–15 капель на 5 мл)

Рассчитываемый поставляемой с прибором программой размер частиц хорошо коррелирует с положением максимума на штрих-диаграммах (рис. 7). Более того, во многих случаях, когда программа некорректно проводит расчет размера, при наличии сохраненной штрих-диаграммы оказывается возможным оценить положение максимума (рис. 5) и из эмпирического соотношения (рис. 7) рассчитать размер частиц (рис. 8).

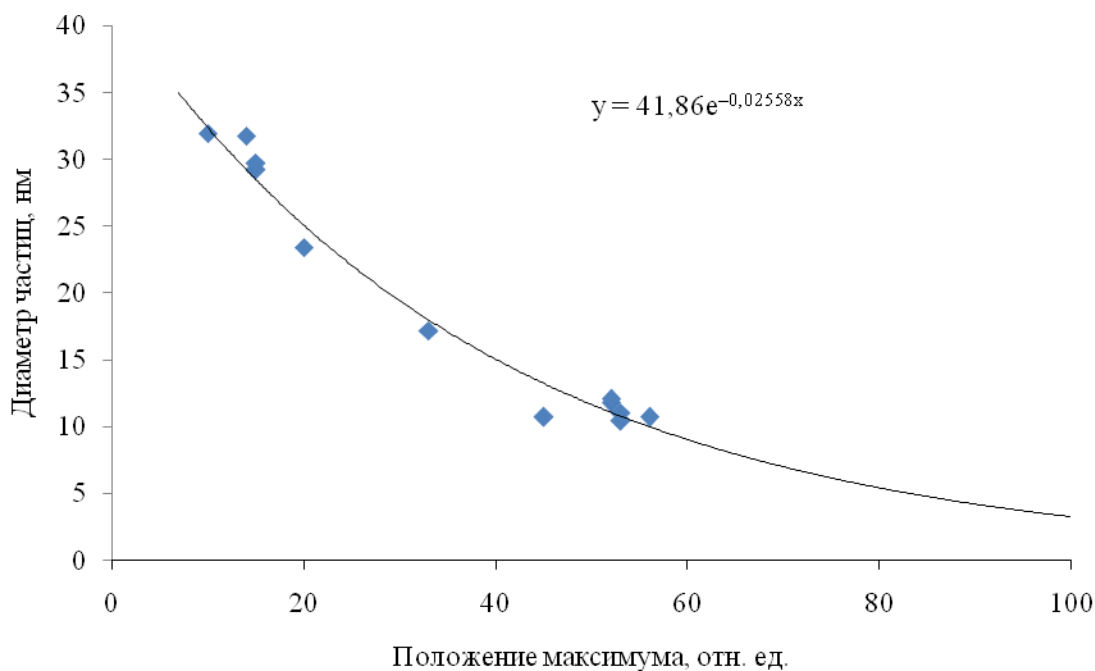


Рис. 7. Зависимость размера молекул от положения максимума на штрих-диаграммах

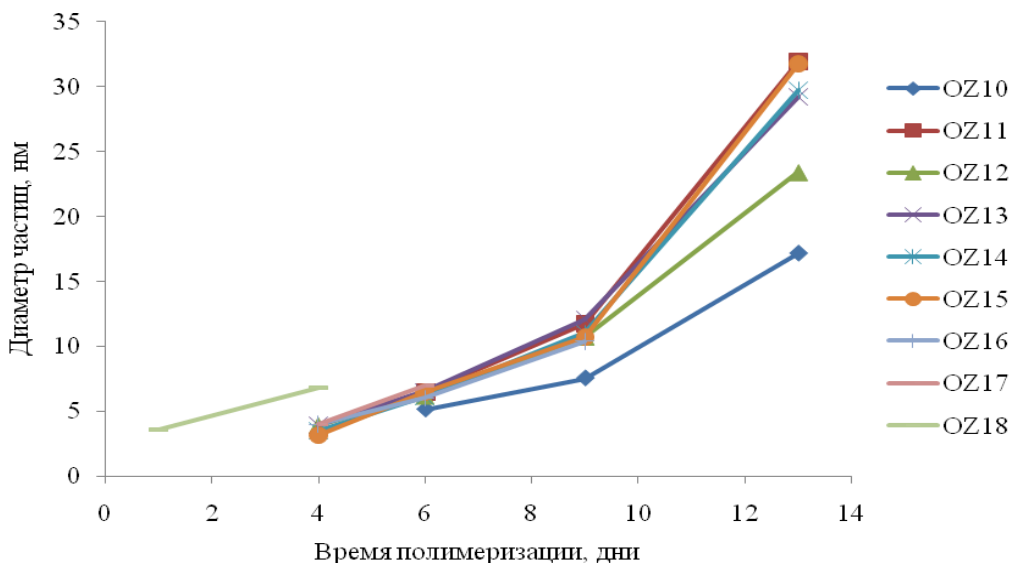


Рис. 8. Рассчитанный размер молекул по положению максимума на штрих-диаграммах

4. Учет среднемассового размера частиц и Loading Index

В качестве важных вспомогательных величин, позволяющих оценить надежность рассчитанных размеров частиц, следует рассматривать среднемассовый размер частиц и величину Loading Index (рис. 9). В области концентраций, при которых средний и среднемассовый размер близки, получены наиболее надежные данные (вторая 31 точка на рис. 9). В этой области концентраций Loading Index имеет значения 0,001–0,030. В области слишком высокой концентрации образца (первая 31 точка) Loading Index достигает 9, а в области слишком низкой концентрации снижается до 0,00001. При слишком низких или слишком высоких значениях Loading Index результаты менее точные. Так же, как и в случае с растворами крахмала (рис. 1), в средней области концентраций измерения наиболее воспроизводимы.

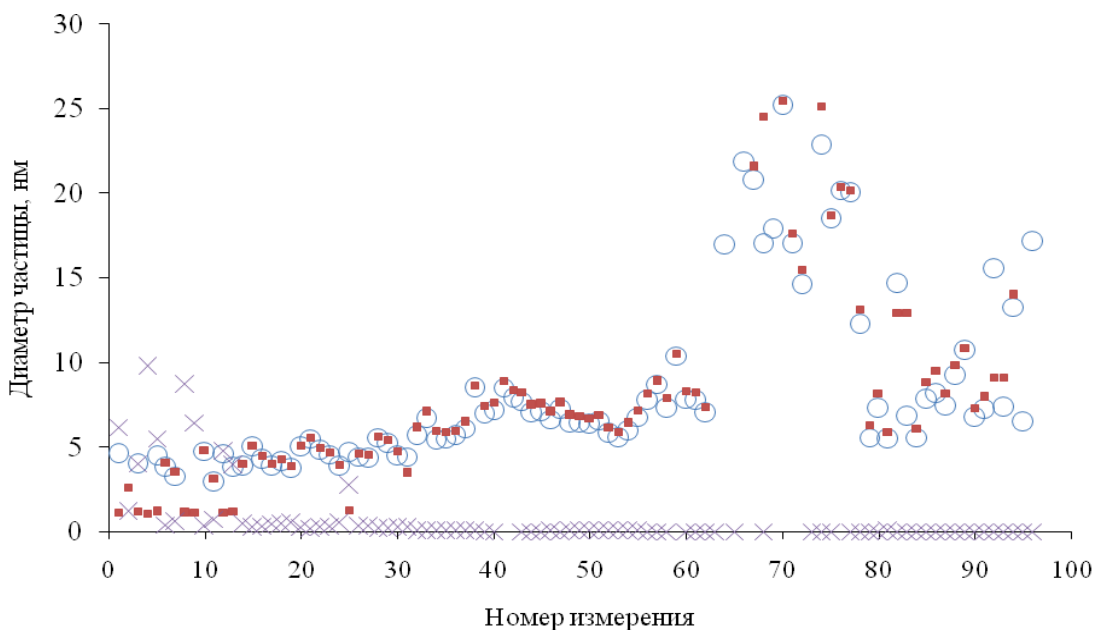


Рис. 9. Рассчитанные значения размера молекул (окружности), среднемассового размера (квадраты) и величины Loading Index (кресты). Концентрация в ДМФА: 6 капель на 5 мл (первая 31 точка), 3 капли на 5 мл (вторая 31 точка), 1,5 капли на 5 мл (последние 34 точки)

5. Корреляции между Loading Index, Concentration Index и размером частиц

Величины Loading Index, Concentration Index и размер частиц тесно взаимосвязаны (рис. 9, 10). При измерении образца с его трехкратным разбавлением обнаруживается, что три концентрации приводят к закономерному группированию размера макромолекул и величины Concentration Index в три области (рис. 10). При этом разбавление приводит к увеличению измеренного размера и уменьшению величины Concentration Index.

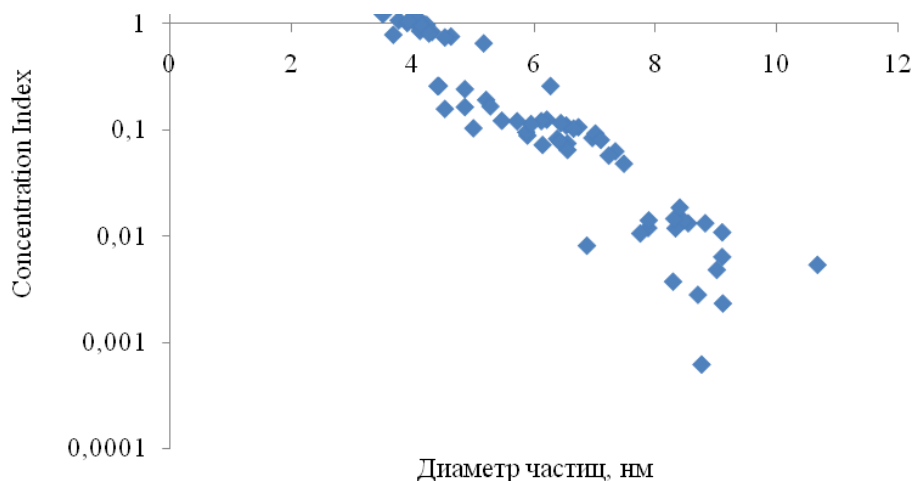


Рис. 10. Связь измеренного размера макромолекул и величины Concentration Index

Величина Concentration Index более информативна, чем Loading Index, так как рассчитывается с учетом Loading Index, Reflected Power и свойств среды, поэтому между Loading Index и размером макромолекул корреляция намного слабее выражена (рис. 11) и менее пригодна для анализа достоверности результатов.

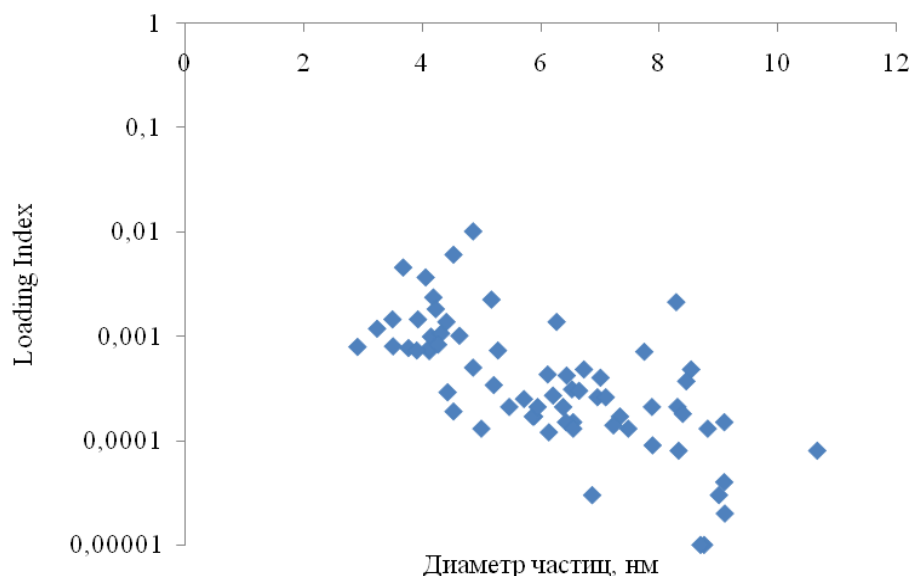


Рис. 11. Связь измеренного размера макромолекул и величины Loading Index тех же образцов, что и на рис. 10

Выводы

Получение корректных данных возможно только после построения концентрационной зависимости измеренного размера от концентрации частиц (или молекул полимера) в суспензии. Для каждой комбинации частиц и жидкости существует достаточно широкий диапазон концентраций, в котором воспроизводимость определения среднего размера частиц максимальна.

Для обоснованного принятия результатов расчета среднего размера частиц программным обеспечением Microtrac Ultra следует использовать данные штрих-диаграммы, среднемассовый размер частиц, ширину пика распределения частиц, Reflected Power и Concentration Index. Аномальные выбросы значений этих величин могут служить указанием на недостоверность измеренного размера частиц.

При получении некорректных результатов расчета среднего размера частиц программным обеспечением Microtrac Ultra при наличии штрих-диаграммы оказывается возможным провести оценочный расчет размера частиц по эмпирическому соотношению положения максимума штрих-диаграммы и размера частиц.

Результаты измерений более корректны в случае более значительной разницы коэффициентов преломления частиц и жидкости, в которой они находятся.

Литература

1. <http://www.microtrac.com/>
2. <http://www.malvern.com/>
3. <http://www.horiba.com/>
4. Surfactant concentration regime in miniemulsion polymerization for the formation of MMA nanodroplets by high-pressure homogenization / L.L. Hecht., C. Wagner, K. Landfester et al. // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – P. 2279–2285.
5. Алкоксотехнология нано-, микроструктурированных золей для керамических материалов / П.А. Стороженко, Т.И. Федотова, А.Г. Иванов и др. // Стекло и керамика. – 2013. – 12. – С. 28–32.
6. Soo, P.L. Block copolymer micelles and vesicles: loading, release and cellular internalization with applications to drug delivery: PhD dissertation at Department of Chemistry of McGill University. – Montreal, Quebec, Canada, 2004. – 275 с.
7. Miles, W.C. The design of stable, well-defined polymer-magnetite nanoparticle systems for biomedical applications. PhD dissertation at Faculty of the Virginia Polytechnic and State University. – Blacksburg, Virginia, USA, 2009. – 305 с.
8. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц [до 1992 г.], Н.С. Зефиоров [с 1995 г.]. – М.: Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл., 1988–1998.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – к.х.н., инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.ru

Галимов Дамир Муратович – заместитель директора научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: galimovdm@ya.ru

Загорулько Оксана Валерьевна – студент, Физико-металлургический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zagorulkoov@susu.ru

Фролова Елена Вячеславовна – студент, Физико-металлургический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: frolovaev@susu.ru

Захаров Валерий Григорьевич – старший лаборант, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zakharovvg@susu.ru

Михайлов Геннадий Георгиевич – д.т.н., проф., кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru

Поступила в редакцию 20 сентября 2014 г.

THE CHOICE OF CONDITIONS FOR MEASURING THE SIZE OF MACROMOLECULES BY THE METHOD OF DYNAMIC LIGHT SCATTERING

D.A. Zherebtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
zherebtsov_da@yahoo.com

D.M. Galimov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, galimovdm@susu.ac.ru

O.V. Zagorulko, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zagorulkoov@susu.ru

E.V. Frolova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, frolovaev@susu.ru

V.G. Zakharov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zakharovvg@susu.ru

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailov-gg@mail.ru

The size change of polymer molecules of furfuryl alcohol was investigated by dynamic light scattering. The influence of the concentration, size of macromolecules and solvent composition on the results was studied. Ways to improve the measurement accuracy were suggested.

Keywords: polymerization, dynamic light scattering, particle size, macromolecules.

References

1. <http://www.microtrac.com/>
2. <http://www.malvern.com/>
3. <http://www.horiba.com/>
4. Hecht L.L., Wagner C., Landfester K., Schuchmann H.P. Surfactant Concentration Regime in Miniemulsion Polymerization for the Formation of MMA Nanodroplets by High-pressure Homogenization. *Langmuir*, 2011, vol. 27. pp. 2279–2285.
5. Storozhenko P.A., Fedotova T.I., Ivanov A.G., Levchuk A.V., Vlasova V.A., Starostina Yu.A., Smirnova K.E. The Alkoxotecnologie for Nano- and Microstructure of Ceramics [Alkoksotekhnologiya Nano-, Mikrostrukturirovannykh Zoley Dlya Keramicheskikh Materialov]. *Steklo i keramika [Glass and ceramics]*, no. 12, 2013, pp. 28–32.
6. Soo P.L. Block Copolymer Micelles and Vesicles: Loading, Release and Cellular Internalization with Applications to Drug Delivery. PhD Dissertation at Department of Chemistry of McGill University (Montreal, Quebec, Canada). August 2004, 275 p.
7. Miles W.C. The Design of Stable, Well-defined Polymer-magnetite Nanoparticle Systems for Biomedical Applications. PhD Dissertation at Faculty of the Virginia Polytechnic and State University (Blacksburg, Virginia, USA). August 2009, 305 p.
8. *Khimicheskaya Entsiklopediya [Chemical Encyclopedia]*, no. 5. M.: Sov. entsikl.; Bol'shaya Ros. entsikl. [Moscow, Soviet Encyclopedia; Big Russian Encyclopedia], 1988–1998.

Received 20 September 2014