

# NISKOFREKVENTNA DIELEKTRIČNA SPEKTROSKOPIJA POLISTIRENSKOG LATEKSA

Tomislav Vuletić<sup>\*1</sup>, Bruno Frka-Petešić<sup>\*+</sup>, Magdalena Ujević<sup>\*\*</sup>, Silvia Tomić<sup>\*</sup>, Ivan Sondi<sup>^</sup>

<sup>\*</sup>Institut za fiziku, Zagreb, Hrvatska

<sup>+</sup> Université Paris 7, Pariz, Francuska

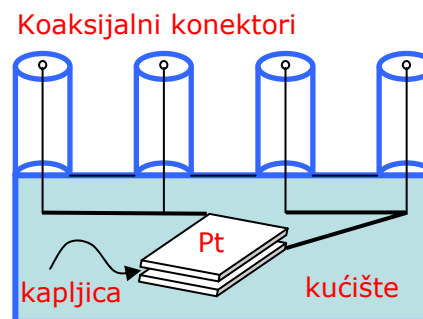
<sup>\*\*</sup> Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Zagreb, Hrvatska

<sup>^</sup> Institut Rudjer Bošković, Zagreb, Hrvatska

Nisko-frekventna dielektrična spektroskopija (NFDS) prikladna je tehnika za istraživanje elektrokinetike nabijenih sustava, polielektrolita i koloida u vodenim otopinama. Kao takova, jedna je od najranije primjenjivanih metoda, a u posljednje se vrijeme sve češće koristi [Nandi *et al.*, Chem. Rev. **100**, 2013 (2000); Zoltowski, J. Electroanal. Chem. **443**, 149 (1998)]. Kao nerazarujuća tehnika omogućava detekciju i kvantifikaciju polarizacijskog odgovora nabijenih sistema, dok se na naboj u sistemu utječe promjenom pH i ionske jakosti elektrolita. NFDS je također potvrđena tehnika u fizici čvrstog stanja, za istraživanja kolektivnog električnog odziva valova gustoće u niskodimenzionalnim sintetskim materijalima. Niskodimenzionalnost je karakteristika i nabojnih sistema polielektrolita i koloida te smatramo da je moguće povezati naša saznanja i iskustvo primjene NFDS u fizici čvrstog stanja [Pinterić *et al.* Eur. Phys. J. B **22**, 335 (2001)] sa istraživanjima meke materije. Povezanost nabijenih sustava u vodenim sredinama i valova gustoće u čvrstom stanju, ilustrirana je u: Angelini *et al.*, PNAS **100**, 8634 (2003); Tuszynski *et al.*, Biophys. J. **86**, 1890 (2004).

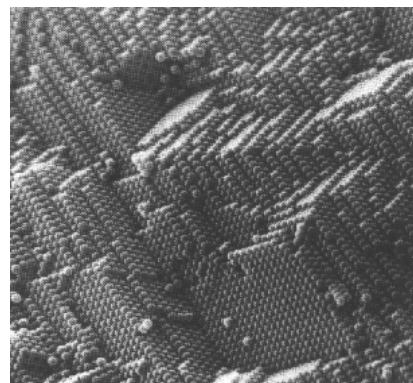
Kako bismo primijenili NFDS, projektirali smo i izgradili komoru za mjerenje kompleksne vodljivosti tekućih uzoraka (prvenstveno u vodenoj otopini). U odnosu na komore opisane u literaturi [Roldán-Toro i Solier, J. Colloid Interface Sci. **274**, 74 (2004); Hollingsworth i Saville, *ibid* **257**, 65 (2003)] ili na komercijalno dostupne (Novocontrol, Njemačka; Agilent, SAD), osnovna je prednost naše konstrukcije mala potrebna količina uzorka – 50-200  $\mu\text{L}$  te zadržavanje i pozicioniranje kapljice uzorka kapilarnim efektom između platinskih mjernih elektroda. Mjeriv je raspon vodljivosti od 1-2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Postignuta je i temperaturna stabilizacija, kontrolnim uređajem kućne izrade, do na  $\pm 10$  mK u rasponu 5 - 60 °C. Reproducibilnost mjerene vodljivosti, tj. stabilnost uzorka je u granicama 1.5%, na vremenskoj skali do 2 sata. Ta stabilnost je više nego dovoljna s obzirom na trajanje eksperimenta, što je izvrsno s obzirom na male dimenzije uzorka. Samo mjerenje izvodi se spajanjem komore na analizator impedancija Agilent 4294A (deklariranog frekventnog opsega 40 Hz - 110 MHz). Frekventni opseg mjerenja je ograničen efektom polarizacije elektroda (pojava električnog dvosloja na površini elektroda), kao i parazitskim impedancijama prisutnim u mjernom krugu. Tehnika oduzimanja eksperimentalno određene vodljivosti pozadine je, kroz brojna testna mjerenja, omogućila praktični mjerni frekventni opseg od 0.5kHz - 50 MHz.

NFDS mjerenjima istraživali smo suspenzije, u deioniziranoj vodi, monodisperznih (skoro idealno sferičnih) čestica polistirena, tzv. lateks. Koloidna stabilnost čestica postignuta je



<sup>1</sup> e-mail: [tvuletic@ifs.hr](mailto:tvuletic@ifs.hr), [http://www.ifs.hr/real\\_science/](http://www.ifs.hr/real_science/)

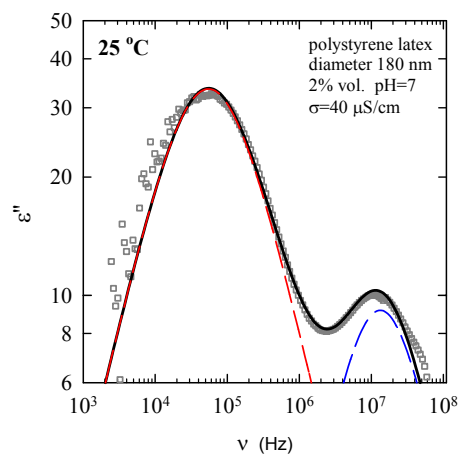
njihovim visokim specifičnim površinskim nabojem. Naime, pri sintezi lateksa [Invitrogen/ Molecular Probes/ Interfacial Dynamics, SAD] površina je funkcionalizirana karboksilnim (-COOH) skupinama, koje disociraju i ovisno o pH suspenzije generiraju naboj na površini čestica. Takav je lateks izvrsno definiran nabijeni, koloidni sustav, idealan za testiranje primjenjivosti našeg eksperimentalnog uređaja u istraživanjima dielektrične relaksacije u nabijenim sustavima u vodenoj sredini. No i sama fizika lateksa daje prostora istraživanju, budući su originalni radovi u području bili ograničeni u tehnikama eksperimenta i analize podataka [Schwann *et al.*, J. Phys. Chem. **66**, 2626 (1962)]. Upravo stoga je lateks potrebno dodatno karakterizirati mjerenjima zeta-potencijala u ovisnosti o pH, radi lociranja izoelektrične točke, te mjerenjima koncentracije kationa (prvenstveno  $\text{Na}^+$ ) a u svrhu koreliranja s rezultatima NFDS mjerenja.



Čestice lateksa, skenirajuća elektronska mikroskopija, Interfacial Dynamics, SAD

Površinski naboj, zajedno sa dobro definiranom atmosferom protuiona, stvara jasan i odrediv polarizacijski odgovor te naposljetku vodi do pojave dvaju karakterističnih dielektričnih modova, koje se može dobro opisati poopćenom Debye funkcijom. Parametri koji se tako dobivaju iz NFDS mjerenja su jakost relaksacije  $\Delta\epsilon$  i srednje relaksacijsko vrijeme  $\tau$ , kao i parametar koji opisuje širinu distribucije relaksacijskih vremena (povezan sa monodisperznošću lateksa). Vrijeme  $\tau$  se povezuje, preko difuzijske jednadžbe  $L^2 \approx D\tau$ , sa karakterističnom duljinom  $L$ , koju prelazi protuion pri polarizaciji sistema. Shodno tome, niskofrekventni (NF) mod, u kHz opsegu, uspješno smo korelirali s dijametrom koloidnih čestica [Dukhin i Shilov, Adv. Colloid Interface Sci. **13**, 153 (1980)]. Naši rezultati ukazuju da taj mod nastaje relaksacijom  $\text{H}^+$  iona kondenziranih uz površinu lateksa. Visokofrekventni

(VF) mod nije moguće povezati sa modelom O'Briena [O'Brien, J. Colloid Interface Sci. **113**, 81 (1986)] gdje je karakteristična duljina moda  $\kappa^{-1}$ , Debye-Hückel duljina zasjenjenja u elektrolitu u kojem se lateks nalazi. U našem lateksu nisu prisutni slobodni anioni, već samo kationi  $\text{Na}^+$  i  $\text{H}^+$ , dok su  $\text{COO}^-$  skupine vezane za površinu koloida, te  $\kappa^{-1}$  nije definiran. Jedna je mogućnost da je VF mod posljedica kooperativne relaksacije [Swenson *et al.*, 5<sup>th</sup> IDMRC, Lille], kada ionske atmosfere (Gouy-Chapman difuzni sloj) lateks čestica dolaze u kontakt. Karakteristična duljina bila bi puno manja od prosječne udaljenosti čestica, kao što smo i ustanovili za VF mod. Dielektrična jakost za NF



mod ovisi o brojnosti protuiona koji sudjeluju u relaksacijskom procesu, za VF mod je ovisna o vjerojatnosti približavanja ionskih atmosfera, većoj za manje lateks čestice, gdje je debljina atmosfere usporediva sa dimenzijom čestice. Naš je glavni zaključak kako u NF modu sudjeluju kondenzirani protuioni, a u VF modu protuioni iz difuznog sloja.

Daljnja istraživanja usmjerena su ka provjeri gornjeg zaključka, i svakako će predstavljati originalan doprinos u području fizike koloidnih suspenzija. Također, dosad postignute rezultate smatramo potvrdom primjenjivosti našeg eksperimentalnog uređaja.