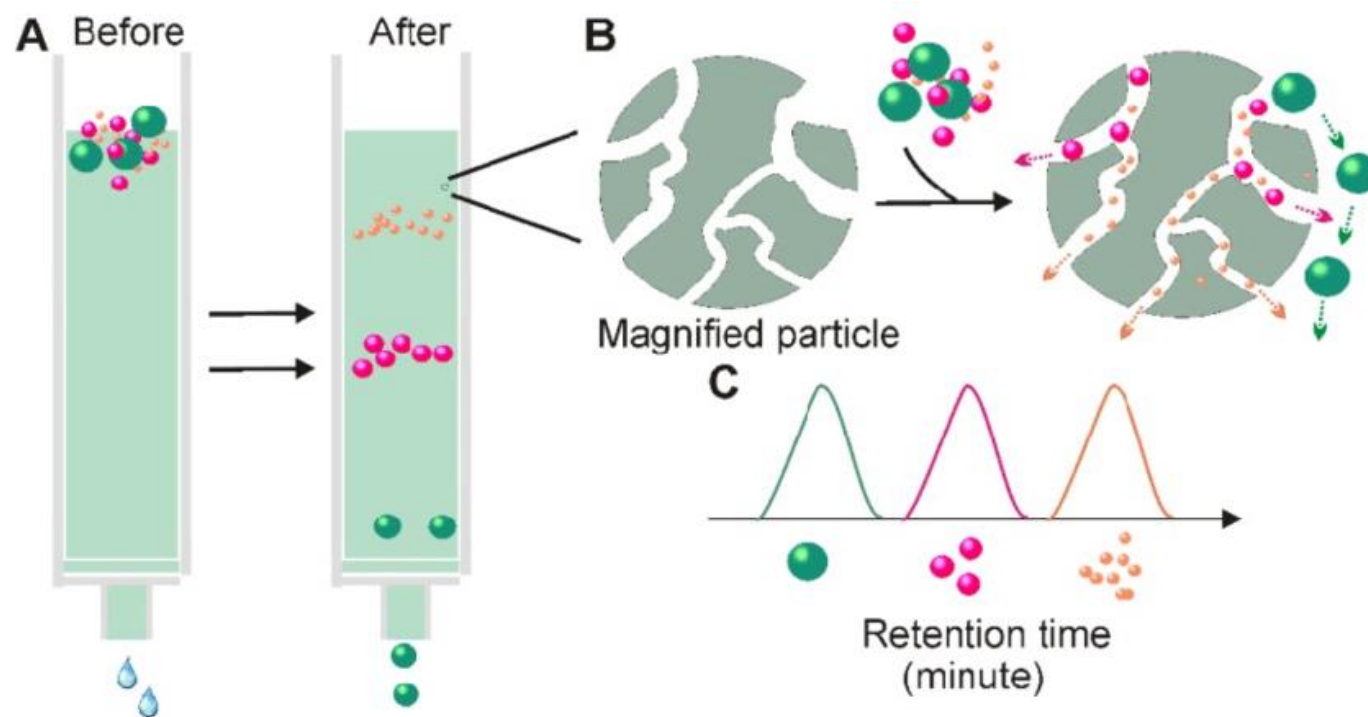


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



Методы исследования полимеров 1

Итоги контрольной работы

Методы исследования полимеров

Экспериментальные

стандартные

микроскопия: световая, туннельная, АСМ, СЭМ, ТЭМ, КриоТЭМ, ... +EDS, STEM, ...

спектроскопия: ИК, ВИД, УФ, флуоресцентная, КР, ЯМР, ЭПР, импеданс.

рассеяние: упругое-неупругое, фотоны-электроны-нейтроны.

калориметрия: ДСК, ТГА

реология: ТМА, ДМА

специфические

Гель-электрофорез

Гель-проникающая хроматография

Компьютерное моделирование

Монте-Карло

Молекулярная Динамика

Квантовая Химия

Теория

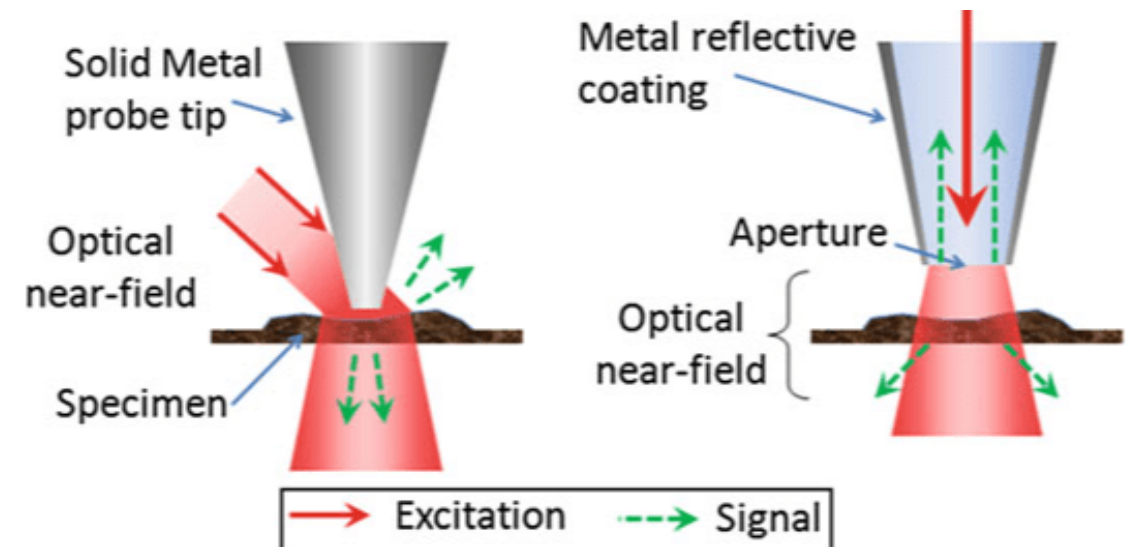
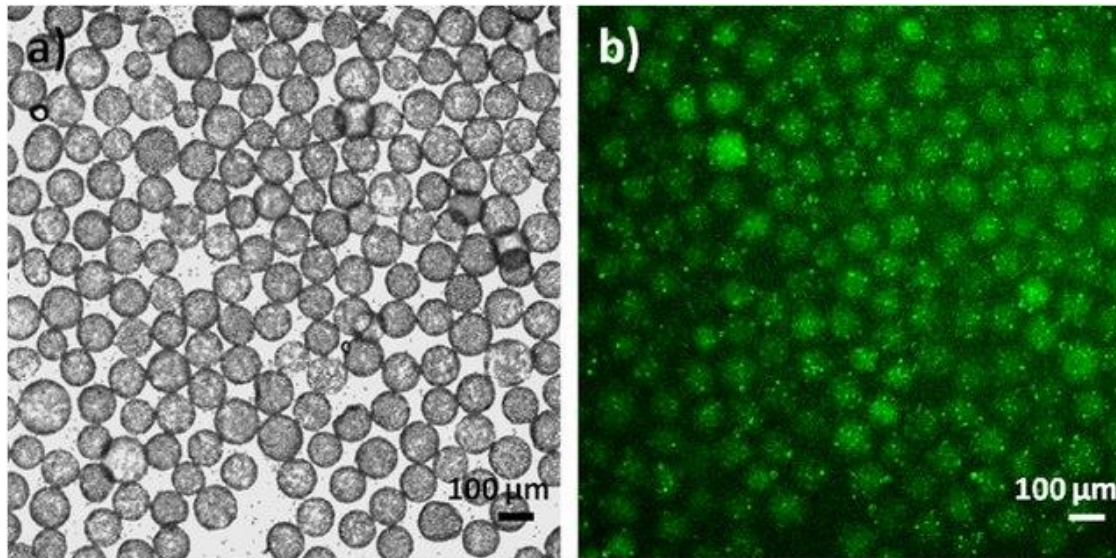
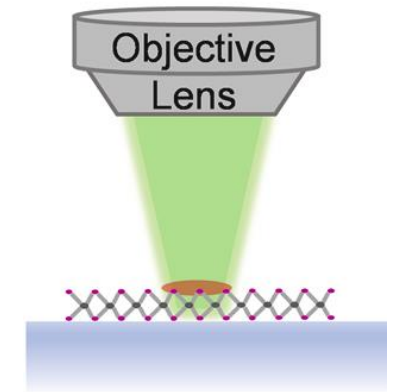
Метод среднего поля

Кинетические уравнения

Световая микроскопия

- Стандартный оптический микроскоп
- Ближнепольный - повышение разрешения достигается детектированием рассеяния света от изучаемого объекта на расстояниях меньших, чем длина волны света. Позволяет получать растровые изображения поверхностей и объектов с разрешением ниже дифракционного предела.
- Лазерный конфокальный сканирующий – лазерное излучение проходит сквозь диафрагму, дополнительно можно менять глубину фокуса и сканировать по глубине.

$$\Delta x \cong 0.61 \times \frac{\lambda}{NA}$$

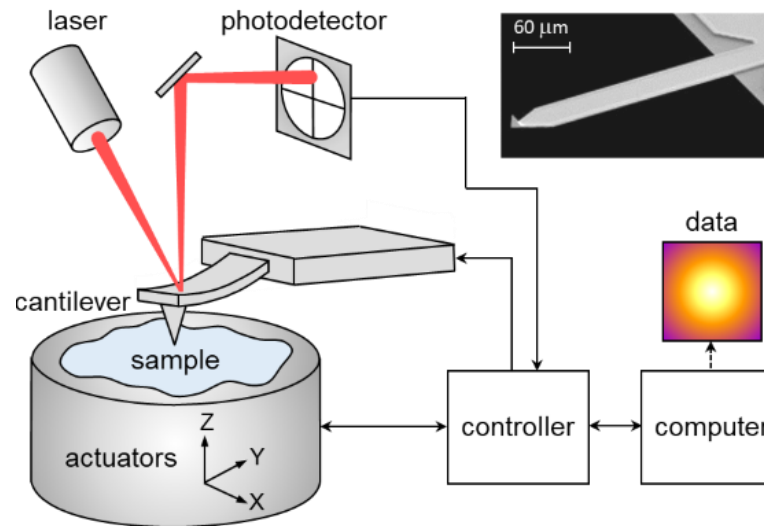
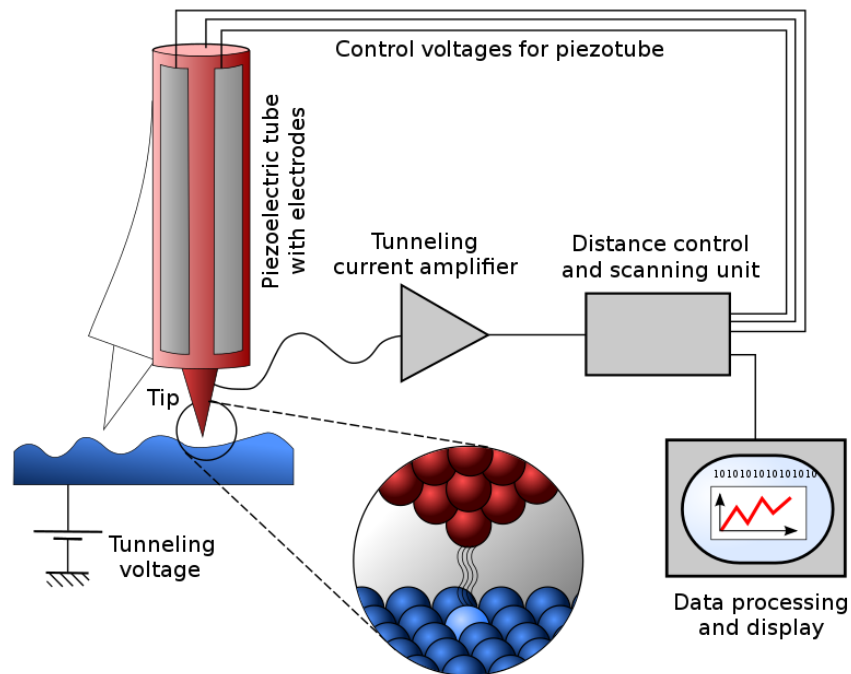


Туннельная и атомно-силовая микроскопия

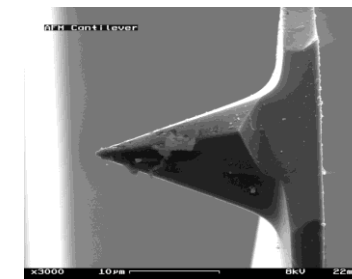
AFM — atomic force microscope, 1985

STM — scanning tunneling microscope, 1981

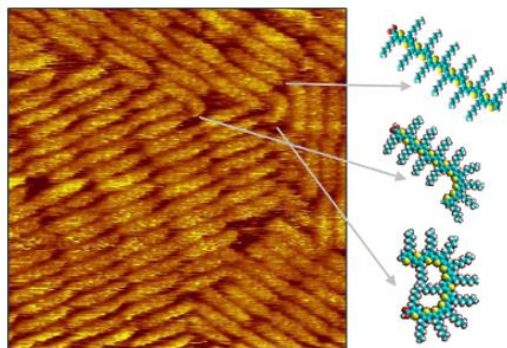
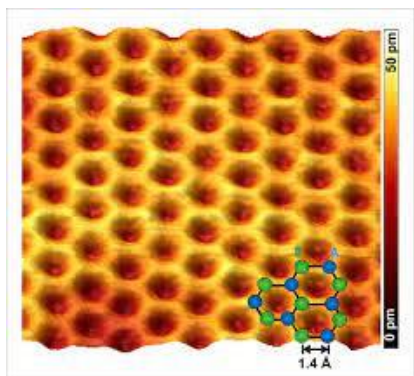
Гибрид STM и профилометра.



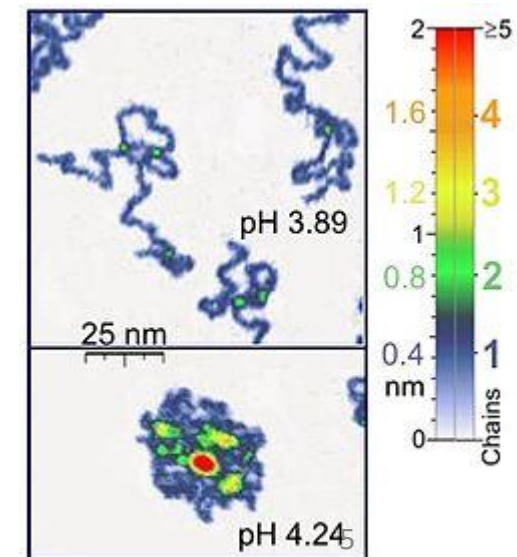
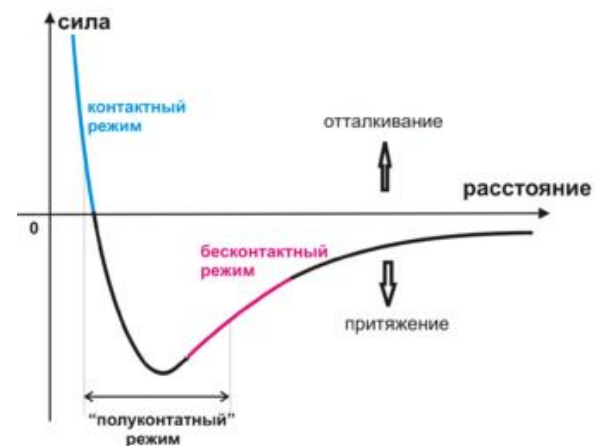
Кантилевер – жесткая тонкая игла на гнущейся балке



Разрешение около 1 нм



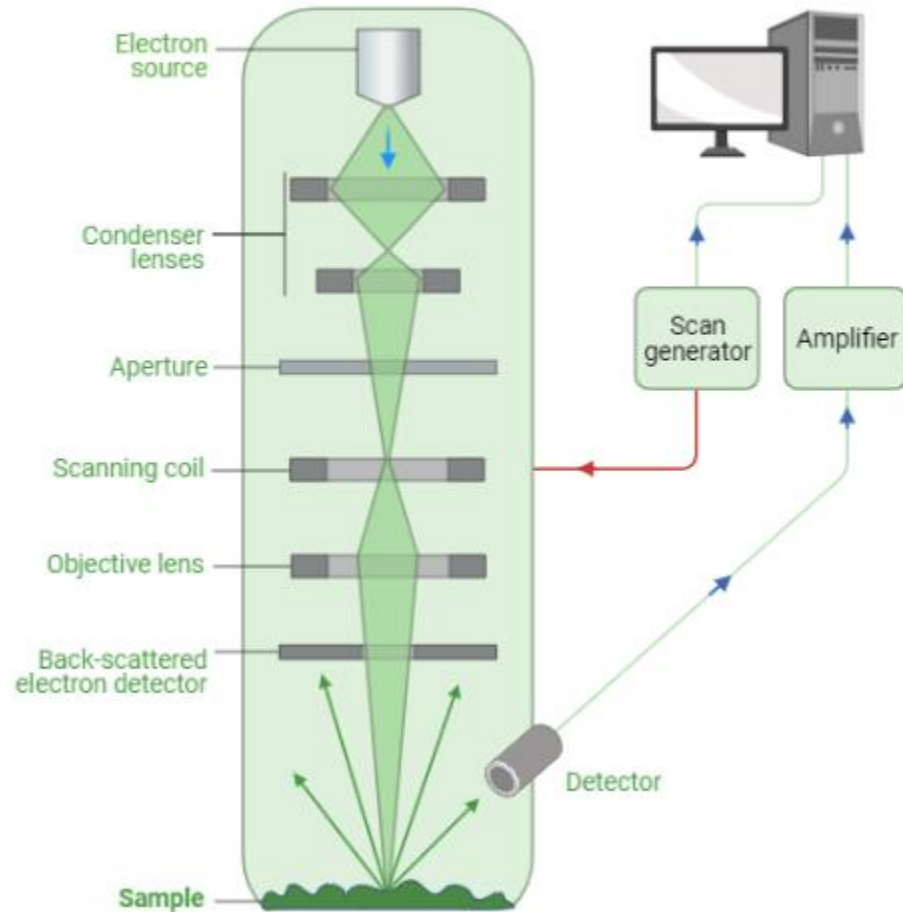
Разные режимы работы:



Электронная микроскопия

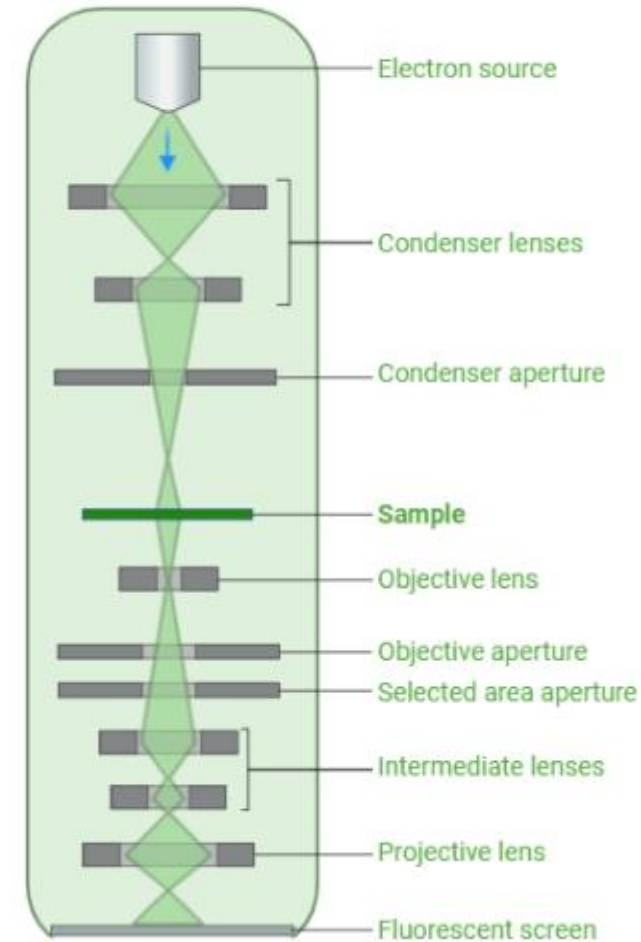
Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)

Scanning Electron Microscopy (SEM)



Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)

Transmission Electron Microscopy (TEM)



Электронная микроскопия

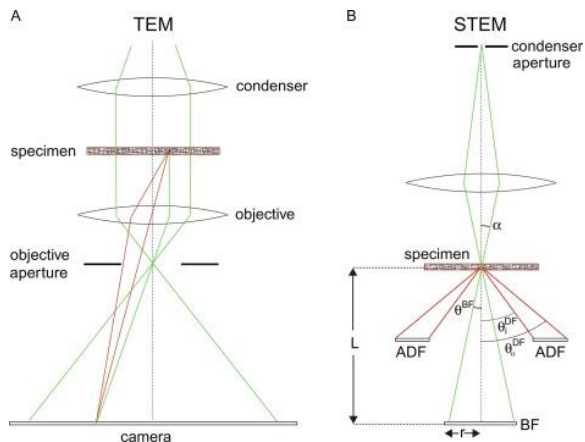
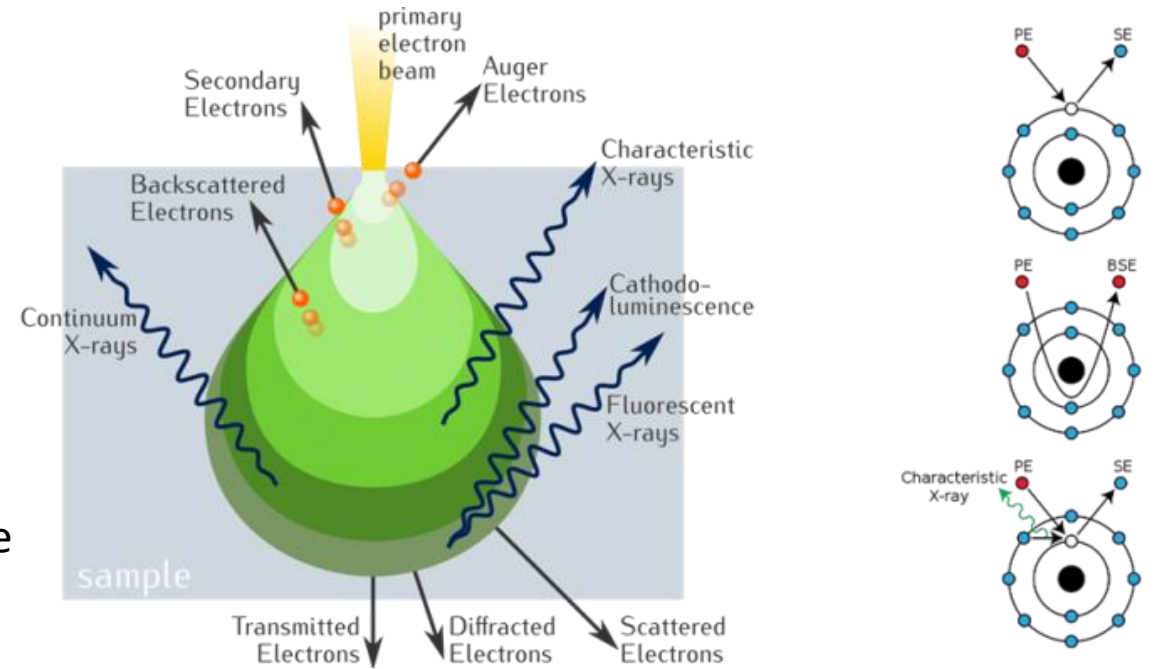
Два типа детектирующихся электронов:

Обратнорассеянные (backscattered electrons, BSE) – те же самые электроны, упруго рассеянные атомами образца.

Вторичные электроны (secondary electrons, SE) – выбитые электронами пучка из образца в результате неупругого рассеяния, в основном с поверхности.

Важнейшая информация может быть получена при анализе побочного рентгеновского излучения (Energy Dispersive X-Ray detector, EDS) при неупругом рассеянии электронов.

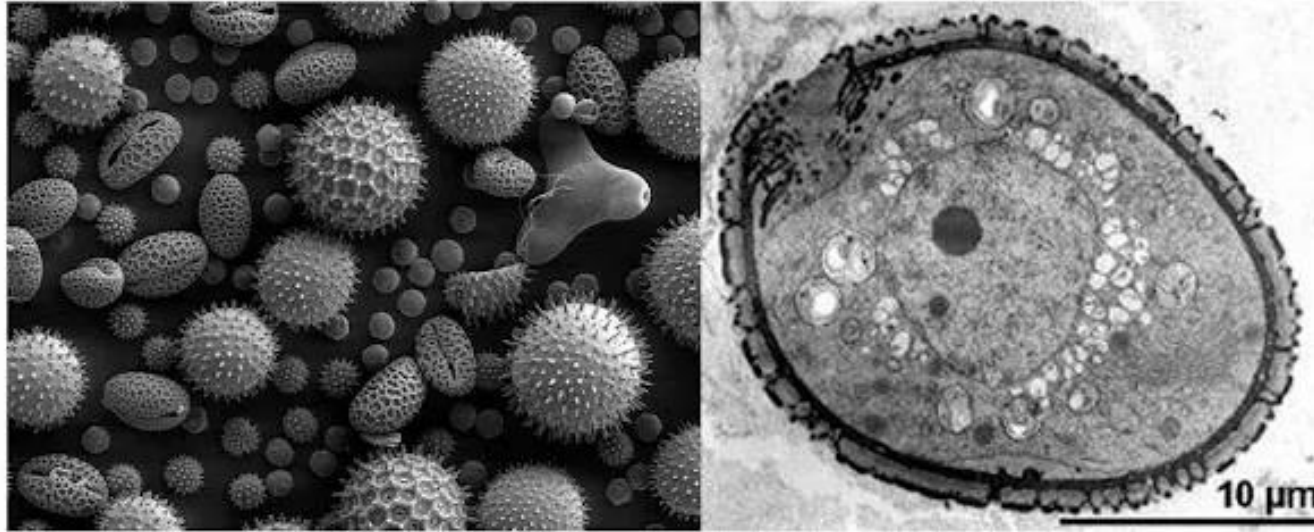
Виды взаимодействия электронов с веществом:



Просвечивающий растровый электронный микроскоп (ПРЭМ, англ. *scanning transmission electron microscope, STEM*) – гибрид ПЭМ и СЭМ. В отличие от традиционной ПЭМ в ПРЭМ электронный пучок фокусируется в точку под образцом, которой проводят растровое сканирование.

Электронная микроскопия

СЭМ vs ТЭМ



Год создания:	1938
Типичные энергии:	30-300 кВ
Контраст за счет:	поглощения
Ограничения:	проводящие

1952
1-120 кВ
рассеяния
тонкие

Электронная микроскопия

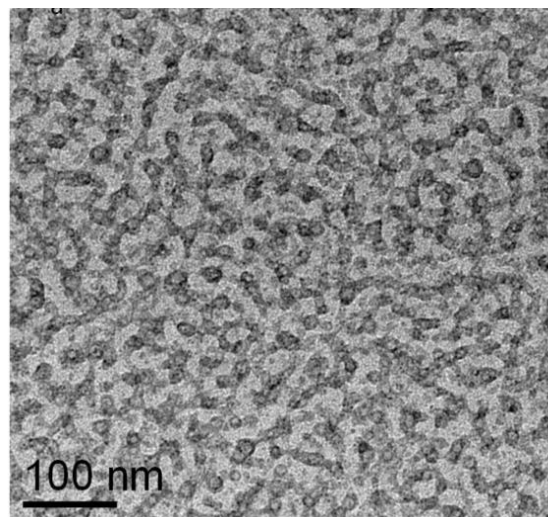
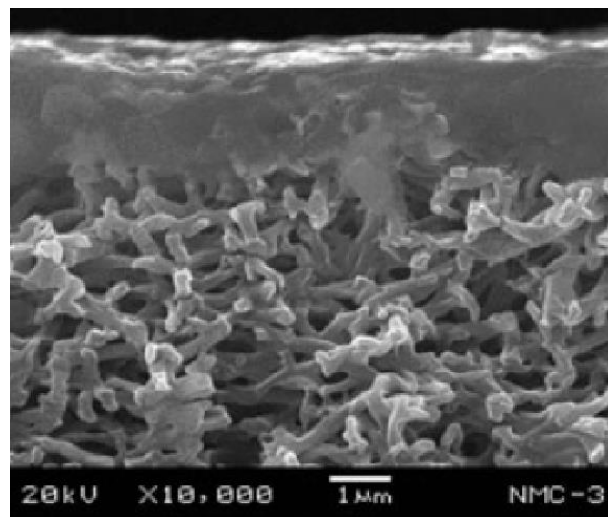
Примеры

СЭМ

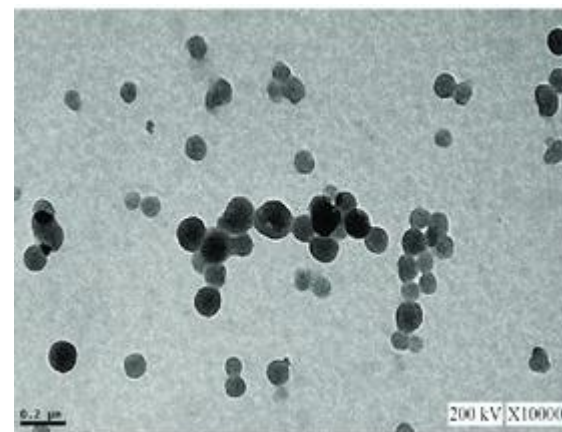
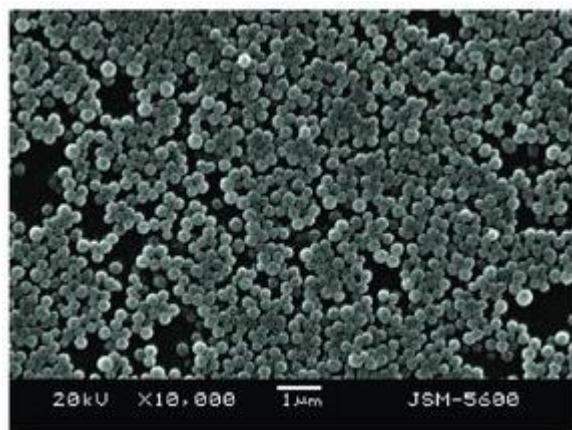
vs

ТЭМ

мембраны:



мицеллы:



Криоэлектронная микроскопия, криоэлектронная томография

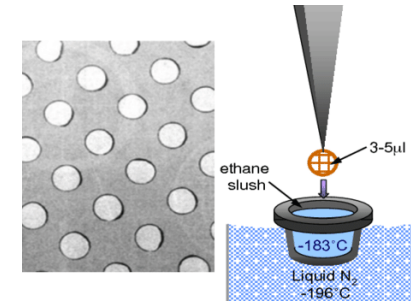
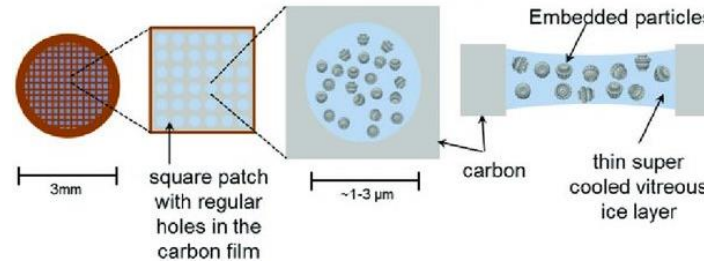
Нобелевская премия по химии 2017 года

Разрешение до 0.1 нм!

Исходно разработана для биомакромолекул (ферменты, рибосомы), потому что они все одинаковые! Но постепенно распространяется и на другие «мягкие» объекты.

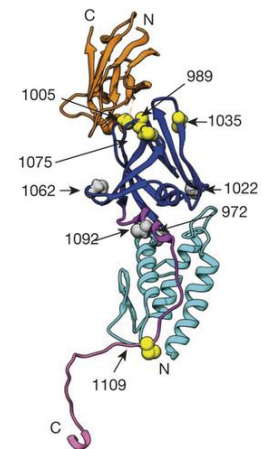
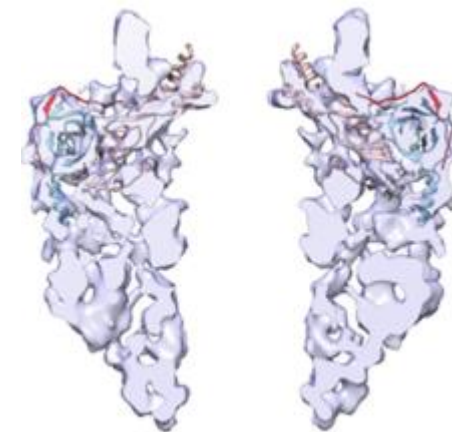
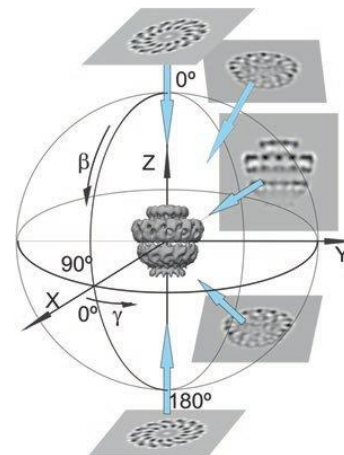
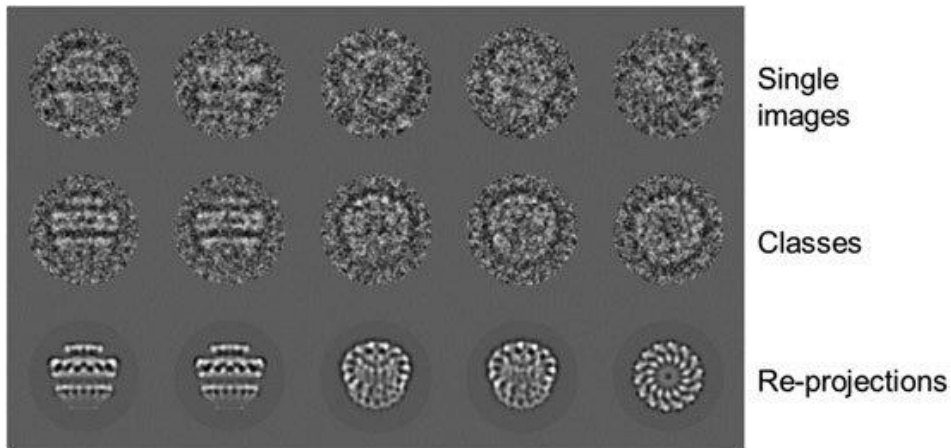
Проблемы традиционного ТЭМ:

- 1) в вакууме структура конформации меняется
- 2) под лучом образец разрушается
- 3) можно увидеть только двумерный образ



Решение - заморозить образец и смотреть на лед-стекло. Применить компьютерную обработку для 3D.

Особенности: для того чтобы водный лед не кристаллизовался его нужно заморозить очень быстро и до очень низких температур. Обычно применяют жидкий этан (-180C) и специальный прибор «витрификатор».



Хроматография

1900 год, Нобелевская премия 1952

Хроматография - метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной и подвижной.

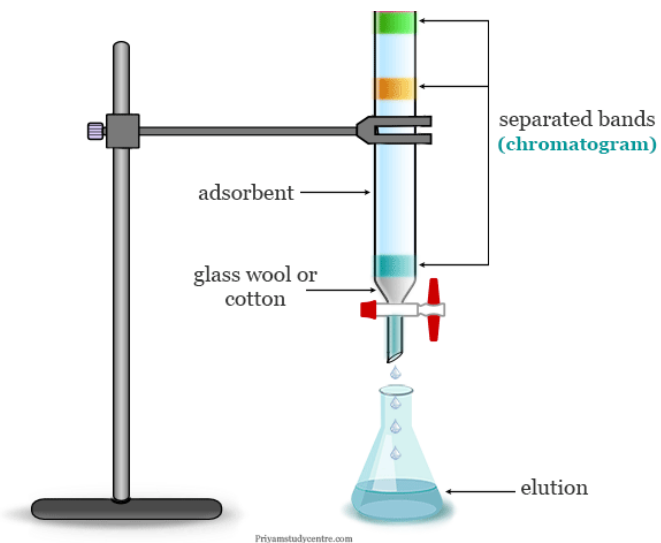
Неподвижная фаза – обычно твёрдая фаза, адсорбент или фильтр, наполнитель хроматографической колонки.

Подвижная фаза - газовая или жидкая фаза, исходно содержащая смесь, элюент.

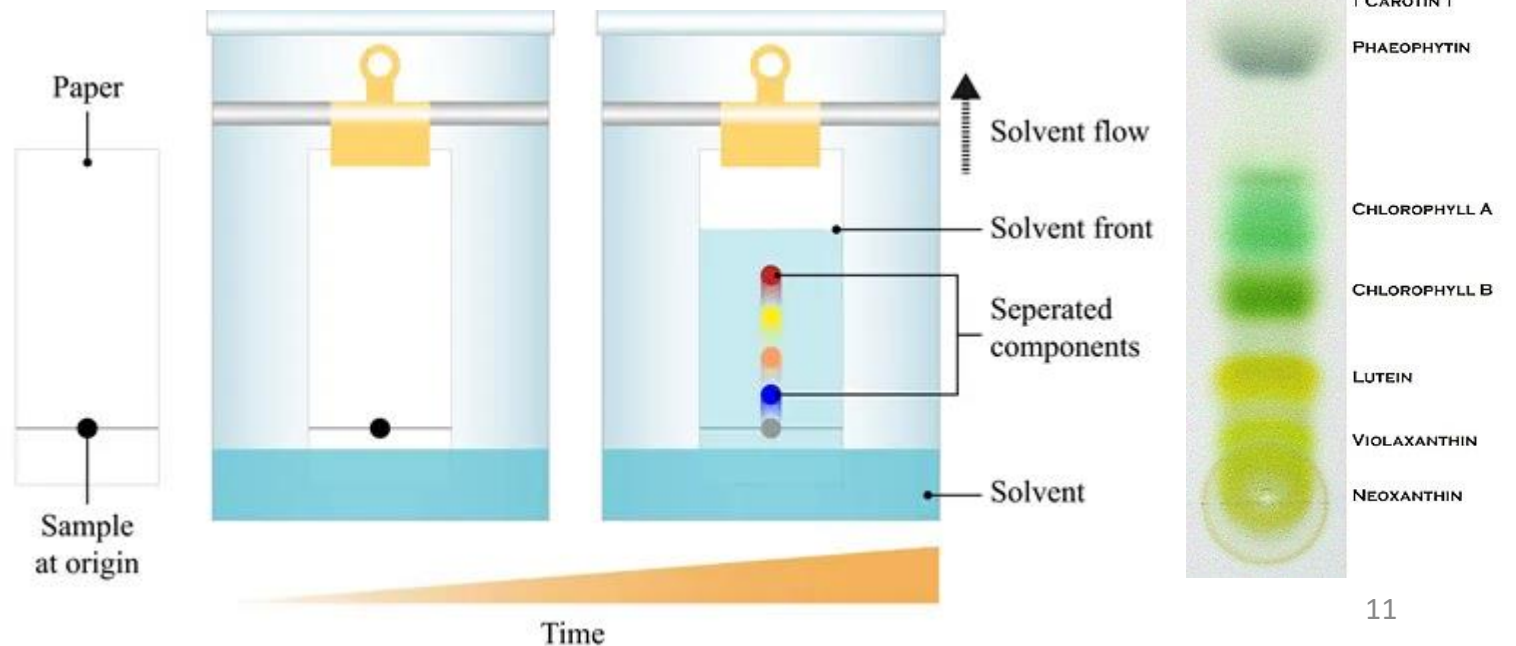


Михаил Семёнович Цвет
(1872—1919)

Классический пример:



Бумажная хроматография:



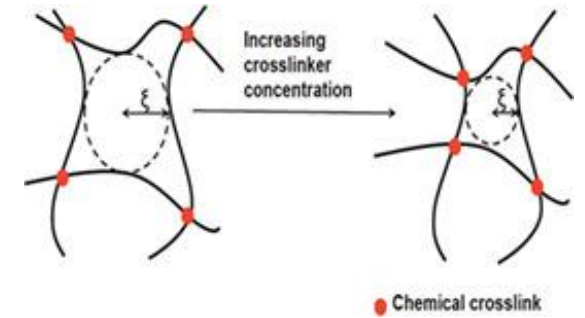
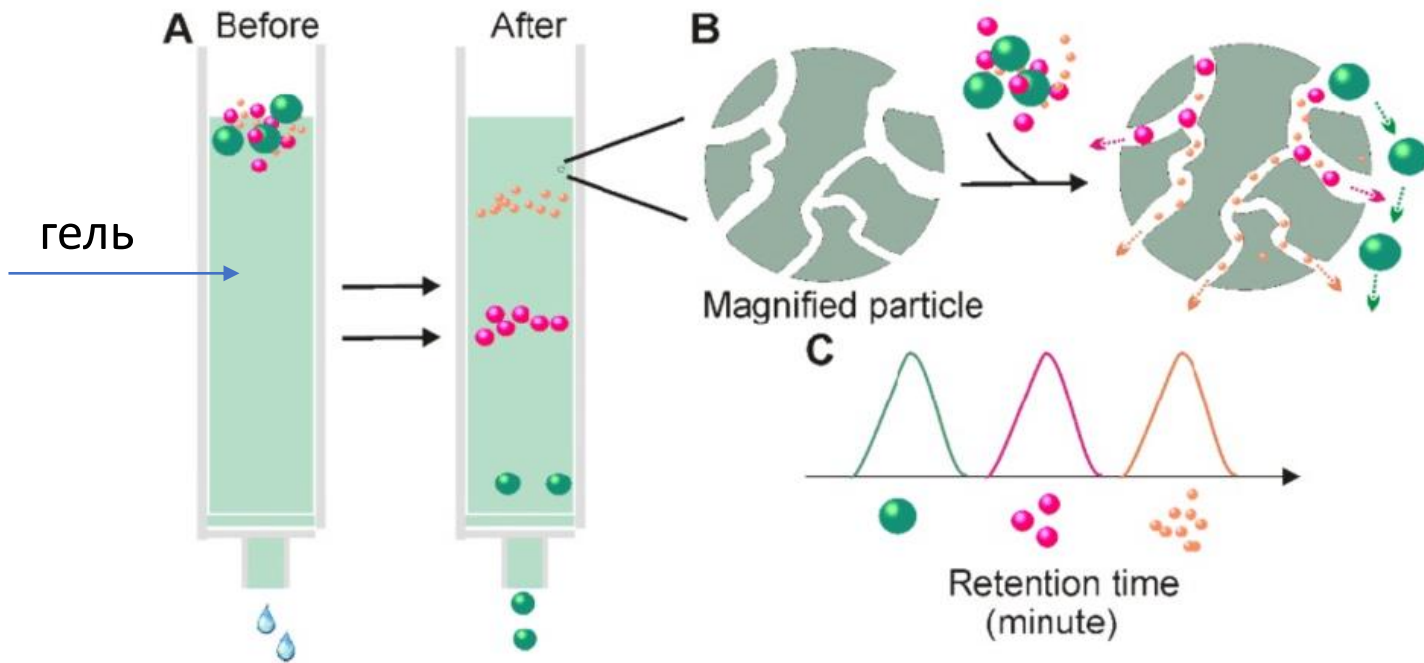
Гель-проникающая хроматография

Способ определения молекулярно-массового распределения. И разделения молекул по длинам.

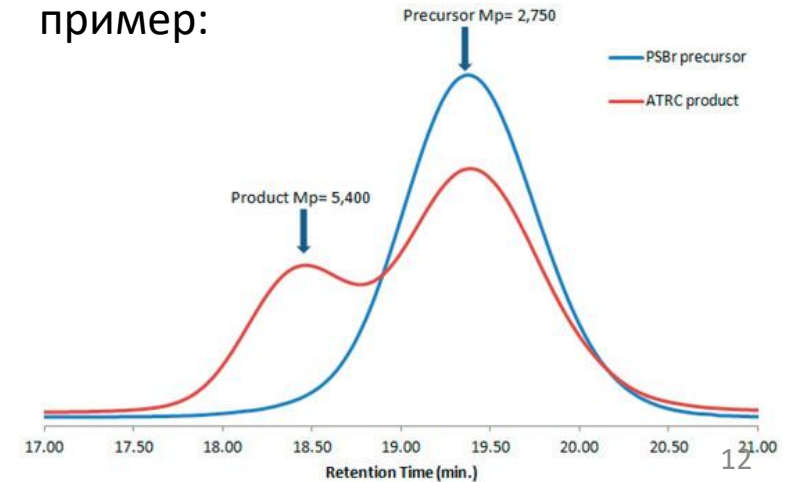
Важно: все цепи в элюенте должны быть отдельными клубками ($c < c^*$) в режиме хорошего растворителя!

Способы определения выходящих молекул:

- 1) По концентрации. Обычно просто угол преломления или спектроскопические методы (UV, IR).
- 2) По размерам молекул. Светорассеяние (размер клубков), вязкость.



Типичный пример:



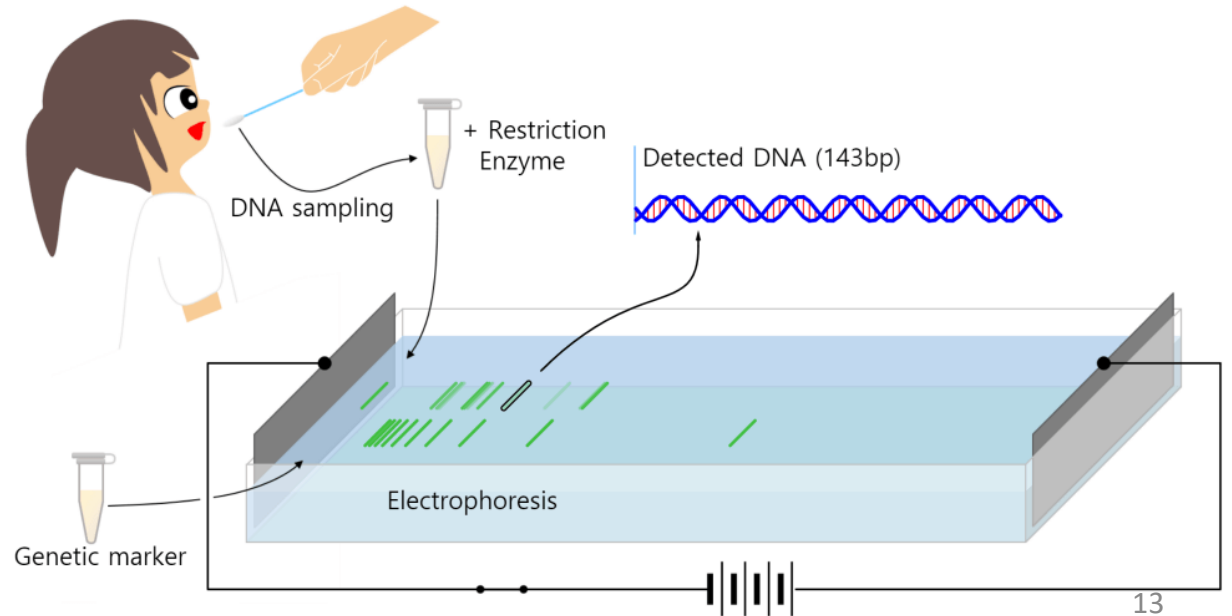
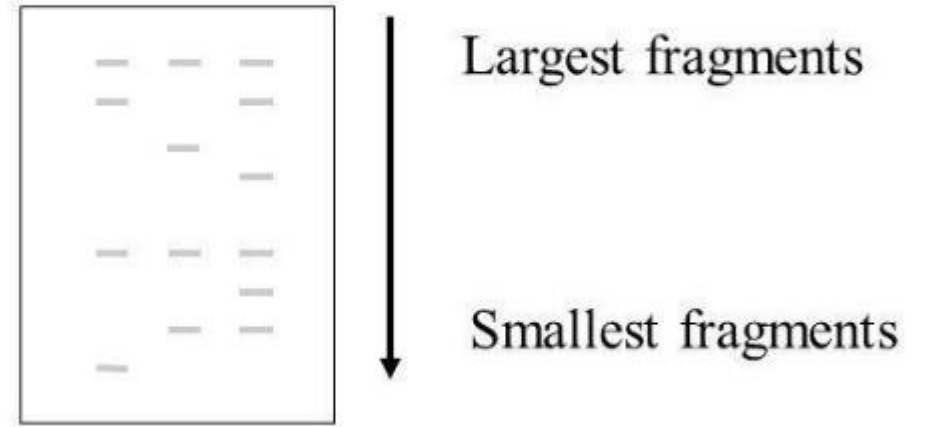
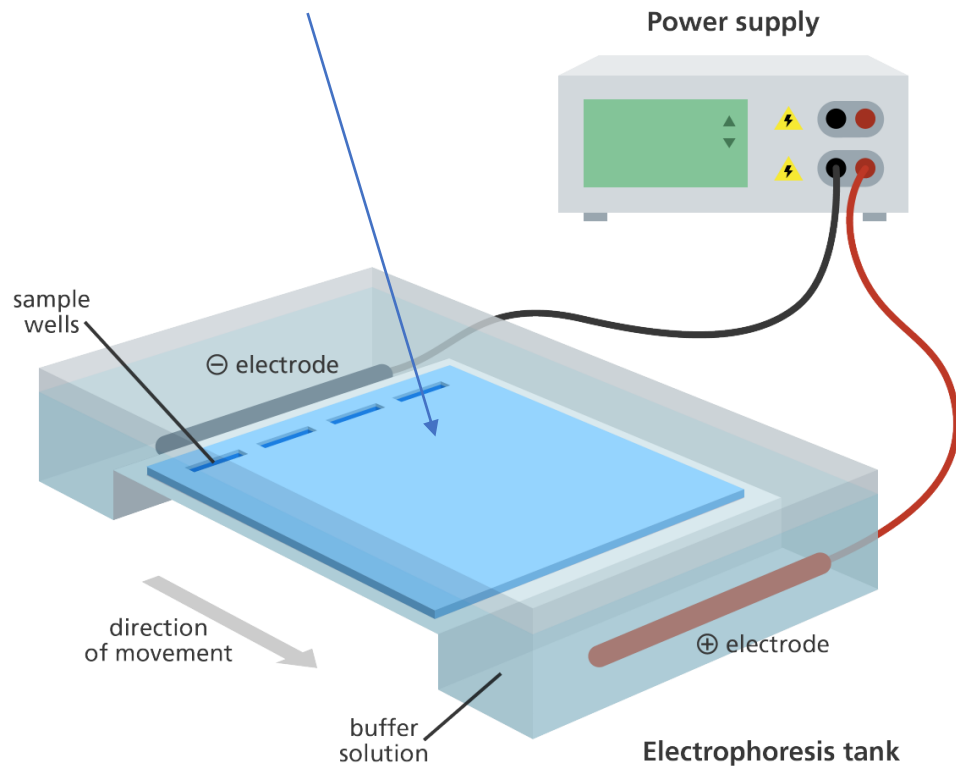
Сначала выходят длинные молекулы, потому что их клубки не проникают в мелкие поры сетки.

Гель электрофорез

Для заряженных молекул, в основном ДНК.

В небольших полях конформации остаются гауссовыми, но длинные цепи больше запутываются и потому медленнее диффундируют.

Полимерный гель.

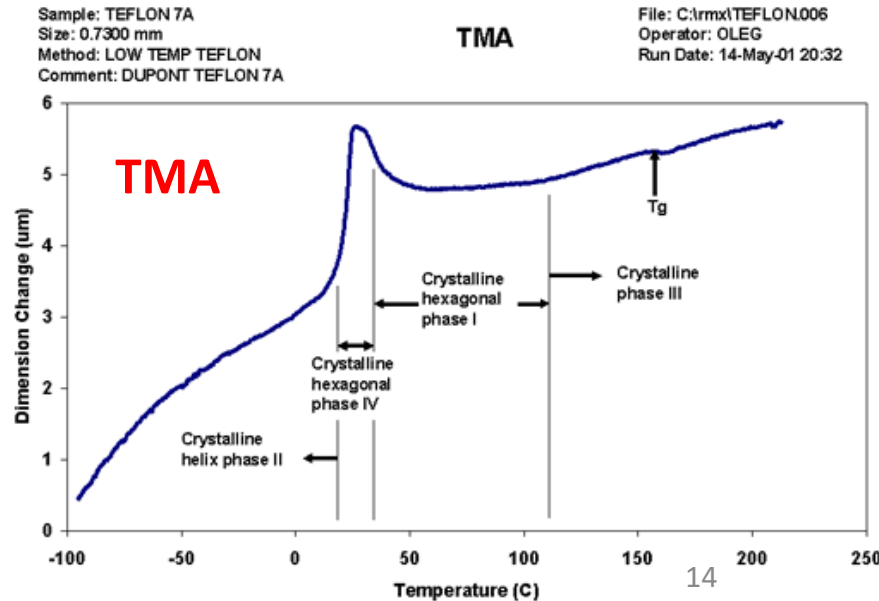
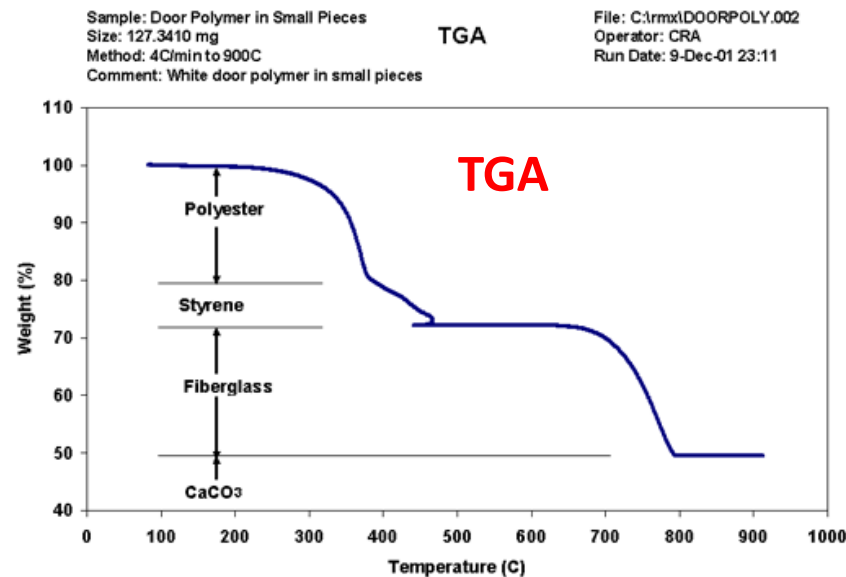
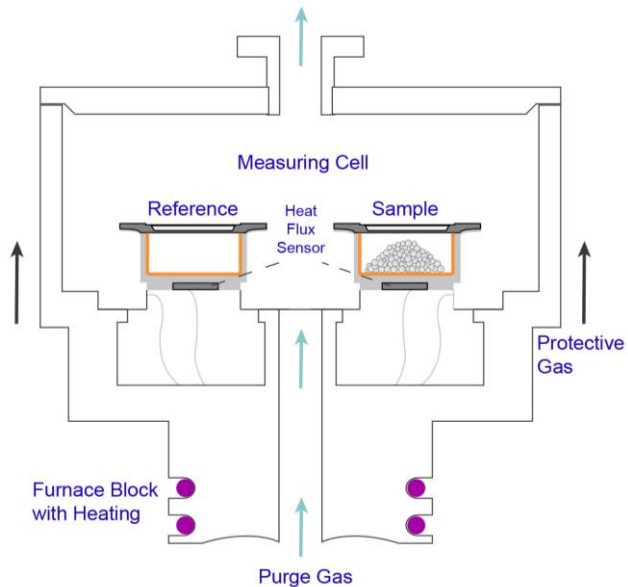
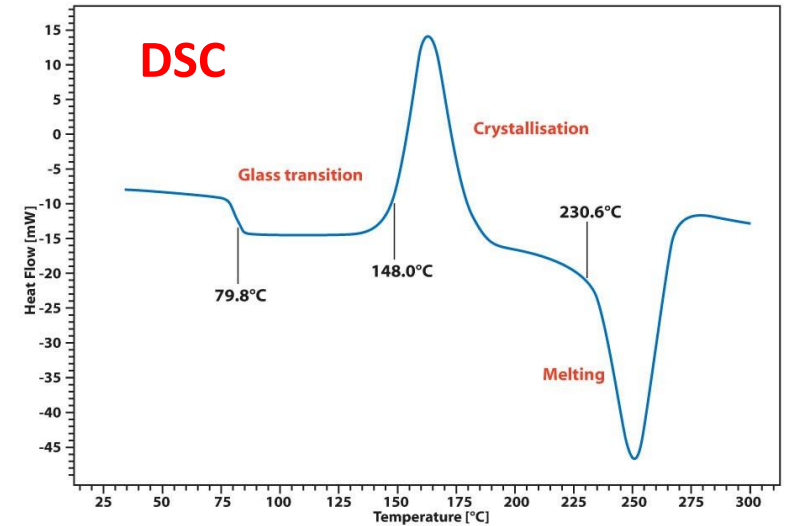


Дифференциальная сканирующая калориметрия, DSC

Разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры, скорости изменения температуры

Термогравиметрический анализ (TGA) — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры

Термомеханический анализ (ТМА) – исследует изменение механических свойств, размеров, от температуры.



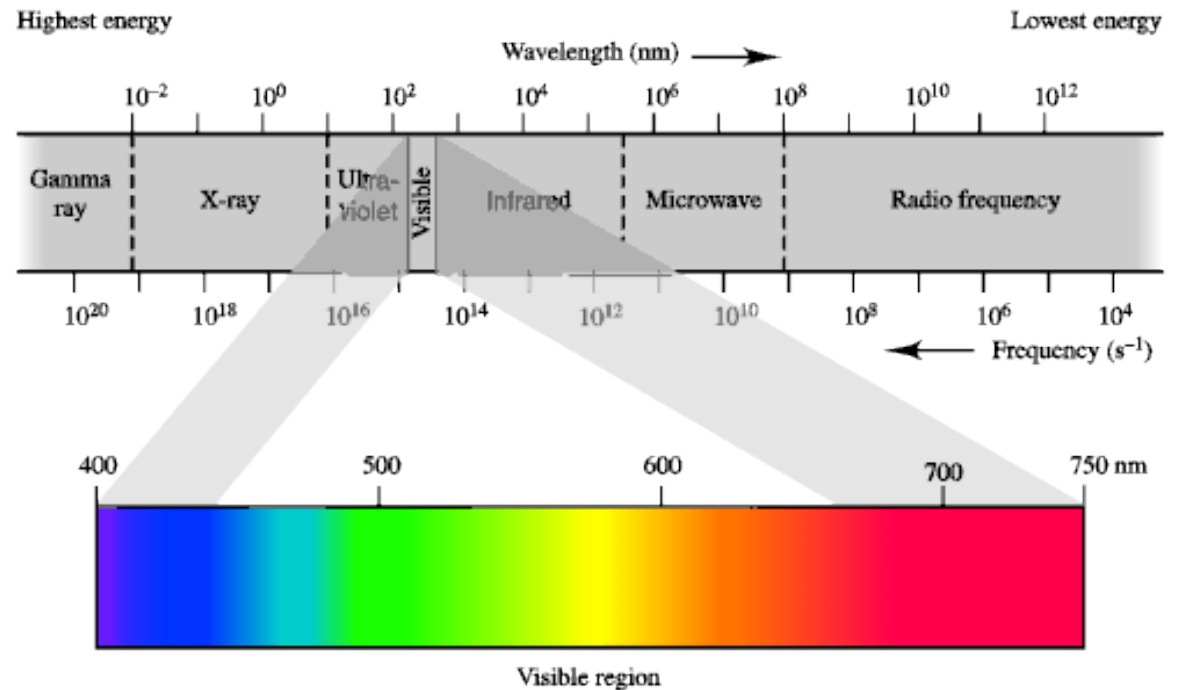
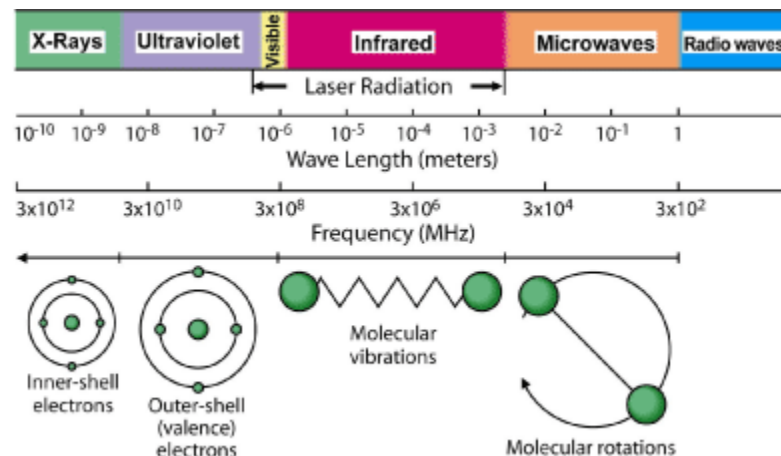
Спектроскопия.

Исследование спектров излучения или отклика на излучение.

Молекулярная спектроскопия — исследование энергетических переходов между электронными, колебательными и вращательными уровнями энергии молекул

Для полимеров можно использовать:

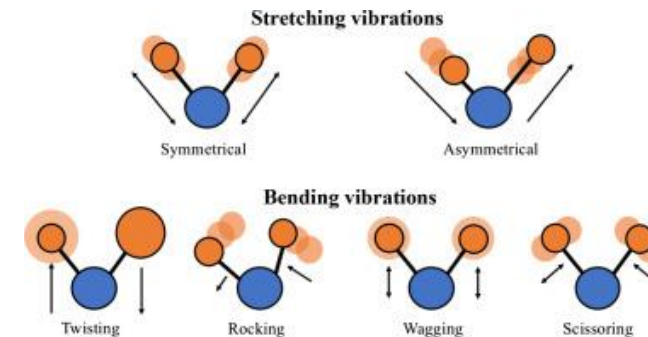
- Инфракрасная спектроскопия
- Ультрафиолетовая спектроскопия
- Спектроскопия комбинационного рассеяния света
- Масс-спектрометрия
- Мёссбауэровская спектроскопия
- Электронный парамагнитный резонанс
- Ядерный магнитный резонанс



ИК-спектроскопия, ИК-Фурье

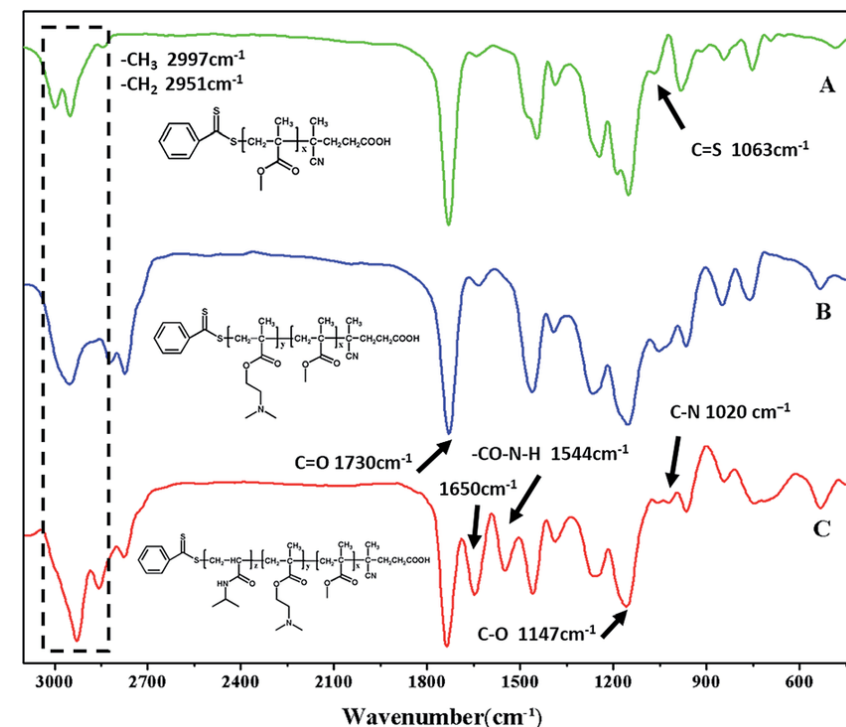
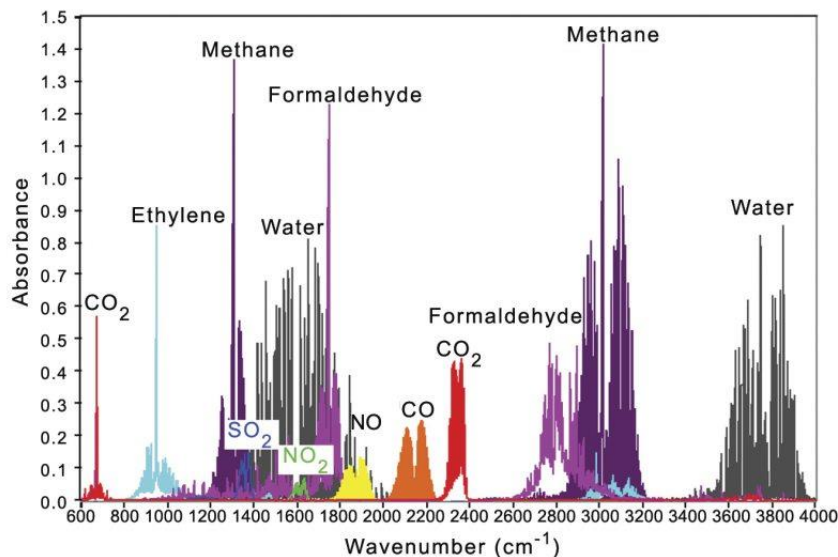
Проходящее излучение поглощается на характерных частотах. Изучает строение молекул, ковалентные связи и их подвижность. Неудобна для водных растворов.

Применяют для получения информации о функциональных группах с большим дипольным моментом (C-H, C=O), обычно в комбинации с КРС (Комбинационное рассеяние света, Рамановское рассеяние).



Характерные спектры для полимеров:

Характерные ИК-спектры разных молекул



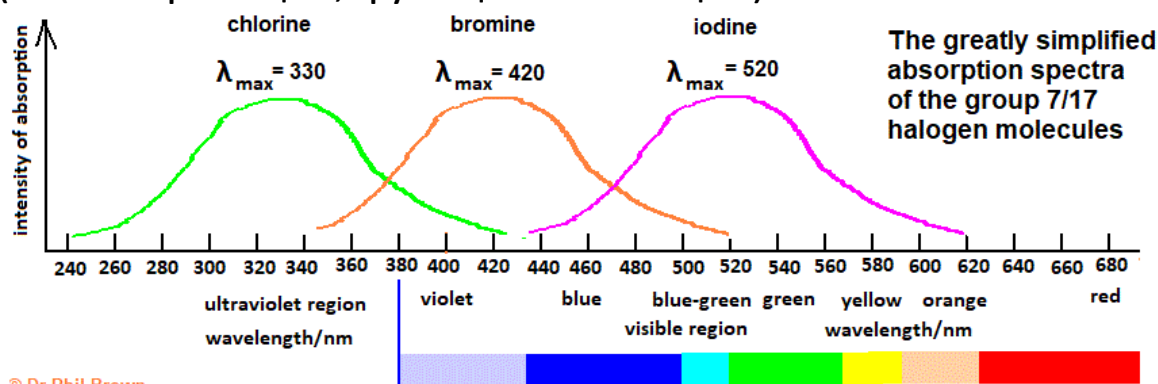
Фурье-спектроскопия – измеряется временные или пространственные распределения, после чего получают спектр с помощью преобразования Фурье.

Ультрафиолетовая спектроскопия, UV-Vis

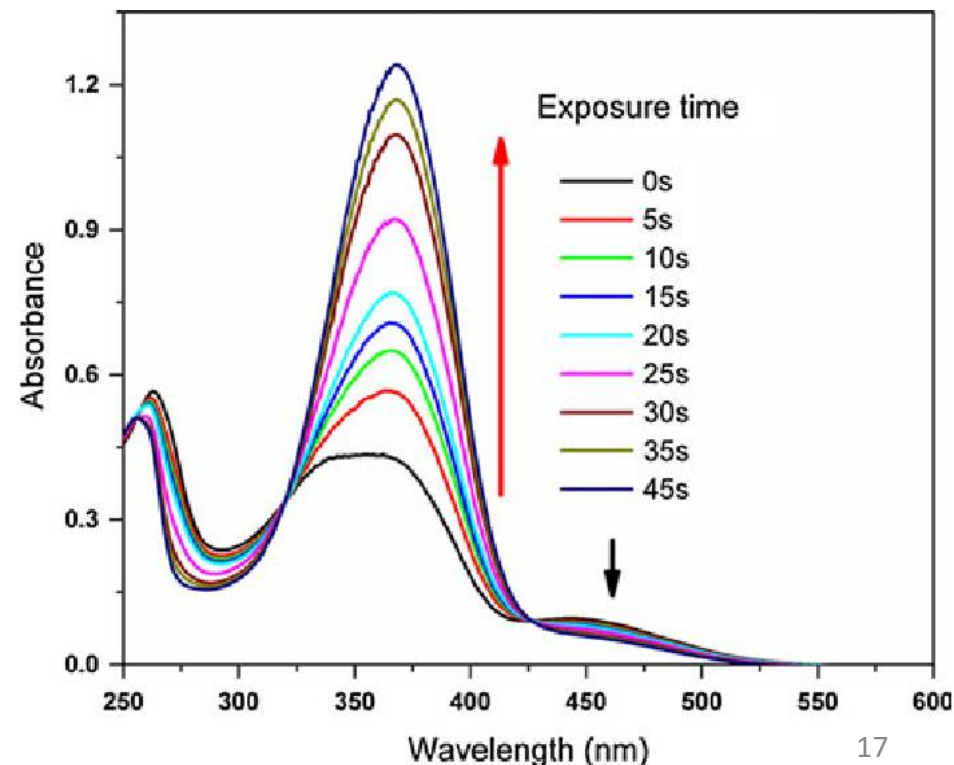
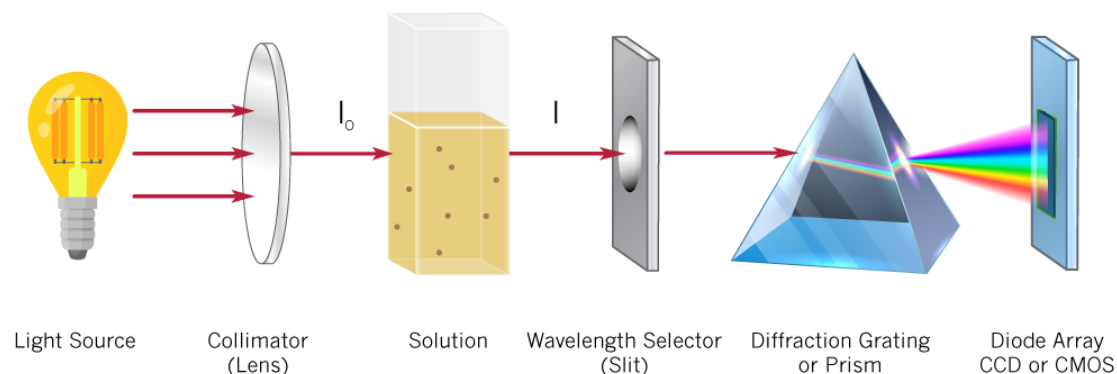
Более сильное воздействие, по сравнению с ИК.
Фотон определенной частоты поглощается для перехода на более возбужденный уровень. Подходит для водных растворов.

Удобная область 190—730 нм, главным образом от 200 до 380 нм. В этих областях прозрачны оптические материалы для изготовления призм и кювет (кварцевое стекло, сапфировое стекло).

Методика применяется для быстрого качественного и количественного анализа протекающих процессов (полимеризация, функционализация).

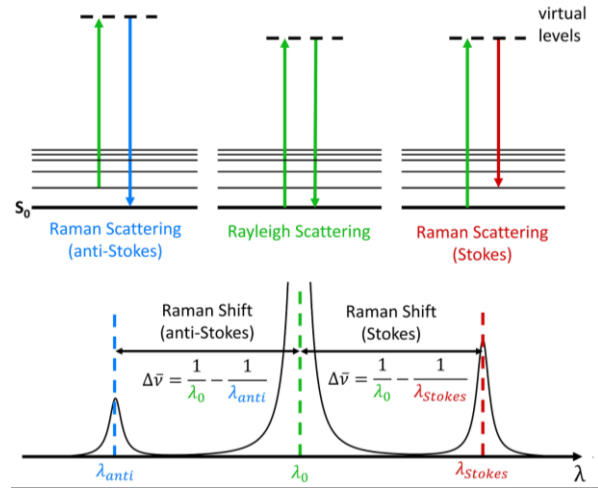


© Dr Phil Brown



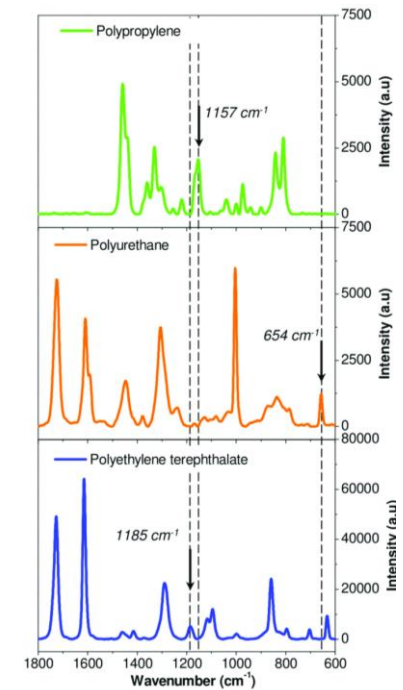
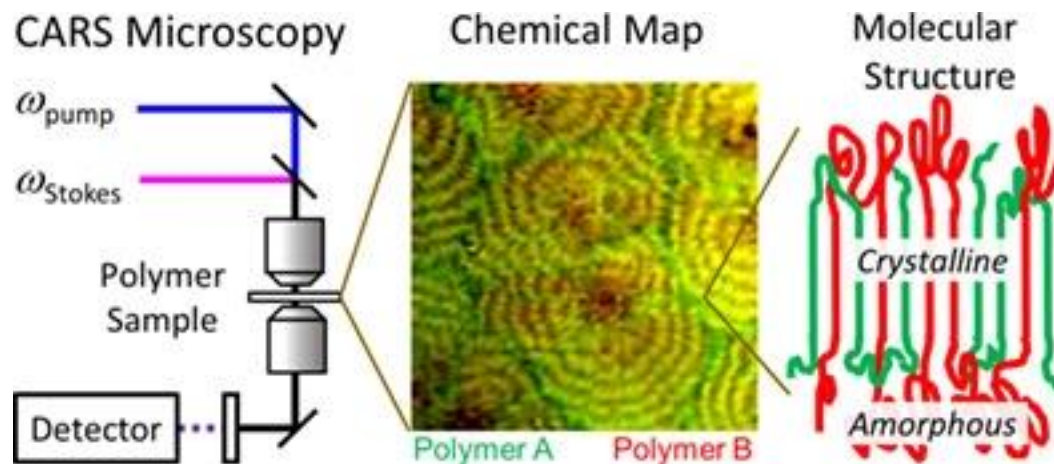
Комбинационное рассеяние света (КРС, Раман)

Неупругое рассеяние фотонов. Также применяется в виде микроскопии.



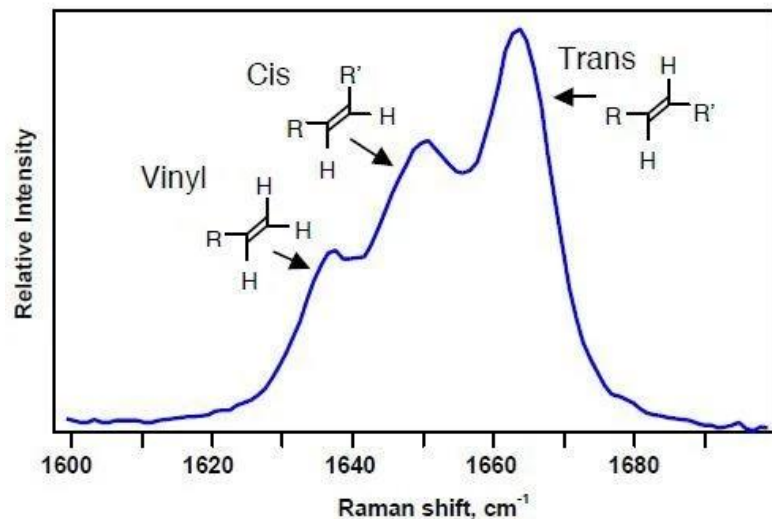
Чандрасекхара Венката Раман
(1888-1970)
Нобелевская премия по физике, 1930.

Примеры разных полимеров:

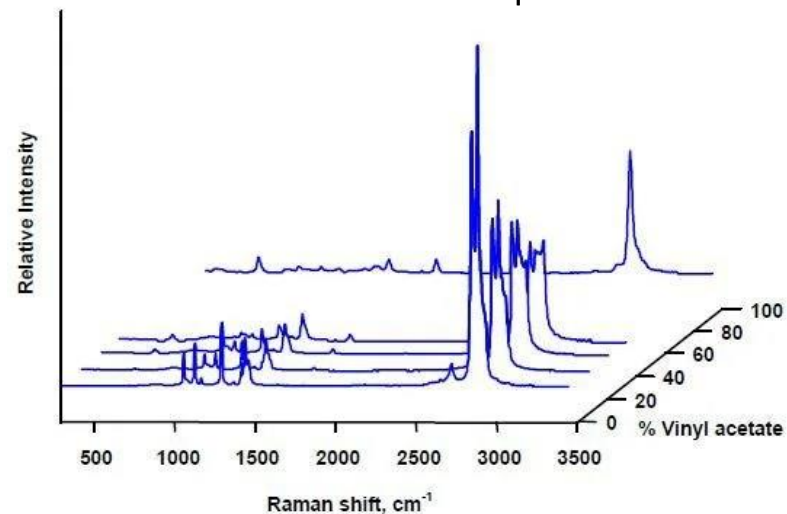


Комбинационное рассеяние света (КРС, Раман)

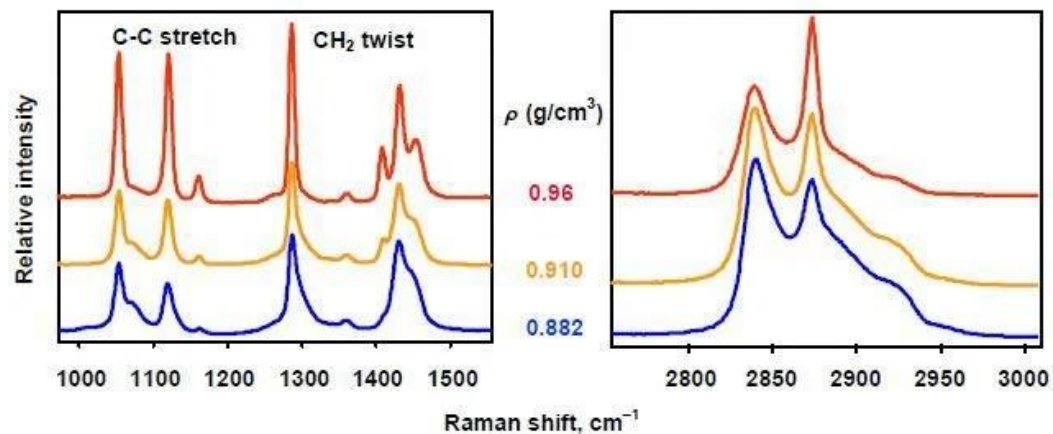
Определение изомерии полибутадиена:



Определение состава сополимера
этилен-винилацетат:

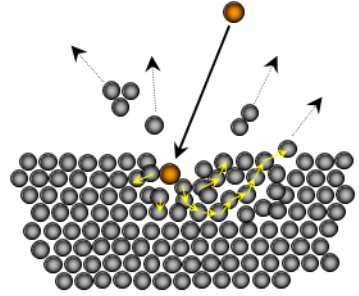


Сравнение полиэтилена разной плотности:

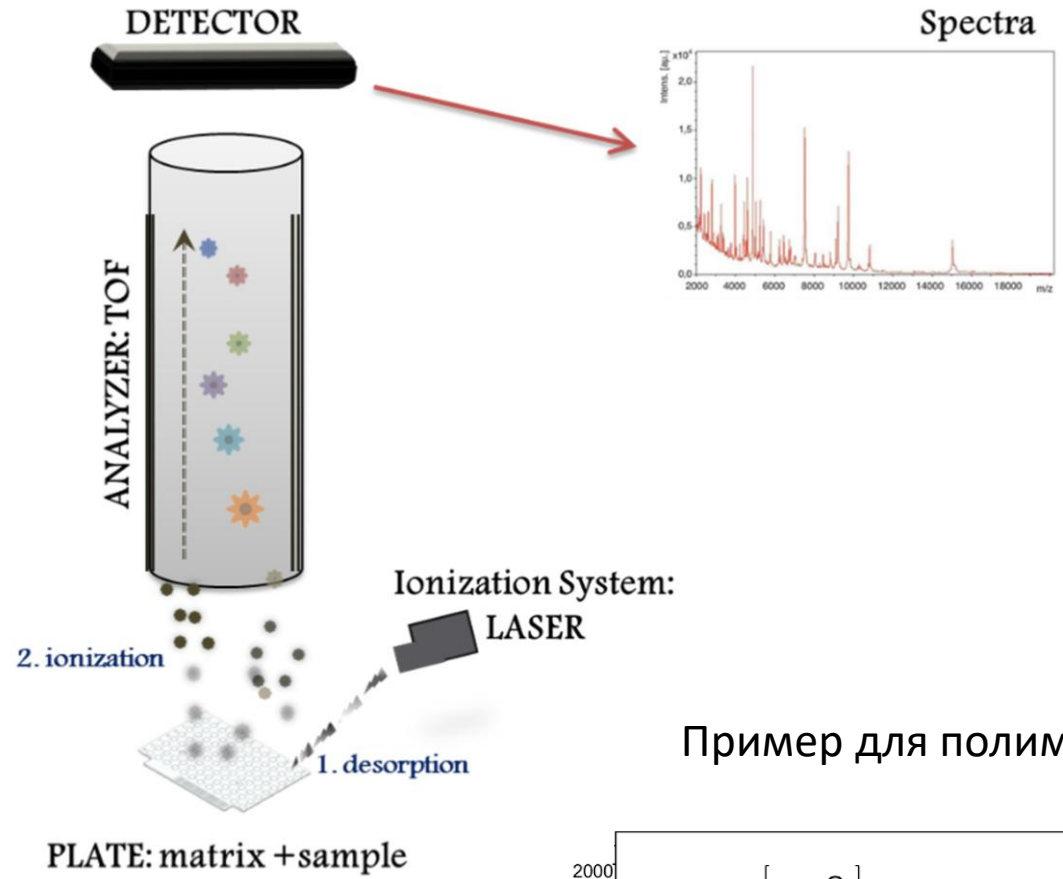


Масс-спектрометрия

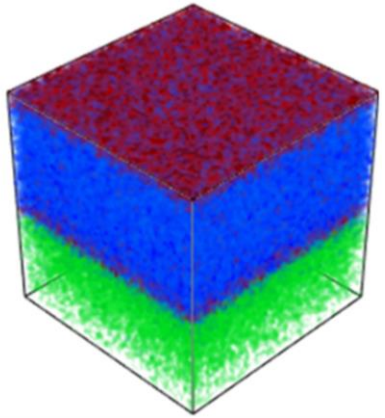
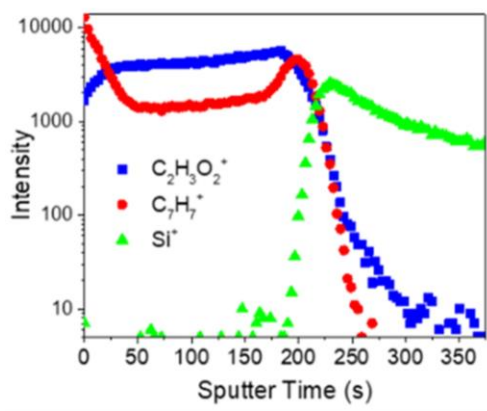
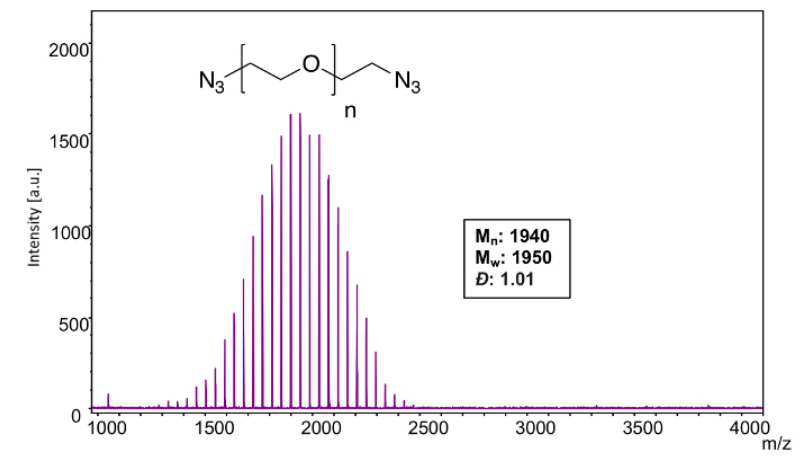
- Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов, **TOF-SIMS**



- Матрично-активированная лазерная десорбция-ионизация, **MALDI-TOF**



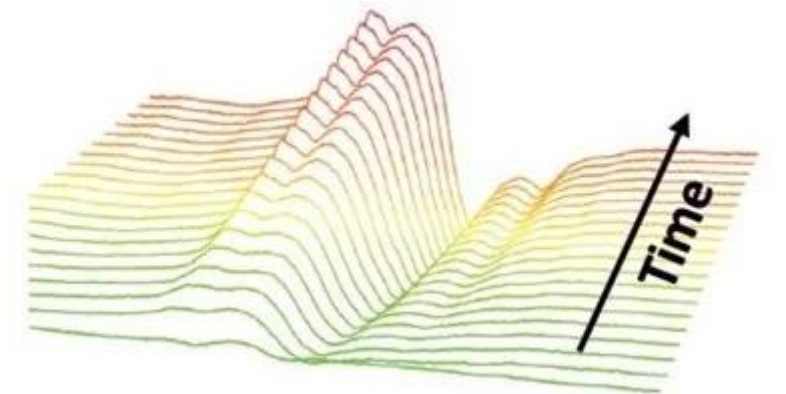
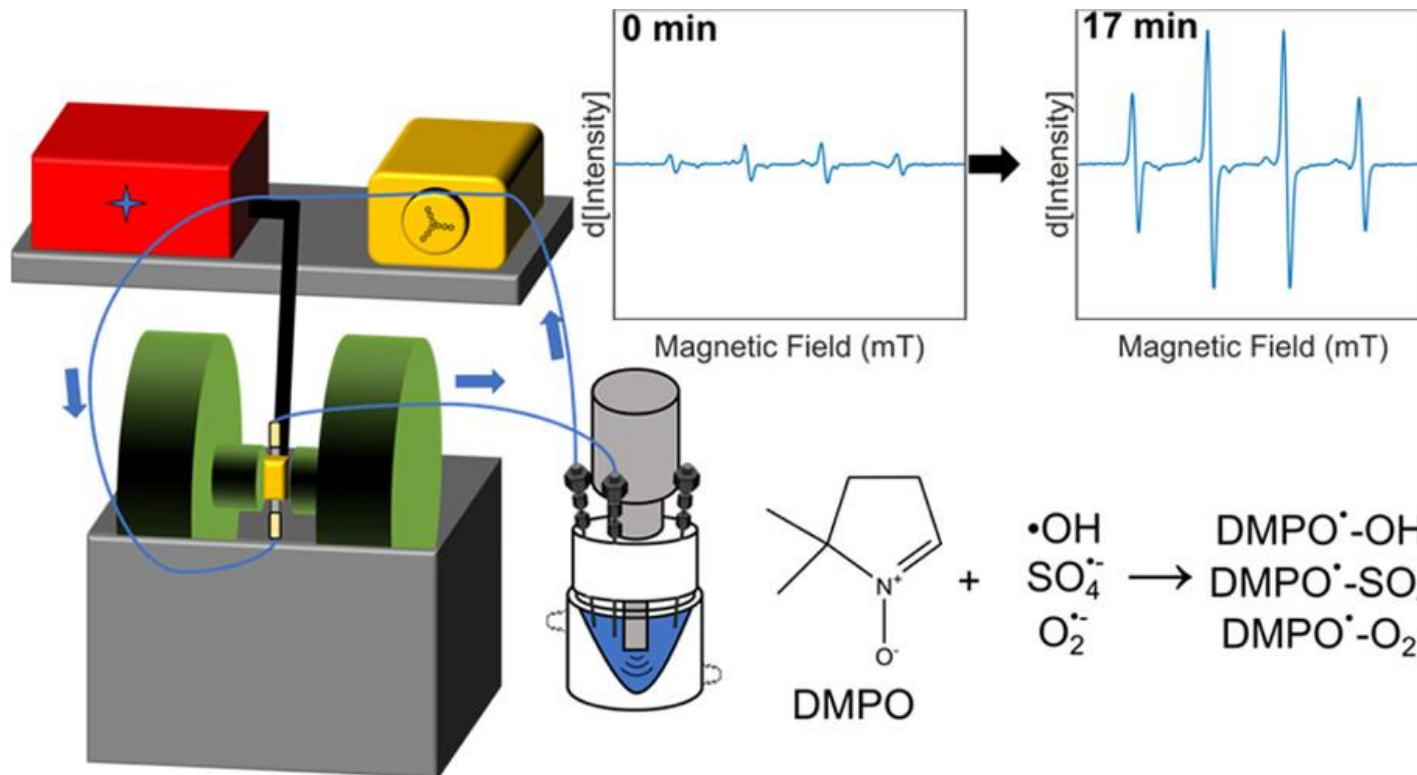
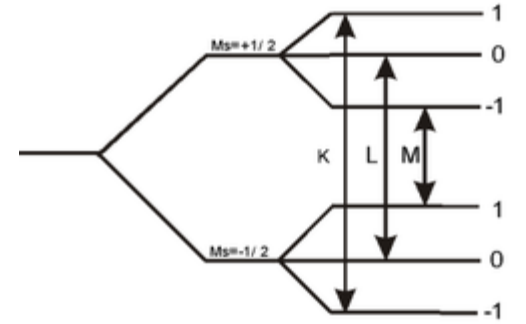
Пример для полимера:



Электронный парамагнитный резонанс, EPR

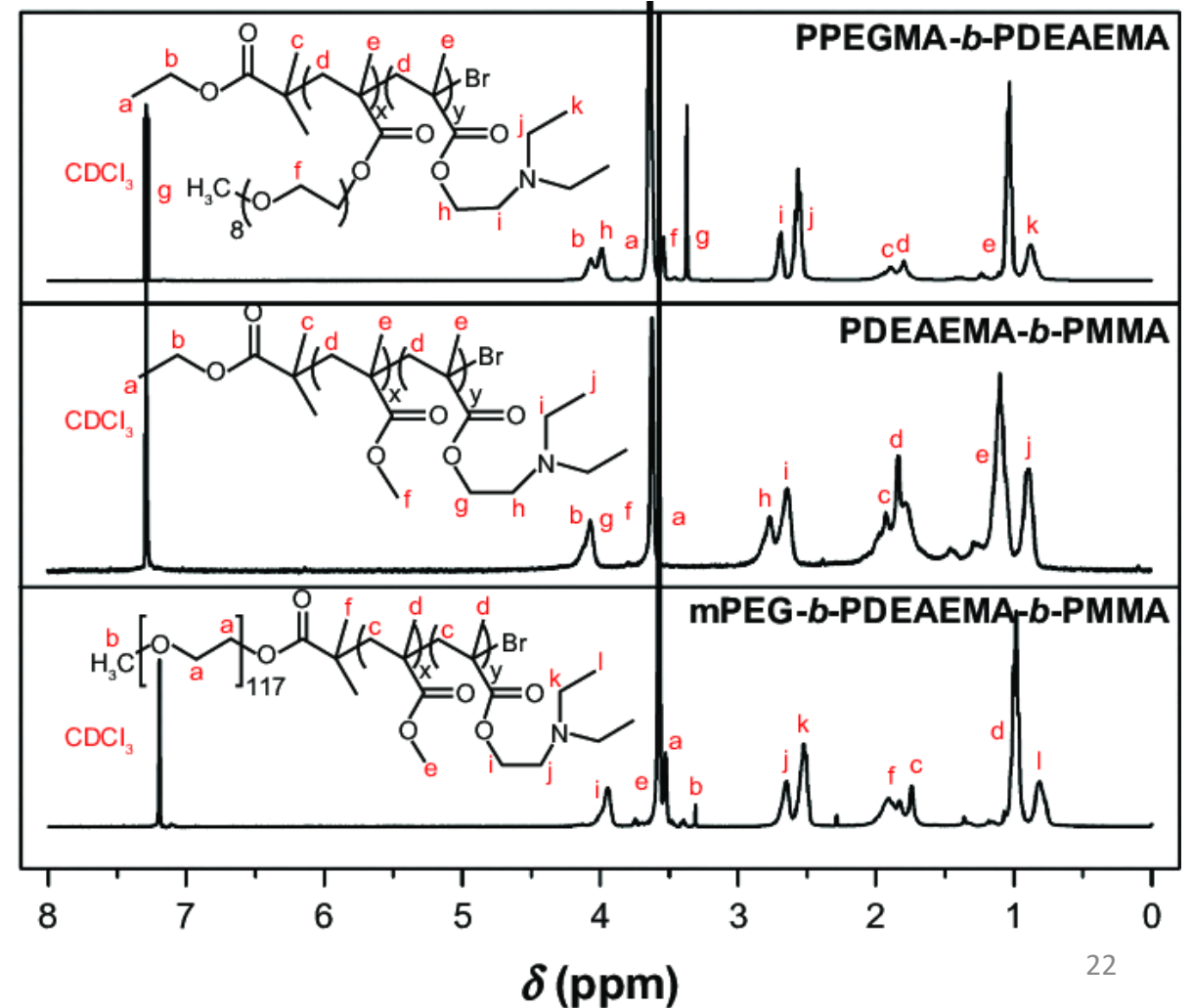
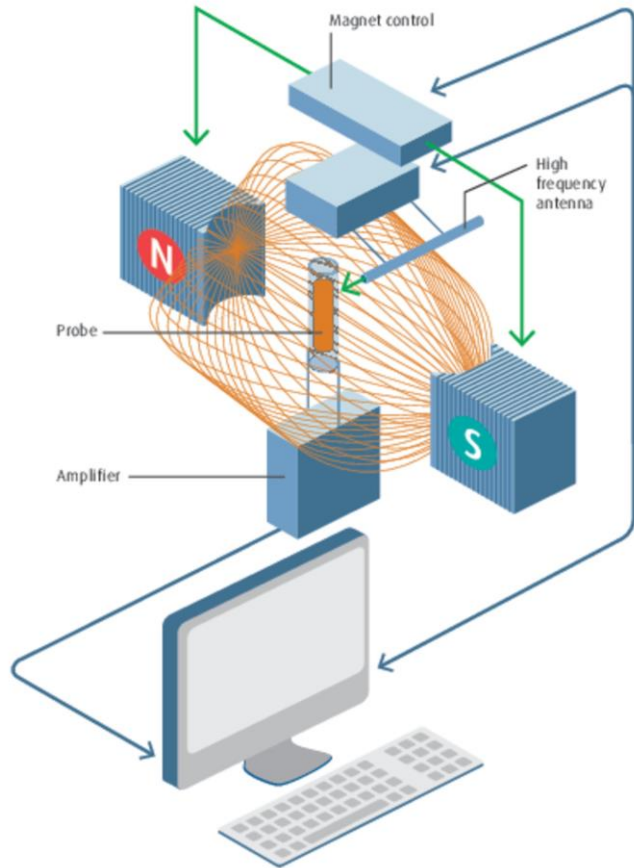
резонансное поглощение электромагнитного излучения неспаренными электронами

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах, и их подвижности. Может применяться при контролируемой («живой») полимеризации для количественного анализа активных радикалов (например ТЕМПО).



Ядерный магнитный резонанс, NMR

резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем сильном магнитном поле.
Позволяет определять состав полимера.



Контрольные вопросы

На следующей лекции:

1. Методы рассеяния.
2. Реология.
3. Компьютерное моделирование.
4. Теория.