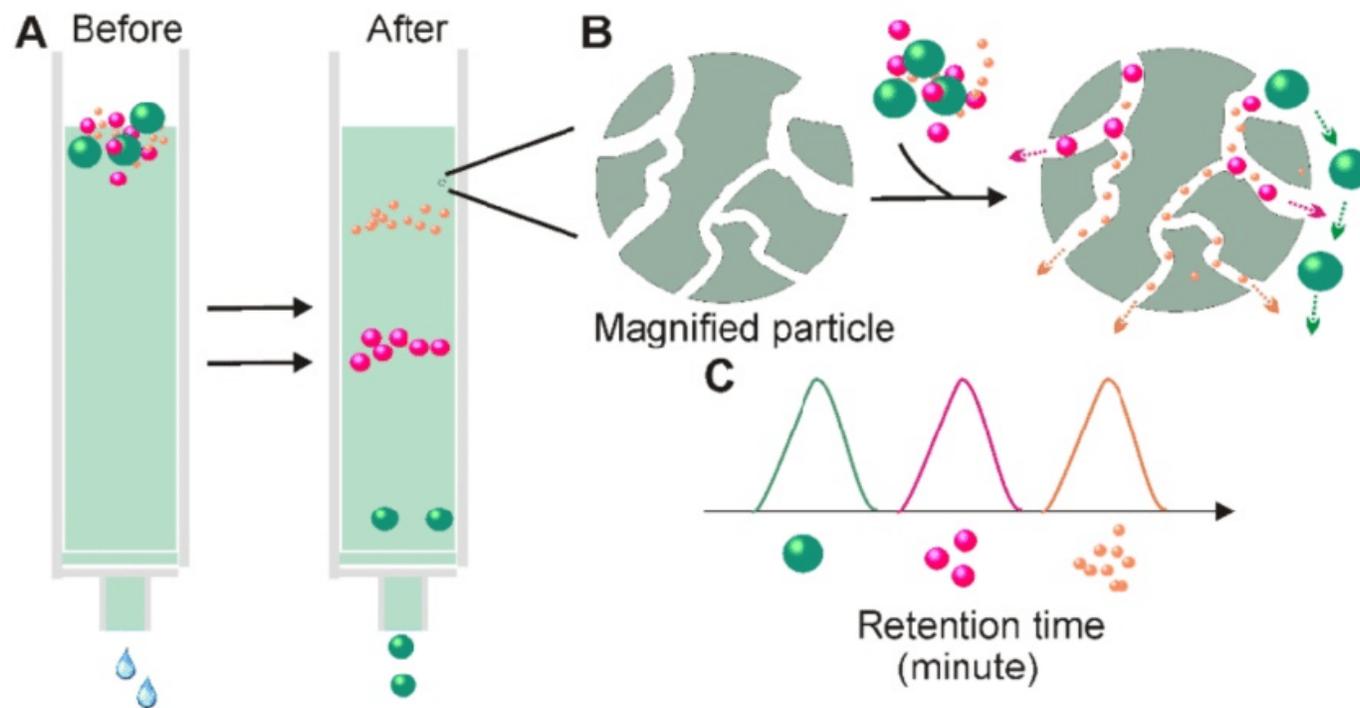


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 1.



Методы исследования полимеров 1

## Контрольные вопросы:

1. Как синтезируют полиолефины.
2. Какие есть способы получения волокон.
3. Что такое электроспиннинг, для каких полимеров его можно использовать.
4. Какими характеристиками описываются разделительные мембраны.
5. Что такое технология фазовой инверсии.
6. Что такое диализ.
7. Что такое трековая мембрана и как ее получают.

# 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

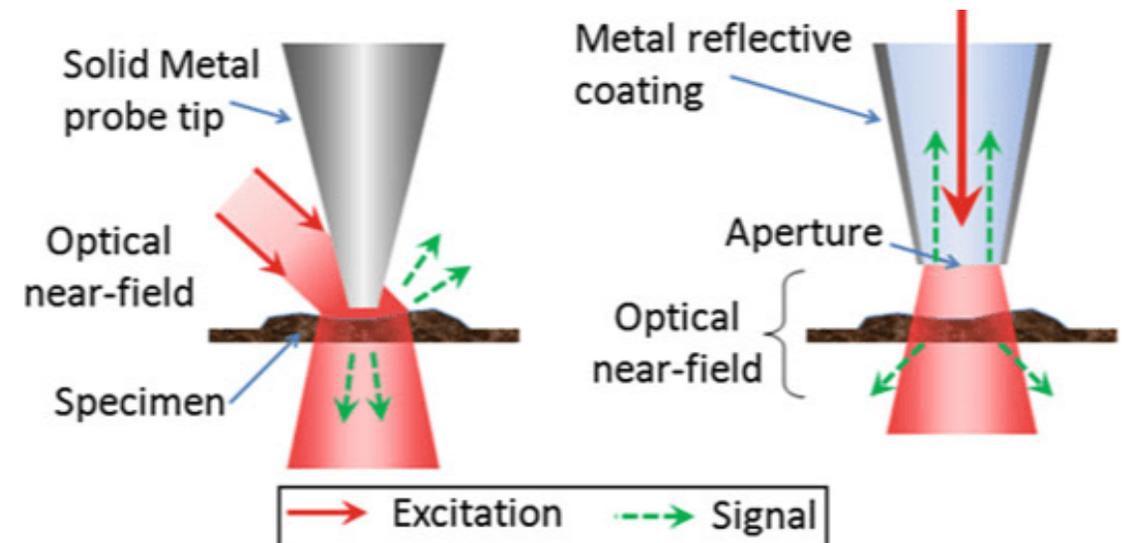
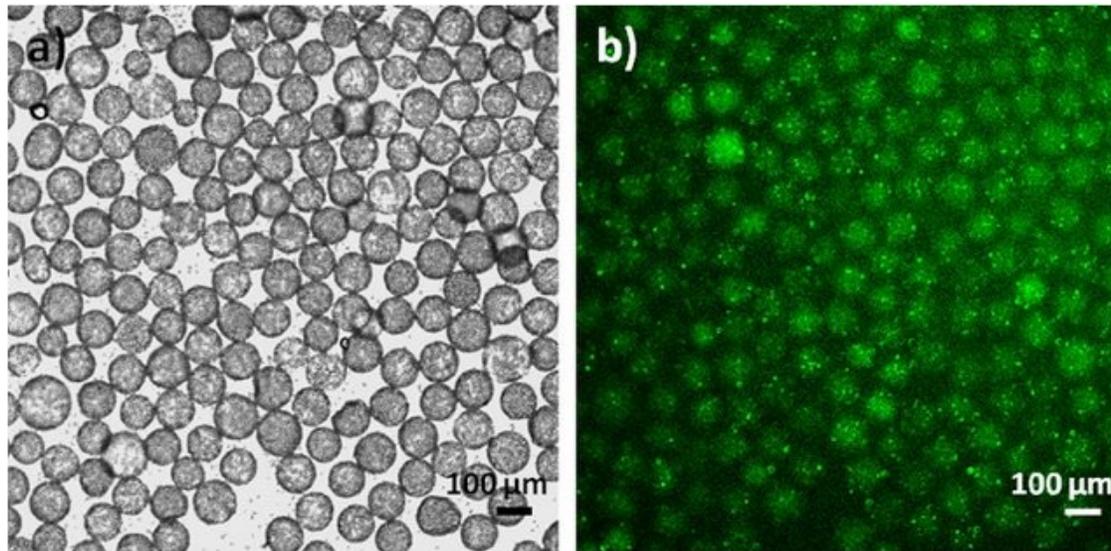
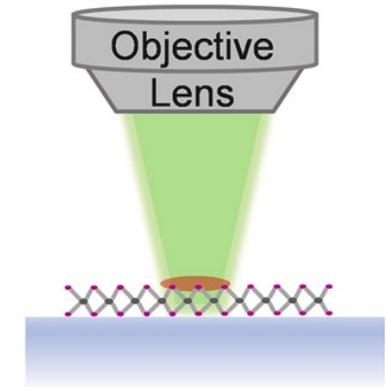
Метод среднего поля

Кинетические уравнения

# Световая микроскопия

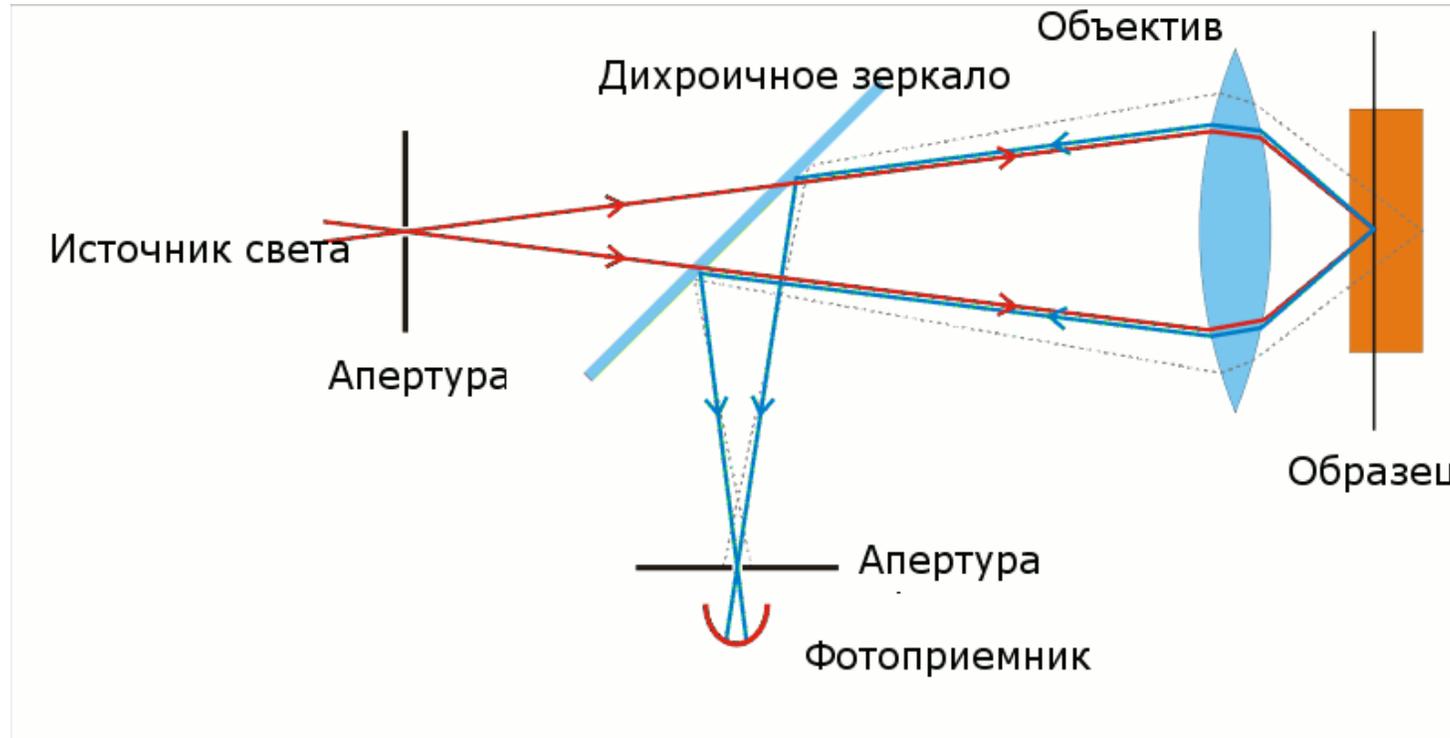
- Стандартный оптический микроскоп
- Ближнепольный - повышение разрешения достигается детектированием рассеяния света от изучаемого объекта на расстояниях меньших, чем длина волны света. Позволяет получать растровые изображения поверхностей и объектов с разрешением ниже дифракционного предела.
- Лазерный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

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



## Схема работы конфокального микроскопа

Сканирование в латеральной плоскости и по глубине: 3D изображения.



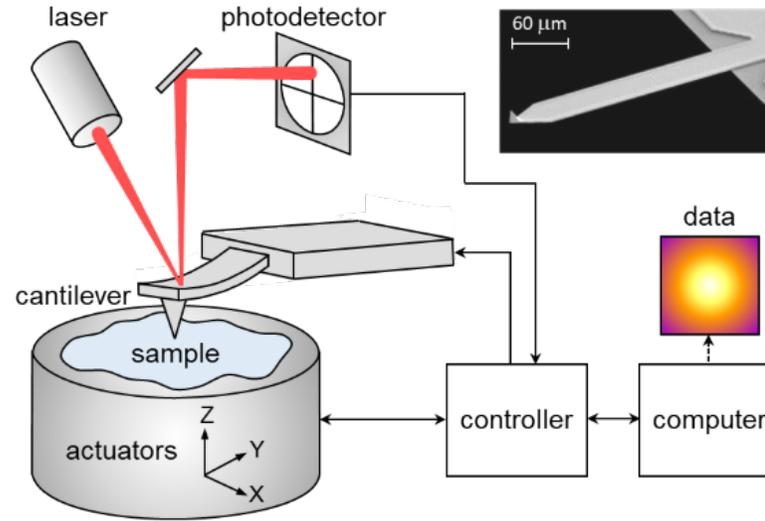
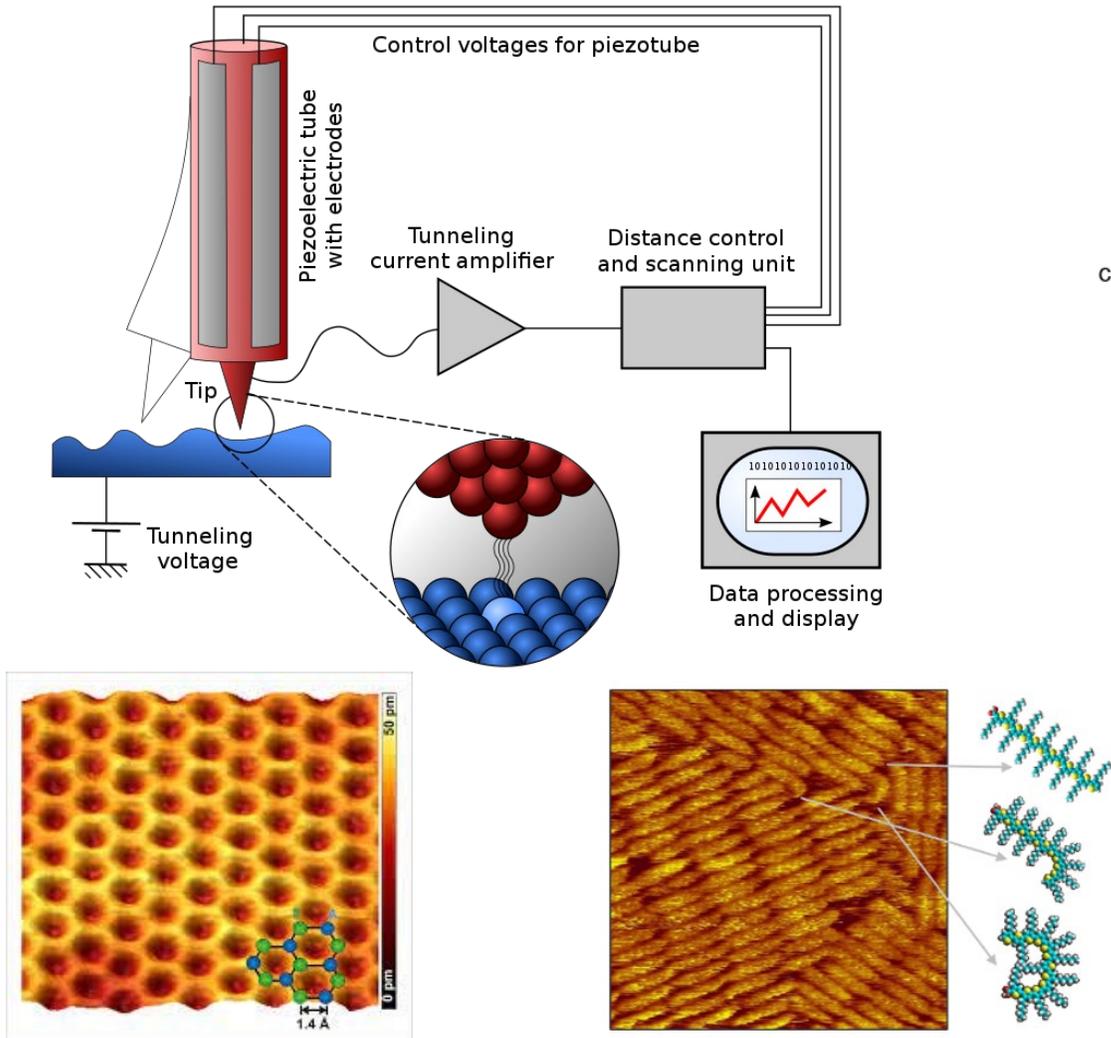
В последние годы успешно развиваются схемы микроскопов, которые используют нелинейные свойства флуоресценции образцов (в основном биологических). В этом случае достигается разрешение значительно меньшее дифракционного предела и составляет  $\sim 3\text{--}10\text{ нм}$ !

# Туннельная и атомно-силовая микроскопия

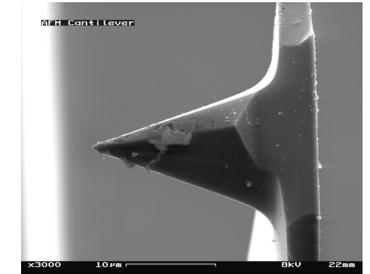
AFM — atomic force microscope, 1985

STM — scanning tunneling microscope, 1981

Гибрид STM и профилометра.

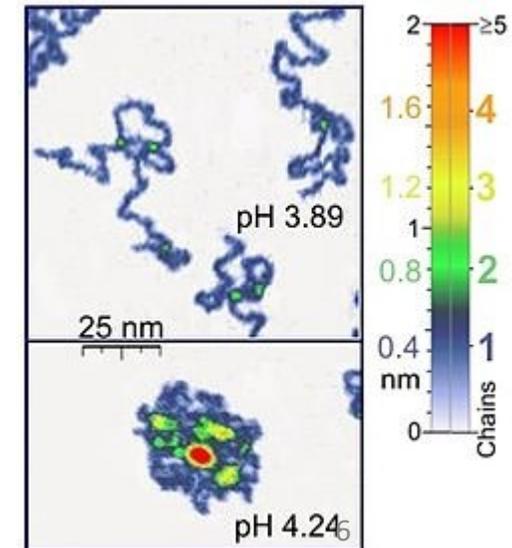


Кантилевер – жесткая тонкая игла на гнущейся балке



Разрешение около 1 нм

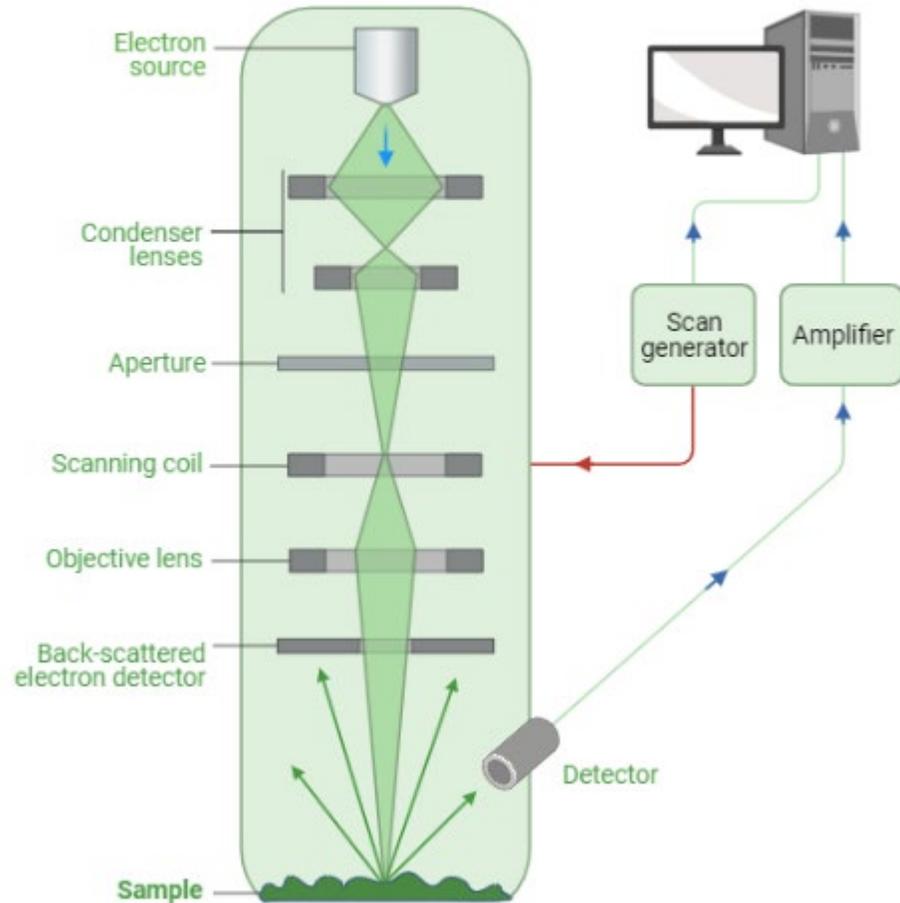
Разные режимы работы:



# Электронная микроскопия

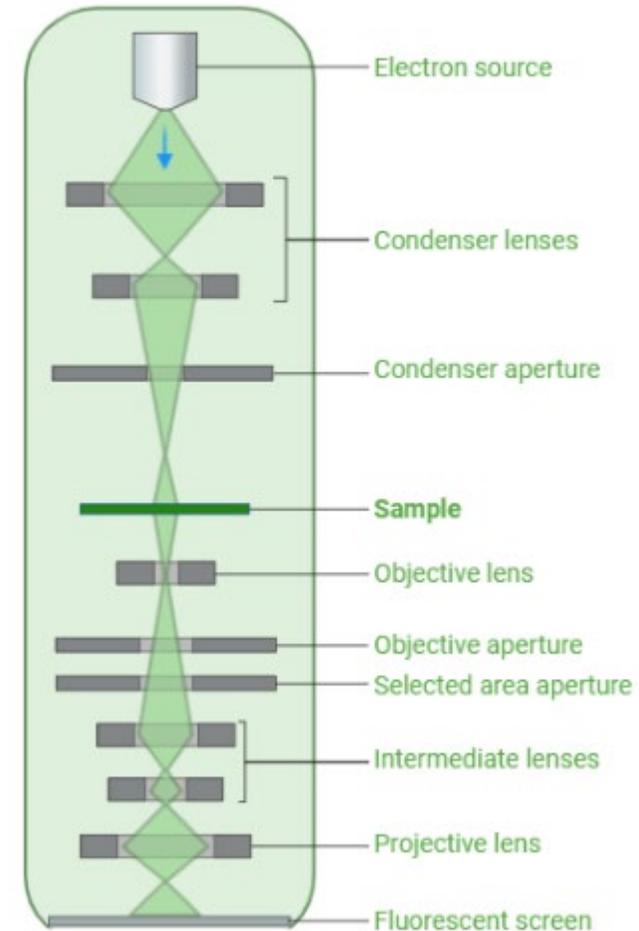
Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)

## Scanning Electron Microscopy (SEM)



Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ)

## Transmission Electron Microscopy (TEM)



# Электронная микроскопия

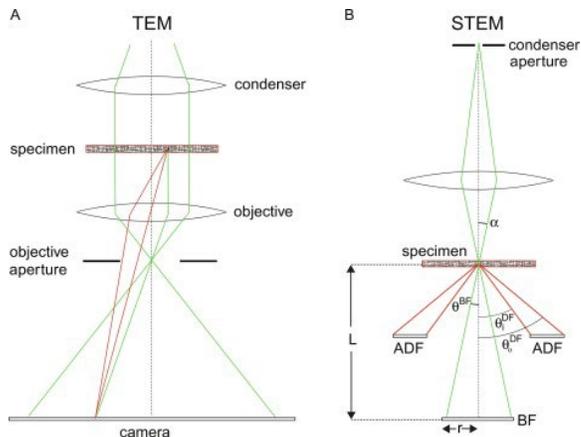
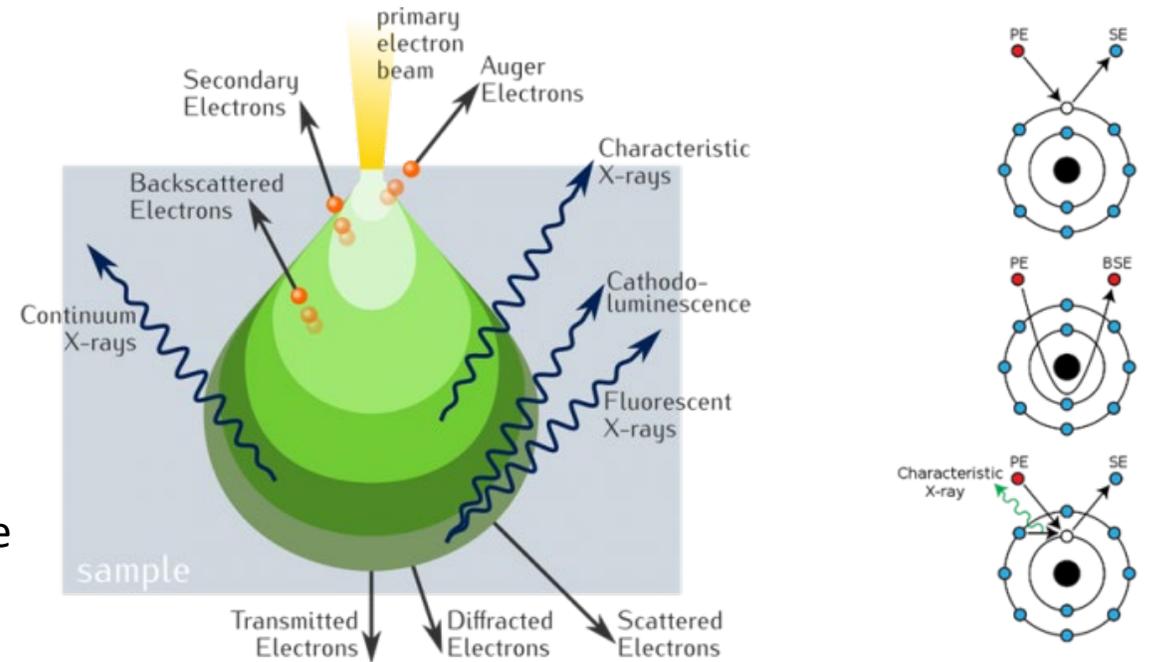
Два типа детектирующихся электронов:

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.

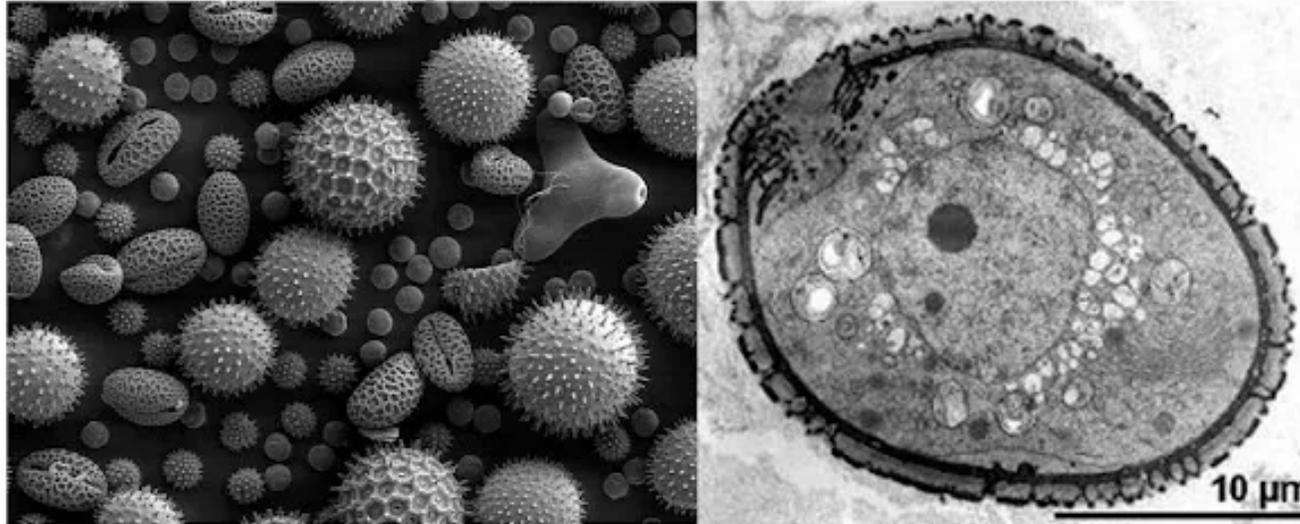
Виды взаимодействия электронов с веществом:



**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

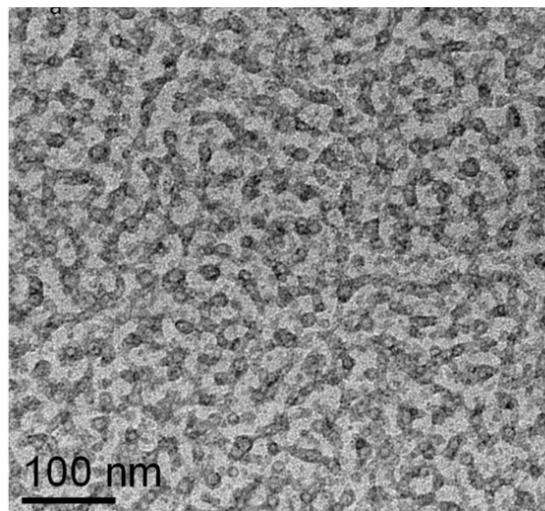
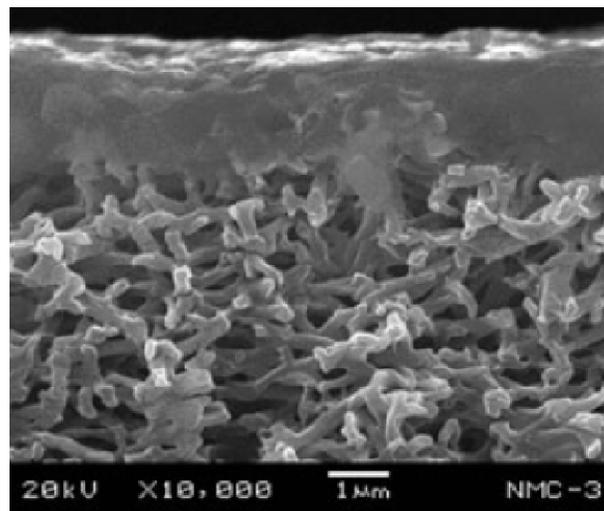
Примеры

СЭМ

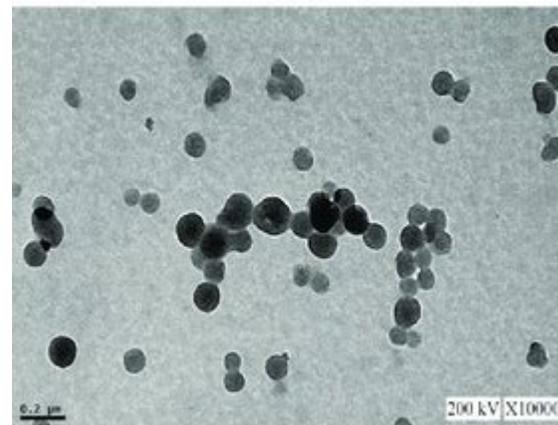
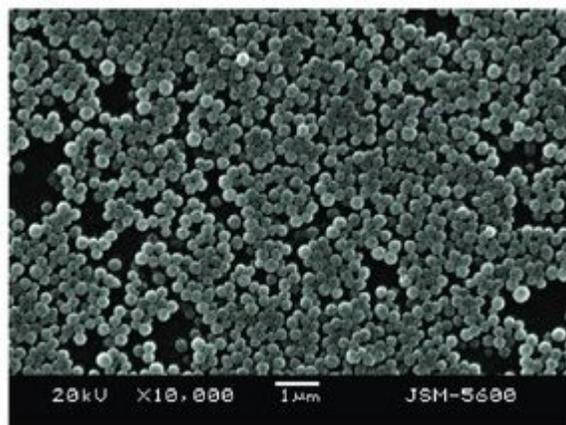
vs

ТЭМ

мембраны:



мицеллы:



# Криоэлектронная микроскопия, криоэлектронная томография

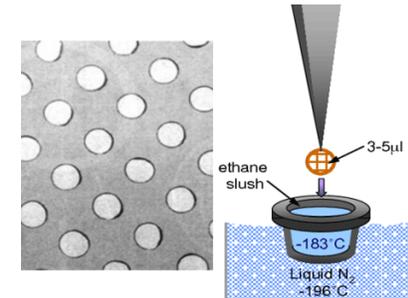
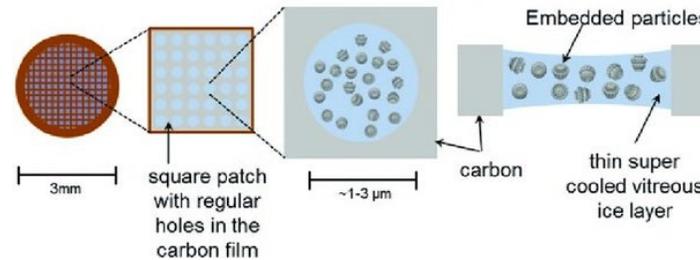
Нобелевская премия по химии 2017 года

Разрешение до 0.1 нм!

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

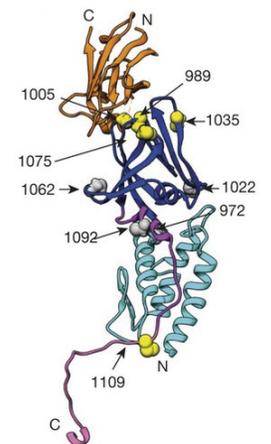
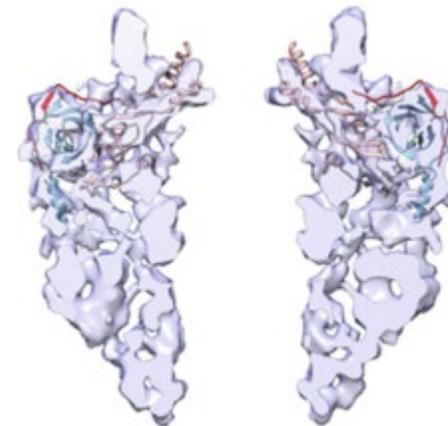
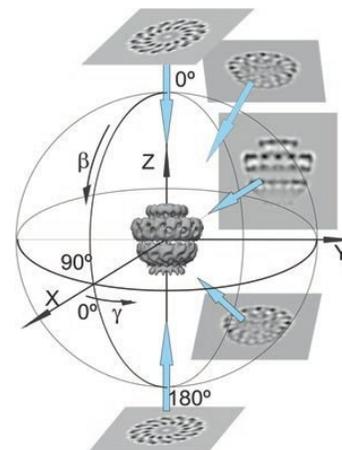
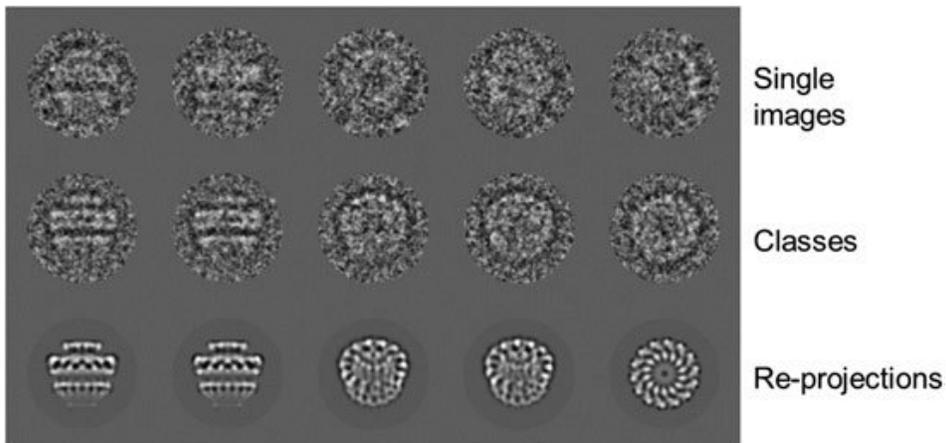
Проблемы традиционного ТЭМ:

- 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.

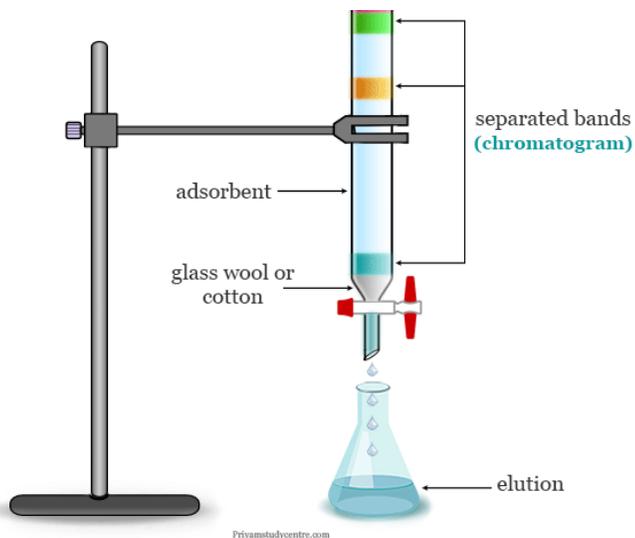
Неподвижная фаза – обычно твёрдая фаза, адсорбент или фильтр, наполнитель хроматографической колонки.

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

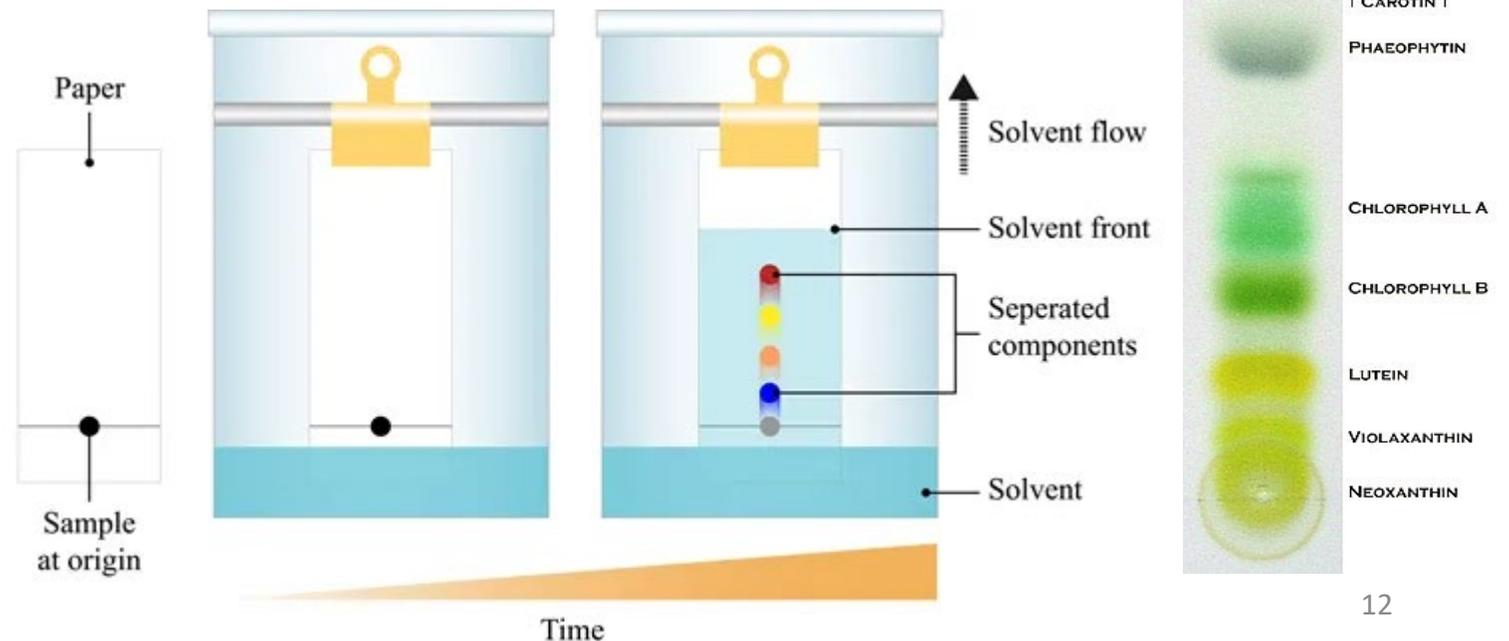


Михаил Семёнович Цвет  
(1872—1919)

Классический пример:



Бумажная хроматография:



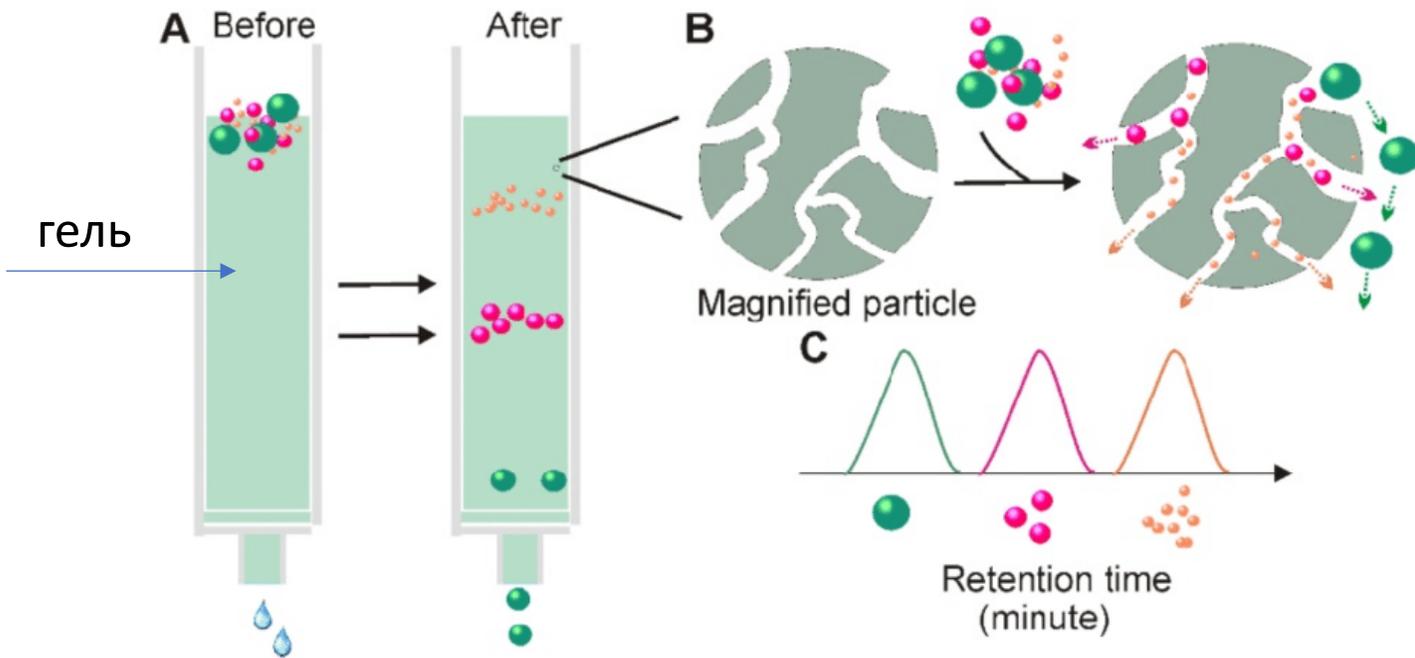
# Гель-проникающая хроматография

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

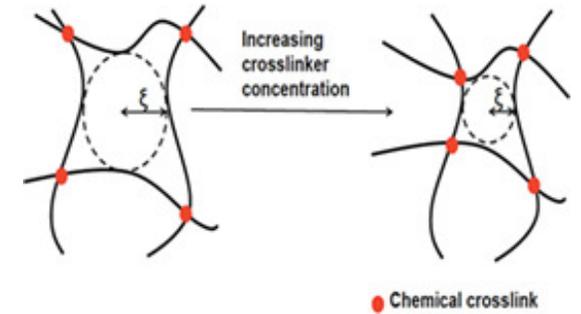
**Важно: все цепи в элюенте должны быть отдельными клубками ( $c < c^*$ ) в режиме хорошего растворителя!**

Способы определения выходящих молекул:

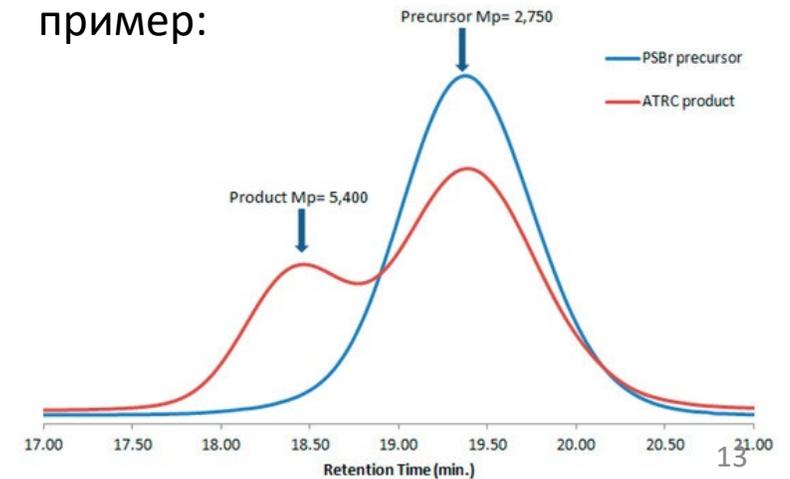
- 1) По концентрации. Обычно просто угол преломления или спектроскопические методы (UV, IR).
- 2) По размерам молекул. Светорассеяние (размер клубков), вязкость.



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



Типичный пример:

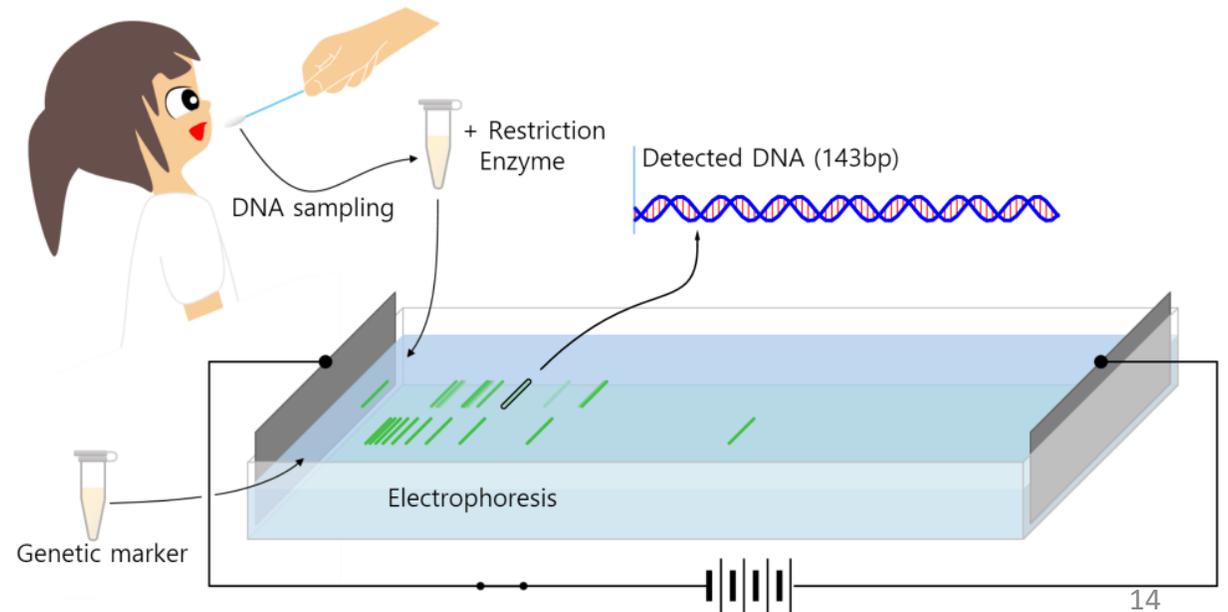
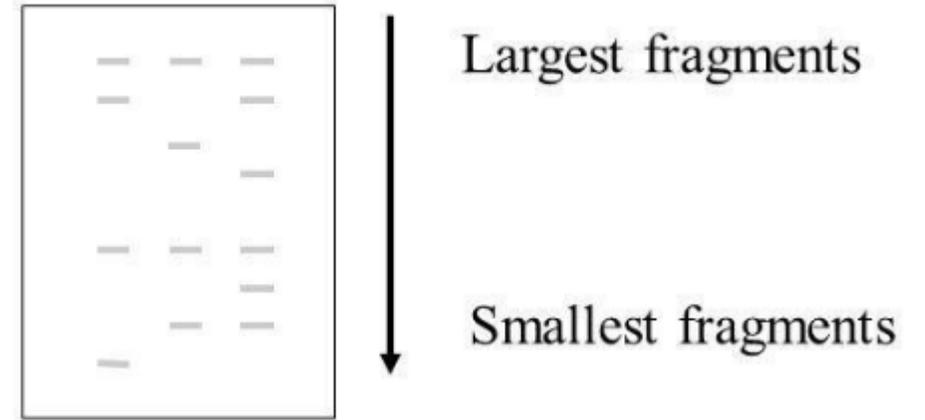
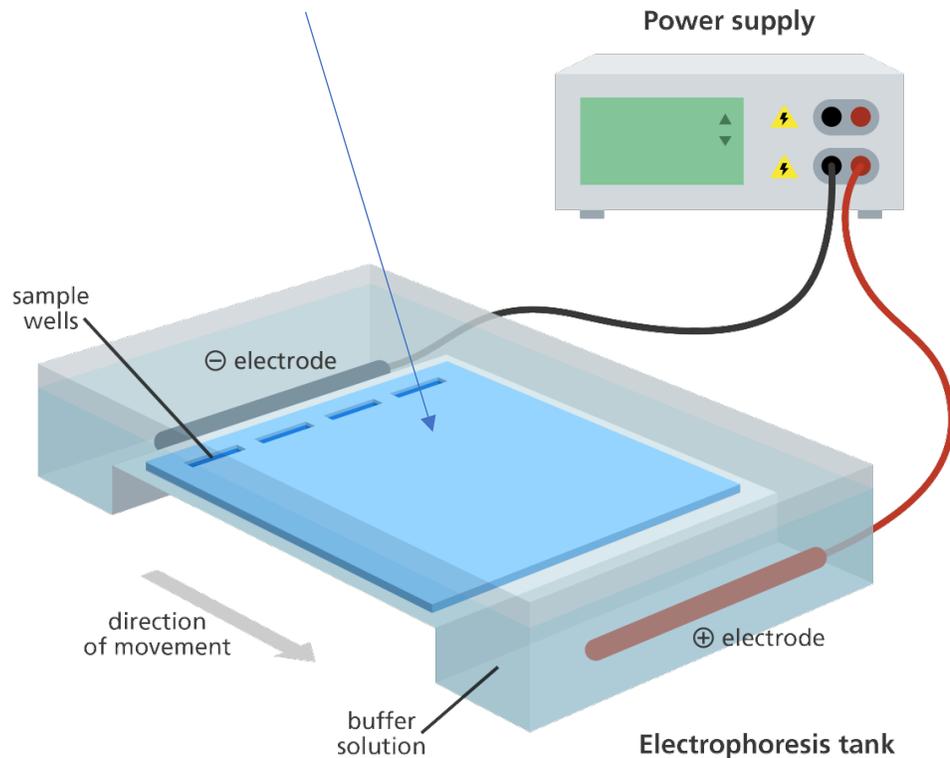


# Гель электрофорез

Для заряженных молекул, в основном ДНК.

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

Полимерный гель.

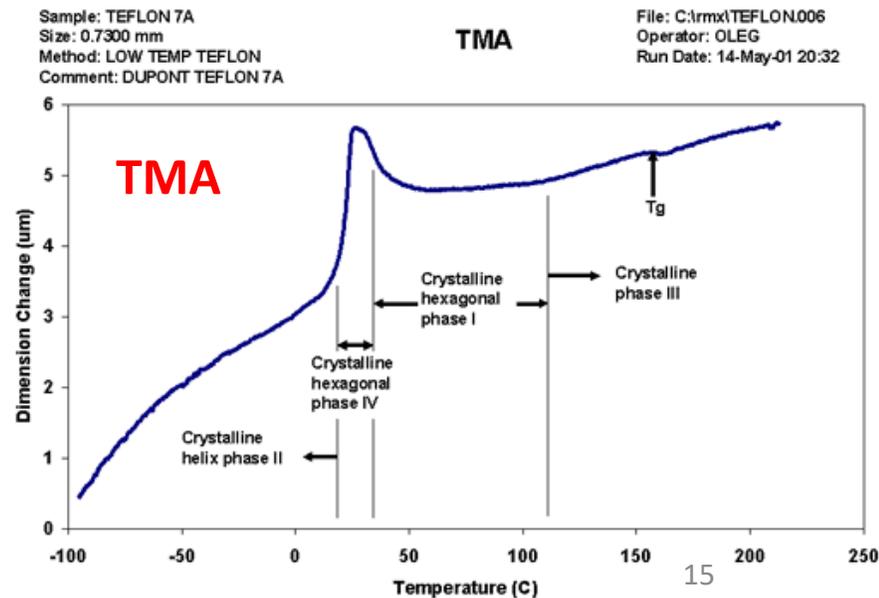
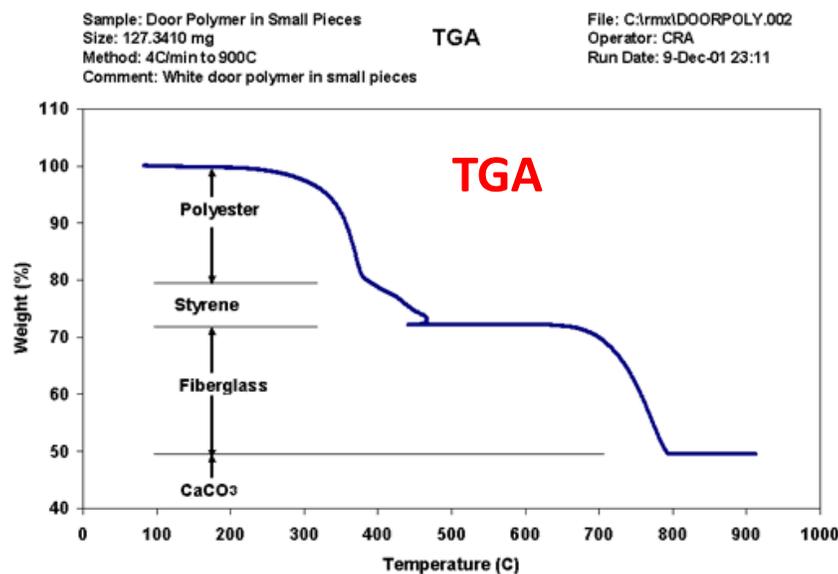
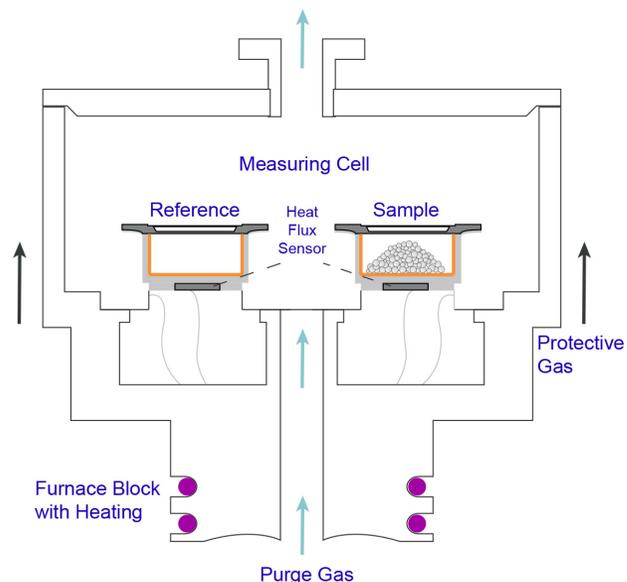
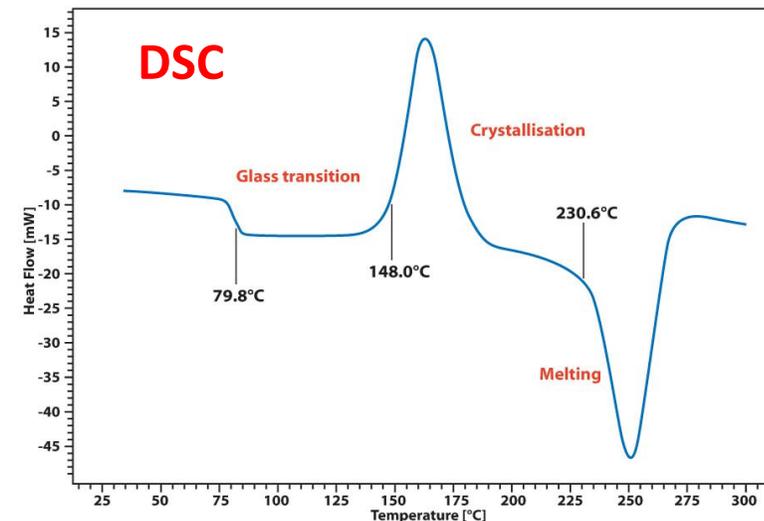


# Дифференциальная сканирующая калориметрия, DSC

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.



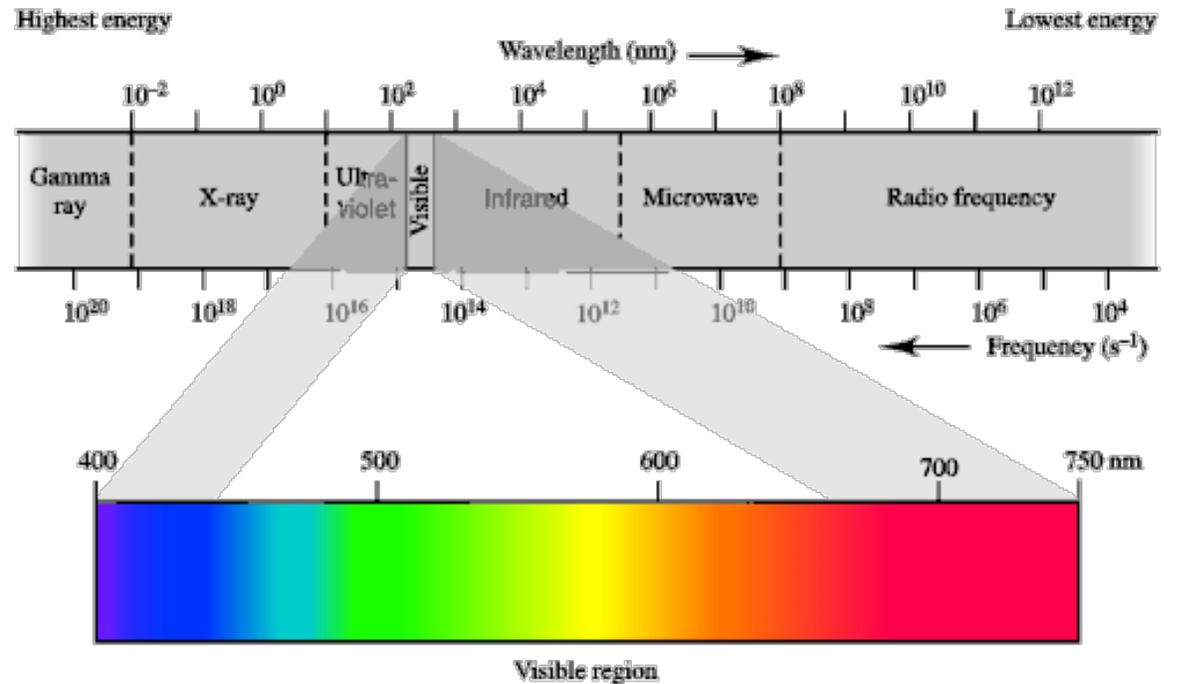
# Спектроскопия.

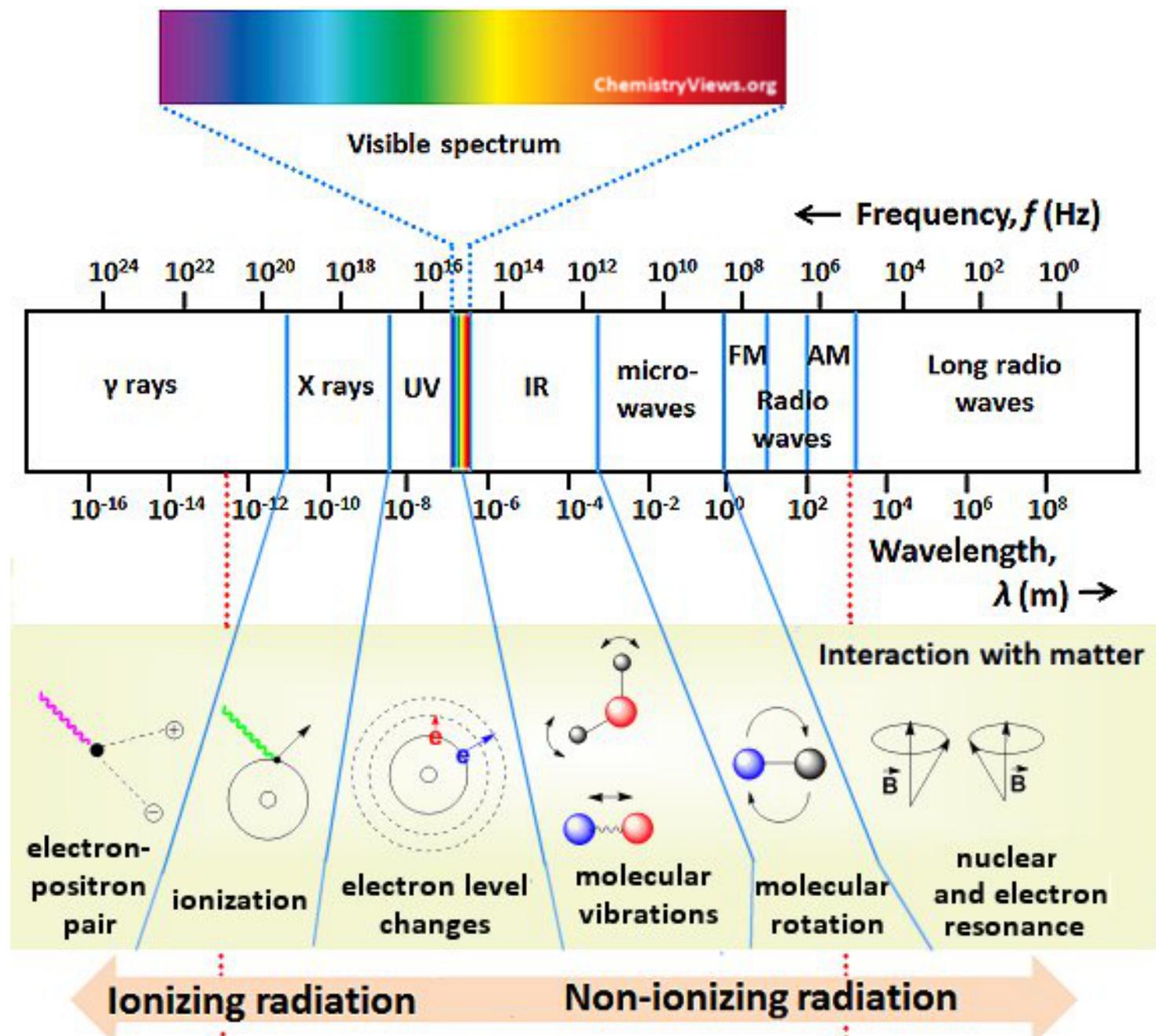
Исследование спектров излучения или отклика на излучение.

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

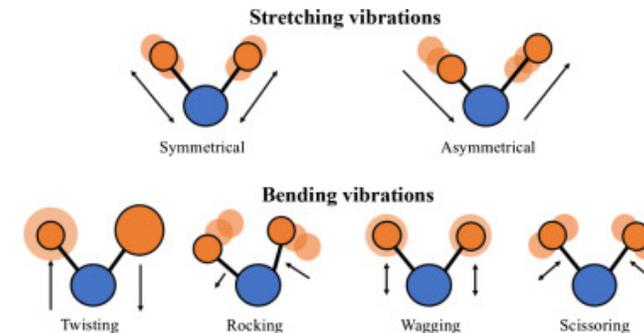




# ИК-спектроскопия, ИК-Фурье

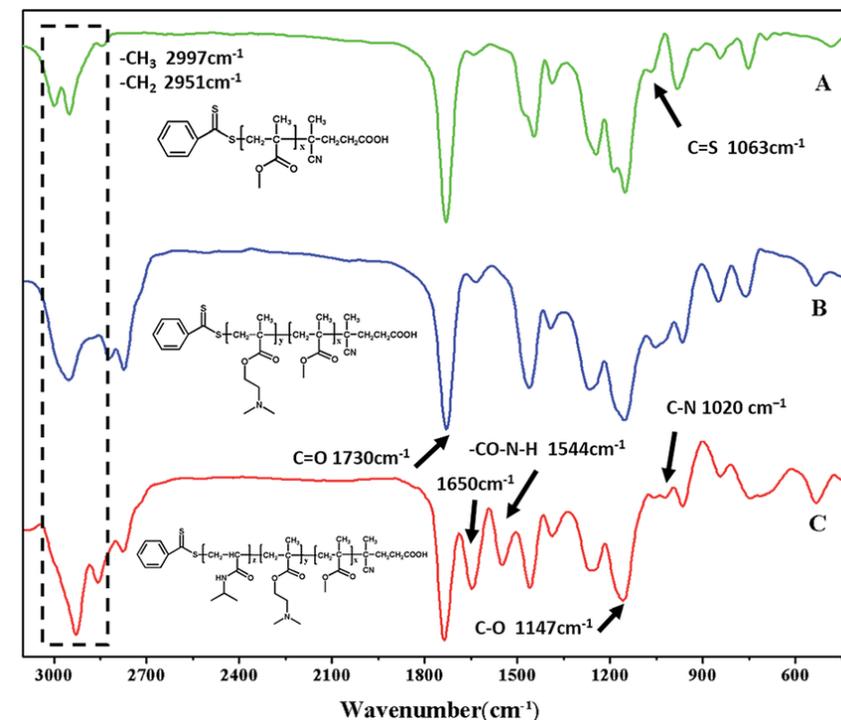
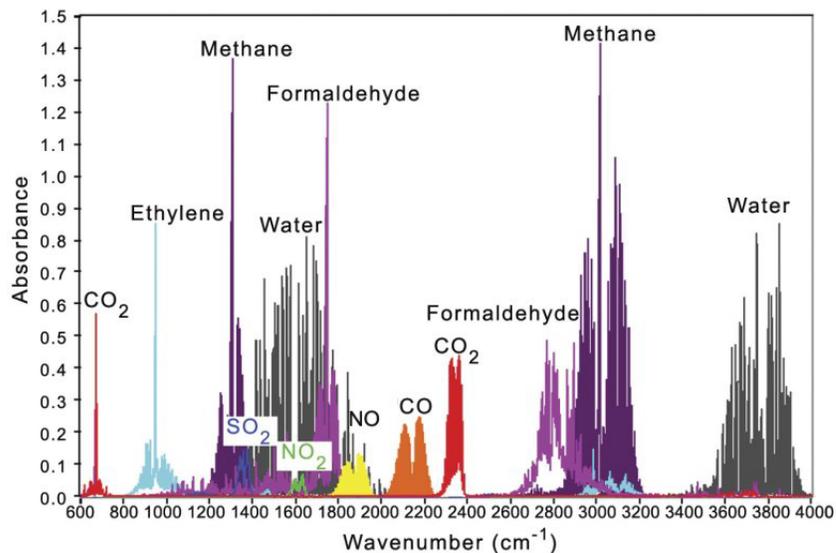
Проходящее излучение поглощается на характерных частотах. Изучает строение молекул, ковалентные связи и их подвижность. Неудобна для водных растворов.

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



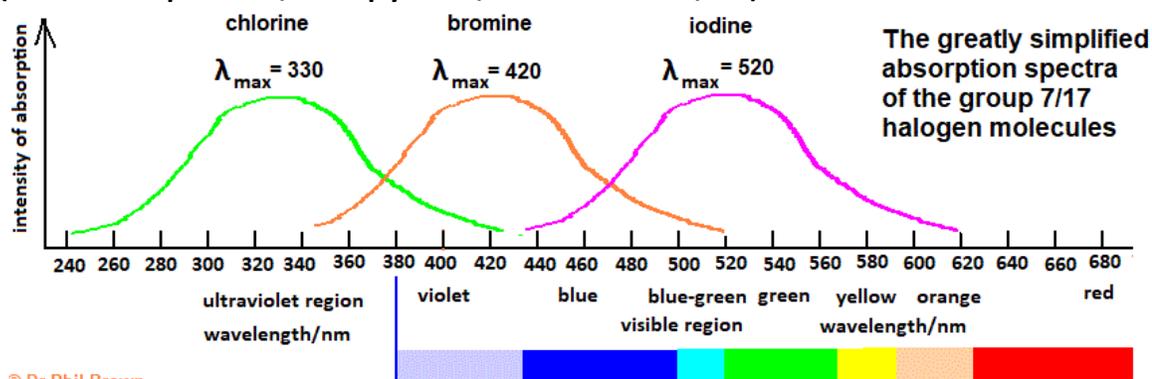
Фурье-спектроскопия – измеряется временные или пространственные распределения, после чего получают спектр с помощью преобразования Фурье.

# Ультрафиолетовая спектроскопия, UV-Vis

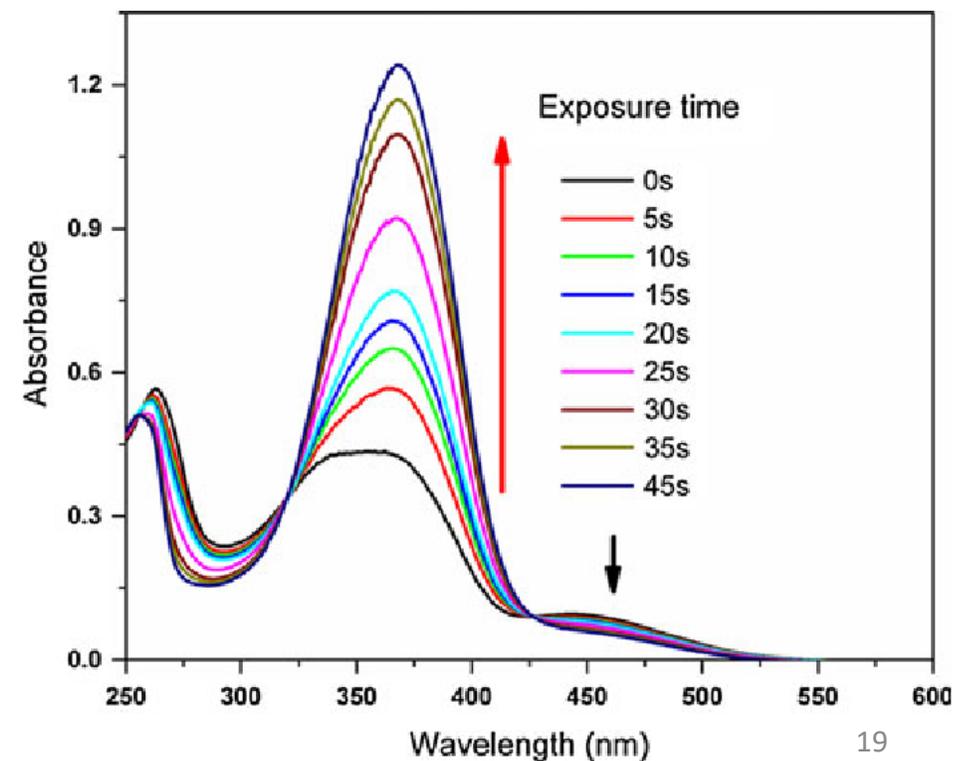
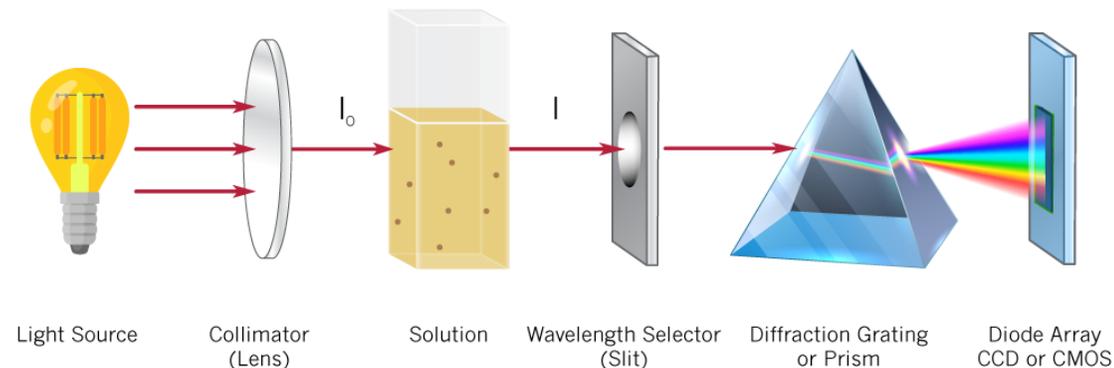
Более сильное воздействие, по сравнению с ИК.  
Фотон определенной частоты поглощается для перехода на более возбужденный уровень. Подходит для водных растворов.

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).

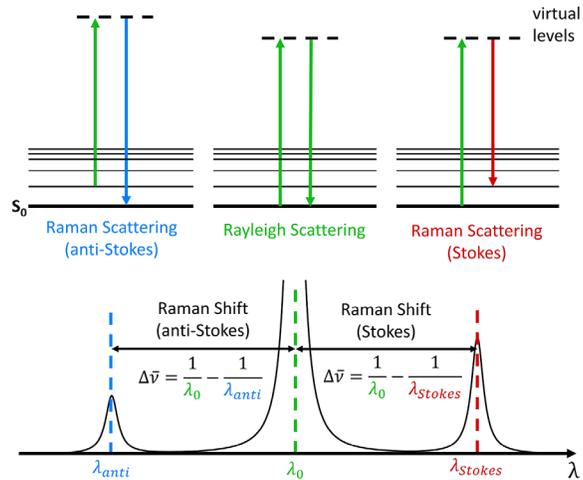


© Dr Phil Brown



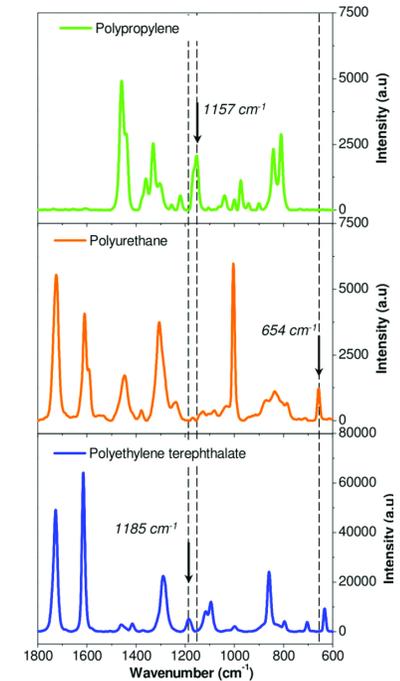
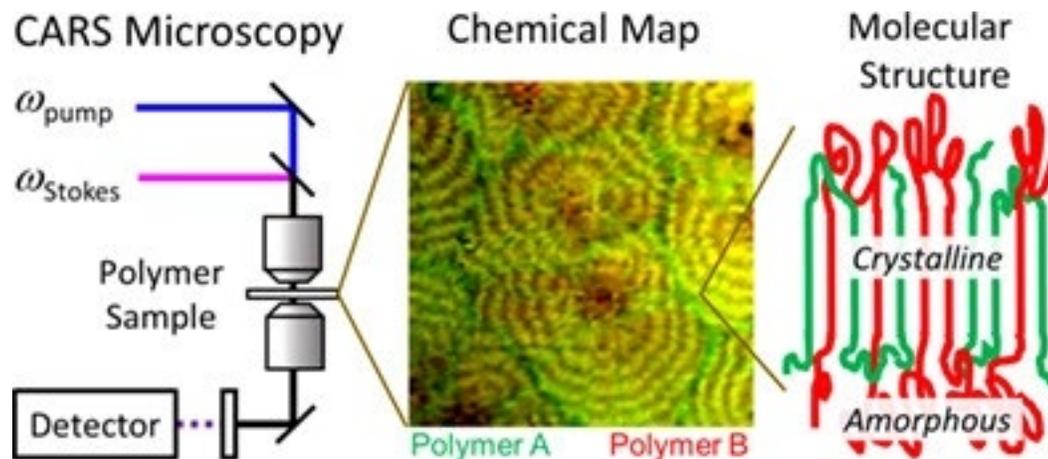
# Комбинационное рассеяние света (КРС, Раман)

Неупругое рассеяние фотонов. Также применяется в виде микроскопии.



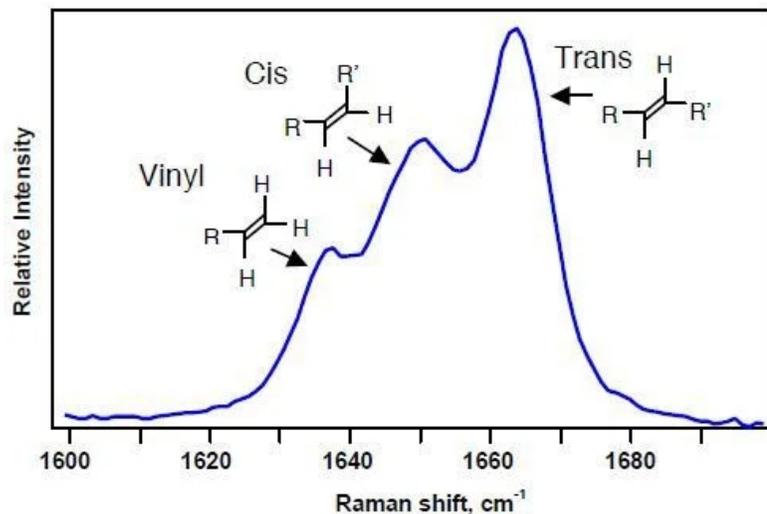
Чандрасекхара Венката Раман  
(1888-1970)  
Нобелевская премия по физике, 1930.

Примеры разных полимеров:

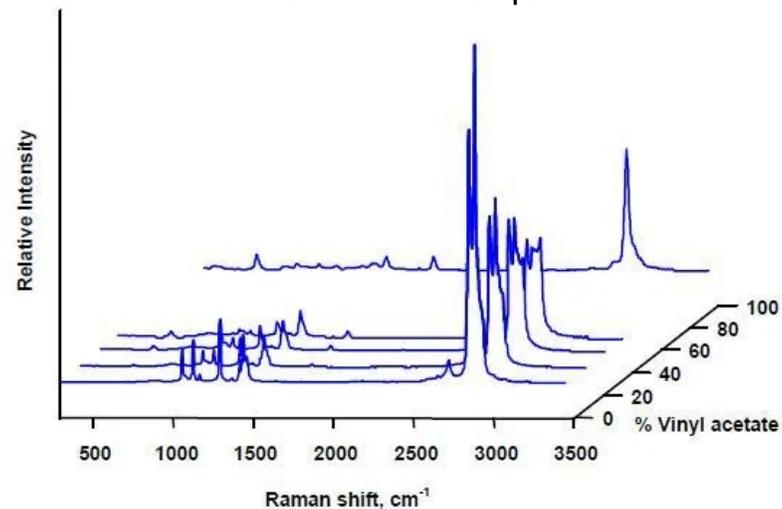


# Комбинационное рассеяние света (КРС, Раман)

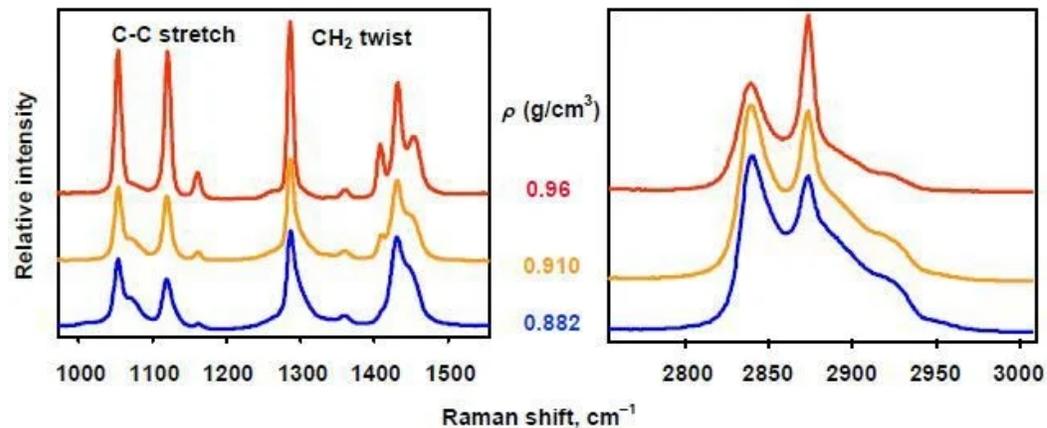
Определение изомерии полибутадиена:



Определение состава сополимера  
этилен-винилацетат:

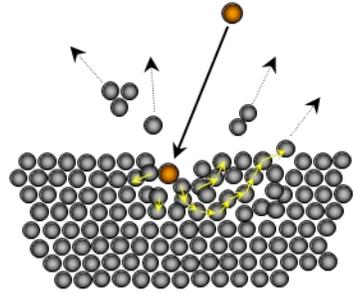


Сравнение полиэтилена разной плотности:

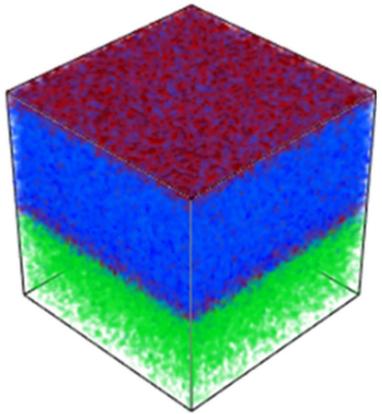
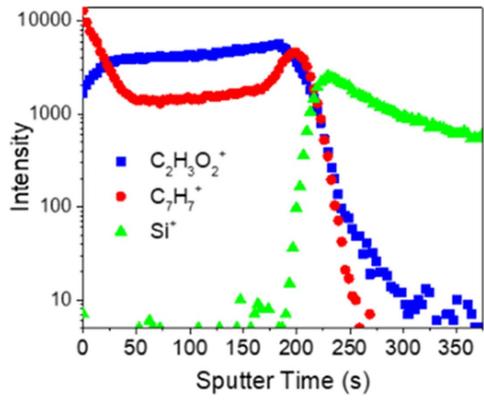
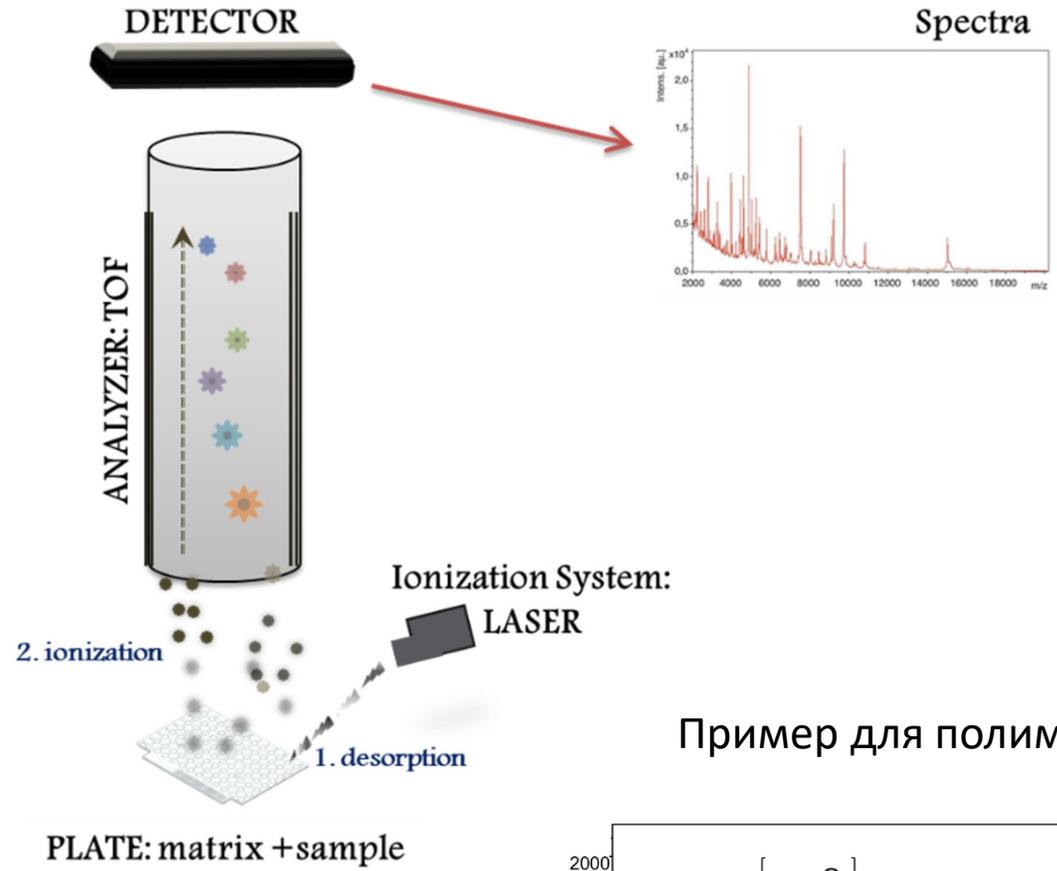


# Масс-спектрометрия

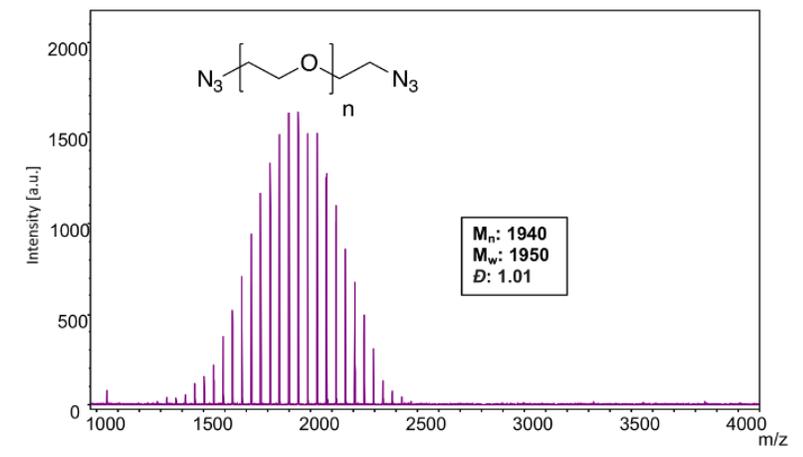
- Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов, **TOF-SIMS**



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



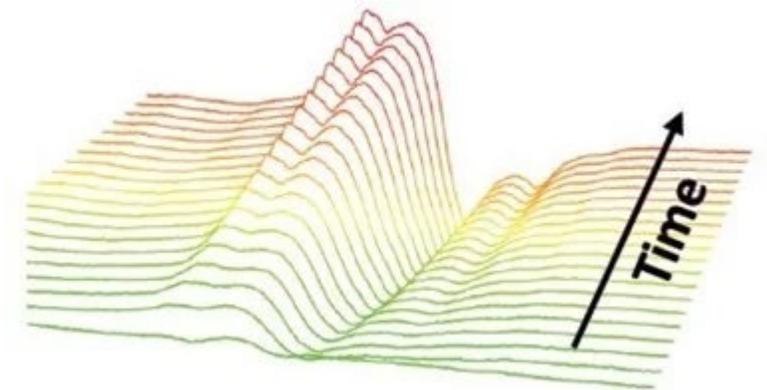
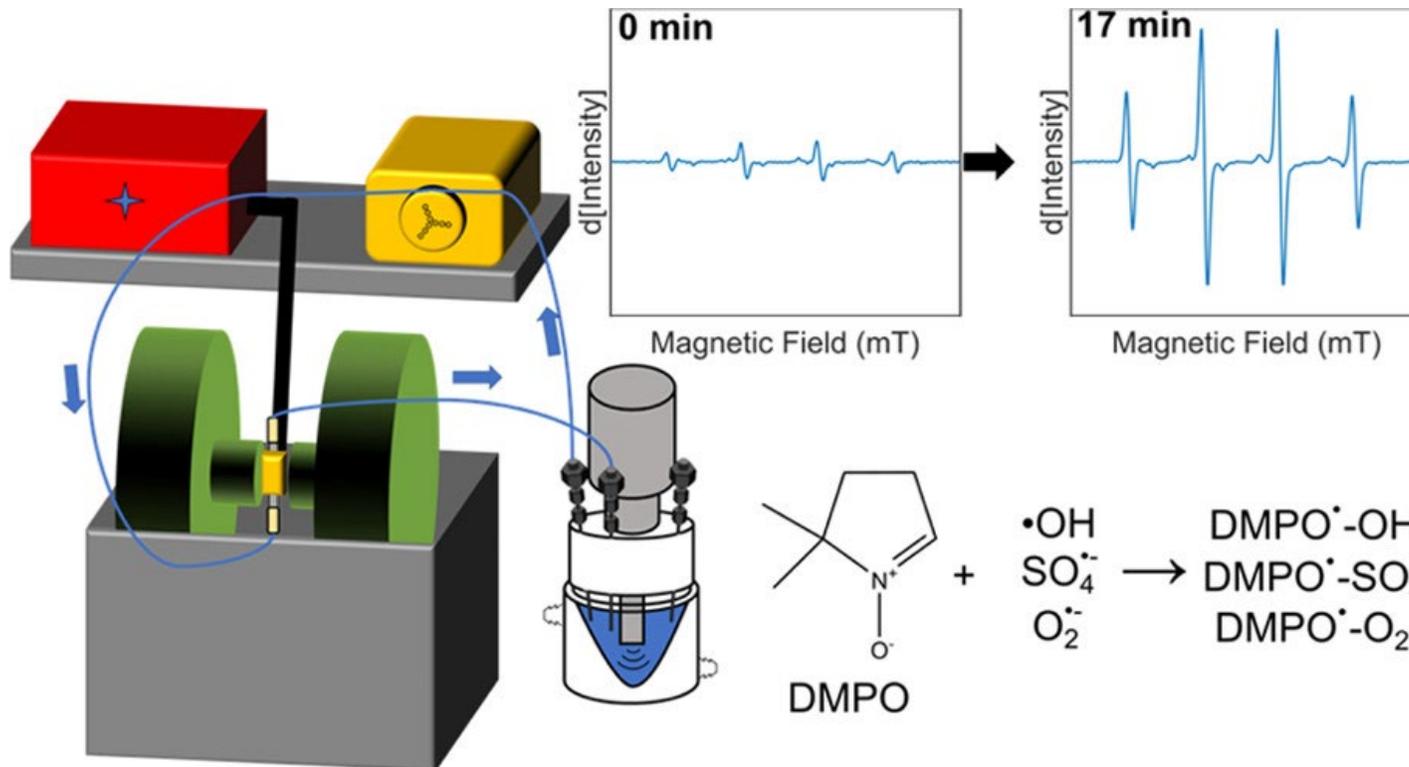
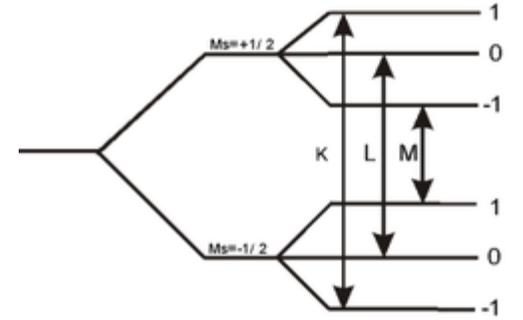
Пример для полимера:



# Электронный парамагнитный резонанс, EPR

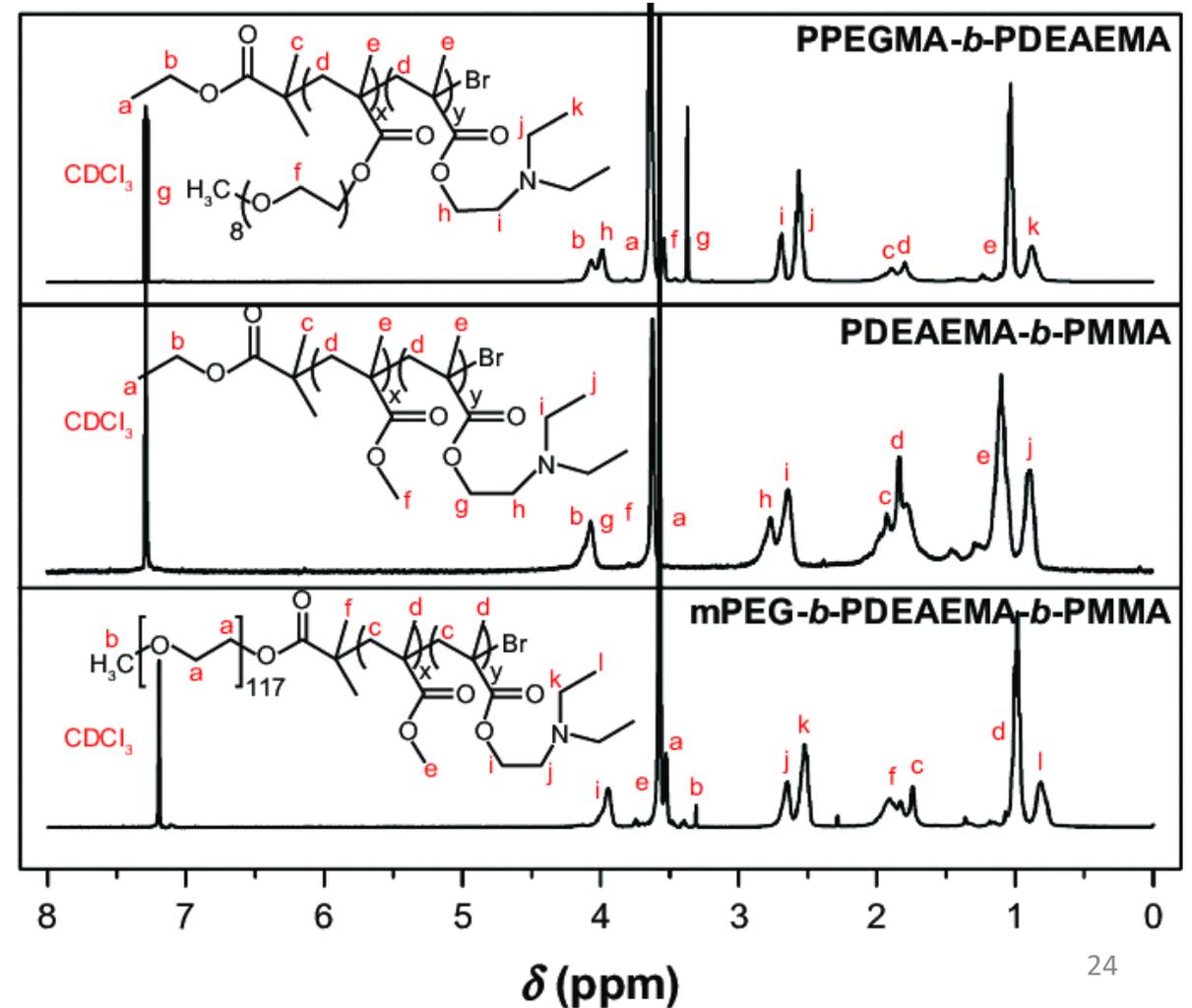
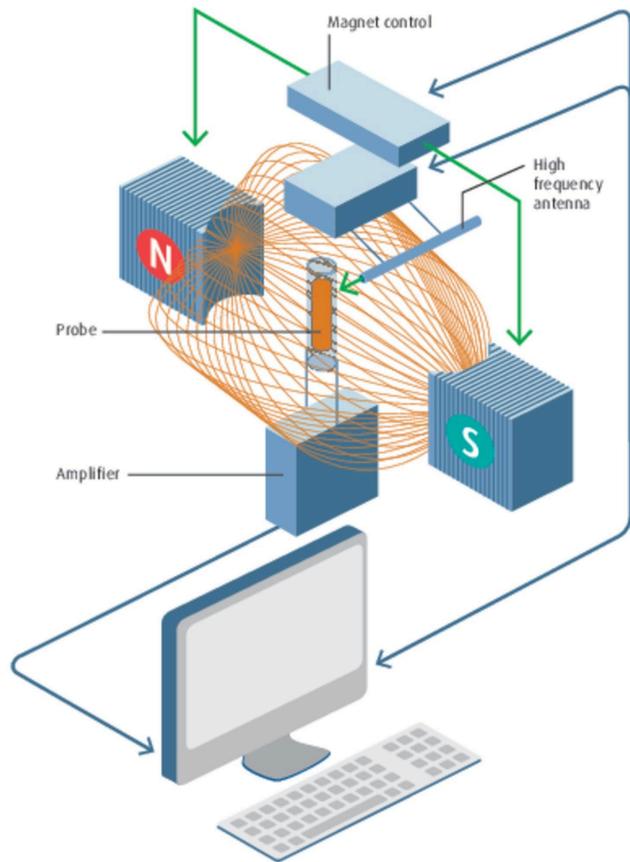
резонансное поглощение электромагнитного излучения неспаренными электронами

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

1. На каком микроскопе можно увидеть полимерные молекулы?
2. Как измерить молекулярную массу полимера?
3. Как понять из какого полимера материал? Какой у него состав?
4. Какие методы измерения зависимости свойств от температуры? Что они дают?

На следующей лекции:

1. Методы рассеяния.
2. Компьютерное моделирование.