

МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания к выполнению практических занятий по дисциплине
«Методы исследования полимерных материалов» для студентов магистров
08.04.01 «Строительство»

Казань
2017

УДК 691
ББК 38.3
Т38

Т38 Методические указания к выполнению практических занятий по дисциплине «Методы исследования полимерных материалов» для студентов магистров 08.04.01 «Строительство» / Сост.: Д.Б. Макаров – Казань: Изд-во Казанского государственного архитектурно-строительного университета, 2017.– 83 с.

В методических указаниях приводятся современные методы исследования полимерных строительных материалов и возможности их применения. Данные указания позволят студентам приобрести навыки исследования полимерных материалов для изучения их свойств и особенностей эксплуатации на строительных объектах.

Рецензент:

Кандидат технических наук, доцент
кафедры строительных материалов
КГАСУ

Халиуллин М.И.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Казанского государственного архитектурно-строительного университета

УДК 691
ББК 38.3

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2017

© Макаров Д.Б.
2017

ВВЕДЕНИЕ

Основная задача практических занятий – развитие у будущего магистра навыков самостоятельной исследовательской работы. В методических указаниях приводятся современные методы исследования полимерных строительных материалов и возможности их применения. Данные указания позволят студентам приобрести навыки исследования полимерных материалов для изучения их свойств и особенностей эксплуатации на строительных объектах.

Большое внимание уделяется рациональной поставке эксперимента, умения обработать и оценить полученные результаты исследований.

Каждое практическое занятие посвящено конкретному современному методу исследования полимерных строительных материалов.

Практическое занятие № 1

Измерение релаксационных характеристик полимерных материалов в изотермических условиях

Релаксация – это процесс структурной перестройки макромолекул при переходе от одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий. В этом смысле ВЭД, развиваемая в расплаве полимера при течении, связана с перестройкой структуры образца полимера в ходе процесса, который является релаксационным. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации τ , необходимым для перестройки сегментов, звеньев цепи, макромолекул и т.п. Каждому из них соответствует свое время релаксации и поэтому для полимера в целом характерен спектр времен релаксации. Тем не менее обычно пользуются усредненным временем релаксации, принимаемое за то время, в течение которого какое-либо свойство полимера уменьшилось в определенное число раз.

Время релаксации τ зависит и от коэффициента конформации разветвления.

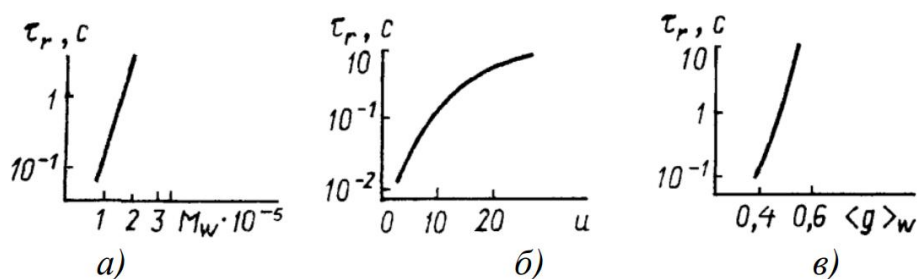


Рис. 1. Зависимость времени релаксации от молекулярной массы (а), от полидисперсности (б) и разветвлений макромолекул (в).

Приведенные рисунки свидетельствуют о том, что реологические, в данном случае релаксационные, свойства полимеров зависят от фундаментальных характеристик. Так, время релаксации зависит от молекулярной массы полимера, чем она выше, тем больше время релаксации. Существенная большая молекулярная масса полимера приводит к увеличению τ , т. к. на перемешивание сегментов и других элементов цепи полимеров требуется больше времени, чем для полимеров с низкой

молекулярной массой, и, следовательно, скорость развития ВЭД будет меньше. Ширина ММР также влияет на значение q , что видно из рис. 1, б. Влияние коэффициента конформации q показано на рис. 1, в. Оно такое же, как и влияние вязкости расплава полимера, с увеличением разветвленности макромолекул, τ возрастает до определенного значения.

Таким образом, реологические свойства полимеров зависят от его фундаментальных характеристик. Например, хорошо известно, что вязкостные свойства полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и ММР, в то время как высокоэластические свойства в большой степени определяются ММР и разветвленностью макромолекул. Показано, что характерное время релаксации линейного полимера зависит от молекулярной массы в той же степени, что и наибольшая ньютоновская вязкость. Существенное влияние на реологические свойства полимеров оказывают и технологические параметры переработки полимеров. Так, влияние температуры определяется в первую очередь гибкостью макромолекул и межмолекулярным взаимодействием. Например, гибкоцепные линейные полимеры полиэтилена высокой плотности имеют низкий коэффициент вязкости ($E\tau = 25 \div 29$ кДж/моль). Разветвленность макромолекул того же полимера приводит к возрастанию значения $E\tau$ вдвое ($42 \div 50$ кДж/моль).

Причем существует эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства - принцип температурно-временной суперпозиции - принцип, устанавливающий эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства полимеров.

При повышении температуры увеличивается подвижность макромолекул и уменьшается время их релаксации. Поэтому очень длительный релаксационный процесс можно провести за сравнительно короткое время, если повысить температуру. Из этого следует, что влияние

временного фактора и температуры свойства вязкоупругих материалов, находящихся под действием напряжений, эквивалентно. Эта закономерность и получила название принципа температурно-временной суперпозиции. Используя этот принцип можно осуществлять экстраполяцию от малых к большим временам релаксации, что сокращает время эксперимента. Экстраполяция сводится к тому, что экспериментальные кривые релаксации, полученные при различных температурах, сдвигают горизонтально переносом их вдоль оси логарифма времени на некоторую величину $\lg a_T$, до получения единой обобщенной кривой.

Температурные зависимости всех механических и электрических свойств аморфных полимеров выше T_c могут быть описаны одной функцией a_T , которая представляет собой отношение значения времени релаксации при температуре T к значению времени релаксации при температуре T_0 , принятой за стандартную. Для каждого полимера можно выбрать свою T_0 и выразить a_T как функцию разности $(T - T_0)$, причем для многих аморфных полимеров эта зависимость подобна и может быть выражена уравнением Вильямса-Лэндела-Ферри:

$$\lg a_T = - \frac{C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

где a_T - фактор сдвига или параметр приведения, ($C_1 = 17.44$ и $C_2 = 51.6$ - эмпирические константы в большинстве случаев, если $T_0 = T_c$).

На основании этого уравнения можно определять релаксации практически любой механической и электрической величины данного полимера при любой температуре выше его T_c .

Использование принципа температурно-временной суперпозиции позволяет прогнозировать изменение деформационных свойств полимеров на длительные сроки (годы) по данным непродолжительного (форсированного) эксперимента.

Контрольные вопросы и задания.

1. Что определяют реологические свойства полимеров?
2. Какие параметры характеризуют реологические свойства полимеров?
3. Что характеризуют вязкостные свойства полимеров?
4. От каких факторов зависит вязкость полимеров?
5. Чем обусловлено появление высокоэластичности в полимерных расплавах?
6. Опишите физический смысл релаксации полимеров.
7. От каких факторов зависит время релаксации?
8. По какому показателю судят о вязкостных свойствах полимера?

Практическое занятие № 2

Сканирующие методы измерения внутренних напряжений в полимерной матрице

Полимерные эмалевые и лаковые покрытия после их нанесения на поверхность изделий находятся в жидком состоянии. Затем в них происходит отверждение. Молекулы пленкообразующего покрытия вступают во взаимодействие (физическое или химическое) с атомами или молекулами подложки и образуют адгезионные связи. В это же время в объеме покрытия могут протекать химические реакции отверждения. Физическое структурирование и испарение растворителя. Химическое и физическое структурирование и испарение низкомолекулярных веществ из покрытия приводит к сокращению его объема и росту жесткости. Покрытие переходит из жидкого в вязкотекучее, а затем в твердое состояние. Адгезия покрытия к подложке препятствует свободной усадке покрытия, и в нем возникают упругие деформации. В начальный период отверждения они релаксируют за счет развития пластических и высокоэластических деформаций. Однако по мере роста жесткости покрытия релаксационные процессы затормаживаются, и в покрытии возникают внутренние напряжения, которые оказывают значительное влияние на долговечность покрытий и нередко приводят к их преждевременному разрушению (растрескиванию или отслаиванию).

Таким образом, основными причинами возникновения внутренних напряжений в полимерных покрытиях являются, во-первых, усадочные напряжения, равномерному распределению которых препятствуют адгезионные силы между покрытием и подложкой и жесткость подложки. Во-вторых, термические напряжения, возникающие при формировании покрытий вследствие различия коэффициентов линейного термического расширения материалов покрытия и подложки.

Одним из широко применяемых методов определения внутренних напряжений в покрытиях является консольный, основанный на определении

величины отклонения свободного конца консольно закрепленной подложки с покрытием.

Описание метода

Сущность метода заключается в следующем. На одну сторону тонкой пластины 1 из упругого материала наносится раствор высокомолекулярного вещества, из которого формируется полимерное покрытие 2 (рис.1),

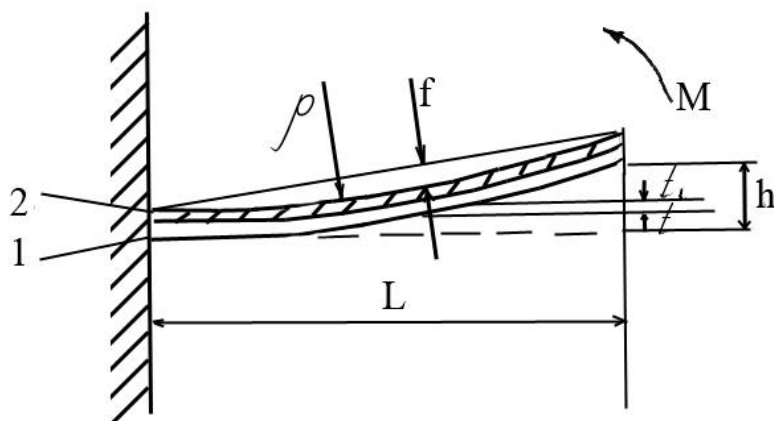


Рис. 1. Схема образца (подложки 1 с покрытием 2) для исследования внутренних напряжений консольным методом: 1- длина; t - толщина подложки; ρ - радиус кривизны; f - прогиб; h - отклонение конца пластины подложки; t_1 - толщина покрытия; M - изгибающий момент

В процессе отверждения покрытия в нем возникают внутренние напряжения, которые вызывают прогиб бипластины. Прогиб подложки с покрытием количественно можно охарактеризовать радиусом кривизны ρ , стрелой прогиба f, или отклонением h свободного конца консольно закрепленной пластины. Между этими тремя величинами имеется следующая связь:

$$\rho = l^2 / 8f = l^2 / 2h$$

Под действием внутренних упругих сил, вызывающих момент M, изгибаются одновременно подложка и покрытие. Сопротивление изгибу будет определяться жесткостью составного сечения такой бипластины.

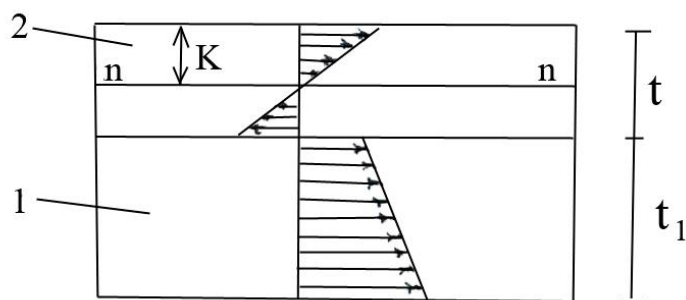


Рис.2. Эпюра напряжений при изгибе в бипластине:
 1 - покрытие; 2 – подложка; t - толщина подложки; t₁- толщина покрытия;
 nn - нейтральная линия; К - расстояние нейтральной линии
 от поверхности подложки.

Изгибающий момент определяется формулой:

$$M = \sigma_b t_1 b (t + t_1) / 2,$$

где: b - ширина покрытия и подложки.

Практика исследований показала, что при проведении опытов наиболее удобно для измерения внутренних напряжений наблюдать и измерять величину h. Поэтому ниже будет рассматриваться именно этот способ измерения внутренних напряжений в покрытиях.

Метод основан на измерении отклонения от первоначального положения свободного конца консольно закрепленной упругой металлической пластины с лакокрасочным покрытием под влиянием внутренних напряжений, возникающих в покрытиях.

Материалы: полимерное связующее; растворитель (ацетон); шкурка шлифовальная № 4; ветошь.

Инструмент: кисть хорьковая №№ 16-20.

Оборудование и приборы: микрометр МК 0, 25 или магнитный толщиномер КТП-1; консоли металлические; штатив для установления консолей; микроскоп измерительный МИР-12; устройство термостатирующее; осветитель ОИ-19; вискозиметр ВЗ-4.

Приспособление для измерения внутренних напряжений (рис.3) состоит из металлической коробки 1 с теплоизолирующим кожухом, внутри которой закреплены держатели с консолями (рис.4). Между днищами металлической коробки и теплоизоляционного кожуха вмонтирован нагревающий элемент или устройство для подачи хладоносителя. Металлическая коробка имеет смотровое окно 9, над которым помещается микроскоп 10, позволяющий измерять h . К каждому держателю крепится консоль (рис.4).

Консоль представляет собой две пластины из нержавеющей стали (80x15мм), толщиной 0,25-0,3 мм (пластина-подложка) и толщиной 1-1,5 мм (пластина-основание) 2. Обе пластины соединены точечной сваркой через стальную прокладку 3 из нержавеющей стали (120x15x2мм). В пластине основания иногда предусматривается три отверстия диаметром 10 мм для измерения толщины покрытия микрометром.

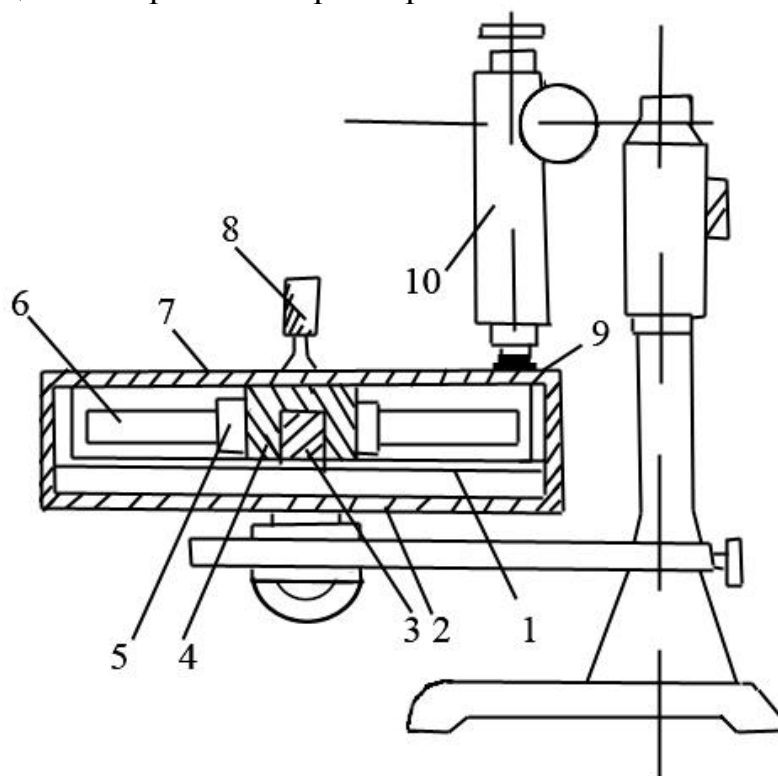


Рис.3. Приспособление для определения внутреннего напряжения.

- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1 - металлическая коробка; | 6 - пластина-подложка; 7 - крышка; |
| 2 - теплоизолирующий кожух; | 8 - ручка для вращения втулки; |
| 3 - штифт; | 9 - окно; 10 - микроскоп. |
| 4 - втулка; 5 - держатель; | |

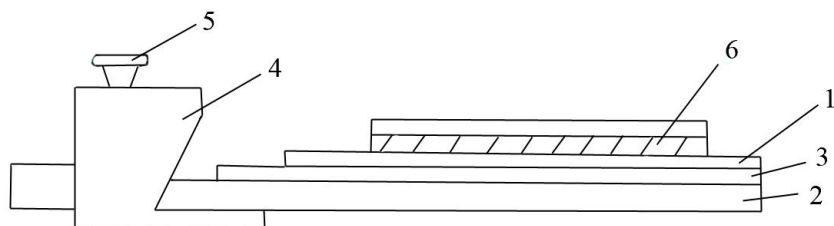


Рис.4. Консоли для определения внутренних напряжений.

- 1 - пластина-подложка;
- 2 - пластина-основание;
- 3 - прокладка;
- 4 - держатель;
- 5 - винт;
- 6 - лакокрасочная пленке.

Подготовка к испытанию

Пластина-подложка. Перед нанесением ЛКМ отшлифовать пластину абразивной шкуркой и обезжирить растворителем.

Измерить толщину подложки в трех местах по длине пластины. Закрепить консоль в держателе и установить на подставке. Правильно приготовить 6 образцов.

Полимерное связующее разбавить растворителем до вязкости 30 с по ВЗ-4.

Покрытие. Нанести связующее кисточкой на подложку так, чтобы не было натеков по краям и самостекания на обратную сторону пластины. Связующее нанести на 6 параллельных консолей.

Проведение испытаний

Пластину-консоль, окрашенную полимерным связующим, поместить на подставку и сразу измерить расстояние между пластиной-подложкой и пластиной-основанием. В процессе отверждения произвести замеры h_i через 6,12,24,120 часов.

После завершения процесса отверждения измерить длину пленки l , суммарную толщину подложки и покрытия $t + t_1$, в тех же трех точках по длине образца, в которых измеряли толщину подложки до нанесения покрытия, и вычислить толщину покрытия.

Внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ вычислить по формуле:

$$\sigma_{вн} = \frac{h E t}{3 l^2 (t + t_1) t_1}$$

где: h - отклонение пластины от первоначального положения, см

E - модуль упругости подложки, МПа (для стали $E = 1,96 \cdot 10^5$ МПа)

Толщину высушенного покрытия t_1 определить как среднее арифметическое из трех замеров вдоль длины консоли.

Оформление результатов

Определение $\sigma_{вн}$ провести на шести параллельных консолях.

За результат испытания принять среднее арифметическое из шести измерений. Полученные результаты оформить по форме графика, по оси абсцисс отложить продолжительность отверждения пленки (в ч.), а по оси ординат - величину внутренних напряжений (в Па).

Литература.

1. Сидорова В.И. Химия в строительстве: учебник для студентов, обуч. По напр. 270100 «Строительство» / - М: АСВ, 2010.- 344с.
2. Вернигорова В.Н. и др. Коррозия строительных материалов. М.: Палеотин, 2007.- 176с.
3. Барабанщиков Ю.Г. Строительные материалы и изделия. Учебник, 2008, Академия.- 368с.
4. Корякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., "Химия", 1977.- 238 с.

Практическое занятие № 3

Измерение характеристик ползучести полимерных материалов в изотермических условиях

Ползучестью называется процесс нарастания остаточной деформации во времени при постоянной нагрузке или напряжении и температуре.

В технической литературе термин «ползучесть» часто заменяют термином «вязкоупругость».

Явление ползучести присуще всем материалам, но не все они обладают им в одинаковой мере. В металлах ползучесть обнаруживается лишь при высоких температурах, а в цветных металлах (свинец, медь и др.) может проявляться и при обычных температурах. Наиболее ощутим процесс ползучести в бетоне, грунтах, полимерах. Деформации ползучести могут быть весьма существенными и заметно влиять на работу конструкции. Известны случаи разрушения котельных труб под постоянным давлением вследствие ползучести материала. Установлено, что в результате ползучести бетона напряжения в арматуре железобетонных конструкций могут увеличиться в 2...2,5 раза, а перемещения в 3...4 раза. Накопление деформаций ползучести в лопатках и дисках турбин может привести к опасному уменьшению зазора между концами лопаток и кожухом двигателя, к заклиниванию и поломке лопаток. В других случаях чрезмерное удлинение детали в условиях ползучести может привести к уменьшению поперечного сечения и разрушению детали при напряжениях, гораздо меньших, чем те, которые она может выдержать при обычном статическом нагружении без длительной выдержки под нагрузкой. Поэтому учет фактора ползучести имеет существенное значение для правильной работы конструкций при действии внешних сил.

Предположим, что в начальный момент времени деформации имеют значения $\varepsilon^{(0)}$, равное упругой деформации или суммарной упругой и пластической деформацией (рис.2). Обычно считается, что время нагружения

(или разгрузки) образца пренебрежимо мало по сравнению с временем проведения эксперимента, в связи с чем можно положить, что напряжение и деформация $\varepsilon^{(0)}$ появляются мгновенно.

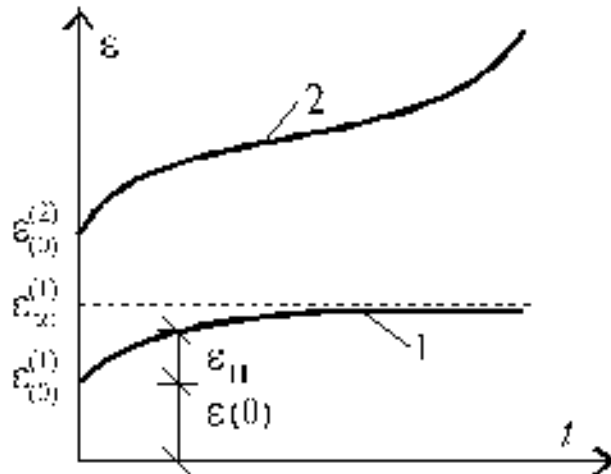


Рис. 2. Момент времени деформации

1 - стадия ползучести называется установившейся;

2 - стадия ползучести называется неустановившейся.

С увеличением времени t наблюдается возрастание деформаций. Если процесс сопровождается уменьшением скорости деформирования $\dot{\varepsilon}$ (точкой обозначена производная по времени t) и при $t \rightarrow \infty, \dot{\varepsilon} \rightarrow 0$, то эта стадия ползучести называется *установившейся* (1) (рис.2). Если деформация ползучести имеет тенденцию к беспредельному увеличению и в итоге сопровождается разрушением материалов конструкции, то эта стадия ползучести называется *неустановившейся* (2) (рис.2).

Заметим, что характер протекания ползучести во времени очень чувствителен в зависимости от интенсивности напряжений и температуры. Увеличение интенсивности напряжений или градиента температуры, как правило, приводит к возрастанию деформаций ползучести.

Если увеличение деформаций ползучести пропорционально увеличению напряжений, то имеем дело с *линейной ползучестью*, в противном случае - с *нелинейной ползучестью*. Установлено, что ползучесть

металлов при высоких температурах нелинейная, а бетона, пластмасс при малых напряжениях – линейная. В частности, линейная ползучесть бетона при сжатии имеет место при напряжениях, меньших приблизительно половины призмочной прочности.

На ползучесть различных материалов кроме перечисленных оказывают значительное влияние и другие факторы. Например, на ползучести бетона сказываются влажность, свойства заполнителя, вид цемента, водоцементное отношение, масштабный фактор и т.д.

В некоторых случаях наблюдается изменение механических свойств материала по истечении длительного времени при неизменных внешних условиях и в ненагруженном состоянии. В бетоне, например, это явление обусловлено длительными химическими процессами, происходящими в цементном камне, в пластмассах, каучуках и в материалах органического происхождения – медленно протекающими окислительными процессами. Отмеченные явления приводят к так называемому *старению материалов*. В результате старения они через определенный промежуток времени не могут быть использованы в качестве конструктивных. Установлено, что деформация ползучести при старении зависит не только от продолжительности действия нагрузки, но и от возраста самого материала, который нагружается не сразу после его изготовления.

Известны четыре вида ползучести:

- **неупругая обратимая ползучесть**, которая считается неопасной для конструкций, т.к. она протекает при напряжениях сдвига ниже критических ($\tau_{кр}$);

- **логарифмическая ползучесть** протекает в области относительно низких температур;

- **высокотемпературная ползучесть** – которая протекает при $(0,4...0,6)T_{пл}$, где $T_{пл}$ - температура плавления материала;

- *диффузионная ползучесть* реализуется при очень высоких температурах порядка $(0,8...0,9)T_{пл}$.

Одним из важнейших проявлений релаксационных процессов является упругий гистерезис, сущность которого заключается в следующем. Если действовать на образец постепенно возрастающим напряжением, а затем уменьшать его с той же скоростью, то кривая «напряжение – деформация», отвечающая росту напряжения, не совпадет с кривой падения, т.е. изменение деформации D отстает от изменения напряжения σ . Кривая убывания деформации при понижении напряжения не возвращается в начало координат и соответствует вполне определенному значению деформации D_1 , которую формально можно принять за необратимую остаточную деформацию (рис. 3).

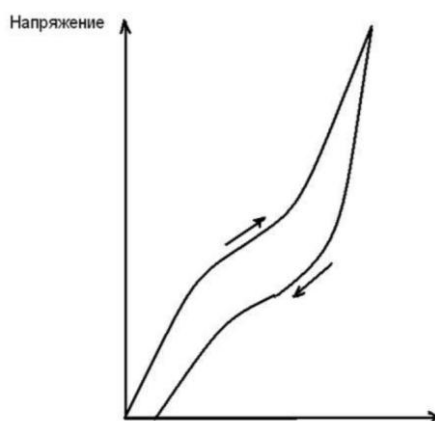


Рис. 3. Петля гистерезиса.

1 – Нагрузка;

2 - Разгрузка.

Однако со временем эта деформация постепенно убывает, поэтому ее называют кажущейся остаточной деформацией. Явление упругого гистерезиса зависит от скорости нагружения и температуры. Если время действия нагрузки равно времени релаксации, $t = \tau$, то петля вырождается в равновесную кривую.

Практическое занятие № 4

Изучение структуры и состава полимерных материалов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Электронный парамагнитный резонанс (далее – ЭПР) был обоснован в работах А. Эйнштейна. Экспериментально эффект впервые наблюдал в 1944 году в Казани Евгений Константинович Завойский. Явление электронного парамагнитного резонанса заключается в регистрации поглощения электромагнитной энергии при переходах между спиновыми уровнями основного орбитального уровня. Проиллюстрировать это можно упрощенным примером.

Любой электрон находится в постоянном движении. Движение электрона, как заряженной частицы с ненулевой массой, приводит к возникновению электрического и магнитного полей. Метод ЭПР основан на магнитных свойствах электрона, поэтому электрон должен быть неспаренным – магнитные моменты спаренных электронов компенсируют друг друга. При наложении на систему из таких электронов внешнего магнитного поля все, ранее беспорядочные, ориентировки магнитных моментов электронов сведутся к двум возможным: по полю и против поля (или параллельно и антипараллельно, т.к. это векторные величины). Ориентировка против поля соответствует возбужденному состоянию, энергия которого больше, нежели состояния с ориентировкой по полю (параллельного). Далее к такой системе подводится СВЧ – излучение. При определенных параметрах длины его волны (мм – см диапазон), когда энергия кванта излучения будет соответствовать энергии перехода между состояниями, электроны начнут поглощать ее, переходя из обычного состояния в возбужденное, из параллельной ориентировки в антипараллельную. Такое поглощение может быть зарегистрировано, а его величина измерена. В первом приближении это и есть явление электронного парамагнитного резонанса.

Энергия спинового энергетического состояния в магнитном поле:

$$E = g \beta H m_s \quad (1)$$

где E – энергия диполя, g – фактор спектроскопического расщепления (g -фактор), m_s – магнитное квантовое число, β – магнетон Бора, H – напряженность магнитного поля.

При резонансном поглощении энергии кванта СВЧ ($h\nu$) происходит спиновой переход из невозбужденного состояния в возбужденное.

Структура спектров ЭПР. Спин электрона равен $1/2$. Спин атома или иона (S) равен векторной сумме спинов всех электронов незаполненной оболочки. Спин полностью заполненных электронных оболочек равен нулю. Рассмотрим в качестве парамагнитного центра ион Mn^{2+} . На его d – оболочке, вмещающей 10 электронов, находятся 5 электронов. То есть $S = 5/2$, а m_s принимает значения $5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$. Макроскопически это можно представить следующим образом. Если спин одного электрона направлен в противоположную сторону, то сумма спинов будет равна $3/2$. Если спины двух электронов направлены в противоположную сторону, то суммарный спин будет $1/2$. Аналогично можно представить и другие состояния (Рис. 1). Электроны неразличимы, поэтому нельзя сказать, какой из них в данный момент обладает той или иной ориентацией спина. Это означает, что величина спина S характеризует весь атом или ион, а не отдельные электроны. Проекция спина на ось, совпадающую с направлением внешнего магнитного поля, принимает значения от $5/2$ до $-5/2$. Следует, однако, отметить, что данное объяснение является в значительной мере иллюстративным.

При отсутствии внешнего магнитного поля энергии всех энергетических уровней будут совпадать, т.е. они будут вырождены. Наложение внешнего магнитного поля снимает вырождение, появляется возможность поглощения энергии и перехода с одного спинового уровня на

другой. Количество уровней (кратность вырождения) определяется соотношением $n = 2S+1$. Для $S=5/2$ $n = 6$.

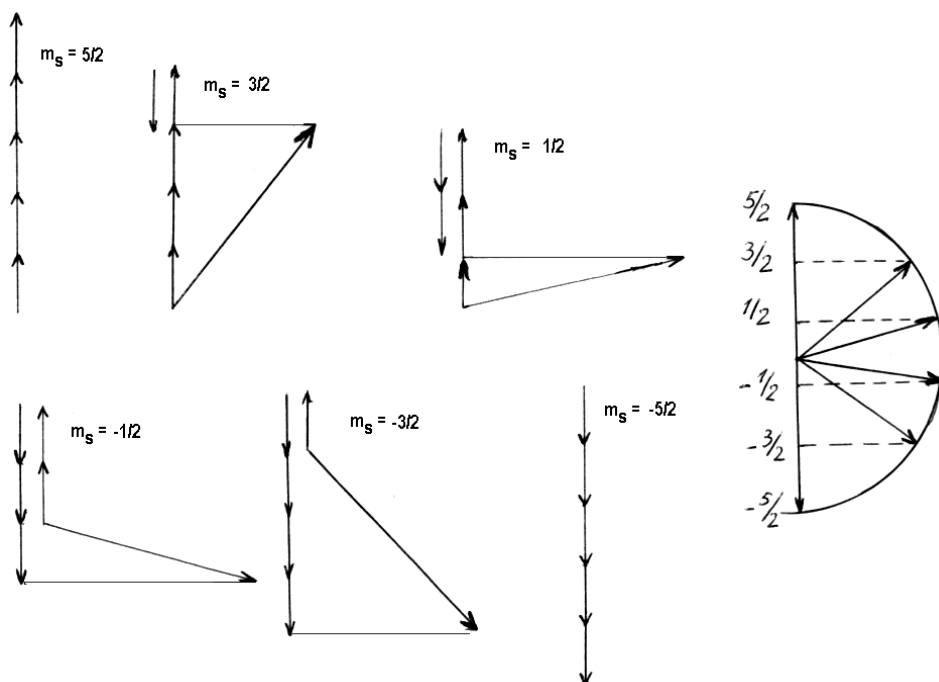


Рис. 1. Ориентация спинов в ионе Mn^{2+} . Квантовое число m_s .

Если в качестве образца взять, например, раствор, содержащий парамагнитные ионы (в данном примере – не Mn^{2+} , но с $S=5/2$, то для определенной напряженности магнитного поля энергия всех переходов будет одинакова (Рис. 2). В этом случае спектр ЭПР состоит из одной линии.

Рис. 2. Расщепление спиновых уровней и спектр ЭПР для раствора парамагнитных ионов с $S = 5/2$. Форма спектра ЭПР, отличающаяся от привычных кривых поглощения в других методах, связана с тем, что в ЭПР в качестве спектра принято записывать не саму линию поглощения, а ее первую производную.

$5/2$ будут отличаться энергиями. Кристаллическое поле снимает спиновое вырождение. Это расщепление называется начальным расщеплением, оно существует, в том числе, и при отсутствии внешнего магнитного поля. В такой системе явление резонансного поглощения при переходах между различными спиновыми энергетическими состояниями

будет происходить при различных значениях внешнего магнитного поля. В результате этого одна линия поглощения расщепится на несколько. Число линий равно $2S$. Такая структура спектров поглощения называется тонкой структурой – ТС (Рис. 3). $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$, \pm Если поместить такой ион в кристаллическую решетку, то кристаллическое поле будет оказывать влияние на спиновые состояния. При этом важной характеристикой является взаимная ориентация спина S иона и осей симметрии кристаллического поля. В полях высокой симметрии (кубических) поле можно считать сферически симметричным, и все направления спина иона энергетически одинаковы. Спектр ЭПР, так же, как и на рис. 2, будет состоять из одной линии. В случае полей аксиальной симметрии (тетрагональная, тригональная симметрия) состояния с величиной спина

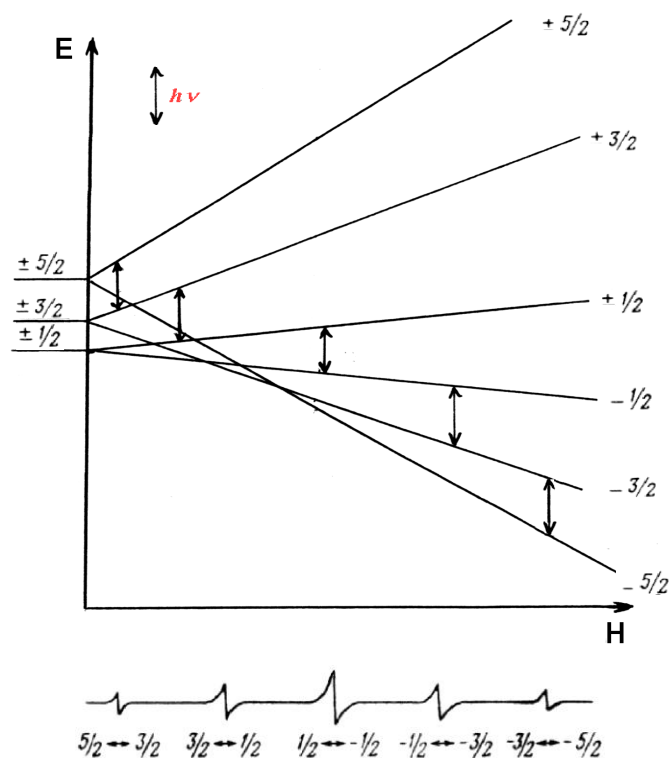


Рис. 3. Расщепление спиновых уровней и спектр ЭПР для парамагнитных ионов с $S = 5/2$ в кристаллическом поле аксиальной симметрии – тонкая структура.

Атомы и, соответственно, ионы обладают ядерным магнитным моментом, обусловленным суммарным магнитным моментом протонов. При отличном от нуля ядерном магнитном моменте каждый электрон будет находиться фактически в двух полях: внешнем магнитном поле и в магнитном поле ядра. Последнее может принимать только определенные значения, равные квантованным значениям суммарного спина протонов. Пусть есть ион с одним неспаренным электроном. Спин такого иона S равен $1/2$, спектр спиновых переходов будет состоять из одной линии поглощения при некотором значении напряженности магнитного поля H . Если рассматриваемый ион обладает ядерным магнитным моментом, равным $1/2$, то рассматриваемый электрон будет находиться в двух ядерных магнитных полях $H_{\text{я}} \pm H_{\text{н}}$. В этом случае резонансное поглощение будет происходить при двух значениях внешнего магнитного поля $H_{\text{я}}$. Магнитное поле ядра складывается с внешним, если совпадает по направленности, и вычитается, если направлено противоположно:

$$\Delta E = h \nu = g \beta (H \pm H_{\text{я}}) \quad (2)$$

В результате одна линия поглощения расщепляется на две; такое расщепление носит название сверхтонкого расщепления, а спектр обладает сверхтонкой структурой (СТС). Число линий СТС равно $2I+1$, где I – спин ядра.

Теперь следует объяснить, почему в качестве примера парамагнитного иона для рис. 2 не стоило брать Mn^{2+} . Ион марганца обладает ядерным магнитным моментом, и $I=5/2$. Поскольку для Mn^{2+} $S=5/2$, и число линий ТС равно $2S=5$, число линий СТС – $2I+1=6$, т.е. каждая линия ТС расщепляется на 6 линий СТС. Общее число линий спектра ЭПР в таком случае – $5 \times 6 = 30$ (Рис. 4).

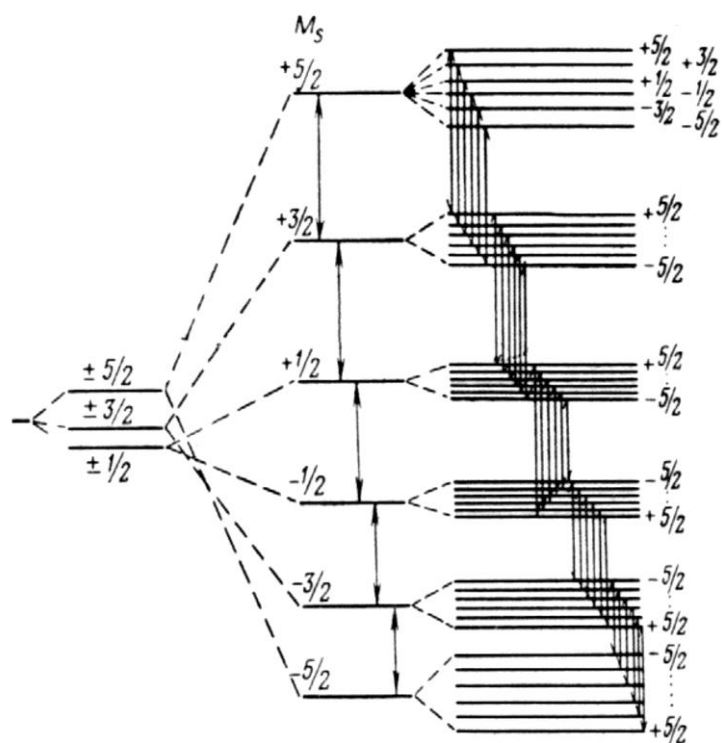


Рис. 4. Расщепление спиновых уровней и спектр ЭПР для иона Mn^{2+} с $I = 5/2$ и $S = 5/2$ в кристаллическом поле аксиальной симметрии – сверхтонкая структура.

Вследствие малой величины расстояний между подуровнями в большинстве случаев они одинаково заселены, поэтому линии СТС имеют равную интенсивность. При наличии нескольких изотопов одного элемента в спектре ЭПР наблюдается наложение отдельных СТС от каждого изотопа.

Взаимодействие электронов с ненулевыми магнитными моментами окружающих ядер приводит к дополнительному расщеплению линий поглощения, которое называется суперсверхтонким. Число линий суперсверхтонкой структуры – ССТС – зависит от числа ближайших ионов с отличными от нуля спинами ядер.

Спин – решеточная релаксация. Когда значительное число электронов перейдет в возбужденное состояние, поглощение перестанет происходить, наступит насыщение. Но взаимодействие спинов электронов с

решеткой кристалла (спин-решеточное взаимодействие) дает им возможность отдавать полученную энергию окружающей кристаллической решетке путем тепловых колебаний, и возвращаться в первоначальное, невозбужденное состояние. Одновременно происходят два процесса: СВЧ – излучение переводит электроны на более высокий энергетический уровень, а спин-решеточное взаимодействие возвращает их на нижний уровень. Продолжительность пребывания электрона на верхнем уровне, в возбужденном состоянии называется временем спин-решеточной релаксации. Если это время велико, насыщение наступает очень быстро (необходимо уменьшить мощность излучения, компенсируя это увеличением времени съемки). Если это время, напротив, очень мало, электрон слишком быстро возвращается в первоначальное состояние, верхний уровень получается «размазанным», происходит уширение линии поглощения вплоть до того, что линия практически исчезает, сливаясь с фоном. В этом случае приходится производить измерения при низких температурах (жидкого азота или жидкого гелия). Такие условия уменьшают амплитуду колебаний атомов кристаллической решетки, а следовательно, и тепловое взаимодействие спина с решеткой.

Фактор спектроскопического расщепления. Магнитный момент электрона обусловлен его орбитальным движением и существованием собственного механического момента – спина. Орбитальный момент количества движения электрона характеризуется квантовым числом L , спин – квантовым числом S , а полный момент количества движения – квантовым числом J , принимающим значения $J = L+S, L+S-1, \dots |L-S|$.

Величина g , входящая в выражения 1-3, носит название «фактор спектроскопического расщепления», или g -фактор, и определяется как

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

Для чисто орбитального движения электрона $g=1$, для чисто спинового $g=2$. С учетом релятивистских поправок $g=2.0023$. Возможны сочетания S , L и J , при которых $g < 1$ и $g > 2$, однако, в подавляющем большинстве случаев, $1 < g < 2$.

g -фактор – это величина, характеризующая вещество в условиях резонанса. Он представляет собой тензор, определяемый симметрией, но не всего кристалла, а локальной точечной симметрией в месте расположения парамагнитного иона. g -фактор иона в кристалле, в случае, если его локальная симметрия является некубической, обладает анизотропией. Поэтому положение линий на спектре ЭПР изменяется при вращении кристалла во внешнем магнитном поле.

В спектрах ЭПР начальное расщепление, т.е. расщепление кристаллическим полем, не зависит от ориентировки, но расщепление спиновых уровней внешним магнитным полем обнаруживает чрезвычайно сильную зависимость от ориентировки кристалла относительно вектора напряженности поля.

Анизотропия g -фактора объясняется тем, что кристаллическое поле через спин-орбитальное взаимодействие создает дополнительное поле аксиальной или ромбической симметрии. Это поле влияет на спиновый момент электронов, определяя его квантование вдоль осей этого поля. Поэтому при наложении внешнего магнитного поля спин ориентирован взаимодействием с кристаллическим полем, и магнитное расщепление происходит в зависимости от существующей ориентировки осей кристаллического поля относительно внешнего магнитного поля.

Это позволяет использовать ориентационную зависимость спектров ЭПР для установления локальной симметрии положения парамагнитного центра (иона), точного определения ориентировки осей кристаллического поля (совпадающих с главными значениями g -фактора), обнаружения

неэквивалентных (различно ориентированных) положений парамагнитного центра в кристалле.

Различаются три типа локальной симметрии:

1) кубическая симметрия – изотропный g-фактор;
2) осевая (аксиальная) симметрия g-тензора (средние сингонии: тригональная, гексагональная и тетрагональная локальная симметрия) – $g_{\text{пар}}$ и $g_{\text{перп}}$; $g_{\text{пар}}$ – ось вращения совпадает с единственной осью симметрии высшего порядка: тройной, шестерной или четверной, $g_{\text{перп}}$ – перпендикулярен к ней.

3) ромбическая симметрия g-тензора (низшие сингонии: ромбическая, моноклинная, триклинная локальная симметрия) — g_x, g_y, g_z взаимно перпендикулярные и совпадающие с осями кристаллического поля, которые в свою очередь совпадают с двойными осями симметрии или нормальными к плоскостям симметрии, если они имеются.

Аппаратура. На рис. 5 представлена упрощенная схема установки для наблюдения спектров ЭПР. СВЧ – излучение поступает из клистрона по волноводу на образец, находящийся в резонаторе. Резонатор с образцом находится в поле электромагнита. Кроме того, необходимы детектор и регистрирующее устройство (самописец или компьютер).



Рис. 5. Схема установки для регистрации спектров ЭПР.

Переход электрона из невозбужденного спинового состояния в возбужденное происходит под воздействием СВЧ излучения определенной частоты. Для многих парамагнитных ионов при напряженности магнитного поля около 3300 гаусс эта частота лежит в диапазоне 9 ГГц (длина волны около 3 см). В этой области СВЧ частот сложно реализовать перестройку

частоты в широком диапазоне, поэтому в ходе эксперимента изменяется напряженность магнитного поля. Из уравнения (2) видно, что для достижения условий резонанса эти пути равнозначны. В ЭПР спектроскопии линии спектра записывают в виде первой производной от линии поглощения. Они имеют несколько отличные от традиционных характеристики: положение, интенсивность и ширину.

Объекты исследования и применения метода. В общем случае спектры ЭПР могут наблюдаться практически во всех веществах, независимо от их агрегатного состояния, если они содержат электронные структуры с неспаренными электронами (парамагнитные центры). Важнейшими объектами ЭПР исследований применительно к разнообразным геохимическим задачам служат силикаты, а также порообразующий кварц. ЭПР может применяться в следующих направлениях:

А. Исследования парамагнитных примесных ионов в минералах (типовые минералогические и геохимические задачи).

1. Определение позиции локальной симметрии. g -фактор анизотропен и зависит от направления магнитных осей локального кристаллического поля. В полях кубической симметрии – 1 значение, аксиальной – 2, низкой – 3 значения g -фактора.

2. Исследование изотопного состава некоторых элементов по характеристичным спектрам ЭПР отдельных минералов (например, по спектру ЭПР замещающего азота в алмазе можно изучать соотношения изотопов C^{12} и C^{13} , а также N^{14} и N^{15} , по спектру дефектного E-центра в кварце - соотношение изотопов Si^{28} и Si^{29}).

3. ЭПР однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку, от микровключений, что не доступно обыкновенному химическому анализу.

Области применения ЭПР-спектроскопии в макромолекулярной химии.

ЭПР-спектроскопия в макромолекулярной химии широко используется для изучения свободных радикалов, образующихся в следующих процессах:

- полимеризации (фото-, радиационное инициирование и т. д.);
- деструкции полимеров;
- окисление полимеров;
- расщепление макромолекул при механодеструкции.

Исследование структуры радикалов и молекулярных движений

Энергия СТВ неспаренного электрона с ядрами складывается из двух частей – изотропной и анизотропной. Так, изотропная часть определяет энергию дипольного взаимодействия электрона с ядром, и она зависит от угла между осью орбитали неспаренного электрона и направлением постоянного магнитного поля. Анизотропное СТВ проявляется в спектре ЭПР радикалов в твердых телах, где ориентация радикалов жестко фиксированы. В жидкостях анизотропное СТВ отсутствует.

В качестве примера рассмотрим спектры ЭПР радикала полиэтилена - $\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH} -$ (рис. 6).

В поликристаллическом полимере спектр состоит из шести линий (рис. 6а). Это обусловлено тем, что взаимодействие неспаренного электрона осуществляется с пятью магнитно эквивалентными протонами, у которых константы СТВ примерно одинаковы.

Однако спектр полиэтилена ориентированного, в котором зигзаг цепи полимера расположен вдоль направления поля, уже имеет пять линий (рис. 6б). Этот ЭПР-спектр обусловлен взаимодействием неспаренного электрона только с четырьмя протонами. Взаимодействие с α -водородом в этой ориентации мало и не проявляется в спектре.

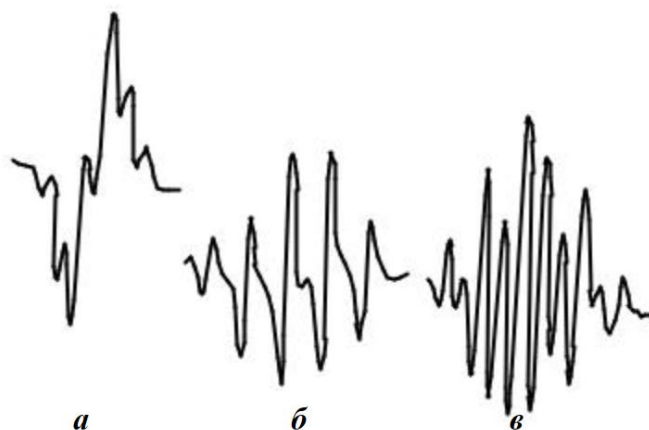


Рис. 6. Спектры ЭПР срединного радикала полиэтилена в поликристалле (а) и в монокристалле при ориентации оси макромолекулы вдоль поля (б) и перпендикулярно полю (в).

Если теперь повернуть поле и направить его вдоль р-орбитали, перпендикулярно зигзагу цепи, то появляются 10 линий (рис. 6в). Удвоение числа линий связано с расщеплением на α -протоне, которое при этой ориентации достаточно велико.

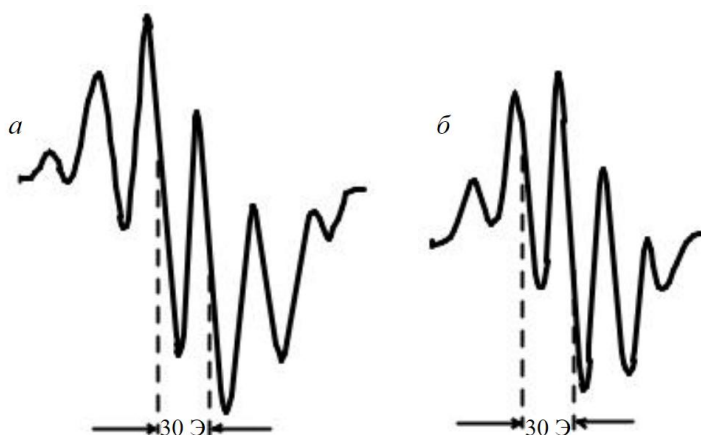


Рис.7. Спектры ЭПР срединного $\sim\text{CH}_2 - \text{C H} - \text{CH}_2 \sim$ (а) и концевое $\sim\text{CH}_2 - \text{C H}_2$ (б) макрорадикалов полиэтилена.

В полиэтилене цепи имеют плоскую конформацию, и поэтому в срединном радикале все пять протонов, ближайших к реакционному центру радикала, магнитно эквивалентны. Спектр ЭПР такого радикала (рис. 7а) состоит из шести линий, распределение интенсивностей которых описывается биномиальным законом. Спектр ЭПР концевое радикала состоит из пяти линий (рис. 7б).

Исследование химических процессов в полимерах.

Метод ЭПР используется для обнаружения, радикалов исследования их превращений и радикальных реакций в полимерах.

Для исследования химических процессов важно не только идентифицировать радикалы, но и измерить их концентрации. Прямое определение свободных радикалов с помощью ЭПР в ходе свободнорадикальной полимеризации в настоящее время не совсем успешно. Это обусловлено тем, что при обычных экспериментальных скоростях полимеризации концентрация радикалов очень мала.

Методом ЭПР идентифицированы растущие макрорадикалы в жидкой и твердой фазах, определены их концентрации, найдены константы скорости роста и обрыва цепей.

Измеряя скорость расходования специально введенных в мономер стабильных радикалов (дифенилпикрилгидразида) можно определить скорость инициирования и эффективность инициирования.

По спектрам ЭПР для большинства полимеров определены химическое строение макрорадикалов и их электронная структура. Методом ЭПР изучена реакционная способность алкильных, аллильных и пероксидных радикалов в различных, процессах исследованы кинетика и механизм их превращений.

В процессах термоокислительной деструкции полимеров в присутствии ингибиторов обнаружены радикалы ингибиторов, образующиеся в актах обрыва кинетических цепей окисления и исследована кинетика их образования и расходования.

Заключение

Метод ЭПР оказался чрезвычайно плодотворным для изучения механизма и кинетических закономерностей радикальных процессов. Это объясняется прежде всего относительно высокой чувствительностью метода, который позволяет обнаруживать концентрацию радикалов порядка 10^{-9} ... 10^{-11} моль/л. Знание параметров спектров ЭПР, в первую очередь СТВ, делает принципиально возможным идентификацию парамагнитных центров. Результаты наблюдения за изменением концентрации радикалов во времени представляют собой ценную кинетическую информацию.

Практическое занятие № 5

Изучение структуры и состава полимерных материалов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Этот метод широко применяется для исследования структуры полимеров и сополимеров. Так, к областям применения ЯМР-спектроскопии высокого разрешения для характеристики полимеров относятся:

- изучение конфигурации полимерных цепей (форма цепей полимера, образованная основными валентными связями);
- исследование конформации полимерных цепей (форма цепей полимера, обусловленная вращением вокруг основных валентных связей);
- анализ распределения последовательностей и тактичности в полимерах и сополимерах;
- установление разницы между полимерными смесями, блоксополимерами, чередующимися сополимерами и статистическими сополимерами;
- исследование переходов спираль – клубок;
- изучение молекулярных взаимодействий в полимерных растворах, диффузии в полимерных пленках, совместимости полимеров и полимерных смесей;
- исследование процессов сшивания;
- изучение механизма роста цепи в полимеризации алкенов;
- определение параметров и индексов реакционной способности винильных соединений в полимеризации по химическим сдвигам.

Примеры применения метода ЯМР.

Определение структуры вещества.

В качестве параметров спектра, ЯМР используемых для расшифровки структуры макромолекул, используют значение химического сдвига между пиками и значение констант сверхтонкого расщепления, определяющих

структуру самого пика поглощения. Так как химический сдвиг характеризует электронное экранирование ядер, то различным группировкам будет соответствовать определенное значение химического сдвига.

Структура пика поглощения и значения констант расщепления позволяют говорить об окружении данной группировки, о том, какие группы влияют на сверхтонкое расщепление этого пика.

При анализе спектра ЯМР следует рассчитать химический сдвиг каждой группы и согласно прилагаемым к приборам или имеющимся в литературе таблицам химических сдвигов определить, к каким соединениям или группировкам можно отнести каждую из исследуемых групп пиков.

Далее следует выяснить, какое спин-спиновое взаимодействие приводит к сверхтонкому расщеплению каждого из пиков. Так, если соседняя группа обладает спином $1/2$ или $3/2$ или 1 , то действие локального магнитного поля на резонансный пик приведет к расщеплению его соответственно на дублет, квартет или триплет. Если рядом с протоном или группой протонов находятся другие группы протонов, то спектр будет представлять собой наложение влияния магнитных полей каждой из соседних групп.

Предположив структурную формулу звена макромолекулы, следует определить интенсивности пиков и найти отношение количеств протонов в группах. Учитывая, что общее количество протонов известно, например, из элементного анализа, можно найти количество протонов в каждой группе. Это поможет окончательно установить структуру вещества.

Определение молекулярной массы полимера.

Этот метод применим тогда, когда резонансные пики хорошо отделяются от остальной части спектра исследуемого вещества и стандарта. В качестве стандартных веществ можно использовать иодоформ или 1,3,5-тринитробензол.

Установлено, что при добавлении определенного количества вещества известной молекулярной массы к навеске исследуемого полимера неизвестной молекулярной массы справедливо следующее соотношение:

$$\frac{I_s \times M_s}{n_s \times m_s} = \frac{I \times M}{n \times m},$$

где I_s и I – интегральные интенсивности пика стандартного и нестандартного вещества соответственно; n_s и n – число ядер, ответственных за пики стандарта и исследуемого полимера соответственно; m_s – навеска стандарта; m – навеска неизвестного вещества; M_s и M – молекулярные массы стандарта и исследуемого вещества соответственно. Используя приведенное выше соотношение, можно рассчитать молекулярную массу исследуемого вещества.

Определения стереорегулярности полимеров.

Методы определения стереорегулярности разработаны почти для всех практически применяемых полимеров. Большим преимуществом метода является то, что он не требует калибровки по известным образцам. На рис. 1 приведены спектры ЯМР двух образцов полиметилметакрилата.

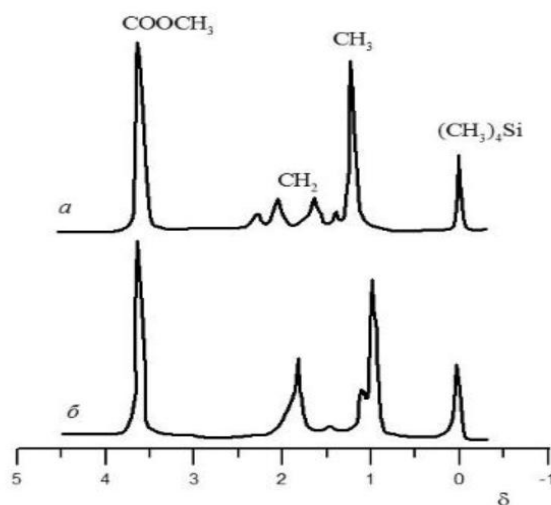


Рис. 1. Спектры ЯМР растворов полиметилметакрилата различного строения в хлороформе, полученные на частоте 60 МГц при 120 °С:

а – изотактический полимер;

б – синдиотактический.

Как видно из рис. 1, метиленовые протоны в изотактических диадах в цепи дают квадруплет, в синдиотактических диадах – синглет. Протоны α -метильных групп дают пики, отвечающие изотактическим, гетеротактическим и синдиотактическим триадам.

Определение состава сополимера.

В спектрах сополимеров звенья каждого сомономера дают отдельные сигналы и по отношению их площадей легко определить состав образца. В благоприятных случаях можно определить и порядок звеньев в сополимере. В качестве примера на рис.2 приведен спектр ЯМР раствора этиленгликоля (ЭГ) с терефталевой (ТФК) и себациновой (СК) кислотами.

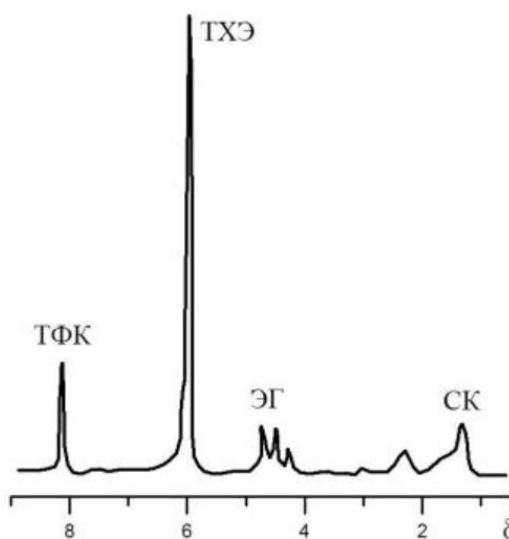


Рис.2. Спектр ЯМР раствора сополимера этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами в тетрахлорэтаноле, полученный на частоте 60 МГц при 120 °С.

В спектре сополимера ЭГ с ТФК и СК пики в области 1,3...2,3 м. д соответствуют протонам метиленовых групп СК, причем пик при 2,3 м. д. – протонам СН₂-групп, соседних карбоксильных групп СН₂ - СО- О-, а пики в более сильном поле – протонам остальных метиленовых групп.

Пик при 5,95 м. д. соответствует протонам тетрахлорэтана;

Пик при 8,16 м. д. протонам ТФК.

Площади сигналов в области 1,3...2,3 м. д. (S1) и при 8,16 м. д. (S2) пропорциональны числу звеньев СК и ТФК в цепи сополимера.

Корреляция химических сдвигов винильных соединений с их параметрами и индексами реакционной способности.

Исследованию спектров ЯМР винильных соединений посвящена обширная литература, в которой можно найти корреляции между спектральными и молекулярными параметрами названных веществ. Так, например, установлена связь с групповыми дипольными моментами ряда алкенов, а также с потенциалами полуволны восстановления в полярографии тех же соединений. Имеется, например, взаимосвязь величин e и Q в схеме Алфрея и Прайса с химическим сдвигом ^{13}C в ЯМР спектрах.

Индексом реакционной способности алкенов может служить π -компонента $q_{\beta r}$ полного заряда β -углеродного атома винильной группы, которая коррелирует с активностью мономера в ионной полимеризации. Связь этой величины с химическим сдвигом в δ Н ЯМР-спектрах алкенов показана на рис. 3.

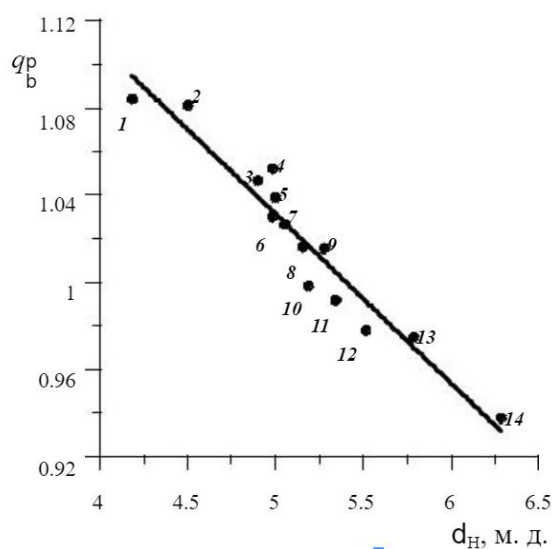


Рис. 3. Зависимость между π -компонентой ($q_{\beta r}$) заряда q на β -углеродном атоме винильной группы алкенов и химическими сдвигами Н1 (δ_{H}) в их спектрах ЯМР:

- 1 – метилвиниловый эфир;
- 2 – винилацетат;
- 3 – пропилен;
- 4 – диметиламиностирол;
- 5 –п-метилстирол;
- 6 –п-метоксистирол;
- 7 – стирол;
- 8 –п-хлорстирол;
- 9 –п-цианостирол;
- 10 – этилен;
- 11 –п-нитростирол;
- 12 – метилметакрилат;
- 13 – акрилонитрил;
- 14 – метилакрилат.

Известно, что химические сдвиги протонов в ЯМР-спектрах алкенов в значительной степени обусловлены изменением электронной плотности на атомах. Учитывая, что энергии локализации мономеров пропорциональны зарядовым электронным характеристикам, например, р-компоненте q_b заряда b -атома углерода замещённых этилена, то следует ожидать наличия связи между энергиями локализации и химическими сдвигами в спектрах ЯМР винильных мономеров. Энергия локализации определяется величиной потери энергии ир-электронов алкенов при локализации одного ир-электрона на данном атоме углерода, например, b -атоме углерода.

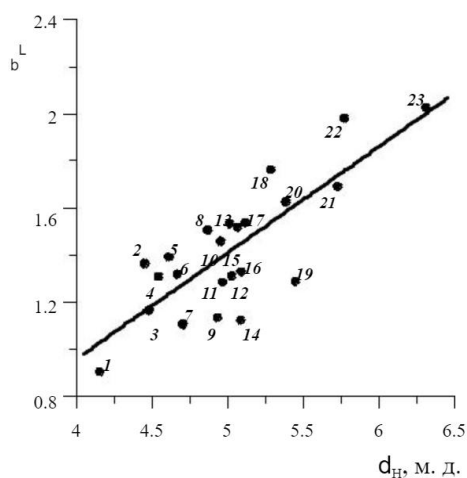


Рис. 4. Связь энергий локализации карбокатионов L_A с химическими сдвигами $\delta^1\text{H}$ в спектрах ЯМР алкенов:

- 1 – этилвиниловый эфир;
- 2 – винилпиррол;
- 3 – винилиндол;
- 4 – винилпиразол;
- 5 – винилпиразол;
- 6 – изобутилен;
- 7 – 3-метил-9-винилкарбазол;
- 8 – пропилен;
- 9 – винилкарбазол;
- 10 – винил-1,2,3,4-триазол;
- 11 – п-метоксистирол;
- 12 – а-метилстирол;
- 13 – винилтриазол;
- 14 – 3,6-дихлор-9-винилкарбазол;
- 15 – 3-винил-9-метилкарбазол;
- 16 – стирол;
- 17 – 2-метил-5-винилпиридин;
- 18 – этилен;
- 19 – винилтетразол;
- 20 – метилметакрилат;
- 21 – метакрилонитрил;
- 22 – акрилонитрил;
- 23 – метиакрилат.

Как видно из рис.4, наблюдается линейная зависимость между энергиями локализации карбкатионов с химическими сдвигами δH .

Таким образом, приведенные выше корреляционные соотношения могут быть использованы для предварительной оценки индексов и параметров реакционной способности тех соединений, которые не изучены кинетически.

Заключение

Исследователю, использующему ЯМР в своей работе при определении строения соединения и решения других задач, приходится расшифровывать спектр, чтобы получить возможно более полную информацию о соединении. В настоящее время имеется обширная литература о химических сдвигах ЯМР мономеров и полимеров, некоторая из нее приведена в списке использованных источников. Преимущество ЯМР-спектроскопии – сравнительная простота спектра и возможность проводить абсолютные количественные определения (без калибровки по моделям). Известным ограничением метода является условие достаточной растворимости полимера. Обычно требуется раствор с концентрацией не менее 3...5 %.

В целом спектроскопия ЯМР дополняет ИК-спектроскопию и другие спектральные методы исследования полимерных материалов.

Практическое занятие № 6

Изучение структуры и состава полимерных материалов методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии)

Спектроскопия — раздел физики и аналитической химии, посвящённые изучению спектров взаимодействия излучения (в том числе, электромагнитного излучения, акустических волн и др.) с веществом. В физике спектроскопические методы используются для изучения всевозможных свойств этих взаимодействий. В аналитической химии – для обнаружения и определения веществ при помощи измерения их характеристических спектров, т.е. методами спектрометрии.

Области применения спектроскопии разделяют по объектам исследования: атомная спектроскопия, молекулярная спектроскопия, масс-спектроскопия, ядерная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и другие.

Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними, что является принципиально важным при изучении структурно-информационных свойств различных веществ.

В основе этого метода лежит такое физическое явление, как инфракрасное излучение. Инфракрасное излучение также называют «тепловым» излучением, так как все тела, твёрдые и жидкие, нагретые до определённой температуры, излучают энергию в инфракрасном спектре. При этом длины волн, излучаемые телом, зависят от температуры нагревания: чем выше температура, тем короче длина волны и выше интенсивность излучения. Спектр излучения абсолютно чёрного тела при относительно невысоких (до нескольких тысяч Кельвинов) температурах лежит в основном именно в этом диапазоне.

Сущность метода инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (волновое число) инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов.

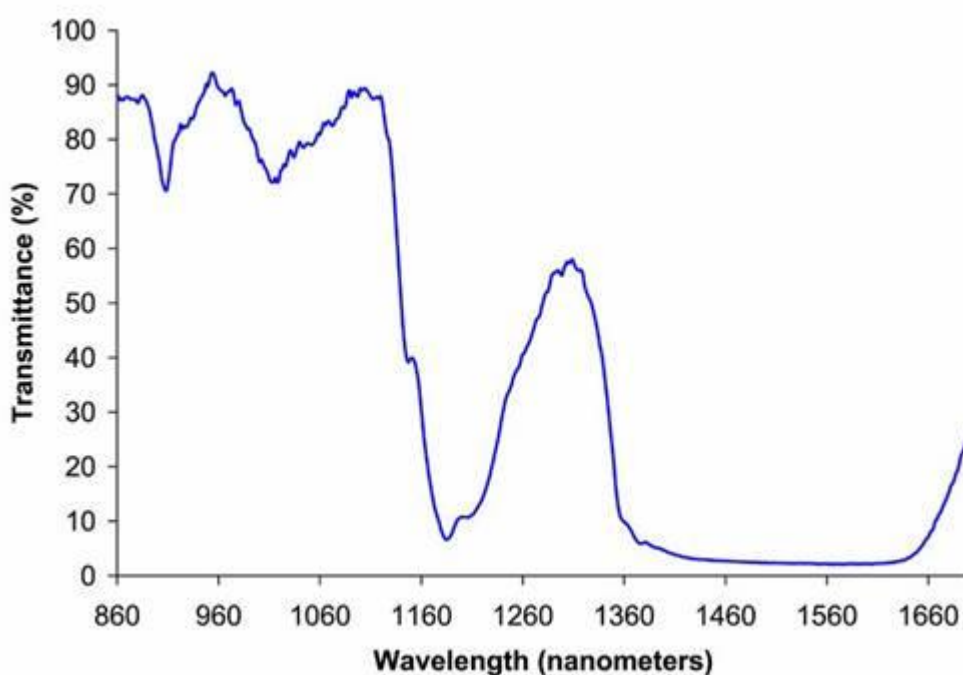


Рис 1. Ближний ИК-спектр жидкого этанола.

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

Количественная связь между интенсивностью I прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения I_0 и величинами, характеризующими поглощающее вещество, основана на законе Бугера-Ламберта-Бера, т. е. на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации вещества в пробе. При этом о количестве вещества судят не по отдельным полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (4-5), то удастся математически выделить их спектры даже при значительном перекрывании последних. Погрешность количественного анализа, как правило, составляет доли процента.

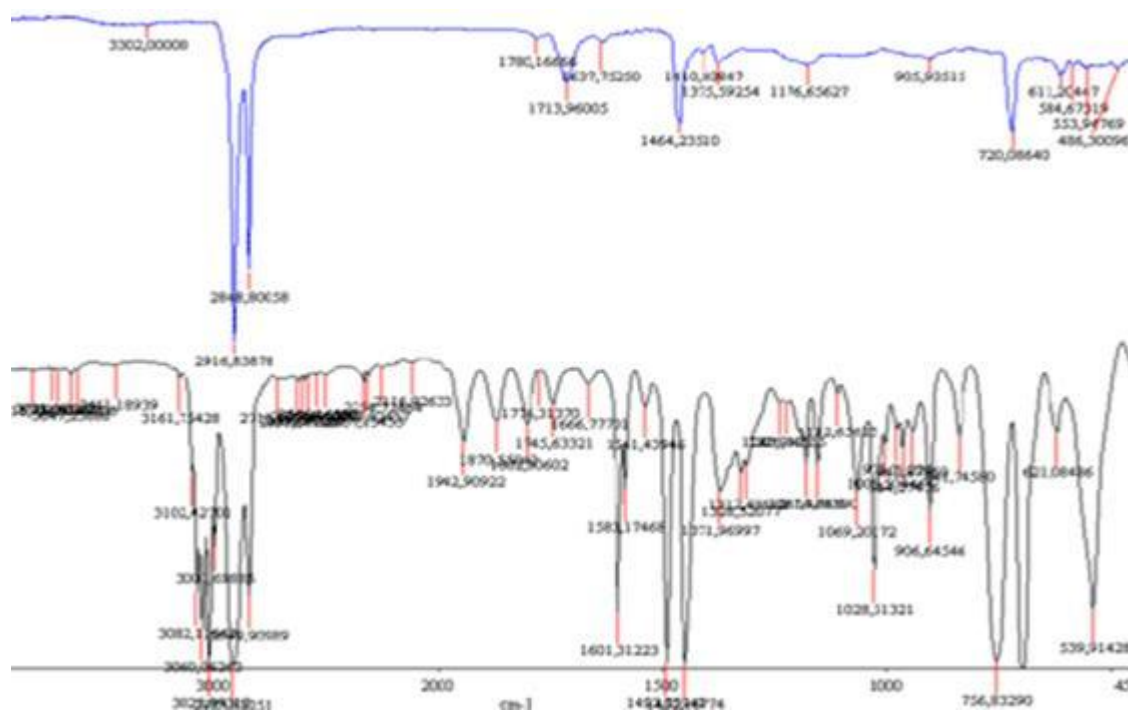


Рис.2 Инфракрасный спектр поглощения.

Возможности использование инфракрасной спектроскопии для качественного обнаружения и определения структуры

Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Метод

основан на явлении поглощения группами атомов испытуемого объекта электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне. Поглощение связано с возбуждением молекулярных колебаний квантами инфракрасного света. При облучении молекулы инфракрасным излучением поглощаются только те кванты, частоты которых соответствуют частотам валентных, деформационных и либрационных колебаний молекул.

Для регистрации спектров поверхности твердых тел применяют метод нарушенного полного внутреннего отражения. Он основан на поглощении поверхностным слоем вещества энергии электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, которая находится в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Инфракрасная спектроскопия широко применяют для анализа смесей и идентификация чистых веществ.

Идентификация чистых веществ производится обычно с помощью информационно-поисковых систем путем автоматического сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ. Для идентификации новых веществ (молекулы которых могут содержать до 100 атомов) применяют системы искусственного интеллекта. В этих системах на основе спектроструктурных корреляций генерируются молекулярные структуры, затем строятся их теоретические спектры, которые сравниваются с экспериментальными данными. Исследование строения молекул и др. объектов методами инфракрасной спектроскопии подразумевает получение сведений о параметрах молекулярных моделей и математически сводится к решению обратных спектральных задач. Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомых параметров, рассчитанных с помощью специальной теории спектральных кривых к экспериментальным.

Параметрами молекулярных моделей служат массы составляющих систему атомов, длины связей, валентные и торсионные углы,

характеристики потенциальной поверхности (силовые постоянные и др.), дипольные моменты связей и их производные по длинам связей и др. Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику химических реакции, регистрировать короткоживущие (время жизни до 10-6 с) частицы, уточнять отдельные геометрические параметры, получать данные для вычисления термодинамических функций и др.

Необходимый этап таких исследований - интерпретация спектров, т.е. установление формы нормальных колебаний, распределения колебательной энергии по степеням свободы, выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах и их интенсивности. Расчеты спектров молекул, содержащих до 100 атомов, в том числе полимеров, выполняются с помощью ЭВМ. При этом необходимо знать характеристики молекулярных моделей (силовые постоянные, электрооптические параметры и др.), которые находят решением соответствующих обратных спектральных задач или квантовохимическими расчетами.

И в том, и в другом случае обычно удается получать данные для молекул, содержащих атомы лишь первых четырех периодов периодической системы. Поэтому инфракрасная спектроскопия как метод изучения строения молекул получил наибольшее распространение в органической и элементоорганической химии. В отдельных случаях для газов в инфракрасной области удается наблюдать вращательную структуру колебательных полос. Это позволяет рассчитывать дипольные моменты и геометрические параметры молекул, уточнять силовые постоянные и т.д.

Инфракрасная спектроскопия имеет ряд преимуществ перед спектроскопией в видимой и ультрафиолетовой областях, так как позволяет проследить изменение всех основных типов связей в молекулах исследуемых

веществ. При использовании инфракрасной спектроскопии для определения качественного и количественного состава природных смесей не происходит разрушение веществ, что позволяет применять их для последующих исследований.

Как известно, при инфракрасной спектроскопии в диапазоне каждой химической группировке органической молекулы соответствует определенный набор полос поглощения, которые хорошо изучены и приведены в соответствующих справочниках. При этом следует отметить, что в процессе снятия инфракрасного спектра создаются помехи на определенных длинах волн, связанные с поглощением электромагнитного излучения связями растворителей О-Н и С-Н.

Инфракрасный спектр биологического образца представляет собой суммарный спектр, в котором происходит наложение полос поглощения различных функциональных групп органических веществ а также воды. Это явление усложняется в виду взаимодействия отдельных видов колебаний указанных групп, при этом происходит искажение формы полос поглощения и смещение их максимумов. Поэтому на инфракрасных спектрах наблюдается большое число широких полос поглощения с неясными максимумами. Обычно расшифровка инфракрасных спектров биологических образцов весьма затруднительна, поэтому, чтобы облегчить расшифровку суммарного спектра, необходимо разделять биологический образец на более простые компоненты. Это дает возможность получить большее число полос поглощения для исследуемого вещества и более точно определить состав компонентов в образце.

Положительной особенностью метода инфракрасной спектроскопии является то, что полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ располагаются в определенном диапазоне инфракрасного спектра (например, 3720-3550 см⁻¹- диапазон валентных колебаний групп -ОН; 3050-2850 см⁻¹ - групп -СН, -СН₂, -СН₃

органических веществ). Точное положение максимума полосы поглощения атомной группы в пределах этого диапазона указывает на природу вещества (так, максимум 3710 см⁻¹ свидетельствует о наличии групп -ОН, а максимум 3030 см⁻¹ - о присутствии групп =С-Н ароматических структур).

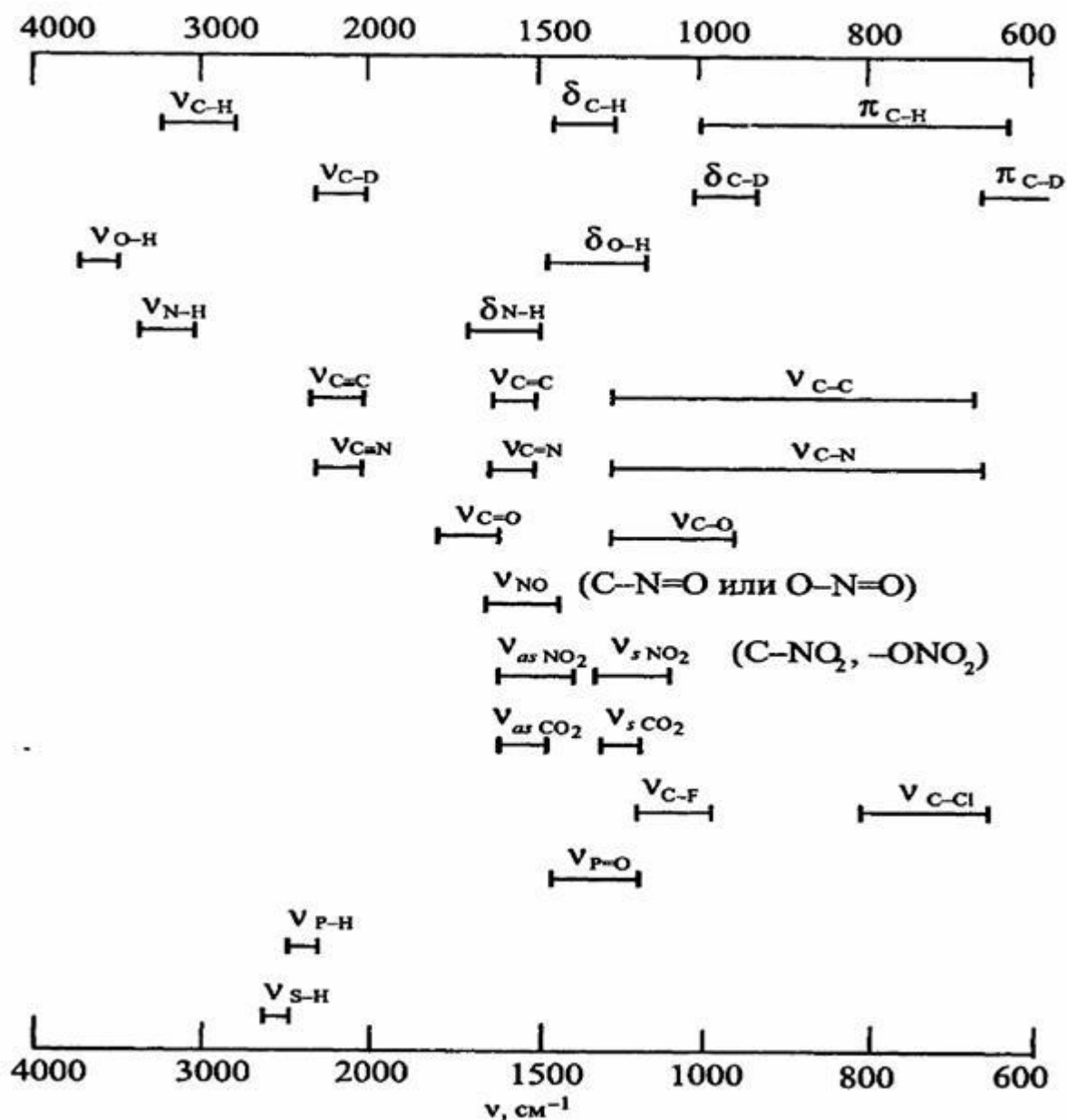


Рис.3 Характеристические частоты функциональных групп в органических соединениях

Однако, если исследуемый объект представляет собой не механические смеси, а является сложным химическим соединением, то указанные особенности инфракрасных спектров не обнаруживаются.

Число характеристических полос поглощения атомных групп, их интенсивность и положение максимумов, наблюдаемых на инфракрасных спектрах, дают представление о строении индивидуального соединения или о компонентном составе сложных веществ. Интенсивность полосы поглощения определяется величиной, численно равной энергии, которую поглощают атомные или функциональные группы образца при прохождении через них инфракрасных лучей. Важным диагностическим показателем полос поглощения является величина пропускания. Данный показатель и концентрация вещества в снимаемом объекте связаны обратной пропорциональной зависимостью, что используется для количественных определений содержания отдельных компонентов.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет исследовать твердую, жидкую фазы биологической массы. Этот метод позволяет изучать образец в целом, без его расчленения и предварительных химических обработок, а также использовать малые (до 10 мг) навески.

Поглощение органических веществ в различных участках инфракрасного диапазона определяется входящими в состав молекулы химическими группировками, а точнее образующими их связями, поэтому метод позволяет суммарно определить родственные вещества, по характеристическим зонам поглощения.

Инфракрасная спектроскопия широко применяется для анализа биологических жидкостей, в частности крови и ее фрагментов, а в последнее время для диагностики и прогнозирования различных заболеваний все в возрастающей степени используется ротовая жидкость или смешанная слюна, однако интерпретация полученных результатов осложняется в связи с многокомпонентностью объектов исследования.

При инфракрасной спектроскопии крови и слюны возможен количественный анализ только функциональных групп, входящих в основные компоненты в аналитических количествах. Поэтому анализ образцов данных жидкостей вызывает затруднения, т.к. по существу анализируется их водная основа

В медицине инфракрасной спектроскопии в последние годы используют для определения некоторых веществ в биологических жидкостях: крови, моче, слюне, слезной жидкости, желчи, молоке, для идентификации некоторых витаминов, гормонов и других биологически активных веществ.

Кроме того, в последнее время метод находит все более широкое применение для характеристики конформационных и структурных изменений белков, липидов, фосфолипидов биомембран клеток, исследуемых в биоптатах, а также с помощью волоконно-оптических методик.

С помощью этого метода можно оценивать фармакинетику различных лекарственных препаратов. При сахарном диабете выявлены достоверно значимые изменения инфракрасного спектра крови. Доказана возможность использования показателей инфракрасного спектра для ранней диагностики стоматологических заболеваний и прогнозирования кариеса зубов у детей. Проведено исследование быстрых изменений показателей инфракрасного спектра крови для прогнозирования, диагностики и определения степени тяжести остеопороза и эффективности его лечения. Доказана возможность использования инфракрасной спектроскопии для изучения процессов регенерации.

Инфракрасная спектроскопия применяется также и в судебном анализе для изучения митохондриального генома при идентификации личности и определении отцовства, т.к. идентифицируется генетический фокус DIS80, содержащий переменные числа tandemных дупликаций.

Приборы для инфракрасной спектроскопии

Для регистрации спектров используют классические спектрофотометры и фурье-спектрометры.

Исследовательский ИК спектрометр Varian Scimitar 1000 FT-IR

Основные части классического спектрофотометра - источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с веществом (в любом агрегатном состоянии) помещается перед входной (иногда за выходной) щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора применяют призмы из различных материалов (LiF, NaCl, KCl, CsF и др.) и дифракционной решетки. Последовательное выведение излучения различных длин волн на выходную щель и приемник излучения осуществляется сканирование поворотом призмы или решетки. Источники излучения - накаливаемые электрическим током стержни из различных материалов. Приемники: чувствительные термопары, металлические и полупроводниковые термосопротивления (болометры) и газовые термопреобразователи, нагрев стенки сосуда которых приводит к нагреву газа и изменению его давления, которое фиксируется. Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой.

Достоинства приборов классической схемы: простота конструкции, относительная дешевизна. Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал: шум, что сильно затрудняет работу в далекой инфракрасной области; сравнительно невысокая разрешающая способность (до $0,1 \text{ см}^{-1}$), длительная (в течение нескольких минут) регистрация спектров.

В фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а основной элемент - интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, которые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков.

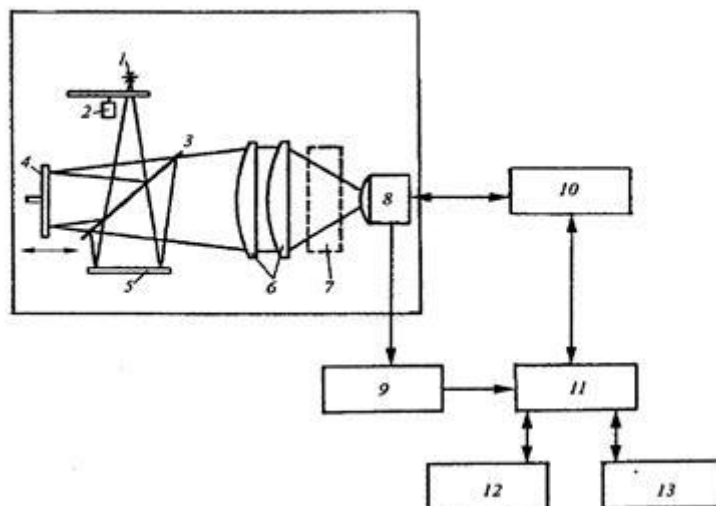


Рис. 4. Блок-схема фурье-спектрометра:

- 1 – источник излучения;
- 2 – прерыватель;
- 3 – светоделитель;
- 4 – подвижное зеркало;
- 5 – неподвижное зеркало;
- 6 – система линз;
- 7 – кюветное отделение;
- 8 – детектор;
- 9 – аналого-цифровой преобразователь;
- 10 – контроллер;
- 11 – компьютер;
- 12 – цифровая печать;
- 13 – дисковая память.

Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармонических составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ.

Наиболее эффективное использование оборудования для инфракрасной Фурье спектроскопии возможно только при соответствующей подготовке пробы, предназначенной для анализа. При работе на инфракрасных Фурье спектрометрах можно использовать как традиционные способы пробоподготовки для инфракрасной спектроскопии, так и некоторые новые приемы, которые обусловлены прежде всего меньшим количеством вещества, достаточным для анализа и возможностью использования дополнительных устройств (приставок).

Достоинства фурье-спектрометра: высокое отношение сигнал: шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до 0,001 см⁻¹). Недостатки: сложность изготовления и высокая стоимость.

Все спектрофотометры снабжаются ЭВМ, которые производят первичную обработку спектров: накопление сигналов, отделение их от шумов, вычитание фона и спектра сравнения (спектра растворителя), изменение масштаба записи, вычисление экспериментальных спектральных параметров, сравнение спектров с заданными, дифференцирование спектров и др. Кюветы для инфракрасных спектрофотометров изготавливают из прозрачных в инфракрасной области материалов. В качестве растворителей используют обычно ССl₄, СНCl₃, тетрахлорэтилен, вазелиновое масло. Твердые образцы часто измельчают, смешивают с порошком KBr и прессуют таблетки. Для работы с агрессивными жидкостями и газами применяют спец. защитные напыления (Ge, Si) на окна кювет. Мешающее влияние воздуха устраняют вакуумированием прибора или продувкой его азотом.

Для случая слабо поглощающих веществ (разреженные газы и др.) применяют многоходовые кюветы, в которых длина оптического пути достигает сотен метров благодаря многократным отражениям от системы параллельных зеркал. Большое распространение получил метод матричной

изоляции, при котором исследуемый газ смешивают с аргоном, а затем смесь замораживают. В результате полуширина полос поглощения резко уменьшается, и спектр получается более контрастным. Применение специальной микроскопической техники позволяет работать с объектами очень малых размеров (доли мм).

Подготовку твердых образцов для регистрации их инфракрасных спектров осуществляют двумя способами:

1. Суспензионный метод представляет собой растирание образца до мелкодисперсного состояния (размер частиц 2-7 мкм) и приготовление суспензии в иммерсионной жидкости с близким к образцу показателем преломления. При этом в качестве матрицы обычно используют вазелиновое масло, фторированные или хлорированные масла. Полученная полупрозрачная паста наносится с помощью шпателя на окно из оптического материала в виде тонкой равномерной пленки.

Наиболее часто в экспертной практике в качестве иммерсионной жидкости используется вазелиновое масло. Однако, спектр вазелинового масла имеет полосы поглощения в областях 2900, 1460, 1380 и 725 см⁻¹. Эти полосы накладываются на полосы поглощения образца, компенсировать их можно либо с помощью кюветы сравнения, либо путем вычитания спектра вазелинового масла из суммарного спектра. На практике перфторуглеродное масло используют при исследовании веществ в области 4000-1500 см⁻¹ (не поглощает фторированное масло), а вазелиновое масло – для исследования в области 1500-400 см⁻¹ (мало поглощает вазелиновое масло).

2. Прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов – основной и наиболее универсальный способ пробоподготовки. Он заключается в тщательном перемешивании в агатовой ступке тонкоизмельченного образца с порошком KBr и последующем прессовании смеси в пресс - форме, в результате чего получается прозрачная или

полупрозрачная таблетка. Для получения качественных спектров степень диспергирования вещества должна достигать размера частиц 2-7 мкм (сопоставимо с длиной волны инфракрасного излучения).

Иногда для облегчения растирания добавляют несколько капель перегнанного растворителя (четырёххлористого углерода или гексана), который испаряется при последующем растирании. Наилучшие результаты получаются при вакуумировании пресс - формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки. Для таблеток можно использовать бромид калия для спектроскопии или квалификации не ниже химически чистого, но предварительно высушенный от воды. Сушку бромида калия следует проводить при $t \approx 600^{\circ}\text{C}$ в течение не менее 6 часов и хранить его в эксикаторе с осушителем. Проводить такую тщательную подготовку необходимо, так как в противном случае получаемый спектр будет иметь широкие полосы адсорбированной воды в областях 3450 и 1630 см⁻¹.

С таблеток диаметром 3, 5, 7 мм и более можно регистрировать спектр без дополнительных устройств. Таблетки диаметром 1 и 2 мм необходимо исследовать с использованием микрофокусирующего устройства. Если пресс – форма не позволяет получать таблетки диаметром 1-3 мм, то можно использовать специально изготовленный, например, из картона, круглый вкладыш с вырезанным в центре отверстием соответствующего диаметра. Таблетки диаметром 1-3 мм используют при исследовании микроколичеств (до 10⁻⁹ г) вещества.

Метод прессования таблеток с КВг целесообразно использовать для образцов, которые нерастворимы в обычных растворителях, аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру и не содержат ионов, способных к обмену.

Изучение кинетики полимеризации.

ИК-спектроскопия применима в этом случае, когда исходные вещества (мономер, инициатор, растворитель) и продукт реакции имеют характерные полосы поглощения, которые могут быть спектрально различимы. Для решения поставленной задачи нужно снять ИК-спектры исходных веществ в подходящем растворителе, например, в хлороформе, сравнить спектры мономера, снятые в разных растворителях. Затем приготовить несколько растворов мономера и построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности от концентрации.

Для исследования процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ использовалась установка метода остановленной струи (МОС) с регистрацией в ИК-области спектра (рис. 5). В качестве растворителя для проведения кинетических измерений на установке МОС был выбран хлороформ, так как он не имеет собственных полос поглощения в исследуемой области спектра ($1700 \div 1600 \text{ см}^{-1}$).

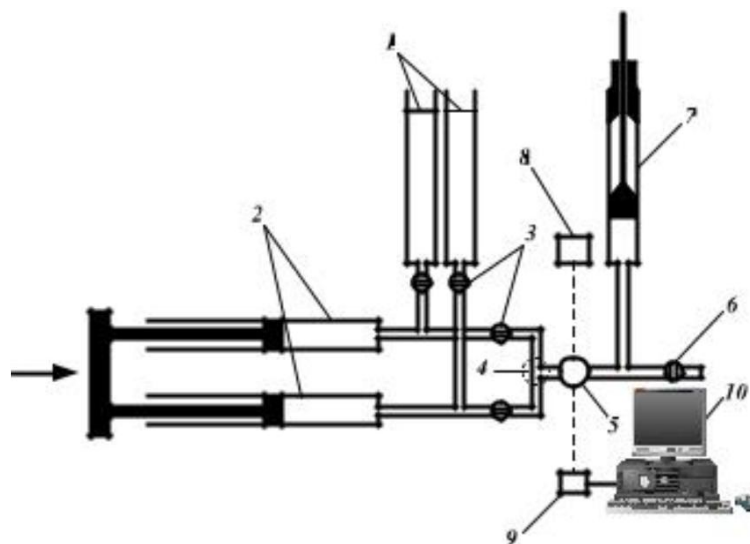


Рис. 5. Схема установки для изучения кинетики полимеризации ВК методом остановленной струи:

- 1 – резервуары с растворами реагентов; 2 – дозаторы;
- 3 – краны; 4 – смесительный блок; 5 – измерительная ячейка;
- 6 – кран для спуска реакционной массы;

- 7 – останавливающий механизм; 8 – источник излучения;
 9 – приемник излучения с АЦП; 10 – регистрирующее устройство.

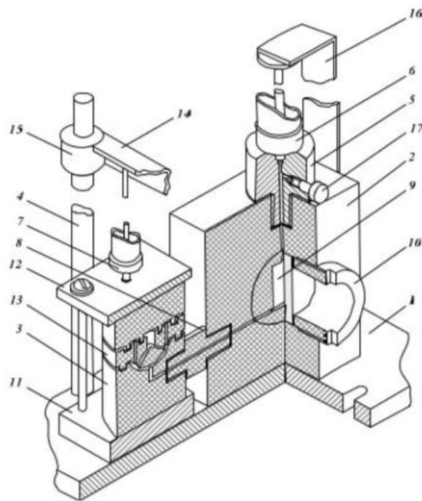


Рис. 6. Компоновка струевого блока установки МОС.

Общая компоновка струевого блока установки МОС приведена на рис.6. Он состоит из рамы-основания – 1, на которой укреплены камера наблюдения – 2, смесительный блок – 3 и направляющие нажимного блока – 4. Сверху на камере наблюдения крепится сливное устройство – 5 и останавливающий блок – 6. Подача реагентов осуществляется из шприцев – 7. Смесительный блок и камера наблюдения соединены между собой переходником – 8, имеющим сквозной канал диаметром 3 мм для подачи смеси реагентов в камеру наблюдения.

Камера наблюдения собрана в тefлоновом корпусе, в котором между двумя окошками из CaF₂ имеется канал прямоугольного сечения – 9 размером 2 ´ 6 мм и высотой 25 мм. Вся конструкция фиксируется двумя прижимными гайками – 10, имеющими отверстие для прохода ИК-лучей. Вся площадь канала наблюдения освещается монохроматором спектрофотометра.

Смесительный блок собран на основании – 11 и стянут четырьмя шпильками между основанием и верхней плитой – 12. В установке использован сферический смеситель Бергера – 13.

Для подачи реагентов в смесительный блок служат стеклянные шприцы – 7, емкостью 5 мл. В них металлический поршень заменен тефлоновым. Уплотнение поршня представляет собой 15...20 полиэтиленовых колец, стянутых контрольной тефлоновой гайкой. Нажимной блок состоит из двух направляющих – 4, нажимной пластины – 14 и двух втулок – 15, жестко с ней соединенных. Останавливающий блок – 6 представляет собой стандартный шприц емкостью 10 мл, снабженный ограничителем для резкой остановки потока – 16, В конструкцию останавливающего блока входит сливное устройство – 5, выполняющее одновременно роль переходника от камеры наблюдения к останавливающему шприцу. Сливное устройство изготовлено из титана. Слив отработанной реакционной массы осуществляется отпиранием винта – 17.

После преобразования сигнала с помощью АЦП и передачи его в компьютер, запись кинетической кривой можно было осуществлять в широком временном интервале. Запуск регистрирующей системы синхронизировали с подачей реагентов в камеру наблюдения.

Когда регистрирующее устройство показывало, что реакция полностью завершилась, измерительную ячейку промывали сухим растворителем до достижения начального значения оптической плотности.

Заключение

ИК-спектры являются настолько уникальной и специфичной характеристикой веществ и содержат такую богатую информацию, что интерес к их изучению и практическому использованию постоянно растет.

Поскольку многие химические и физические свойства полимерных материалов зависят от типа и концентрации неупорядоченных образований, то использование ИК-спектроскопии для их определения имеет большое практическое значение.

Практическое занятие № 7

Исследование физико-механических свойств полимерных материалов методом термического анализа

Методы термического анализа основаны на измерении температуры (термометрия), самопроизвольных или компенсирующих тепловых потоков. К 79 термометрии относится получивший широкое распространение метод дифференциального термического анализа (ДТА), основанный на сравнении температур переходов в исследуемом веществе и эталоне. Возможности метода для точных калориметрических измерений ограничены необходимостью использования упрощающих предположений об однородности распределения теплового поля (температура измеряется по термо-ЭДС термопары, касающейся образца в одной точке).

Калориметрия Кальве основана на измерении самопроизвольных тепловых потоков; в дифференциальной калориметрии Кальве сравниваются тепловые потоки эталона и исследуемого вещества, в котором происходит самопроизвольное выделение или поглощение энергии. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) основан на нагревании или охлаждении образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру образца в пределах заданной программы. Так как любые изменения в материале связаны с выделением тепла (экзотермические процессы) или его поглощением (эндотермические процессы), то регистрация тепловых потоков позволяет качественно и количественно оценить свойства материала и происходящие в нем процессы. Различия тепловых потоков возникают вследствие поглощения или высвобождения теплоты в образце в результате таких тепловых эффектов, как плавление или кристаллизация, протекания химических реакций и др. Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (в мДж/с) или удельной теплоемкости

C_p (Дж/г·К) от температуры (в изотермических условиях – от времени).

Наиболее общие черты, а также существенные различия ДТА и ДСК видны из схемы (рис. 1). В ДТА (рис. 1а) образец и эталон нагреваются одним источником тепла, а температуру измеряют введенными в них чувствительными датчиками. Измеряемой является разница между температурами образца ($T_{об}$) и эталона ($T_{эт}$) $\Delta T = T_{об} - T_{эт}$ как функции времени нагревания или температуры. Величина ΔT пропорциональна изменению энтальпии, теплоемкости и общему термическому сопротивлению тепловому потоку. В ДСК калориметр состоит из введенных в электрическую цепь нагревателя двух контуров нагревания. Первый 80 обеспечивает изменение температуры образца и эталона с заданной постоянной скоростью, а второй – при возникновении в образце экзо- или эндотермических эффектов устраняет различие в температурах образца и эталона, поддерживая температуру ячейки с образцом всегда равной температуре ячейки, в которой находится эталон. Количество теплоты в единицу времени (dq/dt) фиксируется как функция температуры.

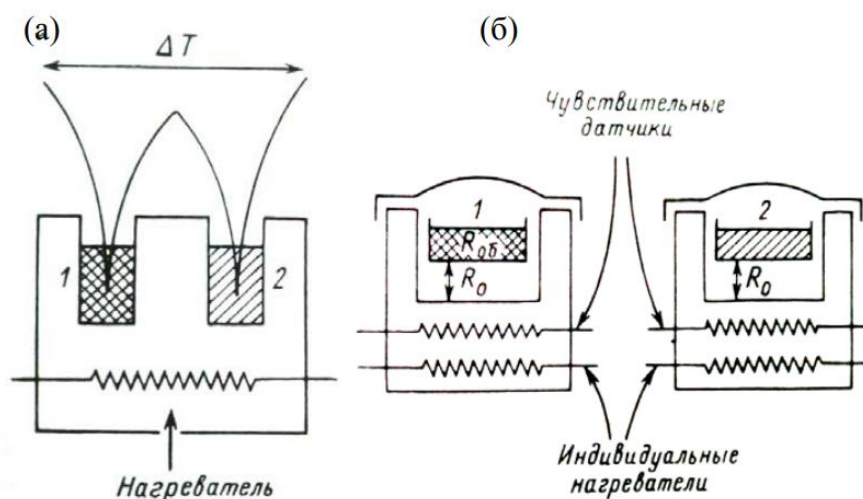


Рис. 1. Схематическое изображение калориметрических ячеек для ДТА (а) и ДСК (б): 1 – образец, 2 – эталон; R_0 – термосопротивление прибора, $R_{об}$ – термосопротивление образца.

В настоящее время серийно выпускаются приборы, основанные на принципах ДТА и ДСК. При этом использование термина ДСК не всегда оказывается правомерным: некоторые приборы, являющиеся, по существу, приборами ДТА, также называют приборами ДСК. Термические методы анализа, в частности, метод ДСК позволяют рассчитать основные термодинамические функции: теплоемкость и энтальпии физических превращений, а также температуры фазовых и релаксационных переходов. Ниже мы рассмотрим применение метода ДСК для изучения фазовых и релаксационных переходов в полимерах.

Стеклование полимеров.

Стеклование полимеров не является фазовым переходом и имеет релаксационный характер; этот процесс можно проводить как в прямом, так и в (а) (б) 81 обратном направлении, однако он всегда протекает неравновесно. При стекловании энтальпия полимера, а также энтропия и объем (т.е. первые производные энергии Гиббса по температуре и давлению, соответственно) изменяются не скачкообразно, а постепенно. Напротив, теплоемкость, коэффициент теплового расширения и изотермическая сжимаемость (т.е. вторые производные энергии Гиббса) изменяются резко при расстекловывании, однако эти изменения происходят в температурной области и не представляют собой изотермических скачков – производных энергии Гиббса, наблюдающихся при фазовых переходах второго рода.

К параметрам стеклования, определяемым калориметрическим методом, относят интервал ΔT_c и температуру стеклования T_c , изменение теплоемкости $\Delta C_p(T_c)$, изменение объема, коэффициента теплового расширения и ряд других величин. Благодаря высокой чувствительности калориметров удается точно фиксировать начало и конец растекловывания по изменению теплоемкости.

Начальный участок экспериментальной кривой ДСК при нагревании аморфного или частично кристаллического полимера выглядит следующим образом (рис. 2а). В области температуры стеклования (T_c) тепловой поток возрастает (рис. 2б), т.е. происходит увеличение теплоемкости образца.

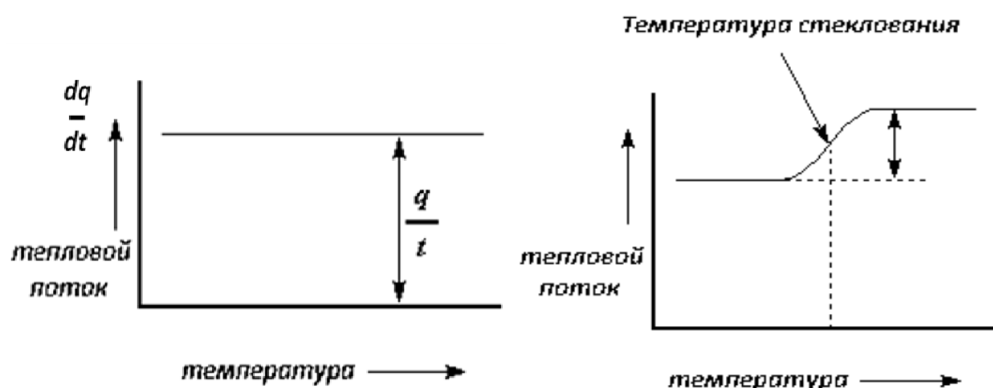


Рис. 2. Зависимость теплового потока от температуры до (а) и в области температуры стеклования полимера (б).

Обычно принимают, что середина изгиба на кривой ДСК соответствует T_c . Интервал расстекловывания полимеров обычно составляет 20 – 40о С. Температура T_c стеклования определяется химической природой полимера; в табл.1 приведены значения T_c некоторых полимеров.

Таблица 1. Температуры стеклования некоторых полимеров.

Полимер	T_c , °С	Полимер	T_c , °С
Полидиметилсилоксан	-122	Полиэтилен	-36
1,4-цис-Полибутадиен	-102	Поливинилхлорид	82
Политетрагидрофуран	-87	Полиакрилонитрил	97
Полиизобутилен	-75	Полистирол	100
Натуральный каучук	-72	Полиметилметакрилат	105

Анализ большого числа экспериментальных данных показывает, что увеличение теплоемкости полимера при расстекловывании определяется составом и структурой полимера, но при расчете на величину сегмента оно

оказывается практически постоянным и составляет 11.5 ± 2.3 Дж/(моль сегм. \cdot К). Например, для полиэтиленimina в расчете на звено $\Delta C_p(T_c) = 37.5$ Дж/(моль \cdot К), а при расчете на сегмент, который состоит из трех звеньев, $\Delta C_p(T_c) = 12.5$ Дж/(моль сегм. \cdot К).

Полимер T_c , о С Полимер T_c , о С Полидиметилсилоксан 1,4-цис-Полибутадиен Политетрагидрофуран Полиизобутилен Натуральный каучук – 122 –102 –87 –75 –72 Полиэтилен Поливинилхлорид Полиакрилонитрил Полистирол Полиметилметакрилат –36 82 97 100 105 Многие кристаллизующиеся полимеры при быстром охлаждении могут стекловаться. Между T_c и T_g существует простое эмпирическое соотношение, полученное из анализа экспериментальных данных: $\gamma = T_c/T_g$, которое изменяется от 0.25 до 0.97. Для симметричных полимеров (полиэтилен, поливинилиденфторид и др.) $\gamma = 0.5$, для несимметричных (изотактический полипропилен) $\gamma = 0.67$. Чаще всего $0.5T_g < T_c < 0.67T_g$.

Плавление и кристаллизация полимеров.

Большинство кристаллических полимеров на самом деле являются частично кристаллическими и находятся в состоянии метастабильного равновесия. Стабильное равновесие, которому соответствует образование совершенных макроскопических кристаллов одного определенного типа, химический потенциал которых зависит только от температуры и давления, при кристаллизации полимеров обычно не достигается; в результате образуется набор кристаллитов разных размеров, различающихся химическими потенциалами.

Ниже термодинамически равновесной температуры плавления выполняется соотношение $G(\text{кр}) < G(\text{ж})$, а при температуре плавления (T_g) $\Delta G = 0$. Это условие для кристаллитов разных размеров достигается при разных значения T_g : чем меньше размер кристаллита, тем ниже T_g . В результате поликристалличность полимеров наряду со структурными

различиями их кристаллических образований приводит к “неизотермичности” плавления, т.е. плавление происходит в достаточно широком интервале температур.

К термодинамическим параметрам плавления относят температуру, энтальпию и энтропию плавления, а также увеличение теплоемкости, изменение объема и ряд других параметров.

Различают температуру плавления конкретного образца полимера $T_{п}$ и термодинамически равновесную температуру плавления $T_{п \infty}$ кристаллов этого полимера в отсутствие дефектов, образованных макромолекулами очень большой молекулярной массы, которая позволяет пренебречь влиянием концевых групп на температуру плавления полимера.

Плавление – это фазовый переход первого рода, при котором полимер переходит из упорядоченного кристаллического состояния в состояние жидкого расплава. Это эндотермический процесс, сопровождающийся поглощением тепла.

Кристаллизация – это также фазовый переход первого рода, при котором полимер переходит из неупорядоченного состояния в упорядоченное (кристаллическое состояние). Этот процесс является экзотермическим, т.е. сопровождается выделением тепла. На кривых ДСК, отвечающих процессам плавления и кристаллизации, наблюдаются достаточно широкие пики (рис. 3).

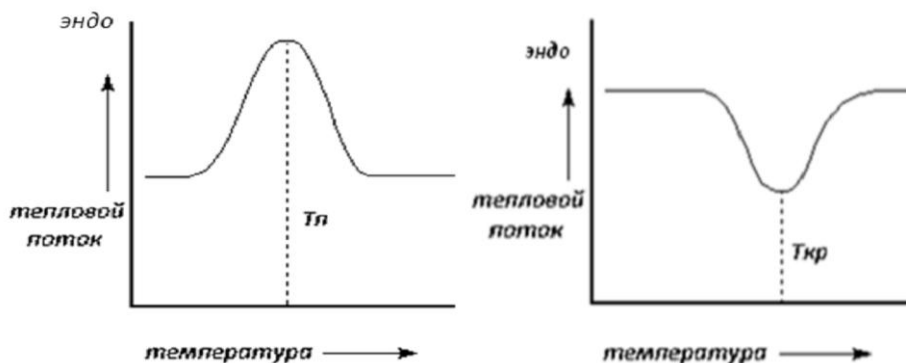


Рис 3. Зависимость теплового потока от температуры в области плавления (а) и кристаллизации полимера (б).

Температуры, отвечающие экстремумам – максимуму и минимуму на кривой ДСК, обычно принято считать температурой плавления T_p и кристаллизации $T_{кр}$ полимера. По площади пика можно оценить теплоту (и энтальпию) плавления или кристаллизации полимера.

Рассмотрим типичную кривую ДСК для полукристаллического полимера (рис. 4). При его нагревании на кривой ДСК в области температуры стеклования наблюдается излом, отвечающий плавному изменению теплоемкости в образце. При дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация, сопровождающаяся экзотермическим тепловым эффектом, и наконец, при плавлении закристаллизовавшегося полимера на кривой ДСК наблюдается эндотермический тепловой эффект.

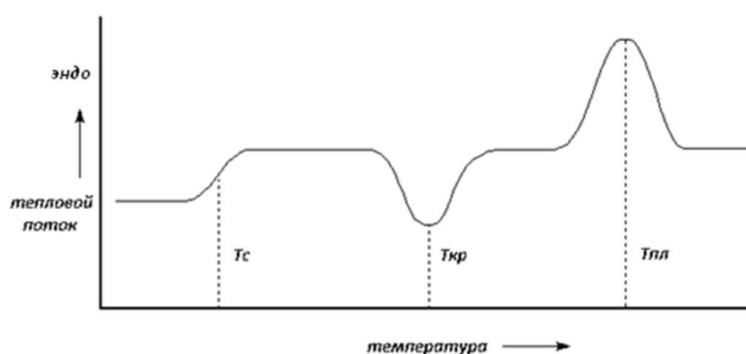


Рис 4. Типичная экспериментальная кривая ДСК для полукристаллического полимера.

Конечно, не для всех полимеров на кривой ДСК будут регистрироваться все эти переходы. Для аморфных полимеров на кривой ДСК можно наблюдать только релаксационные переходы, например, стеклование. Для высоко-кристаллических полимеров будут наблюдаться тепловые эффекты, связанные с плавлением кристаллитов, а полукристаллические полимеры будут характеризоваться всеми выше рассмотренными переходами.

На рис. 5 приведена экспериментальная кривая ДСК поливинилхлорида (ПВХ). Видно, что в интервале температур 60–90°C происходит

расстекловывание, при этом T_c ПВХ приблизительно равна $75\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании в интервале температур $115 - 135\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается малоинтенсивный эндотермический пик, отвечающий плавлению полимера; T_p равна $127,2\text{ }^\circ\text{C}$.

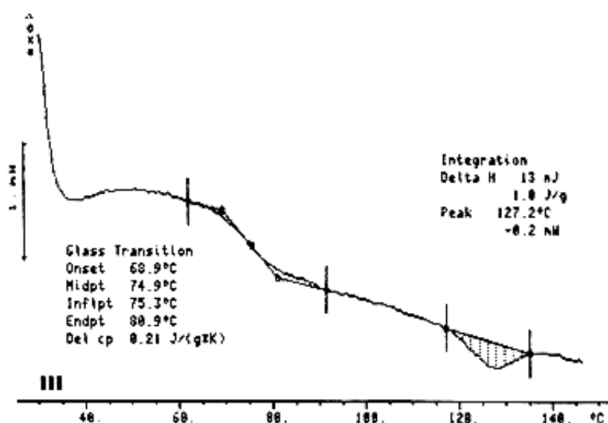


Рис.5. Кривая ДСК для поливинилхлорида.

Как уже упоминалось выше, в отличие от низкомолекулярных соединений, степень кристалличности полимеров оказывается значительно ниже 100% и зависит от молекулярной структуры вещества. Помимо кристаллитов, в таких материалах существуют и аморфные области. С помощью метода ДСК можно не только оценить температуры фазовых переходов, но и получить информацию о доле закристаллизовавшегося полимера. Для определения степени кристалличности образца (СК) необходимо измерить его энтальпию (ΔH) и сравнить с энтальпией плавления для полностью кристаллического полимера $\Delta H_{100\%}$ (ее определяют в независимом эксперименте с использованием вакуумных адиабатических калориметров). Степень кристалличности затем определяется из соотношения:

$$СК = (\Delta H / \Delta H_{100\%}) \times 100\% \quad (1)$$

Условия проведения эксперимента влияют на определяемые величины температурных переходов. Увеличение скорости нагрева приводит к

повышению температур переходов. Например, температура стеклования полистирола составляет 89.8 °С, 91.6 °С, 93.2 °С и 95.3 °С при скорости нагрева 2, 5, 10 и 20 град/мин соответственно.

Метод ДСК широко применяется для анализа и исследования полимеров, включая термопластичные и термореактивные материалы, эластомеры и клеевые основы, а также продуктов питания, медикаментов, химических реагентов и композитных материалов. Его можно использовать для идентификации пластмасс, основываясь на измерении температур стеклования и плавления. Например, на рисунке 6 показаны кривые ДСК различных кристаллических полимеров.

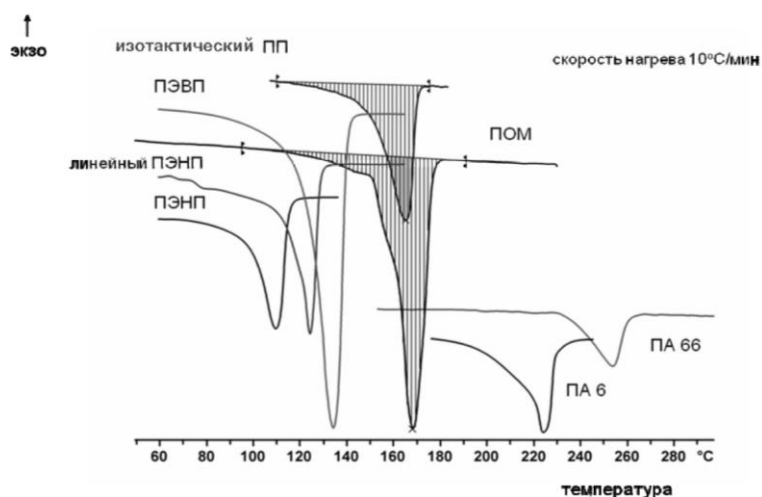


Рис 6. Использование метода ДСК для идентификации полимеров.

Пики плавления четко различаются по размерам и положению относительно оси температур. На рисунке представлены характерные кривые нескольких распространенных полиолефинов: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), изотактический полипропилен (ПП), линейный полиэтилен низкой плотности (линейный ПЭНП), полиоксиметилен (ПОМ). При более высокой температуре плавятся полиамид-6 (ПА 6) и полиамид-66 (ПА 66). Температуры плавления исследуемых полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2. Температуры плавления полимеров, определенные методом ДСК.

Полимер	Температура плавления $T_{пл}, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	110
Линейный полиэтилен низкой плотности (линейный ПЭНП)	125
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	134
Изотактический полипропилен (ПП)	164
Полиоксиметилен (ПОМ)	168
Полиамид-6 (ПА 6)	223
Полиамид-66 (ПА 66)	254

Для того чтобы правильным образом идентифицировать полимер методом ДСК, необходимо не только определить его температуру плавления, но и получить информацию об энтальпии плавления. Сравним кривые ДСК полипропилена и полиоксиметилена (рис.6, пики плавления заштрихованы). Температуры плавления ПП и ПОМ близки (164 и 168 °С соответственно), однако их энтальпии плавления существенно отличаются: для ПП энтальпия плавления равна 80.6 Дж/г, а для ПОМ – 158.9 Дж/г.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры плавления полимеров разных классов. Видно, что химическая природа полимера и его структура определяет значения этих параметров.

Таким образом, как объекты калориметрических исследований полимеры имеют ряд особенностей по сравнению с низкомолекулярными веществами. Они метастабильны; в большинстве случаев при комнатной температуре они находятся в стеклообразном или частично кристаллическом состоянии. Полимеры полимолекулярны и представляют собой смесь макромолекул разной молекулярной массы. Мономерные звенья в них могут быть соединены разным образом.

Таблица 3. Термодинамические параметры плавления некоторых полимеров

Полимер	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_p,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)
Полибутен-1			
изотактический	135	7.1	17.5
синдиотактический	87	6.6	18.4
Полиизопрен			
натуральный каучук	28	4.4	14.6
гуттаперча			
моноклинная решетка	80	8.0	22.3
ромбическая решетка	83	10.5	22.5
Поливинилиденфторид			
моноклинная решетка	197	6.4	13.6
ромбическая решетка	187	6.7	14.5
Политетрафторэтилен	327	6.1	10.2
Поли-ε-капролактон	69	19.0	55.5
Полиакрилонитрил	317	50.0	8.5
Полиоксиметилен	190	7.3	15.7

Это приводит к тому, что 1) полимеры плавятся в широком температурном интервале; 2) при изучении их кристаллизации может происходить рекристаллизация и т.д. Все это необходимо учитывать при проведении калориметрических исследований. Тем не менее, термические методы анализа, и в частности, ДСК позволяют получать важную информацию о фазовом и физическом состоянии полимера, и активно используются как при изучении физико-механических свойств уже известных полимеров, так и для характеристики новых.

Практическое занятие № 8

Исследование физико-механических свойств полимерных материалов электрическими методами

В основе метода лежат исследования температурно-частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta$). и диэлектрической проницаемости (ϵ).

Диэлектрическая проницаемость определяется отношением емкости электрического конденсатора, заполненного этим веществом, к емкости того же конденсатора в вакууме при определенной частоте внешнего поля. Эта величина связана с поляризацией, т.е. с возникновением определенного электрического момента в единице объема диэлектрика при внесении его в электрическое поле. Часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты (диссипация энергии) называется диэлектрическими потерями. Угол, который определяется сдвигом фаз между векторами приложенного к диэлектрику электрического поля и поляризации, возникающей под действием этого поля называется *углом диэлектрических потерь* - δ , а его тангенс – тангенсом угла диэлектрических потерь.

Т.к. диэлектрические свойства полимеров зависят от химического строения и структуры повторяющегося звена, строения макроцепей и способа их укладки, этот метод используется для изучения молекулярной структуры и теплового движения в полимерах.

Особенностью полимеров является независимое движение отрезков цепи, состоящих из большого количества сегментов. Кроме движения сегментов в полимере возможно движение более мелких и более подвижных кинетических единиц (боковые цепи, например полярные заместители). Время релаксации ориентационного момента таких групп меньше времени релаксации сегментов главной цепи, поэтому они могут сохранять подвижность при более низких температурах, при которых сегменты ее уже

не проявляют. Если полимер, содержащий полярные группы поместить в электрическое поле, при определенных соотношениях времен релаксации и частоты поля будет происходить ориентация сегментов и более мелких кинетических единиц, что обуславливает некоторые значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. В данном случае важное значение имеет не только полярность групп в полимере, но и способ их вхождения в мономерное звено.

Т.е. химическое строение повторяющегося звена оказывает существенное влияние на внутри- и межмолекулярные взаимодействия, т.е. на подвижность звеньев и время релаксации. Чем сильнее внутри- и межмолекулярные взаимодействия, тем подвижнее звенья, тем выше температура, при которой, и тем больше время релаксации наблюдается максимум $\text{tg}\delta$. На диэлектрические свойства также влияют:

- изомерия повторяющегося звена (например способ присоединения эфирного кислорода в полиметилметакрилате и поливинилацетате);

- наличие в макромолекуле участков синдиотактического или изотактического строения. Их протяженность и количественное соотношение существенно влияют на подвижность сегментов и групп, а следовательно, и на диэлектрические характеристики полимеров.

Кроме перечисленных факторов на диэлектрические свойства также влияет ориентационная вытяжка макромолекул. Растяжение полимера может приводить как к увеличению, так и к уменьшению времени релаксации диэлектрических потерь, связанных с ориентационными поворотами полярных звеньев макромолекулы в условиях, когда возможно сегментальное движение (высокоэластическое состояние) в зависимости от того, происходит ли при растяжении уплотнение или разрыхление упаковки макромолекул.

Электрофотографический метод.

В основе электрофотографического метода лежит процесс возбуждения электронов каким-либо видом излучения. В простейшем случае это может быть освещение поверхности полупроводника, например, с помощью обычной электрической лампы. Возбуждение под действием света электронов и их переход в свободную зону проводимости имеют следствием, того, что полупроводник получает некоторую добавочную электропроводность, называемую фотопроводимостью.

На рис 1. приведена схема электрофотографического процесса.

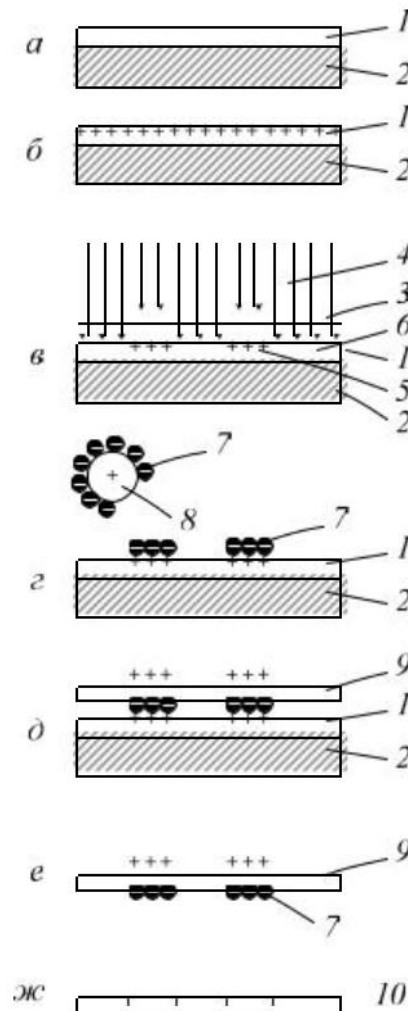


Рис. 1. Схема электрофотографического процесса:
а – электрофотографическая пластина;
б – электризация фотослоя;
в – экспонирование; г – проявление;
д – перенос; е и ж – закрепление.

Металлическая пластина покрыта слоем фотополупроводника, например, поливинилкарбазолом. В темноте этот слой обладает изолирующими свойствами. Если сообщить ему некоторый электрический потенциал, то заряды останутся на поверхности слоя. Теперь осветим пластинку.

Под воздействием света электроны переходят из заполненной зоны в зону проводимости. При этом образуются так называемые электронно-дырочные пары. Отрицательные электроны, перемещаясь по направлению к проводящей подложке фотополупроводникового слоя, способствуют разрядке слоя. Разность потенциалов, существовавшая между поверхностью слоя и металлической пластиной, снижается.

Так происходит, если освещена вся поверхность фотополупроводника. Но ее можно осветить избирательно – лишь на некоторых участках. В этом случае первоначальная разность потенциалов сохранится на участках, которые оставались в тени. На слое образуется состоящее из электрических зарядов невидимое скрытое электростатическое изображение. Изображение это можно проявить, сделать видимым.

Рассмотрим кратко основные стадии электрофотографии. Первая из них состоит в электризации полупроводникового слоя - 1, нанесенного на проводящую подложку - 2 (рис. 1, а и б). Операция эта проводится в темноте. В настоящее время электризация слоя проводится коронным разрядом.

Следующей стадией электрофотографического процесса является экспонирование заряженного слоя. На рис. 1, в показан диапозитив - 3, который помещен непосредственно на полупроводниковый слой.

Под воздействием световых лучей - 4 в слое формируется скрытое электростатическое изображение. Оно состоит из участков - 5, сохранивших поляризацию, и участков 6, потерявших ее. Первые находятся в темноте, а вторые – под прозрачными участками диапозитива.

Третьей стадией электрофотографического процесса является проявление скрытого электростатического изображения(рис.1е). Эту операцию осуществляют, осаждавая на слой мельчайшие частицы красителя - 7, несущие заряд, противоположный по знаку заряду изображения. Частицы эти могут быть перенесены к слою на более крупных зернах - 8.

Последней стадией электрофотографического процесса является закрепление. Изображение, состоящее из частиц красителя, может быть закреплено непосредственно на фотополупроводниковом, слоено может быть перенесено и на какую-нибудь другую поверхность, например, на бумажный лист - 9 (рис.1,д и е). Проявленное и закрепленное изображение представляет электрофотографический отпечаток 10, который можно рассматривать и использовать как обычную фотографию.

Заключение

Использование диэлектрических методов позволяют получать важные сведения, касающиеся дипольных моментов полимеров, релаксационных процессов, протекающих в, них конформаций полимеров в стеклообразном состоянии, температур стеклования и т.п.

Диэлектрический метод пригоден для исследования как неполярных, так и полярных полимеров.

Для высокоомных полимеров основную информацию о фотоэлектрических свойствах получают с помощью электрофотографического метода (метод разряда). Среди фоточувствительных полимерных материалов важное место занимают полимеры на основе карбазола.

Практическое занятие № 9 Исследование свойств полимерных материалов в монослоях атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Принцип работы атомно-силового микроскопа Принцип работы АС-микроскопа основан на регистрации силы взаимодействия острого зонда с радиусом закругления порядка десятков нанометров с поверхностью исследуемого материала. В отличие от сканирующей туннельной микроскопии АСМ позволяет исследовать свойства поверхностей и сколов как металлов и полупроводников, так и диэлектриков. В основу работы АС-микроскопа положена известная зависимость энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, которую, как правило, аппроксимируют потенциалом Леннард-Джонса (рис. 1.):

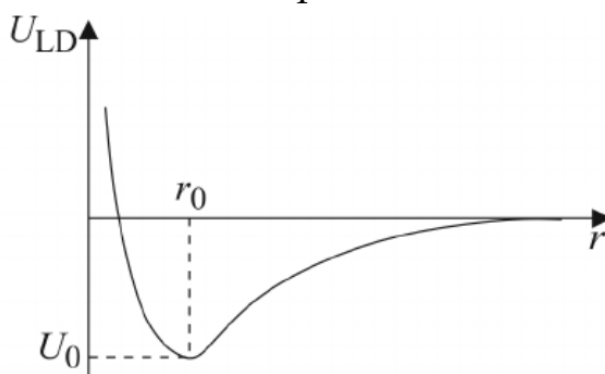


Рис. 1. Зависимость Леннард-Джонса.

Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, но вид зависимости сохраняется. Получение АСМ-изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли (кантилевера) зондового датчика. АС-микроскопы способны регистрировать очень малые силы (10^{-8} ... 10^{-13} Н и менее), характерные для межатомного взаимодействия. В специальных конструкциях АС-

микроскопов для уникальных исследований механических свойств полимеров и биополимеров регистрируемые значения силы достигают сверхмалых значений порядка $5 \cdot 10^{-18}$ Н.

Основные сведения об устройстве АС-микроскопов.

Рассмотрим подробнее процесс анализа поверхности с помощью АС-микроскопа. Атомно-силовой микроскоп зондирует поверхность образца тонкой иглой, длина которой составляет, как правило, несколько микрометров, а диаметр острия менее 10 нм. На рис. 2 схематически показан типичный зондовый датчик: 1 – кремниевый чип, кантилевер 2 и игла 3, которая находится на свободном конце кантилевера.

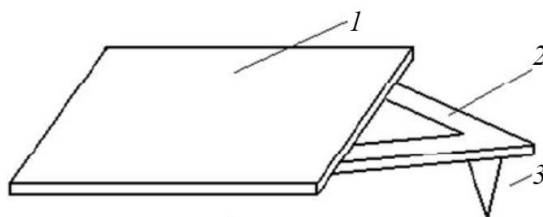


Рис. 2. Изображение кантилевера и зонда.

Силы взаимодействия между иглой и поверхностью образца заставляют иглу с кантилевером изгибаться. Специальный детектор регистрирует отклонение кантилевера при перемещении иглы вдоль поверхности образца или, как в данном случае, образца относительно иглы. Изменение положения кантилевера в процессе сканирования измеряют по-разному: интерферометрически, оптико-позиционной схемой, тензодатчиком.

Наиболее распространена оптико-позиционная схема регистрации. В качестве регистрирующего элемента чаще всего используется 4-секционный координатно-чувствительный фотодетектор. Деформационные изгибы кантилевера регистрируются оптической системой (рис.3) с 4-

секционным координатно-чувствительным фотоприемником. Оптическая система АС-микроскопа юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр fotocувствительной области фотоприемника.

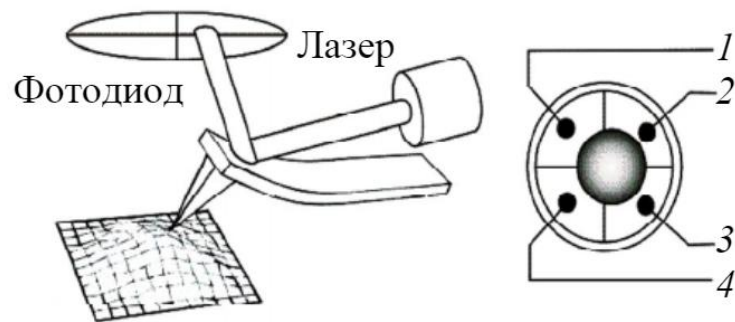


Рис. 3. Схематическое изображение зондового датчика.

Наиболее часто в качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются 4-секционные полупроводниковые фотодиоды.

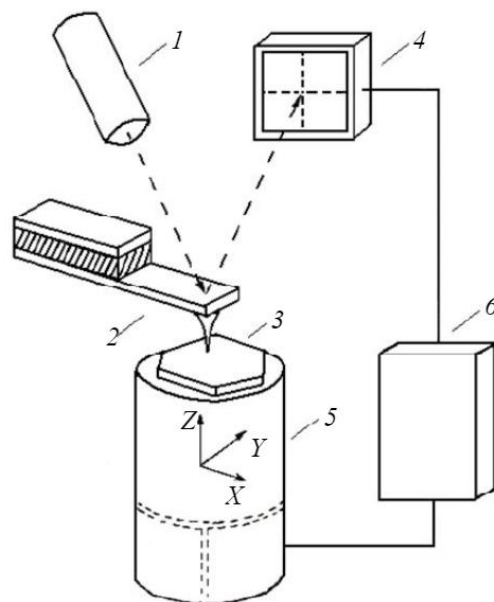


Рис. 4. Схема блока сканирования АС-микроскопа обозначены:

1 – лазер; 2 – кантилевер с иглой; 3 – образец; 4 – фотодетектор; 5 – трубчатый пьезосканер; 6 – блок обратной связи.

Процесс сканирования поверхности в сканирующем зондовом микроскопе напоминает движение электронного луча по экрану в электронно-лучевой трубке телевизора. Зонд движется вдоль линии (строки) сначала в прямом, а потом в обратном направлении (строчная развертка), затем переходит на следующую строку (кадровая развертка). Полученные данные с помощью компьютера позволяют построить топографическое изображение поверхности (рис. 5).

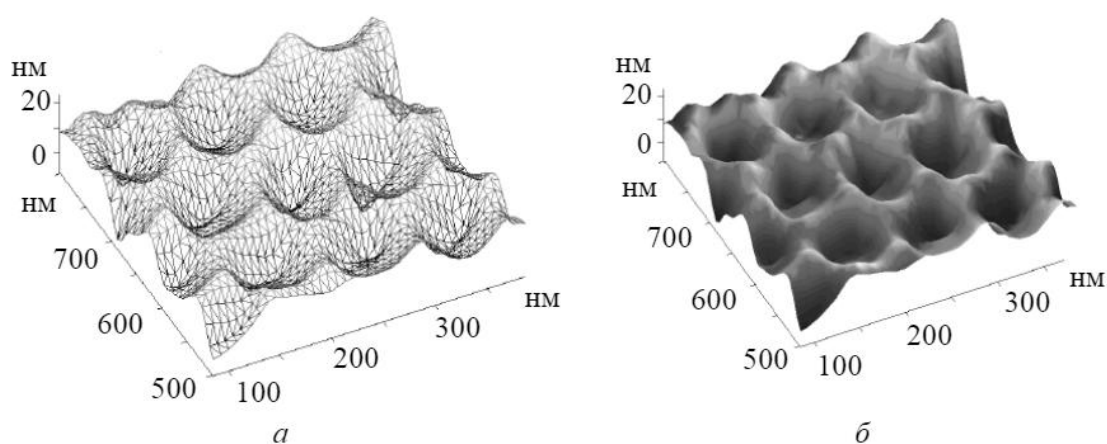


Рис. 5. 3D-изображение поверхности пор- Al_2O_3 :

а – в режиме визуализации ребер сетки;

б – в режиме визуализации с заполнением граней сетки.

Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, формируемых цифроаналоговыми преобразователями. Регистрация информации о рельефе поверхности производится, как правило, на прямом проходе и используется при исследовании распределения других аналитических откликов поверхности на обратном проходе (уровень аналитического отклика сильно зависит от расстояния зонда до поверхности).

Акустическая атомно-силовая микроскопия

Метод атомно-силовой акустической микроскопии (АСАМ) позволяет визуализировать, а с помощью силовой спектроскопии и измерять количественно локальные различия в упругости синтетических полимерных материалов и изделий из них. В отличие от других методик СЗМ (например, отображения фазы, модуляции силы и т. д.), АСАМ дает возможность сравнивать значения модуля Юнга в гораздо более широком диапазоне, т. е. можно исследовать одновременно и достаточно твердые, и достаточно мягкие материалы. Кроме того, АСАМ работает на воздухе, а также в жидкостях (в капле) и является неразрушающим методом анализа. Метод АСАМ был разработан в Институте Фраунгофера (Саарбрюкен, Германия). В данном методе измеряется фаза либо амплитуда изгибных колебаний кантилевера вблизи контактной резонансной частоты одновременно с регистрацией рельефа поверхности по контактной методике. Резонансная частота кантилевера зависит, помимо прочих параметров, от жесткости контакта зонд – образец и от радиуса контакта. Оба этих параметра являются функциями модулей Юнга зонда и образца, силы прижима зонда и особенностей геометрии поверхности. Данный метод позволяет определять модуль Юнга в зависимости от жесткости контакта с разрешением в десятки нанометров, чувствительность метода порядка 5 %. В АСА-микроскопе образец присоединяется к пьезоэлектрическому трансдюсеру, который генерирует акустические волны в образце (в диапазоне примерно 10 кГц...2 МГц), что приводит к колебаниям поверхности образца. Поверхностные колебания передаются кантилеверу через сенсорное острие зонда. Вибрации кантилевера измеряются 4-координатным фотодетектором и усиливаются. Такое устройство может применяться для получения спектра колебаний кантилевера (спектроскопия) или для регистрации изображения в акустическом отклике. Такие

изображения представляют собой карты распределения амплитуды кантилевера на заданной частоте вблизи резонанса (рис. 6).

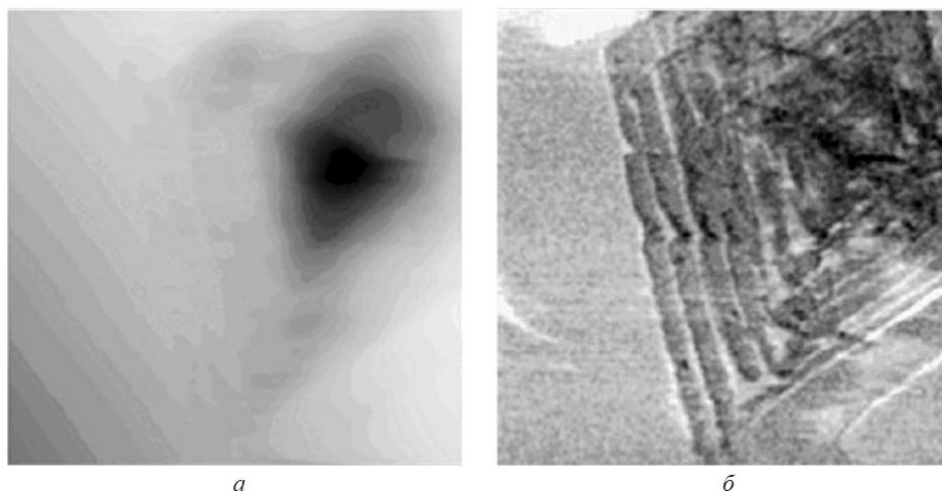
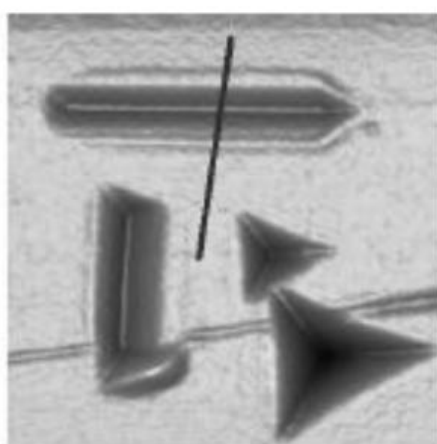


Рис. 6. Ромбические кристаллы полиэтилена на слюде. Топография в контактной методике (а) и АСАМ-изображения (б). Размер скана 7×7 мкм, цвет инвертирован

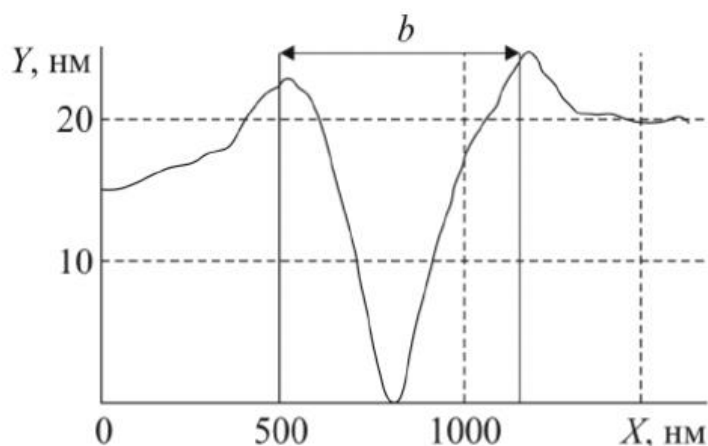
Сканирующий нанотвердомер. Наноиндентирование

Одним из направлений развития методов СЗМ является силовой нанотестинг, предполагающий тщательно контролируемое силовое воздействие на исследуемую поверхность. Наряду с однократной нормальной нагрузкой используют многоцикловое нагружение, приложение латеральной силы при неизменной или нарастающей нормальной нагрузке и др. Контактный нанотестинг является экспериментальным методом получения количественных значений величин, характеризующих механические свойства (твердость, модуль упругости) твердых и сверхтвердых материалов, а также тонких пленок в субмикронном и нанометровом масштабах. Это достигается использованием нагрузок, контролируемых с высокой точностью, и зондов-инденторов известной геометрии, что позволяет достоверно определять площадь контакта индентора с материалом и мгновенные значения действующего напряжения. Выделяют 4 основные группы задач, которые решают методом силового нанотестинга: – установление границ резкого изменения механических

свойств по мере уменьшения размеров объекта или области локального нагружения; – изучение закономерностей механического поведения различных материалов в нанообласти; – выявление природы наномеханических размерных эффектов, механизмов пластического деформирования и разрушения; – моделирование и изучение трибомеханических процессов в наношкале (сухого трения, абразивного и эрозионного износа, тонкого помола, механо-активации поверхности и т. п.). Далее будут рассмотрены основные методы, применяемые в наноиндентировании. Измерение твердости методом склерометрии. В данном методе предполагается нанесение и анализ царапин и отпечатков (рис. 7).



a



б

Рис. 7. Измерение твердости методом склерометрии: а – вид царапин и отпечатков; б – определение ширины царапины.

В АСМ поверхность сначала обрабатывается в режиме силовой литографии, а затем проводится сканирование в области индентирования в режиме регистрации рельефа. Значение твердости измеряется по сравнению с некоторым эталонным материалом, значение твердости для которого может быть измерено независимым способом.

Метод АСМ позволяет получать уникальную информацию о строении поверхности, определять деформационно-прочностные и релаксационные

свойства индивидуальных макромолекул. Кроме того, с помощью этого метода можно проводить исследования по измерению энергии специфического взаимодействия между различными функциональными группами органических и биологических макромолекул. В последние годы появилась тенденция использования АСМ *in situ* в исследованиях плавления кристаллических и жидкокристаллических фаз.

В качестве примера на рис. 8, представлена топография поверхности пленки механической смеси полиметилметакрилата и перфторированного полифениленгермана (60%-40%). Из рисунка видно, что рельефы пленки механической смеси и пленки линейно-дендритного блок-сополимера, для которого характерна равномерная гетерогенная поверхность, значительно отличаются.

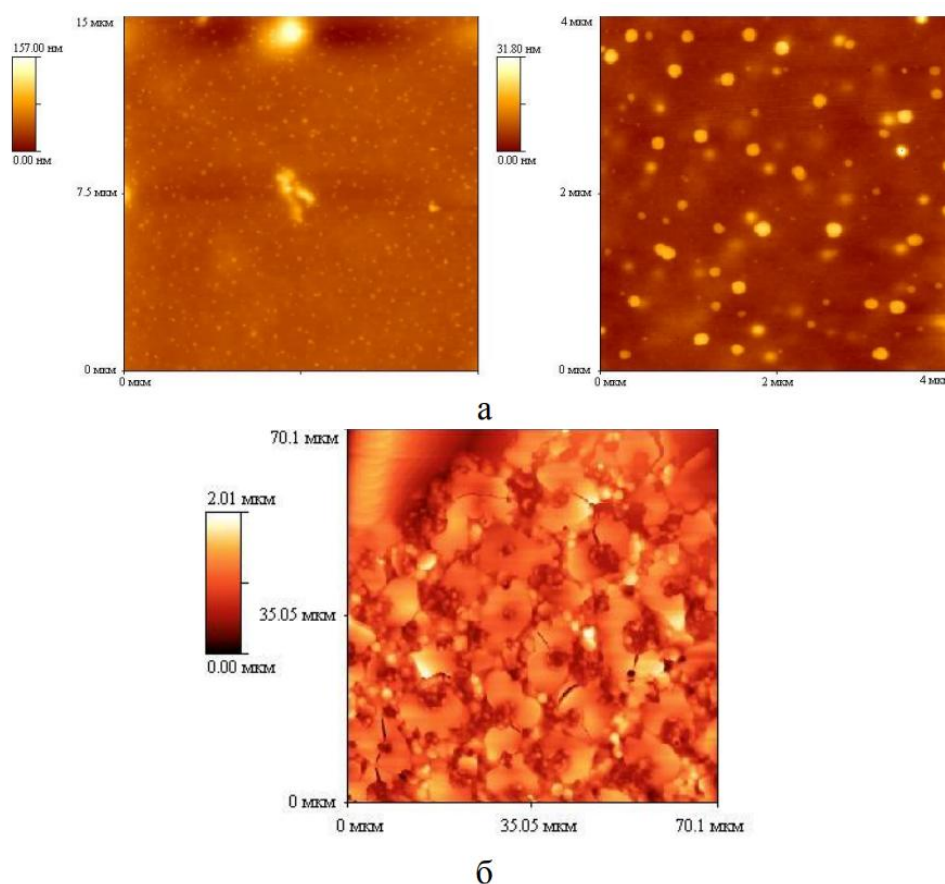


Рис. 8. Топография поверхности пленок блок-сополимера ПММА – ПФГ (15 мас.% ПФГ) (а) и механической смеси ПММА-ПФГ (40 % ПФГ) (б).

Топография пленки механической смеси обусловлена сегрегацией макромолекул разветвленного полимера в поверхностный слой пленки. В случае блок-сополимера аналогичному разделению компонентов мешает химическая связанность блоков.

Разнообразие материалов, применяемых в различных новых технологиях, ставит задачу по созданию универсальных методов исследования, обладающих широким практическим применением, высокой разрешающей способностью и позволяющих при этом достоверно определять различные локальные свойства исследуемых объектов, в связи с чем, в настоящее время совершенствуется аппаратное решение ряда приборов для изучения поверхностных свойств, с целью расширения экспериментальных возможностей.

Измерение модуля упругости материалов

Данный метод является неразрушающим и позволяет корректно измерять модуль упругости в диапазоне абсолютных значений от 50 до 1000 ГПа по уникальной методике. При этом минимальный размер участка для измерений составляет порядка 200 нм. Новый метод позволяет корректно измерять модуль упругости пленок с минимальной толщиной 100...150 нм без привнесения влияния подложки. Идея объединения в одном устройстве наноиндентометра и АС-микроскопа родилась в середине 90-х гг. XX в. Первоначально кремниевый зонд заменяли на стандартный индентор, при этом значение нагрузки определялось по степени прогиба кантилевера с известной жесткостью. За твердость принимали отношение этой нагрузки к площади отпечатка по данным АСМ. Существенной проблемой было достоверное определение границы контура. Использование для этой цели емкостного датчика смещения кантилевера позволило количественно измерять твердость по глубине невосстановленного отпечатка. Другое решение было предложено при

реализации сканирующего нанотвердомера ИНТЕГРА. Данный прибор предоставляет возможность работать со следующими методами:

- контактный динамический метод (рельеф поверхности/ карта распределения модуля упругости), индентирование/скле-рометрия (с максимальной нагрузкой до 10 г);

- кривые подвода.

Контроль нагрузки осуществляется с точностью до 0.1 мкН, максимальная нагрузка составляет 250 мН. Диапазоны измеряемых значений твердости и модуля упругости – 1...100 ГПа и 50...1100 ГПа соответственно. Главной отличительной особенностью нового модуля является применение пьезорезонансного зондового датчика камертонной конструкции (рис.9) с высокой изгибной жесткостью консоли ($\sim 10 \times 10^4$ Н/м, что позволяет использовать зонды с жесткостью в 1000 раз выше, чем жесткость стандартных зондов, таких, как, например, алмазные инденторы типа Берковича).

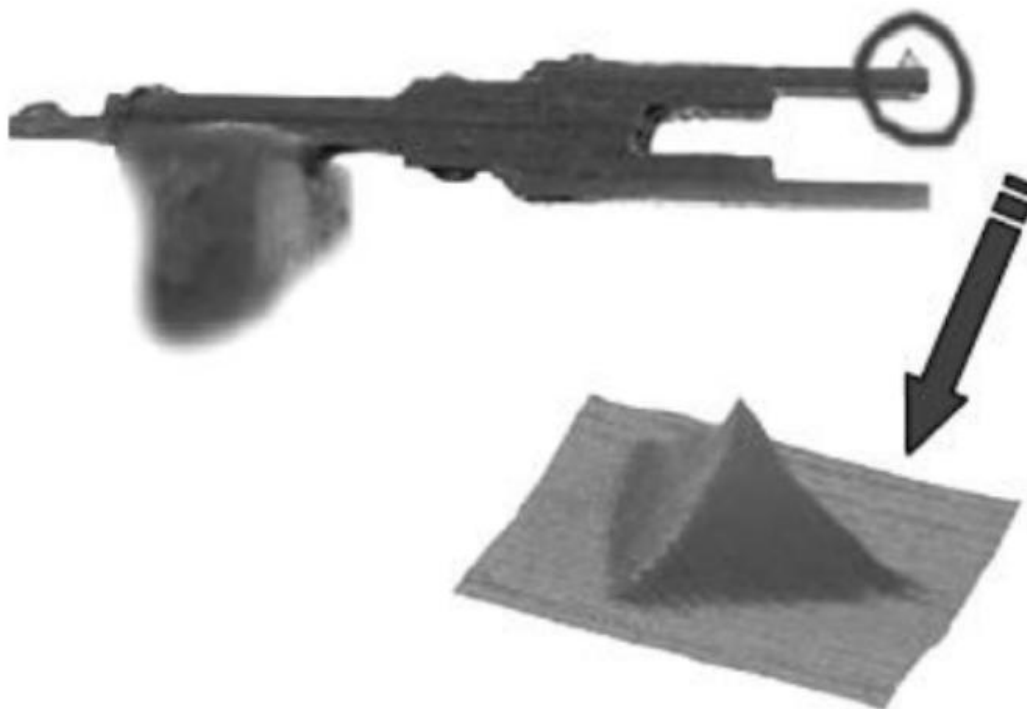


Рис. 9. Пьезорезонансный зонд и инвертированное изображение отпечатка индентора.

Это дает возможность прикладывать достаточно большие нагрузки (до 10 г), необходимые для модификации поверхности сверхтвердых материалов. Оригинальная конструкция и принцип работы зонда позволяют различать вязкую и упругую составляющие силы взаимодействия между иглой зонда и поверхностью. Эта особенность позволяет различать твердую поверхность под вязким адсорбированным слоем и проводить измерения на открытом воздухе без специальной подготовки образцов.

Методические указания к выполнению практических занятий
по дисциплине «**Методы исследования полимерных материалов**»
для студентов магистров 08.04.01 «Строительство»

Составитель: Макаров Д.Б.