

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
кафедра высокомолекулярных соединений

А.Ю. Ярышева, Ю.А. Захарова

Методические указания к лабораторной работе по структуре
полимеров

**«Исследование параметров кристаллической фазы
полиэтилена высокой плотности»**

Пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ

Утверждено методической комиссией
кафедры высокомолекулярных
соединений

Москва 2026 г.

Работа: Исследование параметров кристаллической фазы полиэтилена высокой плотности методами дифференциальной сканирующей калориметрии и малоуглового рентгеновского рассеяния

Цель работы: определение степени кристалличности и структурных параметров (значений большого периода и толщины ламелей) полиэтилена высокой плотности методами дифференциальной сканирующей калориметрии и малоуглового рентгеновского рассеяния

Образцы: пленки полиэтилена высокой плотности ПЭВП толщиной 25 мкм, полученные экструзией с раздувом рукава.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кристаллизация полимеров, как и низкомолекулярных веществ, сопровождается возникновением дальнего трехмерного порядка в расположении звеньев макромолекул, т.е. образованием кристаллической решетки. Пространственная решетка полимерного вещества образуется отдельными идентичными группами атомов, соединенными между собой в макромолекулы с помощью ковалентных связей. Периоды повторяемости кристаллических веществ одного порядка с длиной волны рентгеновского излучения, т.е. они являются естественной дифракционной решеткой для этого вида излучения. Интерференционная картина, которая возникает при взаимодействии рентгеновских лучей с решеткой кристалла, отражает его внутренне строение.

Наиболее простой структурой обладает полиэтилен (ПЭ), углеродные атомы которого в кристаллическом состоянии образуют плоский зигзаг (рис. 1). Период идентичности вдоль цепи включает два мономерных звена, а его длина совпадает с длиной «с» элементарной ячейки и составляет 0.253 нм. При упаковке макромолекул ПЭ в кристаллите чаще реализуется орторомбическая элементарная ячейка (рис.1), однако наблюдается и полиморфизм, проявляющийся в образовании моноклинной и триклинной элементарных ячеек.

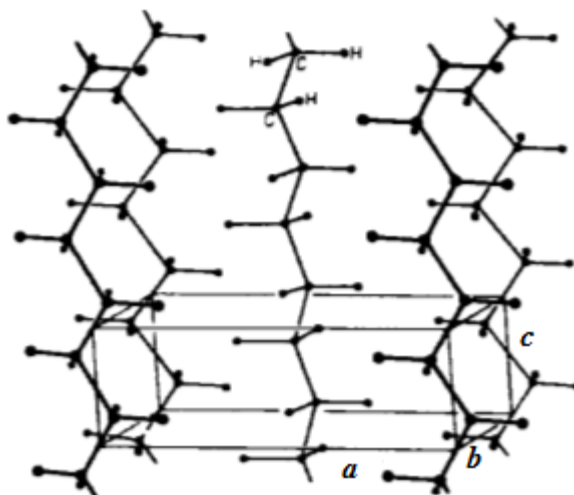


Рис. 1. Элементарная ячейка орторомбического кристалла полиэтилена.

В настоящее время в промышленности выпускается много марок полиэтилена – ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ПЭ высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности, ПЭ средней плотности и др. Все они различаются степенью и длиной разветвлений в полимере. Эти различия влияют на степень кристалличности ПЭ и области его применения. В зависимости от условий кристаллизации ПЭ обычно имеет температуру плавления 125 – 140°C.

В данной задаче использован ПЭВП, характеризующийся наиболее высокой степенью кристалличности по сравнению с другими марками ПЭ. Исследуемые пленки ПЭВП толщиной 25 мкм получены методом экструзии расплава с раздувом, т.е. в условиях, когда кристаллизация полимера происходит в поле действия напряжений.



Рис.2 Фотография экструдера с раздувом «рукава» пленки.

Формование таких пленок осуществляется с высокой скоростью, так что макромолекулы в расплаве приобретают частично или полностью вытянутые конформации, и их кристаллизация сначала осуществляется по механизму образования кристаллов с выпрямленными цепями (рис. 3а). При понижении температуры процесс кристаллизации завершается образованием ламелей со сложенными цепями, рост которых происходит перпендикулярно направлению течения расплава, т.е. получается структура аналогичная стержневой или колоннообразной, известная в литературе как роу-структура (row-structure или слоевая (ламеллярная) структура (см. рис. 3(б, в)). Визуализация этой структуры, полученная методом атомно-силовой микроскопии, показана на рис. 4.

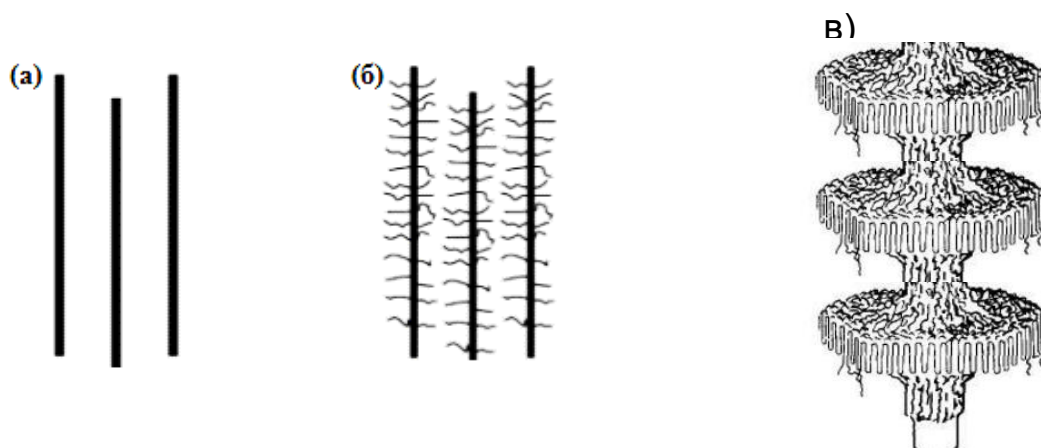


Рис. 3. Схематическое изображение кристаллов с выпрямленными цепями (а); зародыши кристаллизации роу-структуры полимера (б), эпитаксиальный рост ламелей (в).

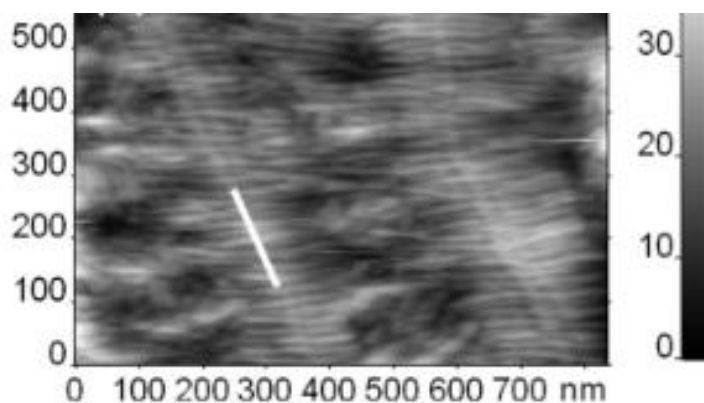


Рис. 4. Изображение поверхности ПЭВП, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии. Видны колонны из ламелей, уложенных слоями перпендикулярно оси экструзии (показана белой линией).

Важными характеристиками кристаллической структуры полимеров являются толщина ламелей (b) и большой период (L) – расстояние между центрами соседних ламелей (т.е. расстояние между ламелями плюс толщина ламели) (рис. 5).

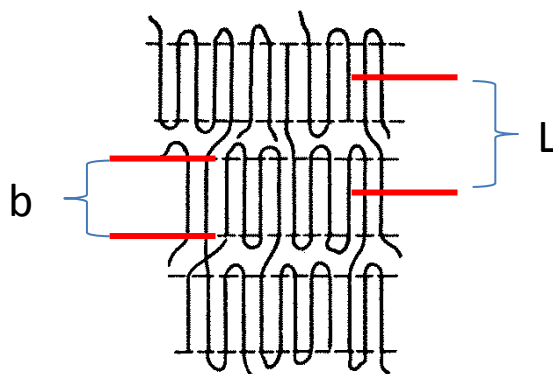


Рис. 5. Схематическое изображение роу-структуры частично кристаллического ПЭВП. L – большой период, b – толщина ламелей.

В настоящее время одним из самых информативных и широко используемых методов анализа структуры полимеров является метод дифракции рентгеновских лучей, основанный на рассеянии рентгеновских лучей на атомах кристаллической решетки. Интерференция рассеянных волн приводит к образованию дифракционного узора (набора пиков), уникального для каждого кристаллического вещества. Большеугловое рентгеновское рассеяние (БУРР) – рассеяние рентгеновских лучей под большими углами (от $5-10^\circ$ до $40-90^\circ$ и более) – позволяет исследовать ближний порядок в структуре материалов (параметры кристаллической решетки не превышают нескольких Ангстрем). Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) представляет собой упругое рассеяние рентгеновского излучения на неоднородностях вещества, размеры которых, как правило, превышают длину волны излучения $\lambda = 0.01-10$ нм. Направление рассеянных лучей при этом лишь незначительно (на $0 - 4^\circ$) отклоняется от направления падающего луча. МУРР дает информацию о размерах упорядоченных областей $1 - 100$ нм, например, ламелях, фибриллах.

В отличие от метода рентгеновской дифракции, обработка данных МУРР требует использования более сложного математического аппарата¹. Однако схема

¹ Для тех, кто хочет узнать более подробно о теоретических принципах МУРР, методике эксперимента и обработки экспериментальных данных предлагаем обратиться к работе Петерс Г.С. «Развитие метода малоуглового рентгеновского рассеяния для анализа структуры слабоупорядоченных систем на синхронной станции «БИОМУР» (https://nrcki.ru/files/pdf/Diss_PGS01.pdf)

проведения эксперимента МУРР не отличается от схемы дифракционного эксперимента. Упрощенная схема получения кривых МУРР представлена на рис. 6.

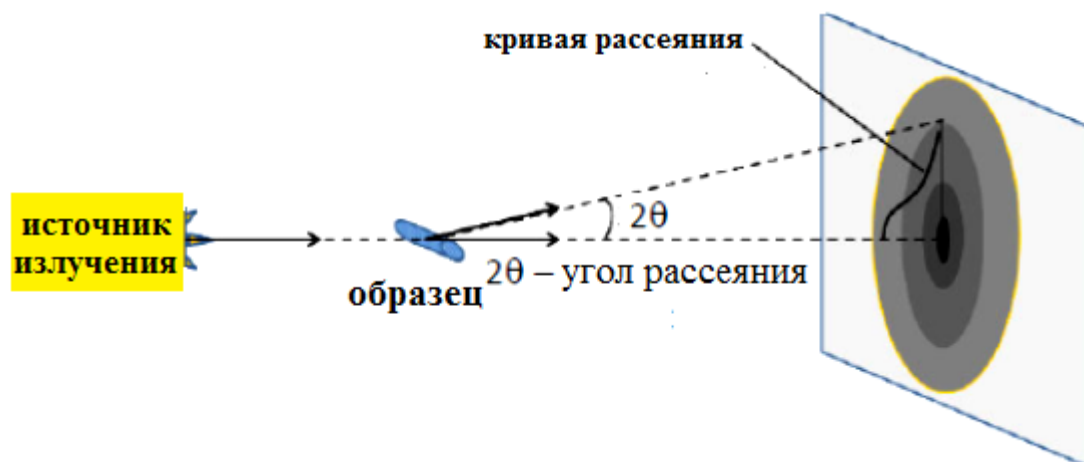


Рис. 6. Схема получения кривых МУРР.

Пучок рентгеновского излучения из источника проходит сквозь образец и после взаимодействия с ним попадает затем на детектор, который регистрирует угловую зависимость интенсивности излучения.

Число рефлексов на рентгенограммах полимеров, даже для высококристаллических полимеров в несколько раз меньше, чем у обычного низкомолекулярного кристалла; при этом ширина рефлексов значительно больше. Это связано с тем, что кристаллические области в полимерах значительно меньше по размерам и менее упорядочены, чем в низкомолекулярных кристаллах. Значительная дефектность кристаллической решетки полимеров также приводит к некоторому размытию рефлексов на их рентгенограммах. Дифракционные картины полимерных веществ характеризуются также наличием диффузного кольца (гало) на фоне четких рефлексов. Оно обусловлено не только дефектностью кристаллической решетки, но и тем, что часть полимерного вещества находится не в кристаллическом, а аморфном состоянии. Для характеристики этой особенности полимеров используют понятие степени кристалличности, которая показывает, какая часть полимера закристаллизована и входит в состав кристаллических областей. По данным рентгеновского рассеяния эту величину находят как отношение интегральной интенсивности кристаллических рефлексов к интенсивности аморфного гало. Для определения степени кристалличности можно использовать и другие методы, например, дифференциальную сканирующую калориметрию.

Пример рентгенограммы, полученной методом МУРР при анализе пленки ПЭВП, приведен на рис. 7. На изображении видны интенсивные рефлексии каплеобразной формы, расположенные на меридиане и менее интенсивные на экваторе. Поскольку при раздуве рукава в экструдере кристаллизация полимеров происходит под действием напряжений, действующих в двух взаимно перпендикулярных направлениях (вдоль направления оси экструзии и в перпендикулярном направлении), направление ориентации ламелей в зависимости от условий формования может быть различным.

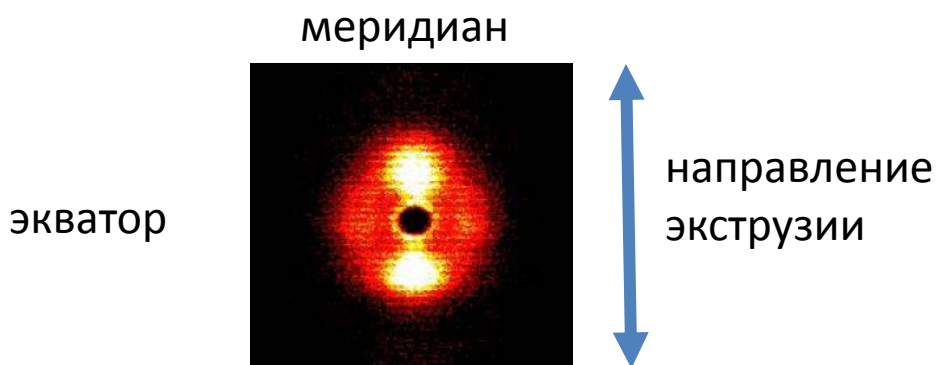


Рис. 7. 2D-изображение малоуглового рентгеновского рассеяния ПЭВП вдоль меридиана.

Более интенсивные рефлексии на меридиане для экструдированных пленок ПЭВП свидетельствуют о наличии структуры с преимущественной ориентацией плоскостей ламелей перпендикулярно оси экструзии, как показано на рис. 3.

Согласно теории Брэгга-Вульфа, максимумы на дифрактограммах возникают при отражении рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей, когда лучи, отраженные разными плоскостями, имеют разность хода (AB+BC), равную целому числу длин волн (рис. 8). Таким образом, условие Вульфа-Брэгга имеет вид:

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1),$$

где d - межплоскостное расстояние, λ - длина волны, n – целое положительное число, называемое порядком отражения.

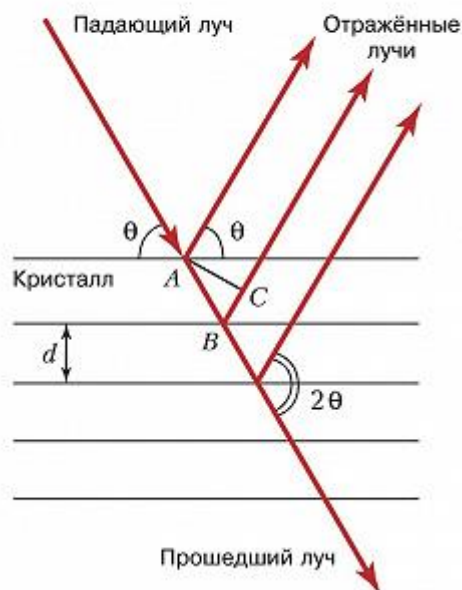


Рис. 8. Схема дифракции Вульфа-Брэгга.

Для расчета межплоскостного расстояния из данных рентгеновской дифракции используют соотношение, связывающее величину вектора рассеяния (q , нм^{-1}), межплоскостное расстояние (d) и угол дифракции (θ):

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = 2\pi/d \quad (2)$$

В случае рассеяния рентгеновских лучей кристаллическими полимерами величина d в уравнении (2) равна большому периоду L (рис. 5), тогда формула для расчета большого периода по данным МУРР принимает вид:

$$L = 2\pi/q \quad (3)$$

Таким образом, изучая кристаллизующиеся полимеры методом МУРР, можно определить структурные параметры их кристаллической фазы.

Как уже упоминалось выше, степень кристалличности полимера можно определить с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) – одному из вариантов метода термического анализа. Методы термического анализа основаны на измерении температуры самопроизвольных или компенсирующих тепловых потоков. Измерения можно проводить как в изотермических условиях (при постоянной температуре), так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры калориметрической ячейки.

В методе ДСК проводят нагревание или охлаждение образца и эталона с заданной скоростью при сохранении их температур одинаковыми и измеряют компенсирующий тепловой поток, поддерживающий температуру образца в пределах заданной программы. Так как плавление/кристаллизация веществ 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 может возникать не только в результате плавления (эндотермический процесс) и кристаллизации вещества (экзотермический процесс), но и вследствие химических реакций. Экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимости теплового потока (мДж/с) или удельной теплоемкости C_p (Дж/г·К) от температуры. Типичные примеры термограмм ДСК, соответствующих процессам плавления и кристаллизации полимера приведены на рис. 9.

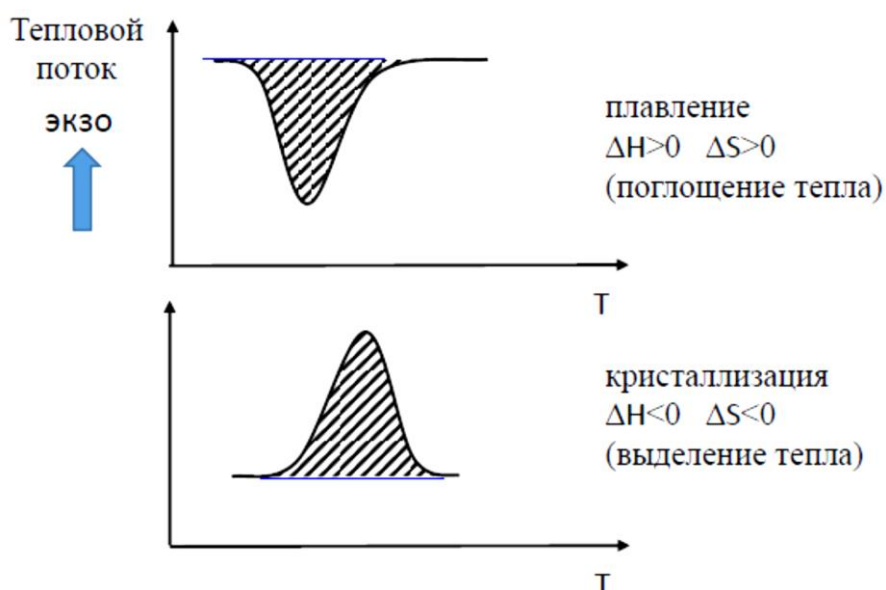


Рис. 9. Термограммы ДСК, иллюстрирующие эндотермический (а) и экзотермический (б) пики плавления и кристаллизации полимера.

Большинство кристаллических полимеров являются частично кристаллическими и содержат аморфную фазу. Кроме того, для них характерно образование набора кристаллитов разных размеров, различающихся химическими потенциалами, т.е. они поликристаллические. Чем меньше размер кристаллита, тем ниже его температура плавления T_m . В результате поликристалличности полимеров

наблюдается «неизотермичность» плавления, т.е. плавление происходит в достаточно широком интервале температур (рис. 9).

К термодинамическим параметрам плавления относят температуру, энтальпию и энтропию плавления. Для полимеров различают температуру плавления конкретного образца полимера T_n и термодинамически равновесную температуру плавления T_n^∞ кристаллов этого полимера, образованных макромолекулами очень большой молекулярной массы, что позволяет пренебречь влиянием концевых групп (дефектов) на температуру плавления полимера.

Температуры, отвечающие экстремумам – максимуму и минимуму на кривой ДСК, принято считать температурой плавления T_n и кристаллизации $T_{кр}$ полимера. Площадь пика – площадь, ограниченная экспериментальной кривой и базовой линией (рис. 9), пропорциональна теплоте (или энтальпии) плавления или кристаллизации полимера ΔH . Величину коэффициента пропорциональности определяют перед экспериментом путем калибровки прибора. Степень кристалличности полимера по данным ДСК вычисляют по уравнению:

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\chi=100}} \quad (4)$$

где ΔH – экспериментально определенная теплота плавления, $\Delta H_{\chi=100\%}$ – теплота плавления идеального полимерного кристалла.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методика работы

1. Получить термограмму плавления ПЭВП при нагревании и охлаждении образца. Выполняется только в присутствии и под руководством лаборанта. Сравнить энтальпии и температуры плавления и кристаллизации и объяснить полученные результаты.
2. Из полученных данных по уравнению (4), рассчитать степень кристалличности χ для ПЭВП, считая $\Delta H_{\chi=100\%} = 293$ Дж/г.
3. Получить у лаборанта рентгенограмму. По положению максимума малоуглового рефлекса (пример приведен на рис. 10), используя уравнение (3) вычислить большой период L , соответствующий среднему расстоянию между центрами с повышенной электронной плотностью, т.е. кристаллическими ламелями, окруженными аморфным материалом. Самый интенсивный рефлекс соответствует самому малому такому расстоянию, т.е. расстоянию между соседними кристаллитами.

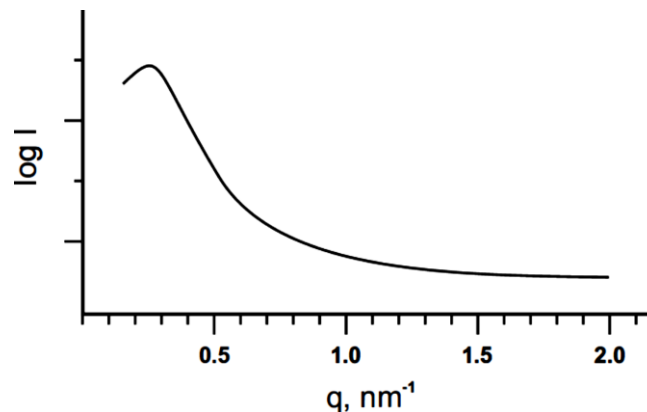


Рис. 10. Пример скана малоуглового рентгеновского рассеяния ПЭВП вдоль меридиана.

4. Используя значение степени кристалличности χ и вычисленное по данным МУРР значение большого периода L , рассчитать толщину ламелей b по уравнению:

$$b = L \times (\rho / \rho_{\text{кр}}) \times \chi \quad (4)$$

где $\rho = 0.960$ и $\rho_{\text{кр}} = 1.003$ – плотность полимера и его кристаллической фазы соответственно.

5. Рассчитать количество мономерных звеньев ПЭВП (N), обеспечивающих экспериментально определенную толщину ламелей (b), принимая, что длина связи

$\text{CH}_2\text{-CH}_2$ составляет 1,54 А и полимер находится в конформации максимально вытянутого плоского зигзага.

6. Результаты измерений и расчетов представить в виде таблицы:

$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/Г}$	$\chi, \%$	$L, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	N

Вопросы по теме:

1. Почему температура плавления полимеров не совпадает с температурой кристаллизации?
2. Перечислите критерии кристаллизации полимеров.
3. Почему кристаллические полимеры являются частично кристаллическими? Можно ли на 100% закристаллизовать полимер?
4. Как можно увеличить толщину ламелей?
5. Что такое большой период у полимеров?
6. Как можно представить структуру ПЭВП по данным МУРР?