

Analiza struktury kompozytów polimerowych za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (SAXS)

Charakterystyka właściwości polimerów bezpostaciowych, krystalicznych i kryształów molekularnych. Określenie stopnia przenikania makrocząsteczek w strukturę warstwową nanonapełniacza (montmorylonitu). Określenie ułożenia łańcuchów względem siebie w polimerze.

Minęło już ponad sto lat, odkąd Wilhelm Konrad Röntgen odkrył promieniowanie X. Niewidzialne promienie, zdolne do przenikania przez ludzkie ciało i pozostawiające jedynie swój ślad na kliszy fotograficznej bardzo szybko znalazły praktyczne zastosowanie. Promienie Röntgena znalazły także liczne zastosowania w badaniu struktury ciał stałych, głównie kryształów.

Promieniowanie rentgenowskie to fale elektromagnetyczne o długości 10^{-12} – 10^{-8} m. W widmie fal elektromagnetycznych zajmują miejsce pomiędzy promieniowaniem UV i gamma.

Krystalografia rentgenowska

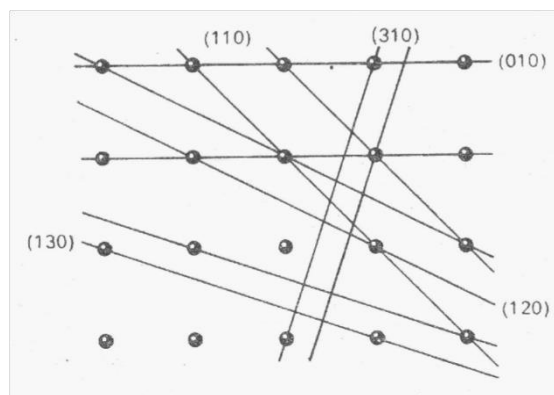
Promienie Röntgena odgrywają kluczową rolę w badaniach krystalograficznych. Przenikliwość promieni X i ich długość fali porównywalna z odległościami międzyatomowymi w ciele stałym sprawiają, że dzięki falowej naturze promieniowania możemy się bardzo wiele dowiedzieć o wewnętrznej budowie ciał krystalicznych.

Wszystkie ciała stałe możemy podzielić na krystaliczne i amorficzne. W ciałach amorficznych rozmieszczenie atomów jest przypadkowe. W monokryształach i materiałach polikrystalicznych natomiast atomy tworzą uporządkowaną strukturę, tzw. sieć krystaliczną.

Podstawy fizyczne dyfraktometrii rentgenowskiej

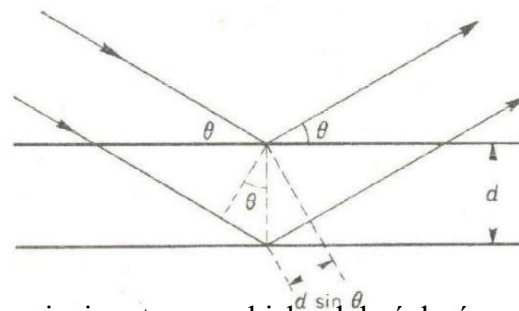
U podstaw metod dyfraktometrycznych leży fakt, że większość spotykanych w przyrodzie substancji ma strukturę krystaliczną, czyli składa się z atomów ułożonych w regularny i ściśle uporządkowany sposób, określony przez strukturę sieci krystalicznej.

Wielkość pojedynczych kryształów, czyli obszarów materiału, w których zachowane jest określone uporządkowanie atomów, może być przy tym bardzo różna; mogą to być zarówno pojedyncze monokryształy o rozmiarach rzędu centymetrów, jak też ziarna materiałów polikrystalicznych o rozmiarach rzędu mikrometrów. Typowe materiały techniczne (metale, ceramika) są polikryształami składającymi się z wielkiej liczby krystalitów ułożonych w sposób przypadkowy w objętości materiału. Techniki stosowane w dyfraktometrii rentgenowskiej są w pewnym stopniu zależne od tego, czy badany obiekt ma formę pojedynczego monokryształu czy też próbki polikrystalicznej, jednak podstawowa idea dyfrakcji jest taka sama. Na rysunku 1 przedstawiono schemat ułożenia atomów w sieci krystalicznej.



Rys. 1. Przykładowy schemat ułożenia atomów w sieci krystalicznej z oznaczeniem różnych grup (rodzin) wzajemnie równoległych płaszczyzn sieciowych.

Przez atomy sieci poprowadzić można wiele różnych, wzajemnie równoległych grup płaszczyzn sieciowych. Niektóre grupy płaszczyzn są gęsto upakowane atomami jak np. grupa (010) inne zaś, jak np. (310) zawierają znacznie mniej atomów. Można sobie wyobrazić, że każda płaszczyzna atomów stanowi dla padających promieni rentgenowskich rodzaj półprzepuszczalnego zwierciadła, które częściowo odbija te promienie zgodnie z prawami optyki geometrycznej (kąt odbicia = kątowi padania). Schemat takiego odbicia pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat odbicia promieni rentgenowskich od dwóch równoległych płaszczyzn atomowych.

Odbicie promieni rentgenowskich (czyli fal elektromagnetycznych o długościach fali porównywalnych z odległościami międzyatomowymi) od pojedynczej płaszczyzny atomów jest o wiele za słabe, aby mogło zostać zaobserwowane doświadczalnie. Jednak w przypadku gdy odbicia od 2, 3 i kilkuset następnych równoległych płaszczyzn sieciowych nałożą się na siebie „w zgodnej fazie” sumaryczna fala odbita będzie na tyle silna, że spowoduje wyraźnie mierzalny efekt nazywany odbiciem interferencyjnym lub odbiciem Braggów. Warunki jakie muszą być spełnione aby efekt ten wystąpił zostały po raz pierwszy podane przez Braggów w 1913 roku i noszą nazwę równania Braggów:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gdzie:

d - odległość między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi

θ - kąt dyfrakcji (patrz rys. 2)

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego

n - liczba naturalna

Dyfrakcja na płaszczyznach sieciowych występuje tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek Braggów. Dlatego nie mamy tu widma tylko dyfraktogram, na którym w miejscach dyfrakcji próbki zarejestrowane są refleksy.

Należy jednak pamiętać o tym, że promieniowanie rentgenowskie nie odbija się w sensie dosłownym. Fotony rozpraszają się na atomach sprężystości we wszystkich kierunkach, lecz przy zadanej długości fali i kącie padania promieniowania wzmocnienie interferencyjne nastąpi tylko dla pewnych ściśle określonych kątów odbicia.

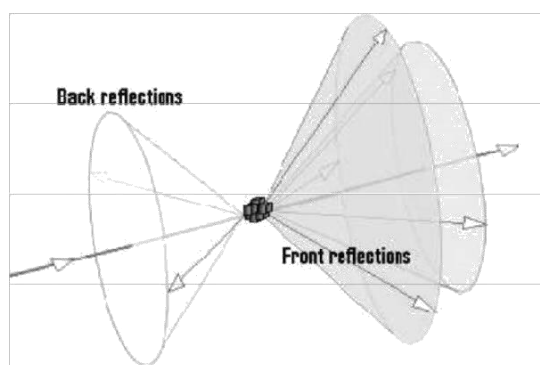
Równanie (1) wyraża w prosty sposób warunek odbicia interferencyjnego, mówiący że różnice dróg promieni odbitych od płaszczyzn atomowych należących do tej samej rodziny muszą być dokładnie równe wielokrotności długości fali (patrz rys. 2). Jednym z ważnych wniosków wynikających z tego równania jest ogólny warunek na długość fali promieniowania rentgenowskiego, jaka może być stosowana w badaniach dyfraktometrycznych. Ponieważ $\sin\theta$ jest zawsze ≤ 1 zaś $n \geq 1$, aby uzyskać jakiegokolwiek odbicie dyfrakcyjne od kryształu, długość fali musi spełniać warunek:

$$\lambda \leq 2 d_{\max}$$

gdzie d_{\max} oznacza największą odległość między sąsiadującymi płaszczyznami sieciowymi badanego kryształu. Ponieważ wymiary komórek elementarnych kryształów są rzędu angstromów ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$), tego samego rzędu muszą być również stosowane długości fal rentgenowskich. Zależność między długością fali promieniowania rentgenowskiego a jego energią wyrażoną w keV określa przybliżony wzór:

$$E [\text{keV}] = \frac{12,4}{\lambda [\text{\AA}]}$$

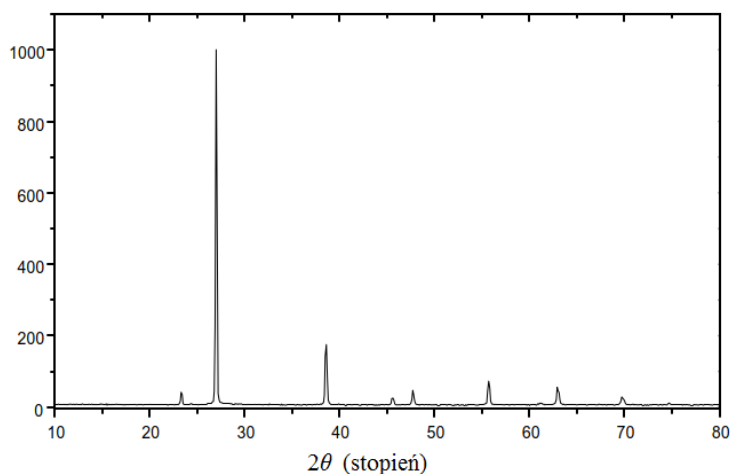
W dyfraktometrii proszkowej mamy do czynienia z badaniami materiałów polikrystalicznych składających się z wielkiej liczby drobnych, przypadkowo zorientowanych kryształów. Odnosi się to zarówno do sproszkowanych substancji, jak też do typowych materiałów polikrystalicznych, jak stal czy ceramika. Zasadę badania dyfraktometrycznego tego rodzaju materiałów wyjaśnia rysunek 3.



Rys. 3. Odbicia dyfrakcyjne od próbki polikrystalicznej (proszkowej) składającej się z dużej liczby drobnych, przypadkowo zorientowanych krystalitów.

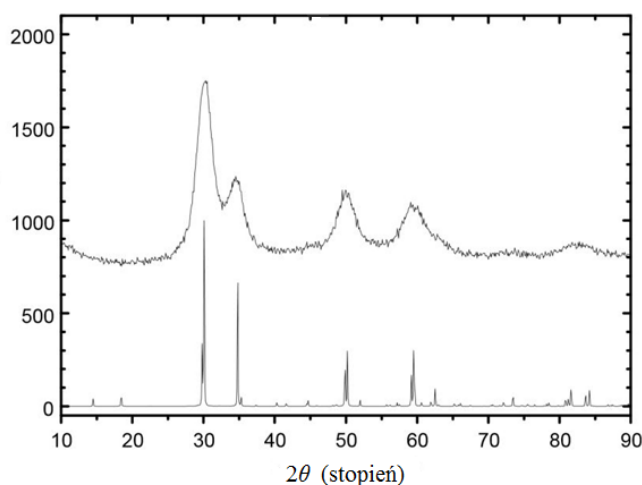
Wśród dużej liczby przypadkowo zorientowanych krystalitów zawsze znajdą się takie, których orientacja pozwala na spełnienie warunku (1) dla określonych grup płaszczyzn sieciowych. Spełnienie tego warunku przy ustalonej długości fali λ oraz odległości międzypłaszczyznowej d oznacza, że kąt między kierunkiem wiązki padającej a odbitej musi mieć ściśle określoną wartość 2θ wyznaczoną z równania (1). Tym samym odbicia dyfrakcyjne pochodzące z różnych krystalitów (ale od tej samej rodziny płaszczyzn sieciowych) muszą zawsze leżeć na jednym stożku wyznaczonym przez promień odbite pod kątem 2θ w stosunku do promienia padającego (patrz rys 3). Oczywiście odbicia pochodzące od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych, mających inne odległości

międzyplaszczynowe d , będą tworzyć osobne stożki o innych wartościach kąta 2θ (patrz rys. 3). W czasie badania rejestruje się położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych grup płaszczyzn sieciowych. Przykład dyfraktogramu sproszkowanego KBr pokazano na rys. 4.



Rys. 4. Dyfraktogram sproszkowanego KBr pokazujący położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych (linii dyfrakcyjnych) pochodzących od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych.

Na kształt dyfraktogramu wpływ ma wielkość krystalitów tworzących badany materiał. Im mniejsza jest wielkość krystalitów tym refleksy są szersze i bardziej rozmyte. Należy w tym miejscu pamiętać, że wielkość krystalitów nie zawsze jest równa wielkości ziaren. Ziarna mogą i najczęściej są zbudowane z domen krystalicznych i dlatego wielkość krystalitów bywa mniejsza niż wielkość ziaren.



Rys. 5. Zestawienie dyfraktogramu proszków: nanorozmiarowego (górną) i mikrorozmiarowego (dół).

Techniki rentgenowskie wykorzystuje się w analizie składu fazowego, zarówno jakościowej jak i ilościowej, w celu określenia tekstury materiału, wyznaczenia poziomu naprężeń szczątkowych oraz wyznaczenia wielkości krystalitów. Podczas analizy dyfraktogramów wyznacza się takie parametry jak: położenie kątowe linii dyfrakcyjnych (w celu identyfikacji składu fazowego), intensywność pików (określenie zawartości procentowej faz), poszerzenie maksimów i kształt linii (wyznaczenie wielkości krystalitów).

Rentgenowskie metody pomiaru wielkości krystalitów opierają się na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnych B , które mogą być wyznaczone jako szerokości całkowite lub połówkowe.

Najczęściej poszerzenie linii dyfrakcyjnej określa się za pomocą zależności Scherrera (dla nanoproszków):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_{hkl}}$$

Gdzie:

D_{hkl} - średnia wielkość krystalitów (nm),

K - stała Scherrera ($0,89 \div 1$),

B - szerokość połówkowa analizowanego pików (rad),

λ - długość fali stosowanego promieniowania rentgenowskiego (nm),

θ_{hkl} - kąt Bragga (rad)

Równanie Scherrera nie uwzględnia np. odkształcenia sieci krystalicznej, dlatego poszerzenie wynikające ze zniekształceń sieci opisane jest zależnością Taylora:

$$\beta = 4e\text{tg}\theta,$$

gdzie:

e - odkształcenie sieciowe,

θ - kąt Bragga

Należy również wziąć pod uwagę, na szerokość refleksu dyfrakcyjnego wpływają również inne czynniki: wielkość krystalitów, zniekształcenia sieciowe, czynniki aparaturowe. Aby

usunąć tzw. poszerzenie aparaturowe należy stosować próbki wzorcowe (pozwala to określić profil linii dyfrakcyjnej bez czynników pochodzących od urządzenia).

Inną metodą wyznaczania wielkości krystalitów jest metoda Williamsona- Halla (dla nanowarstw):

$$\frac{\beta \cos \theta}{K \lambda} = \frac{1}{d} + \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \frac{4}{K \lambda} \sin \theta$$

Gdzie: β - szerokość połówkowa piku (rad), θ - kąt Bragga (rad), stała Scherrera (0,89-1), λ - długość fali promieniowania (rad), d - średnia wielkość krystalitów (nm), a/a - odkształcenie sieci.

Dyfraktografia małokątowa

Small-angle X-ray scattering (SAXS) czyli elastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich pod niskimi kątami, umożliwia badania niejednorodności w zakresie nanometrów. Typowe kąty rozpraszania w granicach $0.1 \div 10^\circ$ dają obraz dyfrakcyjny w którym zawarte są informacje dotyczące kształtu, wielkości i odległości makromolekuł o uporządkowaniu blisko zasięgowym. Efekt małokątowego rozpraszania pojawia się, gdy w materiale są cząstki o rozmiarach rzędu kilku nm.

Obraz rozproszeniowy rejestrowany jest na dwuwymiarowym detektorze. Jeśli cząstki w materiale są kuliste, to natężenie promieniowania rozproszonego zależy tylko od kąta rozpraszania, a nie zależy od kierunku. Otrzymany obraz jest kołowo symetryczny. Jeśli cząstki rozpraszające są niekuliste i wykazują pewną uprzywilejowaną orientację względem wiązki padającej, to na obrazie pojawiają się plamki, linie oraz smugi. Liczba i orientacja smug zależy od liczby i wzajemnej orientacji cząstek.

Metoda małokątowa daje informacje o:

- rozmiarach morfologicznych struktur, takich jak lamele;
- rozmiarach rozdzielonych faz;
- rozmiarach pustych przestrzeni między makrocząsteczkami;
- odległościach między cząsteczkami nanonapełniacza;
- strukturze krystalicznej kryształów molekularnych (ciekłych kryształów),

Nanokompozyty polimerowe

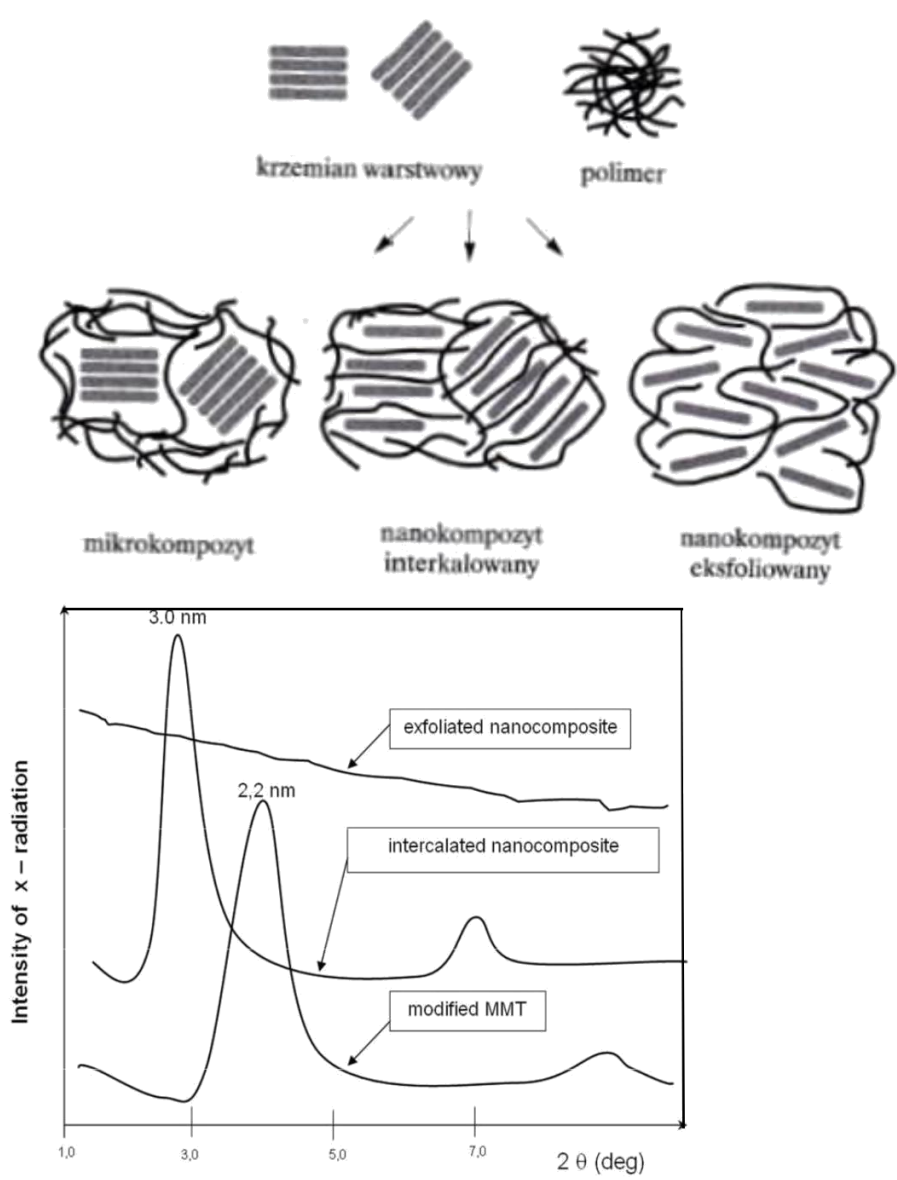
Nanokompozyty są najpopularniejszą grupą kompozytów pod względem zastosowania, ponieważ cechują je unikalne właściwości- duża wytrzymałość mechaniczna oraz właściwości barierowe (już przy zawartości kilku procent nanonapełniaczy). Osnowę stanowią polimery, głównie termoplasty. Nanonapełniacze mogą mieć różne kształty i wymiary. Do najpopularniejszych nanonapełniaczy należą: nanowłókna i nanorurki, nanokrzemionka, krzemiany warstwowe, metale i ich związki, nawet gazy (w nanopiankach polimerowych).

Do najczęściej stosowanych i najlepiej poznanych nanonapełniaczy należą krzemiany warstwowe. Są to naturalne minerały ilaste, stanowiące główny skład skał o nazwie bentonity. Około 60- 95% bentonitów stanowi montmorylonit MMT - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pozostałe składniki to kwarc, mika, piryty, skaleń i wapień. MMT jest najczęściej stosowanym krzemianem warstwowym. Może on absorbować wodę w ilości odpowiadającej 6- krotności jego wagi.

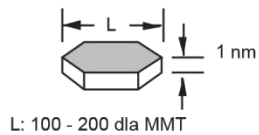
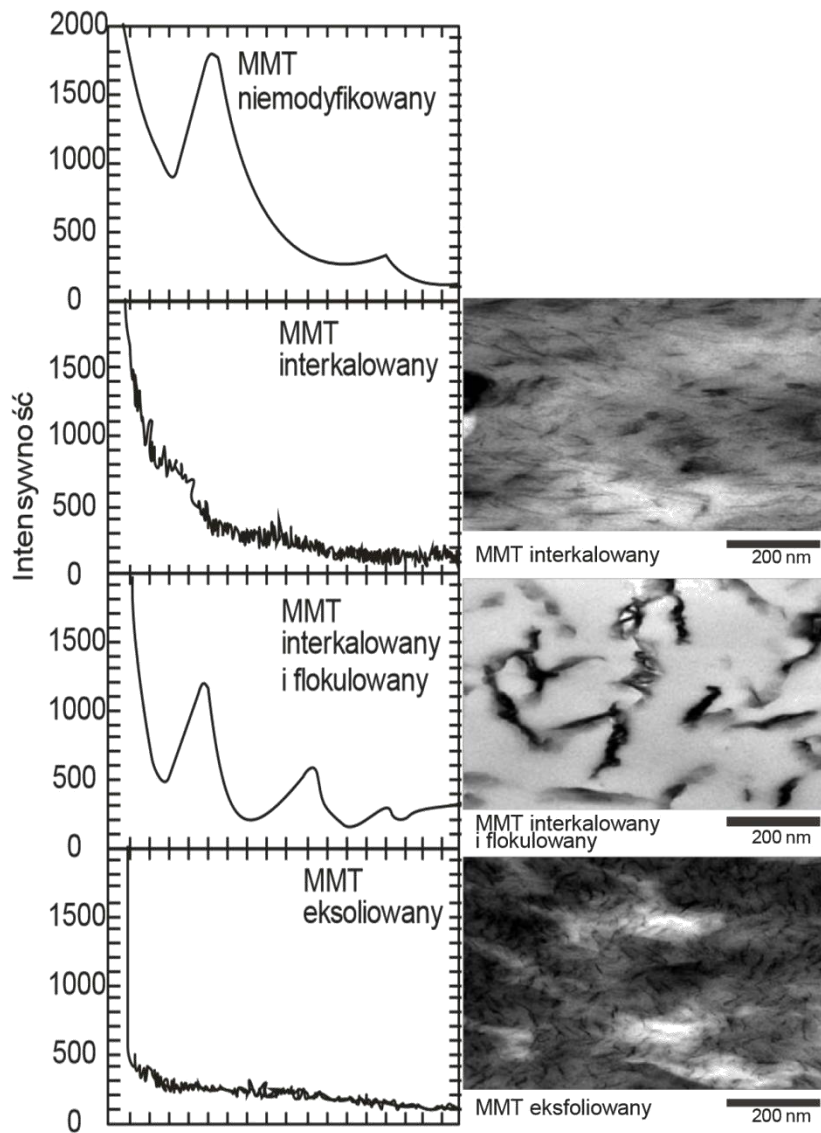
MMT jest niekompatybilny z większością polimerów, dlatego jeśli chce się go stosować jako nanonapełniacz, należy go zmodyfikować. Najczęściej polega to na wymianie kationów międzywarstwowych (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) na kationy organiczne (np. amoniowe R_4N^+). Powoduje to zwiększenie odległości międzywarstwowych.

Nanokompozyty z udziałem krzemianów warstwowych mogą występować w dwóch strukturach:

- interkalowana (intercalated)- struktura uporządkowana, wielowarstwowa, w której łańcuchy polimeru znajdują się między pojedynczymi, równoległymi warstwami krzemianu,
- eksfoliowana (exfoliated)- warstwy krzemianowe rozproszone są w różnych kierunkach w osnowie polimerowej, przez co odległości między płytkami są większe niż w przypadku kompozytów interkalowanych. Daje to szczególnie dobre właściwości fizykochemiczne i mechaniczne.



Rys. 6. Podział nanokompozytów polimerowych otrzymanych z krzemianów warstwowych [9].



Rys. 7 Przykłady dyfraktogramów i obrazów TEM trzech rodzajów nanokompozytów [10].

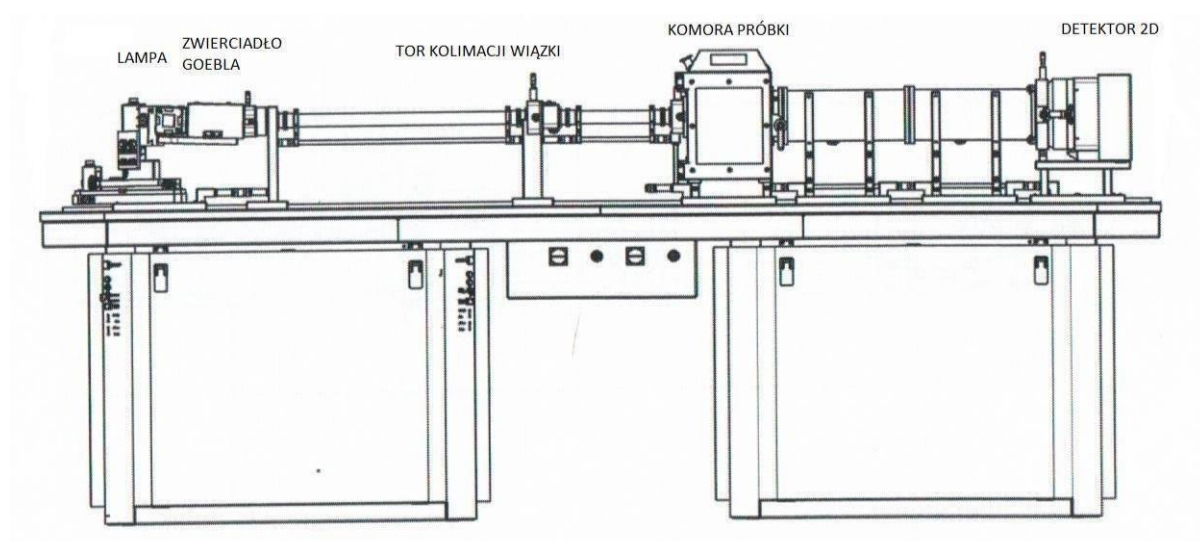
Kolejnym rodzajem napełniacza są nanowhiskery, które można określić jako monokrystaliczne druciki. Nanowhiskery metali zapewniają dobrą przewodność cieplną, jednak są bardzo drogie.

Nanocząstki metali dodawane są do polimerów w celu uzyskania pożądanych właściwości elektrycznych. Częstkami tymi mogą być nanocząstki srebra, palladu, tlenków żelaza. Nanocząstki srebra mają dodatkowo właściwości bakteriobójcze.

Nanocząstki ceramiczne modyfikują inne właściwości polimeru, np. dodatek nanocząstek TiO₂ domieszkowanego metalami ziem rzadkich powoduje zmianę właściwości optycznych nanokompozytu.

Popularnymi w ostatnich latach nanonapełniaczami są nanorurki węglowe oraz nanowłókna węglowe. Nanowłókna w porównaniu do nanorurek mają jednak mniejszą wytrzymałość mechaniczną, mniejszy moduł sprężystości, są bardziej kruche i cięższe.

Budowa urządzenia i zasada działania

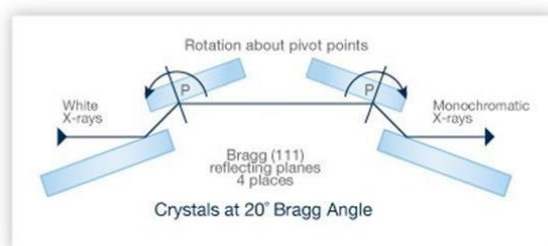


Rys. 8. Dyfraktometr rentgenowski małokątowy Nanostar – U.

Dyfraktometr rentgenowski SAXS Nanostar firmy Bruker przedstawiony na rysunku powyżej, zbudowany jest z: lampy rentgenowskiej, zwierciadeł Goebbla, toru kolimacji wiązki rentgenowskiej, komory próbek i detektora 2D.

W tym urządzeniu jest zastosowana mikroogniskująca lampa rentgenowska z miedzianą anodą.

Kolejnym elementem są skrzyżowane lustra Goebbla pozwalające na otrzymanie monochromatycznej równoległej wiązki o średnicy 500 mikronów. Z uwagi na fakt, że promieniowanie rentgenowskie rozkłada parę wodną i pary organiczne, powodując powstawanie wolnych rodników, mogących uszkodzić powłokę na zwierciadłach. Dlatego zwierciadła umieszczone są w hermetycznej komorze zamkniętej okienkami berylowymi o grubości 0.05 mm i pracują w próżni.



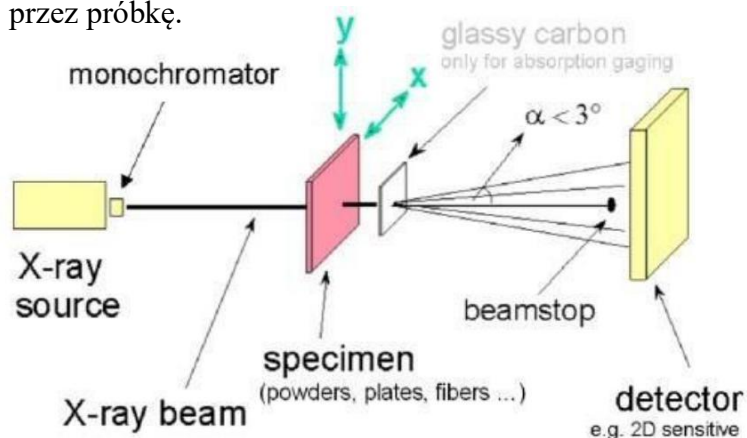
Rys.9 Lustra Goebbla

Tor kolimacji wiązki składa się z trzech przesłon ustawionych liniowo w celu wyeliminowania promieni rozbieżnych w wiązce padającej na badaną próbkę.

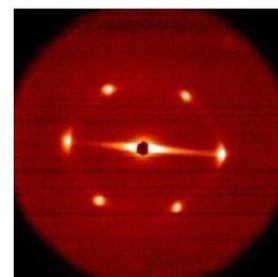
Komora próbki wyposażona jest w szereg różnych uchwytów i przystawek do próbek zarówno stałych (również proszkowych) jak i ciekłych.

Pomiary można wykonywać na przystawce tensometrycznej oraz przystawce wysokotemperaturowej w temperaturach z zakresu od temp. otoczenia do 350°C.

Detektor 2D pozwala na obserwację wiązki promieniowania po przejściu (i rozproszeniu) przez próbkę.



Rys. 10. Schemat działania dyfraktometru niskokątowego.



Rys. 11. Przykładowy obraz zarejestrowany detektorem 2D.

Pomiar na omawianym dyfraktometrze (Nanostar-U) polega na skierowaniu równoległej wiązki promieniowania rentgenowskiego (o średnicy 500 mikronów) o określonej długości (dla lampy miedzowej $\lambda=1,54\text{\AA}$) na badaną próbkę. Po przejściu wiązki przez próbkę (optyka transmisyjna) następuje elastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich pod niskimi kątami, umożliwiające badania niejednorodności w zakresie nanometrów. Typowe kąty rozpraszania w granicach $0.1 - 10^\circ$ dają obraz dyfrakcyjny, w którym zawarte są informacje dotyczące kształtu, wielkości i odległości makromolekuł o uporządkowaniu blisko zasięgowym.

Literatura

1. Z. Bojarski, E. Łągiewka, „*Rentgenowska analiza strukturalna*”, PWN, Warszawa, 1988.
2. K. Kurzydłowski i M. Lewandowska „*Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*”, PWN, Warszawa 2010
3. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, „*Krystalografia*”, Wydanie III, PWN, Warszawa, 2008.
4. B.D. Cullity, „*Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*”, PWN, Warszawa, 1964.
5. Z. Kosturkiewicz, „*Metody krystalografii*”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2004.
6. P. Luger, „*Rentgenografia strukturalna monokryształów*”, PWN, Warszawa, 1989.
7. M. Olejnik „*Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*”, Techniczne Wyroby Włókiennicze 2008