

X izpiaren difrakzioa polimero amorfoetan

Juanjo del Val

Materialen Fisika Saila, Euskal Herriko Unibertsitatea.
PK 1072, 20080 Donostia

Abstract

In this work the obtention of structural information from diffraction patterns of amorphous polymers is discussed. The meaning of the Radial Distribution Function and its obtention from raw diffraction data is shown with detail.

Attention is paid to the evolution of the temperature of the material in the position and intensity of the wide diffraction maxima corresponding to interchain correlations in an amorphous polymer. The temperature evolution of these parameters shows a marked discontinuity just in the glass transition temperature of the material.

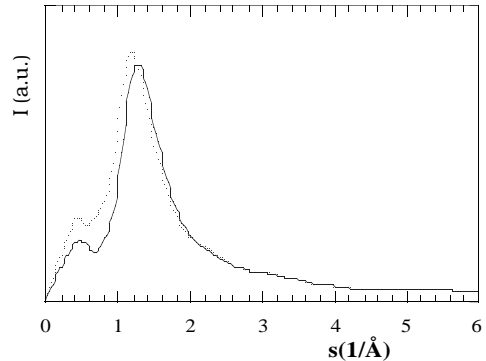
Lan honetan, polimero amorfoen azterketa estrukturala ikusiko dugu, hau da, beren posizio molekularren erregulartasunaren gradua oso txikia duten polimeroak.

Irispide luzeko estruktura-ordenaketa egoteak, honakoa esan nahi du: difrakzio-diagramak ez dutela kristalezko materialetan bezala gailur zorrotzik; baizik eta materialean irispide motzeko ordenamendu bat dagoela, maila molekularrean difrakzioko maximo zabalak azalduz (1. irudia). Difrakzioko maximoen jatorria bi koerlazio espazialean sus-traitzen da (1):

- Katea makromolekularreko segmentu ezberdinen tarteko elkarrekintzetan.
- Katea makromolekularreko segmentuen barruan gertatzen diren elkarrekintzetan.

Lehenengoak, sakabanatze-bektoreen $s < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ balioetarako azaltzen diren difrakzio-maximoen erantzule dira, eta bigarrenak $s > 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ maximoen sortzaile dira, non:

$$s = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda}$$



1. irudia. Fenoxiaren difrakzio-diagramak 323 K-n (—) eta 418 K-n (····)

2θ : izpi erasotzaileak eta izpi difraktatuak eratutako angelua

λ : esperimentuan erabilitako erradiazioaren uhin-luzera; $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ Cu-ren erradiazio-kasuan.

Elkarrekintzaren batezbesteko distantziak ezagutzeko lehenengo hurbiltze bat, Bragg legea zuzenean aplikatuta difrakzio maximo bakoitzean lortzen da:

$$d = \frac{2\pi}{s}$$

Materiala osatzen duten atomoen posizio erlatiboak zehatzago ezagutu nahi badira, kontuan izan behar da difraktatutako intentsitatea, dentsitate elektronikoaren Fourier transformazioa dela (2). Hau ondoko ekuazioarekin adierazten da (3):

$$I(s) = \sum_m^N \sum_n^N f_n(s) f_m(s) \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mn})$$

Batukariak, materialaren N atomoetara zabaltzen dira, \mathbf{r}_{mn} atomoarteko bektorea m. eta n.garren atomoetan $f_m(s)$ eta $f_n(s)$ sakabanatze-faktoreekin.

Atomoen posizio erlatiboak ezagutzen badira, hurbilketa difraktatuta intentsitatea kalkula daiteke. Arrakasta ona izan du eske-ma honek $s > 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ maximoak interpretatzeko orduan intentsitate kalkulatu eta intentsitate esperimental konparatuz (1). Hala ere, $s < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ maximo hauek deskribatzeko, zaila da polimero amorfotan eredu molekularra proposatzea.

Orain arte, irispide motzeko estruktura deskribatzeko erabilitako metodo bakarra, Banakera Erradialeko Funtzioa (Radial Distribution Function ingelesez, RDF), datu esperimentaleko Fourier transformaziotik lortzea da. Kristala ez den materiala erabiltzen denean, intentsitate laburreko funtzioa erabiltzea komeni da, eta hori intentsitate esperimentaletik lortzen da:

$$i(s) = \frac{I(s) - \sum_i c_i f_i^2}{[\sum_i c_i f_i]^2}$$

non batukaria mota guztietako atomoetara zabaltzen baita, bakoitza c_i kontzentrazio atomikoa eta f_i sakabanatze-faktorea eta $I(s)$ intentsitate esperimental zuzendua, aireko difrakzio, polarizazio eta absorzioa sakabanatetik, unitate elektronikotan normalizatuta. Normalizazio honentzat metodo orokor bat, "high angle" izenekoa da (3). Hau

honetan oinarritzen da: esperimentalki difraktatutako intentsitatea, independenteki sakabanatutakoaren inguruan ibiliko da, Braggen angeluaren goiko balioetan.

Banaketa Erradialeko Funtzioa $W(r)$ $i(s)$ -tik zuzenean lortzen da:

$$W(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin sr \, ds$$

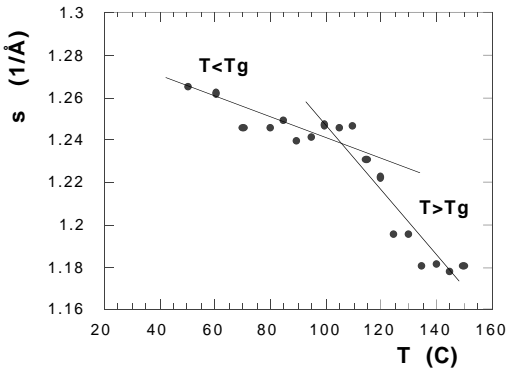
$$W(r) = 4 \pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$$

$4\pi r^2 \rho(r)$ funtzioa erreferentzi atomo baten inguruan diren atomoen zenbaki-ingurunea da, r eta $r+dr$ erradioko koroa esferikoan, eta ρ_0 materialaren dentsitate atomikoaren erdia da.

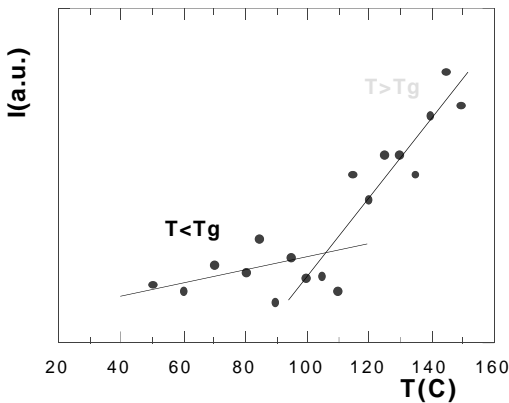
Mende honetan zehar X izpien difrakzio esperimentaleko sistemak hobetu egin dira. Hasteko, oso X izpi egonkortuak lortu dira eta horrela difraktatutako intentsitatearentzat estatistika hobetu egin da. Tresneri automatizazioak, ordenadoreei konektatuz, neurketa eta datu esperimentalen tratamendua erraztu egin ditu. Funtsean, bi sistema-mota erabiltzen dira: batean difrakzioa transmisioz egiten da, bestean isladapenez (4).

Ondoren ikusiko ditugun neurketak transmisio konbentzionaleko sistema batean eginak dira. Sistema honek labe bat du eta laginaren temperatura alda daiteke. Grafitozko monokromadore bat ere badu uhin-luzeraren dispersioa laburtzeko. Eta azkenik, detektagailu proportzional bat. Sakabanatze-bektoreentzat $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ eta $6,0 \text{ \AA}^{-1}$ tarteko neurketak hartu izan dira (Braggen angeluentzat, 3° eta 95° balioei dagokio), $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ -eko tarteekin eta 50 s-ko denboraz.

Nahiz eta RDF-k materialaren deskribapen atomiko estrukturala egiten utzi, polimeroaren kasuan azterketa hau ez da behinbetikoa, zeren antolaketa atomikoan lotura bat baita: atomoak katea makromolekularrekoak dira. Kateen orientazioak (spaghetti-plater bat balitz bezala) polimero amorfoei ez-kristalezko izaera ematen die. Egoera honetan, hasieran esandako bi elkarrekinza-mota ikustea komeni da.



2. irudia. Difrakzioko diagramen maximo nagusien posizioa temperaturaren funtziotan.



3. irudia. Lehen maximoren intentsitatea temperaturaren funtziotan.

Hemen, temperaturaren eragina X izpien difrakzioaren diagraman, Fenoxian, ikusiko dugu. Fenoxi hau injinerutzako termoplastiko amorfo bat da, Union Carbide-k komertzializatua, eta bere masa molekularra $M_n = 25000$ da. Polimero honen Beira-Trantsizioko Temperatura T_g 373 K-ekoa da.

1. irudian, difrakzioko diagramak $T < T_g$ -n eta $T > T_g$ -n kateen tarteko elkarrekintzaren aldean desberdinak direla ikusten da. Difrakzioko maximo nagusian aldaketak ikusten dira, bai posizioan, bai intentsitatean. Distantzia luzeagotan azaltzen den maximo txiki horrek ez du bere posizioa aldatzen, baina bere intentsitatea bai. X izpiko difrakzio-neurketak 423 K eta 300 K tarteko tenperaturetan egin ziren, 5 K-ero.

2. irudian, maximo nagusien posizioaren bilakaera ikusten da. Baita T_g -ren gaineko eta azpiko tenperaturetan iraun gabeko portaera garbi bat ere. Hau gertatzen deneko tenperatura T_g -koa bezalakoa da.

Bestetik, 3. irudiak, temperaturaren funtziotan lehen maximoaren intentsitatea azaltzen du. Hemen ere, temperaturarekin portarearen aldaketa ikusten da. Aldaketa honen posizioa T_g balioarena bezalakoa da.

Emaitza hauen ondoria honakoa da: X izpiaren difrakzioak, beira-trantsizioan polimero amorfo batean gertatzen diren beira- eta fluido-egoeraren aldaketak nabaritzea.

RDF funtzioak tenperatura bakoitzean kalkulatu dira eta, kasu honetan, ez da ikusi aldaketa nabarmenik.

Lan honen jarraipenez, gure laborategian polimeroen egitura-lasaikuntza oreka termodinamikatik kanpo $T < T_g$ tenperaturetan estudiatzea planteiatzen da. Denbora eta tenperatura hauetan kateen arteko elkarrekintzan maximoen posizio eta intentsitatea ea aldatzen diren estudiatu behar da. Aldaketa txikiak izango direla uste da. Horretarako honakoa eskatzen da: neurketaren estatistika oso ona izatea, eta laginen tenperaturen kontrola ere bai.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MITCHELL, G. R., Comprehensive Polymer Science, G. Allen and J. C. Bevington argit. Pergamon (1989) 1. alea, 687. or.
- (2) VAINSHTEIN, B. K., Diffraction of X-rays by Chain Molecules, Elsevier (1966).
- (3) Warren, B. E., X-ray Diffraction, Addison Wesley (1969).
- (4) KLUG, H. P. and Alexander, L.E., X-ray Diffraction Procedures, Wiley (1974).