

BADANIA STRUKTURY POLIMERÓW. STOPIEŃ KRYSTALICZNOŚCI

Tomasz Rydzkowski

Katedra Inżynierii Spożywczej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Koszalińska
ul. Raclawicka 15-17, 75-620 Koszalin, tomasz.rydzkowski@tu.koszalin.pl

Streszczenie. W artykule omówiono zagadnienia badania struktury tworzyw polimerowych, zależności pomiędzy strukturą, zwłaszcza stopniem krystaliczności a właściwościami fizycznymi. Przedstawiono wybrane metody badania zawartości fazy krystalicznej, pokazano ich zalety i ograniczenia. W przeglądzie opisano metody określania zawartości fazy krystalicznej (badania gęstości, badania przechodzącym światłem spolaryzowanym), badania termiczne (DSC) oraz badania widma uzyskanego po prześwietleniu promieniami podczerwonymi i rentgenowskimi (WASX, SAXS).

Słowa kluczowe: polimer, struktura, badania fazy krystalicznej, stopień krystaliczności

WSTĘP

Struktura materiałów, w tym tworzyw polimerowych, jest bardzo interesującym i szerokim zagadnieniem. Poznanie morfologii tworzyw, umiejętność powiązania ich budowy z właściwościami pozwala na lepsze zrozumienie procesów i jednocześnie doskonalsze projektowanie zarówno narzędzi do przetwórstwa, jak i ostatecznych wyrobów. Jeszcze niedawno badania struktury ograniczały się do ocen mikroskopowych oraz kalorymetrycznych. Techniki mikroskopii pozwalały na ocenę struktury i jednorodności cienkich warstw. Kalorymetria umożliwiała określenie właściwości termodynamicznych i pośrednio stopnia krystaliczności [Łączyński 1982, Sikora 1991]. Dziś, w dobie nanotechnologii i informatyki takie dane nie są wystarczające, tym bardziej, że rzadko kiedy mamy do czynienia z czystym – jednorodnym tworzywem. Na obecnym poziomie techniki możemy modyfikować dostępne materiały, tworzyć nowe, potrafimy komponować mieszaniny z tworzyw, które czasem z różnych względów naturalnie nie dają się zmieszać. Interesuje nas budowa surowca, półproduktów i wyrobów gotowych. Nowe techniki, materiały, odkrycia zjawisk oraz procesów, wzrost dokładności pomiarów powodują powstawanie coraz bardziej zaawansowanych metod i urządzeń. Coraz częściej pojawia się problem określenia złożonych cech strukturalnych znanego materiału lub morfologii wytworzonej mieszaniny i nie można szybko znaleźć właściwego rozwiązania. Jeżeli już

je znajdziemy, to interpretacja uzyskanych wyników również nie jest prosta. Aby określić cechy danego materiału, często trzeba sięgać po cały szereg oznaczeń i dopiero całościowa analiza zebranych danych pozwala ocenić badany materiał.

Znanych jest wiele metod bezpośredniego i pośredniego badania struktury materiałowej. Można tu wyróżnić metody fizyczne, w tym optyczne (mikroskopia), metody termiczne (DSC, TGA) oraz badania prześwietlające światłem podczerwonym czy promieniami Roentgena. Do najprostszych zalicza się oznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia (na jego podstawie można wnioskować o średnim ciężarze cząsteczkowym badanego tworzywa) [Schramm 1998]. Jest to metoda mało dokładna, zaliczana do inżynierskich, zwykle stosowana w celach kontrolnych w działach produkcyjnych. Nowoczesne metody i urządzenia są często bardzo wąsko specjalizowane, skomplikowane i zwykle bardzo drogie. Wymagają spełnienia określonych warunków i wysoko kwalifikowanej, przeszkolonej obsługi. W związku z tym, nie są częstym wyposażeniem laboratoriów. Oprócz ogromnych zalet i wysokiej dokładności, mają również określone ograniczenia i wady. Bardzo istotnym, a niezbyt prostym zagadnieniem jest wybór właściwych metod. W niniejszym artykule przedstawione zostaną wybrane nowoczesne techniki ukierunkowane na badania cech struktury polimerów w zakresie oznaczania stopnia krystaliczności.

STRUKTURA TWORZYW POLIMEROWYCH

Analizując strukturę materiału polimerowego mamy już do czynienia z dużą różnorodnością samych polimerów stanowiących bazę. Rzadko zajmujemy się homopolimerami, coraz częściej natomiast kopolimerami i kompozytami czy stopami polimerowymi. Bardzo szerokim zagadnieniem mającym bezpośredni związek z badaniami strukturalnymi są wszelkie substancje dodawane do polimerów. Jest ich bardzo duża liczba, począwszy od środków pomocniczych (kompatybilizatory, plastyfikatory, stabilizatory, antyutleniacze itp.) poprzez barwniki i pigmenty po napelniacze. Niektóre środki pomocnicze wchodzą w reakcje chemiczne z polimerami i zmieniają ich strukturę, inne tylko lokują się pomiędzy cząsteczkami tworzywa, co również ma wpływ na ich morfologię. Kolejnymi zagadnieniami związanymi z tymi środkami jest ich dyspersja i stopień ujednoludnienia w masie tworzywa [Rabek 1977, Łączyński 1982].

Budowa łańcuchów polimeru jest uzależniona od funkcyjności monomerów biorących udział w syntezie. Jeżeli są one dwufunkcyjne, to powstają długie, nierozgałęzione łańcuchy tworzyw liniowych. Gdy w reakcji biorą udział grupy o większej ilości grup reaktywnych, to powstają polimery o łańcuchach rozgałęzionych lub nawet usieciowane o trójwymiarowej strukturze. Jeżeli łańcuchy cząsteczek w polimerze ułożone są w sposób chaotyczny, to mamy do czynienia z fazą amorficzną. Giętkie łańcuchy tej fazy wskutek tendencji do osiągnięcia najmniejszej energii powierzchniowej zbliżają się do siebie i tworzą globularne skupiska o średnicy 0,1–0,3 μm [Sikora 1991]. Proste odcinki nierozgałęzionych łańcuchów układają się w postaci uporządkowanych, równoległych wiązek, tworząc fazę krystaliczną. Lokują się one blisko siebie. Stąd faza krystaliczna charakteryzuje się większą gęstością, co wykorzystane jest w metodzie pomiaru kolumnami gradientowymi. Poszczególne fazy często przenikają się wskutek tego, że fragmenty ich cząsteczek podlegają różnym stanom uporządkowania. Morfologia nie ma wiel-

kiego wpływu na właściwości chemiczne tworzyw, wyraźnie zaś odbija się w cechach fizycznych (mechanicznych, cieplnych i optycznych) tworzyw. Materiały polimerowe o wyższej krystaliczności charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, wytrzymałością i twardością, mają większą temperaturę topnienia i mniejszą odkształcalność (zwłaszcza pęcznienie). Zatem w tworzywach o znaczeniu konstrukcyjnym dąży się do uzyskiwania wysokiej zawartości fazy krystalicznej i istotne jest dokładne określenie jej udziału w badanym materiale. Jedną z interesujących właściwości struktury jest stopień krystaliczności. Jest to zawartość procentowa (objętościowa lub masowa) fazy krystalicznej w materiale. Znanych jest kilka metod oznaczania tej wielkości.

BADANIE GĘSTOŚCI PRÓBKII

Metoda polega na umieszczeniu próbki w pionowej kolumnie (szklanym cylindrze) o długości około 1 m, wypełnionej odpowiednim roztworem dwóch mieszających się ze sobą cieczy o dużej i małej gęstości. Wskutek powolnego napełniania, w kolumnie występuje gradient gęstości mieszaniny. Po zanurzeniu badanej próbki w cieczy jej położenie równowagowe stabilizuje się od 5 do 12 godzin. Po osiągnięciu stabilnego stanu precyzyjnie oznacza się położenie próbki w cylindrze. Na jego podstawie, korzystając z krzywej cechowania mieszaniny wyznacza się gęstość. Precyzyjnie określona gęstość obarczona jest niewielkim błędem rzędu $\pm 0,2 \text{ kg/m}^3$ [Przygocki i Włochowicz 2006]. Łącząc gęstość i objętość próbki wylicza się zawartość fazy krystalicznej. Metoda wyznaczania krystaliczności z gęstości charakteryzuje się dużą dokładnością. Wymaga ona niestety dużo czasu i doświadczenia. Każdorazowe napełnienie kolumny wymaga wycechowania mieszaniny za pomocą wzorcowych kulek. Kolumna musi być termostатовana, ponieważ wraz ze zmianą temperatury zmienia się gęstość roztworu. Zestaw cieczy musi być odpowiednio dobrany do badanych materiałów, ciecze trzeba systematycznie wymieniać, ponieważ z czasem tracą swoje właściwości.

MIKROSKOPIA W ŚWIECIE SPOLARYZOWANYM

Badanie polega na obserwowaniu próbki w wiązce przechodzącego światła spolaryzowanego. Krystalicy w charakterystyczny sposób załamują światło i można je łatwo odróżnić od fazy amorficznej. Badanie wymaga odpowiedniego mikroskopu z dwoma elementami polaryzującymi, jednym na linii promienia pierwotnego, drugim w okularze. Trudnością tej metody jest konieczność badań w świetle przechodzącym. Z jednej strony wymaga to odpowiednio cienkich próbek (zwykle poniżej $15 \mu\text{m}$), zatem trzeba dysponować jeszcze mikrotomem, z drugiej zaś, wiele tworzyw występuje w postaci zmodyfikowanej i w tym stanie słabo przepuszcza światło. Kolejnym problemem jest to, że uzyskuje się obraz, w którym faza krystaliczna wyraźnie odbiega od amorficznej. Wymaga to zastosowania analizy obrazu i dopiero za jej pomocą możemy określić zawartość, rozmiary i inne cechy fazy krystalicznej. Ze względu na to, że bada się niewielkie próbki, uzyskane wyniki mają bardzo lokalny charakter i aby wyznaczone wartości były wiarygodne dla całości próbki, należy wykonać wiele powtórzeń.

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FAZY KRYSTALICZNEJ METODĄ SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI

Metoda polega na prześwietleniu wiązką promieni podczerwonych (o długości fali 2,5–50 μm) warstwy badanego materiału. W zależności od swego charakteru, makrocząsteczki pochłaniają lub nie energię drgań promieniowania. Pochłanianie energii widoczne jest na uzyskanych widmach w postaci pasm absorpcyjnych. Inaczej absorbuje lub przepuszcza energię materiał o nieuporządkowanej strukturze, inaczej faza krystaliczna. Szerokość i intensywność pasm podlega analizie i przeliczeniom pozwalającym określić zawartość fazy krystalicznej. Próbką może mieć wiele postaci, może to być cienka błona, roztwór, pastylka ze sproszkowanego polimeru. Przygotowanie próbek wymaga czasem zastosowania wyrafinowanych technik, np. odlewania bardzo cienkiej błony na powierzchnię wody lub rtęci. Metoda pomiaru jest generalnie prosta, niestety wymaga posiadania kosztownego urządzenia i sporego doświadczenia. Problematiczne jest analizowanie uzyskanych widm. Dysponując odpowiednią bazą widm absorpcyjnych, można zidentyfikować i określić zawartość fazy krystalicznej. Metoda ta może być stosowana generalnie do czystych tworzyw bez dodatków, co jest poważnym ograniczeniem.

METODA RENTGENOGRAFII SZEROKOPASMOWEJ WAXS

Podstawą metody jest zasada zachowania całkowitego natężenia promieniowania rozproszonego. Badanie polega na prześwietleniu próbki promieniami rentgenowskimi i analizie uzyskanego stopnia rozproszenia (dyfraktogramu rentgenowskiego). Mając odpowiednie umiejętności, można na uzyskanym obrazie wydzielić intensywność rozpraszania materiału krystalicznego i amorficznego. Zasadniczo wyróżnia się dwa rodzaje tej metody: względną i bezwzględną. Analiza względna wymaga próbek wzorcowych. Polega na porównywaniu rozkładu intensywności ugiętego przez badaną próbkę promieniowania ze wzorcami. W metodzie opracowanej przez Hermansa-Weidingera niezbędna jest próbka całkowicie amorficzna. Na podstawie porównania widm analizowanej próbki i materiału całkowicie amorficznego określana jest zawartość fazy krystalicznej. Do względnych zaliczyć można również korelacyjną metodę WVC (Wakelin, Virgin, Crystal). Do analiz wybiera się próbki danego materiału o maksymalnym i minimalnym możliwym do uzyskania stopniu uporządkowania i do nich odnosi badane próbki. Metoda Rulanca-Vonca wymaga także wzorca całkowicie amorficznego. Krzywa rentgenogramu amorficznego polimeru służy do oddzielenia pasm spowodowanych stanem amorficznym od pasm materiału krystalicznego [Przygocki 1998, Przygocki i Włochowicz 2006]. Stopień krystaliczności odczytuje się na podstawie nomogramów opracowanych przez Rulanca. Metodą bezwzględną jest metoda Hindeleha-Johnsona zmodyfikowana przez Rabieja i Włochowicza. Nie wymaga ona żadnych próbek wzorcowych. Istota postępowania polega na rozkładzie skorygowanego i znormalizowanego rentgenogramu na składową krystaliczną i amorficzną przy pomocy aproksymacji krzywej doświadczalnej funkcją matematyczną. Złożony mechanizm matematyczny pozwala z dużą dokładnością wyznaczyć zawartość fazy krystalicznej w badanym materiale. Dużym ułatwieniem metod rentgenograficznych jest dowolna postać próbki: może to być fragment produktu, proszek czy nawet roztwór. Badania jednak odnoszą się zasadniczo tylko do

czystych, najlepiej maksymalnie jednorodnych, homogennych materiałów. Ograniczeniem jest kwestia bezpieczeństwa obsługi i otoczenia urządzenia związana z promieniowaniem, jego koszt i dokładność pomiaru, która jest bardzo zależna od doświadczenia obsługi i właściwej analizy matematycznej.

METODA RENTGENOGRAFII MAŁOKĄTOWEJ SAXS

Metoda zbliżona do WAXS. Metody szerokopasmowe dają rozmyte widma i raczej nadają się do badania czystych, bardzo jednorodnych polimerów. W przypadku materiałów o bardziej nieregularnej budowie lepsze wyniki uzyskuje się metodą SAXS. Analiza uzyskanego rentgenogramu polega na wybraniu odpowiedniego modelu badanej struktury i następnie obliczeniu funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego i porównaniu tej funkcji z rentgenogramem badanego materiału. Metodą kolejnych przybliżeń dobiera się parametry przyjętego modelu tak, aby osiągnąć właściwą zgodność wykresu funkcji z rentgenogramem. Stopień krystaliczności wyznaczony metodą SAXS w znacznym stopniu uzależniony jest od trafności przyjętego modelu struktury; zależy również od struktury badanej próbki, zwłaszcza zawartości fazy przejściowej. Podobnie jak w WAXS, badania odnoszą się zasadniczo tylko do czystych tworzyw, o w miarę regularnej strukturze.

SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO NMR

NMR jest jedną z metod spektroskopii absorpcyjnej. Spektroskopia ta polega na wzbudzaniu poprzez szybkie zmiany pola magnetycznego spinów jądrowych znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym, a następnie rejestracji promieniowania elektromagnetycznego powstającego na skutek zjawisk relaksacji, czyli powrotu układu spinów jądrowych do stanu równowagi termodynamicznej. Oznaczanie stopnia krystaliczności w tej metodzie polega na analizie uzyskanego widma poprzez porównanie pola powierzchni dwóch składowych widma. Pod uwagę bierze się odpowiednie pasmo składowej szerokiej – odpowiadającej cząstkom o ograniczonej swobodzie (faza krystaliczna) i wąskiej – która obrazuje cząsteczki o większej swobodzie (faza amorficzna). Analiza wyników uzyskanych techniką NMR jest bardzo skomplikowana, wymaga uwzględnienia wielu czynników dodatkowych oraz odpowiedniego przygotowania próbek (zwykle sporządzenia roztworów).

SKANINGOWA KALORYMETRIA RÓŻNICOWA (DSC) I RÓŻNICOWA ANALIZA TERMICZNA (DTA)

Badanie polega na kontrolowanym podgrzewaniu i chłodzeniu niewielkiej próbki, w dowolnej postaci (wycinek lub proszek), z jednoczesnym rejestrowaniem temperatury w wielu punktach pojemnika (tygielka) z próbką i pustego porównawczego. W przypadku techniki DTA w tyglu umieszcza się próbkę, która w badanym zakresie temperatur nie ulega zmianom fizycznym ani chemicznym oraz ma pojemność cieplną zbliżoną do

badanej próbki. Mierzona różnica temperatury zależy od szybkości pochłaniania lub wydzielania ciepła przez próbkę badanego materiału. Następnie znając ciepło właściwe przemiany (entalpię) fazy krystalicznej danego polimeru i uwzględniając wspomniane różnice temperatury, a zatem strumienie ciepła przemian, można wyznaczyć zawartość fazy krystalicznej. Metoda ma istotne ograniczenia, próbka jest niewielka (znacznie poniżej jednego grama), zatem jest niewielką częścią pojedynczej granulki. Uzyskane wyniki są zależne od miejsca pobrania wycinka, aby uzyskać wiarygodne wartości, trzeba wielu powtórzeń pomiarów. Próbkę podgrzewa się i chłodzi ze stałą prędkością rzędu 5–10°C/min. Pomiary są zatem czasochłonne, uzyskane wyniki trzeba poddawać analizie. Metoda wymaga dokładnej wagi oraz zachowania odpowiednich warunków. Urządzenie jest bardzo wrażliwe na otoczenie, nawet na obecność telefonów komórkowych.

PODSUMOWANIE

Ciągły rozwój i postęp nauki powoduje powstawanie coraz lepszych tworzyw. Rozwój ten wymaga jednak coraz głębszego poznawania właściwości i struktury polimerów. To zaś generuje nowe, coraz bardziej doskonałe i wyrafinowane metody badawcze. Jak wspomniano we wstępie, poznanie właściwości i struktury tworzonych materiałów pozwala na zrozumienie ich cech i wymagań, co umożliwia optymalne przetwarzanie i wykorzystanie.

PIŚMIENNICTWO

- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomala J. 2000. Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych. PWN, Warszawa.
- Łączyński B. 1982. Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje i właściwości. WNT, Warszawa.
- Przygocki W. 1998. Metody fizyczne badań polimerów. PWN, Warszawa.
- Przygocki W., Włochowicz A. 2006. Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach. WNT, Warszawa.
- Rabek J. F. 1977. Podstawy fizykochemii polimerów. Wyd. Politechniki Wrocławskiej. Wrocław.
- Schramm G. 1998. Reologia. Podstawy i zastosowania. Ośrodek Wydawnictw Naukowych PAN, Poznań.
- Sikora R. 1991. Tworzywa wielkocząsteczkowe. Rodzaje, właściwości i struktura. Wyd. Politechniki Lubelskiej. Lublin.
- Sikora R. (red.) 2006. Przetwórstwo tworzyw polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne. Wyd. Politechniki Lubelskiej. Lublin.

METHODS OF RESEARCH ON POLYMERS STRUCTURE. CRYSTALLINITY

Summary. The paper is presenting some chosen methods of polymers structure testing. There is mentioned the basis of polymer structure and relation between structure and polymer properties. The main subject of structure is crystallinity. Some methods of crystallinity examination are described and estimated. Under consideration have been chosen some classical and new methods like SAXS.

Key words: polymer, structure, research of crystallinity share