

ALEKSANDRA ROZPŁOCH^{*)}, ANDRZEJ STASIEK^{*)},
 JANUSZ DZWONKOWSKI^{**)}, JAROMIR PATYK^{**)},
 JOANNA CZUPRYŃSKA^{***)}

Badania krystaliczności folii polipropylenowej na podstawie widm dyfrakcji rentgenowskiej analizowanych metodą Marquarta—Levenberga

X-RAY DIFFRACTION STUDIES ON THE DEGREE OF CRYSTALLINITY IN POLYPROPYLENE FILMS BY THE MARQUART—LEVENBERG OPTIMIZATION PROCEDURE

Summary — The degree of crystallinity (S_k) of six samples of an extruded *i*-PP F-401 film was studied by XRD (D-500 diffractometer and CuK_α rays) in relation to the temperature (20—70°C) of extruder's cooling rolls. The diffractograms were decomposed by the M—L method into component curves (Figs. 7—8); the curves showing half-widths lower than 4° were assigned to the crystal phase and the remaining curves were attributed to the amorphous phase. As the temperature of the cooling rolls was increased, the S_k -values rose almost linearly to attain a maximum value of 56% (Table 2, Fig. 9); so rose the degree of hazing (Z) (Fig. 9). The present method lends itself to measuring S_k in polymeric materials and needs no amorphous standards.

Key words: X-ray diffraction, degree of crystallinity of extruded *i*-PP films.

Zdolność do krystalizacji w stanie stałym wykazują polimery o regularnej budowie łańcucha, takie jak np. politetrafluoroetylen, poli(tereftalan etylenu) lub polipropylen izotaktyczny (*i*-PP). Polimery określane jako krystaliczne, w rzeczywistości zawierają jedynie większe lub mniejsze obszary regularnego uporządkowania makrocząsteczek. Takie polimery nazywane są również semikrystalicznymi lub parakryształami [1]. Polimery wykazujące zdolność do krystalizacji stanowią więc układy dwufazowe, w których obok fazy krystalicznej występuje faza amorficzna zbudowana z makrocząsteczek mających postać nieuporządkowaną.

Podczas szybkiego ochładzania stopionego polimeru otrzymuje się materiał amorficzny lub o bardzo małej zawartości fazy krystalicznej, nieprzekraczającej na ogół 10% całej masy polimeru.

Stopień krystaliczności (S_k) określa masowy udział fazy krystalicznej w badanej próbce polimeru, wyrażony ułankowo lub procentowo. Można go oznaczyć różnymi metodami fizykochemicznymi, m.in. metodą

dyfrakcji rentgenowskiej. Polimery, w których występują uporządkowane obszary struktury krystalicznej, wykazują w promieniowaniu rentgenowskim refleksy charakterystyczne dla tych struktur. W dyfraktogramach zawsze jest jednak obecne również szerokie pasmo związane z rozpraszaniem tego promieniowania w obszarach amorficznych.

Rentgenograficzne metody badań krystaliczności wymagały dotychczas porównywania dyfraktogramu badanego materiału z dyfraktogramem jego doskonałego kryształu, a także z dyfraktogramem jego postaci całkowicie amorficznej [2]. Ponieważ nie można otrzymać doświadczalnie wzorca doskonałego kryształu i postaci całkowicie amorficznej badanego materiału, stosuje się jego wzorce o wysokim i niskim stopniu uporządkowania [1].

Wielokrotnie, np. w procesie przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych [3], ocena stopnia krystaliczności polimeru stanowi ważną informację o jego właściwościach. W zależności od sposobu otrzymywania polimeru i prowadzenia jego krystalizacji, stopień krystaliczności ulega zmianie w szerokich granicach.

W niniejszej pracy przedstawiamy nowe podejście do problemu określania krystaliczności PP oznaczanej metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Rtg). Badania rentgenograficzne wykazały, że asymetryczne atomy węgla PP mają taką samą konfigurację wzdłuż całego łańcucha

^{*)} Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń

^{**)} Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Instytut Fizyki, ul. Grudziądzka 5/7, 87-100 Toruń

^{***)} Akademia Bydgoska, Instytut Techniki, ul. Chodkiewicza 35, 85-667 Bydgoszcz

polimeru [2, 4]. Krystalizacja polimeru przebiega w przedziale temperatury od 115°C do 130°C.

Prezentowana metoda polega na bezpośredniej analizie składowych linii dyfraktogramów próbek PP, wytłaczanych w różnych warunkach, z pominięciem etapu porównywania ich z dodatkowo otrzymanym wzorcem całkowicie amorficznym. Wyklucza to błędy niejednoznacznych warunków uzyskiwania poszczególnych dyfraktogramów.

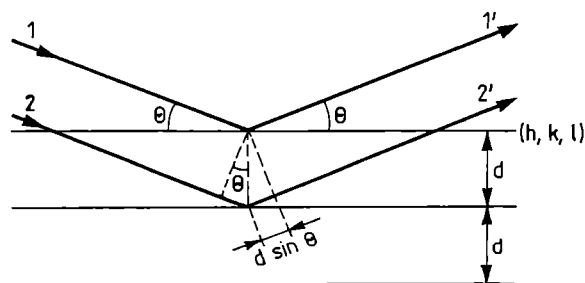
TEORETYCZNE PODSTAWY METODY RTG

Dyfrakcję rentgenowską uważa się za jedną z najważniejszych metod badania struktury kryształów i ciał o różnym stopniu uporządkowania [1, 2, 5–8]. W metodzie Rtg promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali ok. 0,1 nm padając na badany materiał ulega ugięciu na płaszczyznach sieci krystalicznej. Regularność siatki krystalicznej powoduje, że ugięte fale interferują ze sobą i tworzą obraz dyfrakcyjny. Do określenia stałych odległości płaszczyzn sieci krystalicznej wykorzystuje się prawo Bragga. Zgodnie z tym prawem, odbicie padającego promieniowania rentgenowskiego (promieniowania X) zachodzi wówczas, gdy spełnione są warunki:

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

gdzie: n — rząd interferencyjny, stanowiący różnicę dróg optycznych promieni X; λ — długość fali monochromatycznego promieniowania X; d — odległość warstw, na których zachodzi dyfrakcja; Θ — kąt między promieniowaniem padającym a płaszczyznami odbijającymi.

Ponieważ kąt padania jest równy kątowi odbicia, to kąt między promieniowaniem odbitym a padającym, zwany kątem ugięcia, wynosi $180^\circ - 2\Theta$; kąt Θ jest natomiast nazywany kątem odbłyску (rys. 1).



Rys. 1. Schemat graficzny wyprowadzenia prawa Bragga [1]: 1, 2 — promienie padające na poszczególne warstwy; 1', 2' — promienie odbite od poszczególnych warstw, Θ — kąt odbłyску, 2Θ — kąt ugięcia

Fig. 1. Graphical derivation of Bragg's law [1]: 1, 2 — rays incident on individual layers, 1', 2' — rays reflected from individual layers, Θ — angle of reflection, 2Θ — angle of diffraction

Zjawisko dyfrakcji i interferencji daje się dobrze opisać w sieci odwrotnej, definiowanej na gruncie teorii wektorów [7]. W tym celu można posłużyć się wektorem s dyfrakcji, określonym w następujący sposób:

$$s = \frac{2\sin\Theta}{\lambda} \quad (2)$$

W sieci odwrotnej całkowitą energię (E) uzyskaną w efekcie dyfrakcji można przedstawić wzorem:

$$E = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds \quad (3)$$

gdzie: $I(s)$ — natężenie wiązki dyfrakcyjnej w odniesieniu do określonej wartości s .

W celu określenia zaburzenia struktury i wynikającej z tego zmiany obrazu dyfrakcyjnego, Ruland [8] wprowadził pojęcie funkcji nieporządku D :

$$D = \exp(-ks^2) \quad (4)$$

gdzie: k — stała, której wartość zależy od rodzaju materiału; w przypadku PP $k = 4$ [6].

Badając dyfrakcję różnego stopnia uporządkowania struktur w tym samym przedziale zmienności wektora s , Wunderlich [6] podał wzór określający procentową zawartość struktury krystalicznej S_k :

$$S_k = \frac{I_k}{I_k + K_x I_a} \quad (5)$$

gdzie: I_k — całkowite natężenie linii dyfrakcyjnej, odpowiadające fazie krystalicznej, I_a — całkowite natężenie linii dyfrakcyjnej, odpowiadające fazie amorficznej; K_x — stała wzorcowania (w przypadku PP, w przedziale kąta ugięcia promieniowania od 6° do 38° , wynosi ona 0,98—1,00).

Z oszacowania rozmycia wektora s (δs) określa się udział linii dyfrakcyjnej o szerokości połówkowej większej od 4° jako tej, której przypisać można fazę amorficzną.

Jeżeli w przypadku badanej struktury spełniony jest warunek Bragga, to otrzymuje się linie dyfrakcyjne odnoszące się do określonych wartości kąta Θ . Szerokość tych linii zwiększa się wraz ze zmniejszaniem wymiarów kryształitów (t) tej struktury:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta} \quad (\text{w } \text{Å}) \quad (6)$$

gdzie: B — szerokość połówkowa linii.

W ustalonych warunkach natężenia padającego promieniowania X oraz w stałych warunkach detekcji promieni dyfrakcyjnych, można wnioskować o wymiarach kryształitów, na których zachodzi dyfrakcja. Ciało całkowicie nieuporządkowane, w którym t zmierza do zera wraz z wzrastającą wartością B , jest nazywane ciałem amorficznym.

Udział fazy krystalicznej w próbce określa się (na podstawie poprzednich rozważań) badając natężenie i kształt linii dyfrakcyjnych wg równania (5).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Folię do badań wytłaczano w postaci taśmy z granulatu PP typu F401 (PKN Orlen SA, Płock), a następnie ochładzano ją za pomocą dwóch walców chłodzących. Do wytłaczania zastosowano wytłaczarkę jednoślismakową ze ślimakiem długości $L = 25D$ oraz głowicą szczelinową (szerokość szczeliny 100 mm, wysokość 0,3 mm). Temperatura wytłaczania w kolejnych strefach cylindra wynosiła 210°C, 215°C i 220°C, a temperatura głowicy — 215°C. Prędkość obrotową ślimaka utrzymywano na poziomie 45 min⁻¹. Folia wytwarzana w opisanym wyżej sposób jest nazywana folią wylewaną [3, 9].

Zmieniając warunki ochładzania wytłaczanej folii poprzez zmiany temperatury walców chłodzących, wytłoczono sześć różnych próbek oznaczonych numerami od 1 do 6 (tabela 1).

T a b e l a 1. Temperatura chłodzenia poszczególnych próbek
T a b l e 1. The cooling temperatures of individual PP samples

Numer próbki	1	2	3	4	5	6
Temperatura, °C	20	30	40	50	60	70

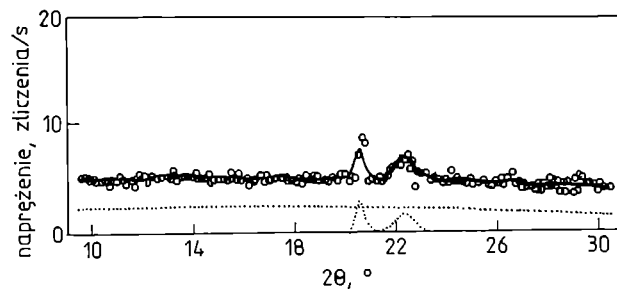
Tak przygotowane próbki badano następnie metodą Rtg z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego D-500 firmy Siemens. Użyto promieniowania CuK_α z wykorzystaniem filtra niklowego. Kąt odbłyśku został wybrany w przedziale od 6° do 32°. Widmo zapisywano obierając płaszczyznę ugięcia prostopadłe do rys występujących na próbkach. Wykonano również pomiary zamglenia poszczególnych próbek za pomocą aparatu „Spherical Hazemeter” firmy Diffusion Systems (W. Brytania).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na początku badań podjęto próby otrzymania dwóch wzorców amorficznego PP z granulatu F401 stopianego w temp. 165°C. W tej temperaturze utrzymywano go w ciągu ok. 5 min, a następnie ochładzano. Pierwszy wzorzec ochładzano wodą, a drugi ciekłym azotem. W dalszej kolejności wykonano dyfraktogramy obu próbek.

Próby uzyskania amorficznej postaci PP w wyniku stopienia polimeru i ochłodzenia go wodą, nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Otrzymany dyfraktogram wskazywał na istnienie wyraźnej postaci krystalicznej. Nie jest on więc prezentowany w tej pracy.

Dyfraktogram próbki chłodzonej ciekłym N₂ przedstawia rys. 2. Pole pod powierzchnią tego dyfraktogramu jest wprawdzie bardzo małe, lecz wskazuje ono na istnienie śladowych zawartości krystalitów.



Rys. 2. Dyfraktogram amorficznej próbki i-PP ochładzanej ciekłym azotem: (o) — wyniki pomiarów, (—) — aproksymacja wyników pomiarów, (....) — składowe dopasowania
Fig. 2. The diffractogram of amorphous i-PP film cooled with liquid nitrogen; (o) — measured data, (—) — approximated data, (....) — adjusted component curves

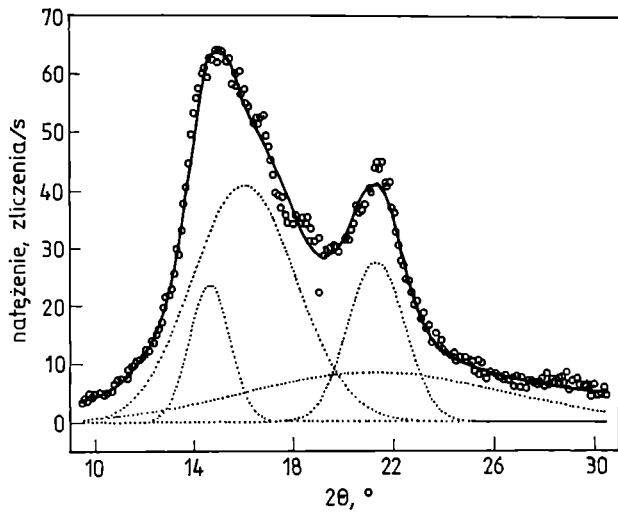
Zatem poszukiwanie wzorców doświadczalnych całkowicie amorficznej postaci PP służących do określenia stopnia krystaliczności folii PP nie doprowadziło do pożądanego wyniku. Potwierdziło to więc celowość podjęcia próby określenia stopnia krystaliczności folii PP na podstawie bezpośredniej analizy składowych linii dyfraktogramu.

Wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej sześciu badanych próbek PP chłodzonych w różnej temperaturze przedstawiają rys. 3—8. Przyjęto, że w próbkach tych miarą uporządkowania łańcuchów polimerowych może być szerokość połówkowa linii B, występująca w zależności (6), i wynikające stąd wymiary krystalitów. Pole pod powierzchnią dyfraktogramu postaci amorficznej jest miarą wielkości I_n [równanie (5)].

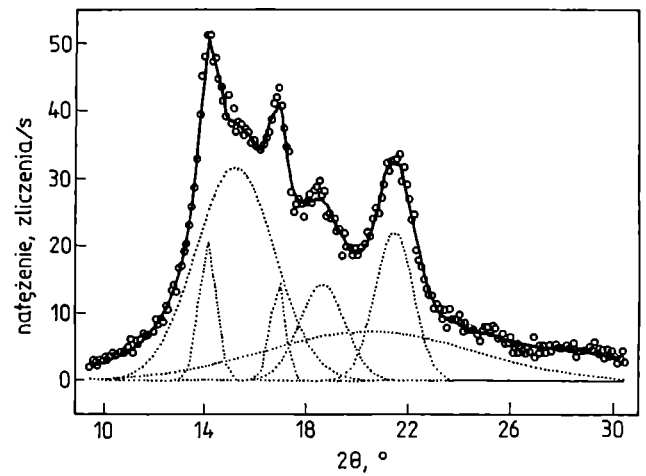
Uzyskane dyfraktogramy rentgenowskie każdej próbki rozkładano na składowe o kształcie krzywych Gaussa na podstawie programu Marquarta—Levenberga. Parametry krzywych Gaussa, czyli amplituda, szerokość połówkowa i położenie środka linii, stanowią jednocześnie parametry dopasowania. Liczbę linii i początkowe wartości parametrów dopasowania zadawano w programie jako wstępne parametry dopasowania; dopasowanie przeprowadzano za pomocą algorytmu Marquarta—Levenberga. Punktem wyjściowym była znajomość położenia składowych linii odpowiadających fazie krystalicznej, o szerokości połówkowej B mniejszej od 4° w skali kątowej. Krzywe o większej szerokości połówkowej stanowią miarę udziału fazy amorficznej [5].

Przeprowadzona tą metodą analiza dyfraktometryczna pozwala na ilościowe określenie stopnia krystaliczności S_k według zależności (5). Na wartość I_k składa się suma pól pod wszystkimi krzywymi składowymi. W przypadku których $B \leq 4^\circ$, a na wartość I_n — suma pól pod krzywymi o $B > 4^\circ$.

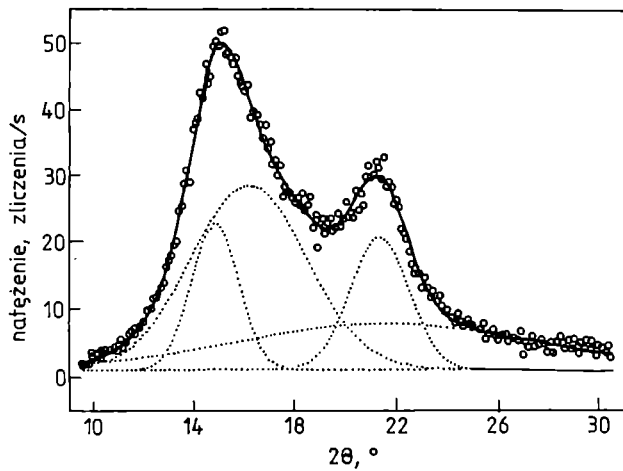
W próbkach 1—3 (rys. 3—5) występuje mała liczba wyraźnych maksimów krzywych składowych, charakterystycznych dla fazy krystalicznej. Zaobserwowano natomiast w ich dyfraktogramach występowanie szerokich linii składowych świadczących o dużym udziale postaci amorficznej.



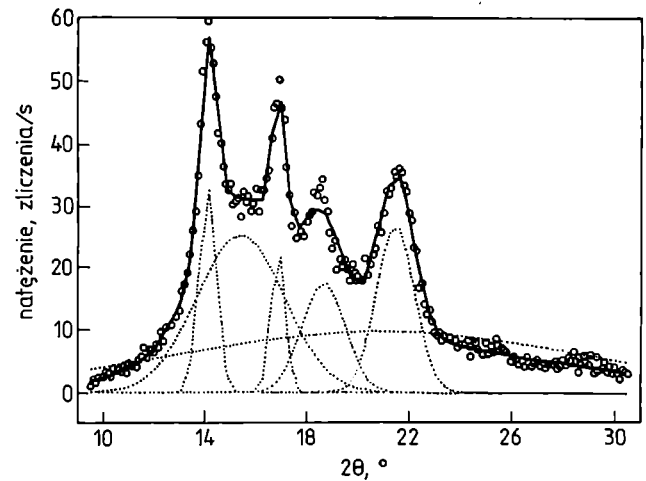
Rys. 3. Dyfraktogram próbki 1 (oznaczenia jak na rys. 2)
Fig. 3. The diffractogram of sample 1 (for symbols see Fig. 2)



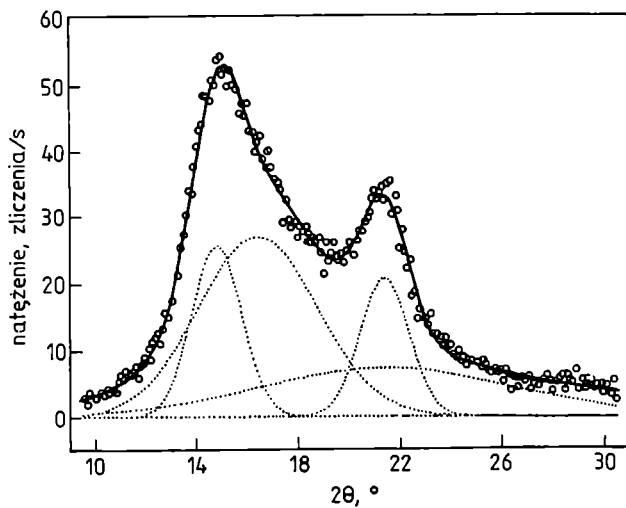
Rys. 6. Dyfraktogram próbki 4 (oznaczenia jak na rys. 2)
Fig. 6. The diffractogram of sample 4 (for symbols see Fig. 2)



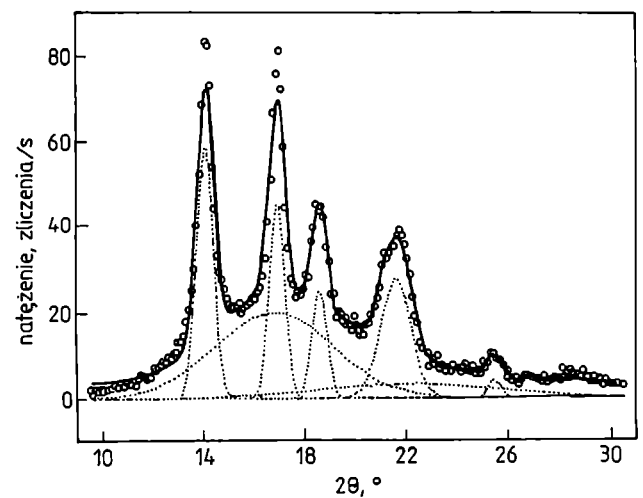
Rys. 4. Dyfraktogram próbki 2 (oznaczenia jak na rys. 2)
Fig. 4. The diffractogram of sample 2 (for symbols see Fig. 2)



Rys. 7. Dyfraktogram próbki 5 (oznaczenia jak na rys. 2)
Fig. 7. The diffractogram of sample 5 (for symbols see Fig. 2)



Rys. 5. Dyfraktogram próbki 3 (oznaczenia jak na rys. 2)
Fig. 5. The diffractogram of sample 3 (for symbols see Fig. 2)



Rys. 8. Dyfraktogram próbki 6 (oznaczenia jak na rys. 2)
Fig. 8. The diffractogram of sample 6 (for symbols see Fig. 2)

Dyfraktogramy próbek 4 i 5 (rys. 6 i 7) mają wprawdzie ostrzejsze maksima krzywych niż próbki 1—3, lecz nie są one jeszcze tak wyraźne jak w próbce 6 (rys. 8). Po rozkładzie tych dyfraktogramów na części składowe pojawiają się linie odpowiadające fazie amorficznej; udział tej fazy jest jednak mniejszy niż w próbkach 1—3. Dyfraktogram próbki 6 ma pięć wyraźnych składowych, które można przypisać refleksom pochodzącym od odpowiednich płaszczyzn sieci krystalicznej. Występują tu również dwie składowe odpowiadające fazie amorficznej.

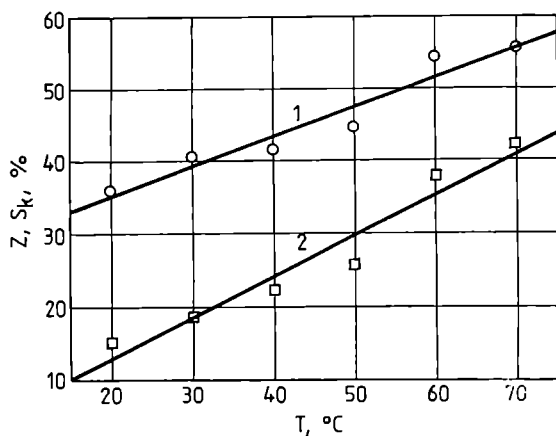
Wynikające z analizy omówionych dyfraktogramów wartości stopnia krystaliczności S_k zawiera tabela 2; oce-

T a b e l a 2. Wartości stopnia krystaliczności (S_k) badanych próbek

T a b l e 2. The degrees of crystallinity (S_k) of PP film samples

Numer próbki	I_a , j.u.	I_k , j.u.	S_k , %
1	221,69	124,15	36,03
2	156,13	106,35	40,68
3	157,98	112,6	41,79
4	121,60	98,3	44,90
5	108,63	129,65	54,71
6	116,20	145,74	55,95

*) j.u. — jednostki umowne



Rys. 9. Zależność stopnia krystaliczności (S_k — o) oraz zamglenia (Z — □) próbek folii PP od temperatury walców chłodzących (T): 1 — aproksymacja wartości S_k , 2 — aproksymacja wartości Z

Fig. 9. The degrees of crystallinity (S_k — o) and hazing (Z — □) of PP film in relation to temperature (T) of cooling rolls: 1 — approximated S_k -value, 2 — approximated Z-value

nę zależności stopnia krystaliczności próbek oraz ich zamglenia od temperatury walców chłodzących ilustruje rys. 9. Zatem, w miarę wzrostu temperatury walców rośnie liniowo zarówno stopień krystaliczności, jak i zamglenie.

Zaletą prezentowanej metody jest więc wyeliminowanie potrzeby stosowania wzorca amorficznego w celu określenia bezwzględnej wartości stopnia krystaliczności.

WNIOSKI

Przedstawione przez nas wyniki prowadzą do następujących wniosków:

— Zastosowanie metody Marquarta—Levenberga do interpretacji dyfraktogramów rentgenowskich eliminuje konieczność stosowania wzorca amorficznego do określania stopnia krystaliczności folii PP metodą Rtg.

— Wraz ze wzrostem temperatury walców chłodzących folię wzrasta, w przybliżeniu w sposób liniowy, udział fazy krystalicznej w wytłaczanej folii PP. W podobny sposób wzrasta również zamglenie tej folii. Wyniki pomiarów stopnia zamglenia folii PP można więc stosować do przybliżonej oceny stopnia jej krystaliczności.

LITERATURA

1. Przygocki W.: „Metody fizyczne badań polimerów”, PWN, Warszawa 1990, str. 432.
2. Rabek J.: „Podstawy fizykochemii polimerów”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1977, str. 244.
3. Sikora R.: „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1995, str. 393.
4. Praca zbiorowa: „Chemia polimerów” (red. Florjańczyk Z., Penczek S), Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, str. 91.
5. Cullity B. D.: „Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich”, PWN, Warszawa 1964, str. 136.
6. Wunderlich B.: *Macromol. Phys.* 1973, 1, 398.
7. Kittel C.: „Wstęp do fizyki ciała stałego”, PWN, Warszawa 1999, str. 42.
8. Ruland W.: *Acta Crystallographica* 1961, 14, 1180.
9. Czerniawski B., Nassalski A.: „Folie opakowaniowe”, WNT, Warszawa 1970, str. 83.

Otrzymano 16 II 2001 r.