

Marcin BĄCZEK¹, Czesław ŚLUSARCZYK²

^{1,2} University of Bielsko-Biala, Department of Materials Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala, Poland

ORCID / e-mail:

¹ 0000-0002-6079-2973 / mbaczek@ath.bielsko.pl

² 0000-0003-3897-7944 / cslusarczyk@ath.bielsko.pl

Wykorzystanie dyfraktometrii rentgenowskiej do badania morfologii polimerów stosowanych do produkcji geosyntetyków

Słowa kluczowe:

WAXS, SAXS, stopień krystaliczności, układ lamelarny, polimery

The use of X-ray diffraction for research the morphology of polymers used in the production of geosynthetics

Keywords:

WAXS, SAXS, degree of crystallinity, lamellar structure system, polymers

Abstract

X-ray methods are very useful tools for the structural characterization of polymer systems. Considering the angular range in which X-ray scattering is registered, one can distinguish wide-angle (WAXS) and small-angle (SAXS) X-ray scattering techniques.

WAXS method is most frequently used to characterize crystalline regions in semicrystalline polymers. By means of these method one can estimate the weight fraction of the crystalline regions (i.e. the degree of crystallinity), the mean sizes of crystallites and the orientation of crystallographic planes towards the chosen direction. WAXS can also be used to determination of polymorphism in polymers.

Application of SAXS method to the investigation of two-phase polymer systems yields information about the long period of the lamellar structure, the thickness of crystalline regions in lamellar stacks and the thickness of the transition layer between crystalline and amorphous regions. For amorphous two-phase polymers SAXS permits determination of the correlation length which is connected with mean sizes one of the phase. In the case of fractal systems SAXS is used to estimate the fractal dimension.

This paper will briefly discuss individual X-ray methods and present specific examples of their applications in the evaluation of the supermolecular structure of several selected types of fibers made of polymers used for the production of geosynthetics, i.e. polyester (PES) and polyacrylonitrile (PAN).

1. WSTĘP

Geosyntetyki stanowią grupę materiałów stosowanych najczęściej w geotechnice oraz inżynierii budowlanej, których co najmniej jeden składnik wytworzony został z syntetycznego lub naturalnego polimeru. Wśród geosyntetyków można wyróżnić geomembrany, geowłókniny, geotkaniny oraz geosiatki. Do najpopularniejszych polimerów syntetycznych wykorzystywanych do produkcji geosyntetyków należą: polipropylen (PP), polietylen (PE), poliestry (PES) czy też poliamid (PA). W przypadku geotkanin filtracyjnych można znaleźć takie, do produkcji których wykorzystuje się poliakrylonitryl (PAN) [Czarnecka 2016].

Postęp w zakresie wytwarzania i przetwarzania polimerów syntetycznych powoduje konieczność wprowadzania nowych metod i technik pomiarowych oraz rozwijanie już istniejących, umożliwiających ocenę i poznanie struktury polimerów na poziomach cząsteczkowym i nadcząsteczkowym. Poznanie współzależności między strukturą i właściwościami polimerów pozwala bowiem przewidywać cechy produktu końcowego i umożliwia optymalizację procesów technologicznych (np. wzrost stopnia krystaliczności polimerów skutkuje najczęściej poprawą ich parametrów mechanicznych). Najczęściej stosowanymi metodami badawczymi, pozwalającymi ocenić strukturę nadcząsteczkową polimerów w stanie skondensowanym, są szerokokątowa (ang. wide angle X-ray scattering – WAXS) i małokątowa (ang. small angle X-ray scattering – SAXS) dyfraktometria rentgenowska [Rabiej i Rabiej 2006].

Metody WAXS i SAXS opierają się na ogólnej regule, obowiązującej we wszystkich zjawiskach dyfrakcyjnych, zgodnie z którą kąt bryłowy, w obrębie którego zachodzi koherentne rozpraszanie promieniowania jest tym mniejszy, im większe są rozmiary niejednorodności w rozkładzie gęstości elektronowej materii rozpraszającej. Odzwierciedleniem tego faktu jest między innymi prawo Bragga, opisujące dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w kryształach. Zgodnie z tym prawem kąt dyfrakcji 2θ maleje wraz ze wzrostem odległości d między płaszczyznami, na których następuje ugięcie promieniowania X. Warunek dyfrakcji podany przez Bragga przyjmuje następującą postać:

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

gdzie: n – rząd ugięcia,

λ – długość fali padającego promieniowania,

d – odległość między płaszczyznami sieciowymi,

θ – połowa kąta dyfrakcji.

Gdy obiektami rozpraszającymi są cząstki o rozmiarach koloidalnych lub struktury, w których rozmiary niejednorodności gęstości elektronowej są rzędu kilku do kilkuset nanometrów, zakres kątów rozpraszania 2θ promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda = 0,154$ nm nie przekracza kilku stopni kątowych względem kierunku wiązki pierwotnej. Rozproszenie koherentne promieniowania X w zakresie kątów ugięcia $0-5^\circ$ nosi nazwę rozpraszania małokątowego, zaś w zakresie $5-180^\circ$ rozpraszania szerokokątowego.

W niniejszej pracy zostaną w skrócie omówione poszczególne metody dyfraktometrii rentgenowskiej WAXS i SAXS, i zaprezentowane konkretne przykłady ich zastosowań w ocenie struktury nadcząsteczkowej kilku wybranych rodzajów włókien wytworzonych z polimerów stosowanych do produkcji geosyntetyków, tj. poliestru (PES) i poliakrylonitrylu (PAN).

2. WYBRANE ASPEKTY METOD RENTGENOWSKICH W BADANIACH MORFOLOGII POLIMERÓW

2.1. Metoda szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej WAXS

Metoda WAXS służy w pierwszej kolejności do określania szczegółów budowy krystalicznej polimerów, takich jak typ i rozmiary komórki elementarnej. Pozwala to na identyfikację odmian polimorficznych, w których występuje dany polimer, a także śledzenia przejść jednej odmiany krystalograficznej w drugą wywołanych różnymi czynnikami, np. temperaturą czy obecnością niskocząsteczkowych substancji nukleujących [Broda i in. 1999, 2020]. Podstawowymi parametrami struktury nadcząsteczkowej polimerów wyznaczanymi metodą WAXS są: udział masowy obszarów krystalicznych w badanej próbce (tzw. stopień krystaliczności), wymiary obszarów krystalicznych oraz orientacja tych obszarów względem wybranego kierunku krystalograficznego.

Dyfraktogram WAXS przedstawia rozkład natężenia promieniowania rentgenowskiego ugiętego na badanym preparacie w funkcji kąta dyfrakcji 2θ . W przypadku polimerów semikrystalicznych jest on wynikiem dyfrakcji promieniowania na obszarach krystalicznych oraz rozpraszania dyfuzyjnego w obszarach amorficznych. Stąd, w celu określenia szczegółów budowy krystalicznej polimeru, konieczny jest rozkład dyfraktogramu na części pochodzące od powyższych efektów.

Rozkład dyfraktogramów można przeprowadzić wykorzystując różne funkcje analityczne. Autorzy niniejszej pracy stosują w tym celu między innymi metodę Hindeleha i Johnsona [Hindeleh i Johnson 1971, Rabiej i Włochowicz 1992]. Podstawą tej metody jest rozkład eksperymentalnej krzywej dyfrakcyjnej na części pochodzące od obszarów krystalicznych i amorficznych przez wprowadzenie funkcji teoretycznej Y_i aproksymującej krzywą doświadczalną. Funkcja aproksymująca jest sumą składowych opisujących poszczególne piki krystaliczne oraz wielomianu trzeciego stopnia opisującego halo amorficzne:

$$Y_i = \sum_{i=1}^n Q_i(2\theta) + B \quad (2)$$

gdzie: n – liczba pików krystalicznych, z których każdy reprezentowany jest przez odpowiadającą mu funkcję Q_i , będącą kombinacją liniową funkcji Gaussa i Cauchy'ego:

$$Q_i(2\theta) = f_i \cdot A_i \cdot \exp \left\{ - \ln 2 \left[\frac{2(2\theta - P_i)}{W_i} \right]^2 \right\} + \frac{(1 - f_i) \cdot A_i}{1 + \left[\frac{2(2\theta - P_i)}{W_i} \right]^2} \quad (3)$$

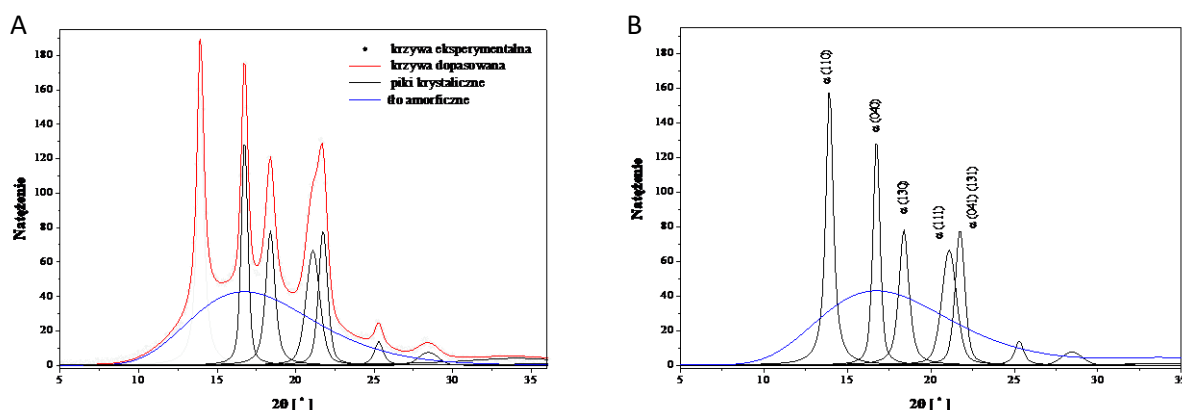
$$B = a(2\theta)^3 + b(2\theta)^2 + c(2\theta) + d \quad (4)$$

Piki są definiowane przez cztery parametry: wysokość A_i , szerokość połówkową W_i , położenie kątowe P_i oraz współczynnik kształtu f_i . Parametry pików składowych oraz halo amorficznego wyznacza się minimalizując funkcję będącą sumą kwadratów odchyłeń krzywej teoretycznej od krzywej eksperymentalnej:

$$F = \sum_{i=1}^n (Y_{ci} - Y_{ei})^2 \quad (5)$$

gdzie: Y_{ci} – doświadczalne wartości natężeń,
 Y_{ei} – natężenia obliczone teoretycznie,
 n – liczba punktów pomiarowych.

Jedną z metod minimalizacji funkcji F jest metoda algorytmów genetycznych [Rabiej 2013], w trakcie której dobiera się dla każdego pików cztery parametry: A_t , W_t , P_t i f oraz współczynniki wielomianu opisującego promieniowanie tła. Dobrze dopasowana krzywa teoretyczna praktycznie pokrywa się z krzywą doświadczalną. Rys. 1 przedstawia uzyskany powyższą metodą rozkład dyfraktogramu WAXS dla włókien polipropylenowych, gdzie zamieszczono również oznaczenia wskaźników płaszczyzn sieciowych (tzw. wskaźniki Millera), na których następuje dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego.



Rys. 1. Dopasowanie i rozkład dyfraktogramu WAXS zarejestrowanego dla włókien polipropylenowych (A) oraz wskaźniki Millera głównych płaszczyzn sieciowych polimeru (B).
Fig. 1. Fitting and decomposition of the WAXS curve registered for polypropylene fibres (A) and Miller indices of the main lattice planes of the polymer (B).

Zawartość fazy krystalicznej, po rozłożeniu krzywej WAXS na pików pochodzące do fazy krystalicznej oraz tła amorficznego, wyznacza się jako stosunek integralnego natężenia promieniowania rozproszonego przez obszary krystaliczne do integralnego natężenia promieniowania rozproszonego przez całą próbkę (po odjęciu tła), korzystając z zależności:

$$X_M = \frac{A_k}{A_k + A_a} \quad (6)$$

gdzie: A_k – pole powierzchni zawarte pod pikami krystalicznymi,
 A_a – pole powierzchni zawarte pod pikami amorficznymi.

Wyniki obliczeń stopnia krystaliczności opartych na opisanej wyżej metodzie, dla włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych, przedstawiono w Tab. 1.

Do wyznaczania wielkości obszarów krystalicznych stosuje się pomiar szerokości pików dyfrakcyjnych generowanych przez te obszary. Podstawą tej metody jest wzór Schererra [Alexander 1969]:

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_{hkl}} \quad (7)$$

gdzie: $D_{(hkl)}$ – średnia wielkość obszarów krystalicznych w kierunku prostopadłym do płaszczyzn sieciowych (hkl),

θ – połowa kąta dyfrakcji dla płaszczyzn (hkl),

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego (dla $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0,154$ nm),

B – szerokość połówkowa pików dyfrakcyjnych dla płaszczyzn (hkl) (w radianach),

K – stała Scherrera (dla polimerów równa 1).

Wyniki obliczeń wielkości obszarów krystalicznych dla włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych, w kierunku prostopadłym do rodziny płaszczyzn (100), przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Stopień krystaliczności i wielkość obszarów krystalicznych dla włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych wyznaczone metodą WAXS.

Tab. 1. The degree of crystallinity and the mean size of crystallites for polyester and polyacrylonitrile fibers determined by the WAXS method.

Nazwa próbki	Rodzaj polimeru	Stopień krystaliczności [%]	Wielkość obszarów krystalicznych $D_{(100)}$ [nm]
Tesil 24 M	PES	65,5	5,58
Trewira T 132	PES	59,7	6,62
Elana WKN	PES	52,2	5,20
Elana WK-2LP	PES	58,7	5,82
Leacryl	PAN	60,5 ^a	7,48

^a – stopień parakrystaliczności poliakrylonitrylu PAN

Orientację obszarów krystalicznych, w zależności od jej typu, określa się przez wykonanie teksturogramu prostokąowego (dla tekstur włóknistych) lub wyznaczenie tzw. figur biegunowych (dla teksturowanych folii). Tekstura włóknista polega na tym, że jeden wybrany kierunek krystalograficzny (normalna do określonej płaszczyzny sieciowej) jest równoległy do wspólnego kierunku, tzw. osi tekstury (najczęściej jest to oś włókna). Określenie powyższe dotyczy tzw. tekstur idealnych. W przypadku tekstur realnych warunek równoległości jest spełniony z pewnym przybliżeniem. Oznacza to, że w rzeczywistości normalne do określonej płaszczyzny sieciowej tworzą z osią tekstury pewien kąt, tzw. kąt kierunkowy ρ , będący jakościowym parametrem oceny orientacji.

Badania rentgenowskie pozwalają wyznaczyć kąt kierunkowy dla określonej rodziny płaszczyzn oraz związany z tą wielkością wskaźnik orientacji. Stosuje się w tym celu klasyczną metodę Polanyi'ego (metodę teksturogramu prostokąowego). Teksturogram prostokąowy jest wynikiem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach sieciowych uporządkowanych agregatów krystalicznych we włóknie. Uzyskuje się go umieszczając badaną próbkę (w postaci pęczka sparalelizowanych włókien) w płaszczyźnie prostopadłej do wiązki promieniowania rentgenowskiego i przy użyciu dwuwymiarowego detektora (ustawionego również prostopadle do kierunku wiązki promieniowania) rejestruje się obraz dyfrakcyjny teksury w postaci refleksów rodziny określonej płaszczyzny sieciowej. Intensywność refleksów jest funkcją kąta azymutalnego, zaś położenie na teksturogramie względem jego środka wynika bezpośrednio z prawa Bragga. Geometrię powstawania

teksturogramu prostokątego szczegółowo opisują Bączek [2009], Bojarski i Łągiewka [1995], Urbańczyk [1986].

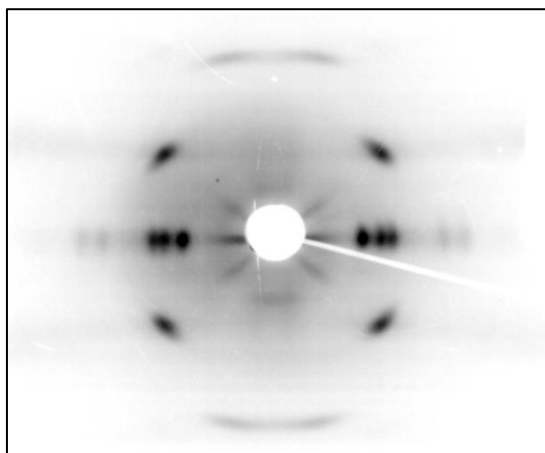
Z otrzymanego teksturogramu wyznacza się azymutalny kąt połówkowej intensywności δ_H . Związek między azymutalnym kątem połówkowej intensywności a kątem kierunkowym ρ_H określonej płaszczyzny sieciowej wynika z geometrii powstawania teksturogramu i wyraża się wzorem Polanyi'ego [Urbańczyk 1986]:

$$\cos \rho_H = \cos \delta_H \cos \theta \quad (8)$$

Innym parametrem służącym do ilościowej oceny orientacji krystalitów jest tzw. wskaźnik orientacji rodziny płaszczyzn (wskaźnik paralelizacji) K_{hkl} , który wiąże się z kątem kierunkowym poprzez wyrażenie:

$$K_{hkl} = \frac{90^\circ - \rho_H}{90^\circ} \cdot 100\% \quad (9)$$

Przykładowy teksturogram prostokąty zarejestrowany dla włókien polipropylenowych zaprezentowano na Rys. 2, zaś Tab. 2 zawiera obliczone z teksturogramów prostokątych, dla włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych, wartości połówkowego kąta azymutalnego, połówkowego kąta kierunkowego i wskaźnika orientacji.



Rys. 2. Przykładowy teksturogram prostokąty zarejestrowany dla włókien polipropylenowych.

Fig. 2. An example of 2D WAXS pattern of PP fibers.

Tab. 2. Wskaźniki orientacji włókien poliestrowych i poliakrylonitrylowych otrzymane z teksturogramów prostokątych włókien.

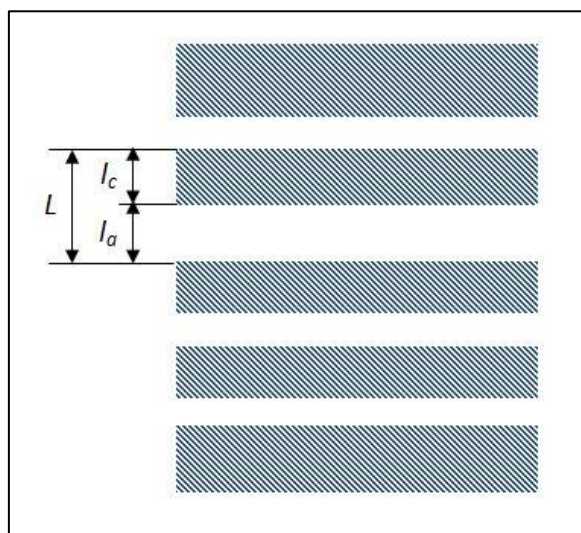
Tab. 2. Orientation factors of polyester and polyacrylonitrile fibers obtained from 2D WAXS patterns of fibers.

Nazwa próbki	Rodzaj polimeru	Kąt azymutalny δ_H [°]	Półówkowy kąt kierunkowy ρ_H [°]	Wskaźnik orientacji K_{100} [%]
Tesil 24 M	PES	22,3	21,7	75,9
Trewira T 132	PES	22,3	21,7	75,9
Elana WKN	PES	22,0	21,4	76,2
Elana WK-2LP	PES	21,7	21,1	76,6
Leacryl	PAN	27,3	27,0	70,0

Rozwinięciem metody WAXS jest jej zastosowanie do wyznaczania stopnia krystaliczności mieszaniny dwóch polimerów, z których jeden jest polimerem semikrystalicznym, a drugi polimerem amorficznym [Rabiej 1993]. Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego od mieszanin polimerowych stanowi superpozycję rozpraszania od każdego składnika mieszaniny. Stąd wyznaczanie stopnia krystaliczności składnika semikrystalicznego wymaga w pierwszej kolejności rozdzielania doświadczalnego dyfraktogramu na składowe pochodzące od każdego składnika z osobna. Procedura rozkładu dyfraktogramu bazuje na założeniu, że kształt krzywej rozpraszania od składnika amorficznego nie zależy od udziału masowego tego składnika w mieszaninie i jest taki sam jak dla czystego polimeru. Znając dyfraktogram dla czystego składnika amorficznego i uwzględniając jego udział masowy w mieszaninie, można odjąć krzywą dyfrakcyjną od składnika amorficznego od dyfraktogramu mieszaniny i otrzymać w ten sposób krzywą dyfrakcyjną dla drugiego składnika mieszaniny, tzn. polimeru semikrystalicznego. Następnie, stosując metodę Hindeleha i Johnsona, można wyznaczyć stopień krystaliczności tego polimeru.

2.2. Metoda małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS

Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami uwarunkowane jest istnieniem w badanej próbce niejednorodności gęstości elektronowych, które, w przypadku polimerów, są spowodowane na przykład istnieniem w nich obszarów o różnym stopniu uporządkowania makrocząsteczek, tzn. obszarów krystalicznych i amorficznych, tworzących najczęściej układ lamelarny (Rys. 3). Przy pomocy metody SAXS można wówczas dokładnie scharakteryzować parametry struktury lamelarniej, tj: wielki okres L , średnią grubość lamel krystalicznych l_c i średnią grubość obszarów amorficznych l_a , ich udziały objętościowe oraz grubość warstwy przejściowej między obszarami krystalicznymi a obszarami amorficznymi [Glatter i Kratky 1982].



Rys. 3. Schemat układu lamelarnego.

Fig. 3. Scheme of lamellar structure.

Na podstawie doświadczalnej krzywej rozpraszania SAXS od struktury lamelarniej, poddanej odpowiedniej korekcji Lorentza, uzyskuje się tzw. jednowymiarową krzywą rozpraszania SAXS, na której pojawia się maksimum interferencyjne pierwszego rzędu. Jego położenie związane jest wówczas z wielkim okresem L tej struktury zależnością:

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1}{s} \quad (10)$$

gdzie: s – wektor rozpraszania ($s = 2 \sin \theta / \lambda$),
 λ – długość fali promieniowania rozproszonego,
 θ – połowa kąta rozpraszania.

Wartość L określona wzorem (10) stanowi średnią wagową wielkiego okresu dla badanej próbki polimeru [Balta Calleja i Vonk 1989].

Wyznaczenie w inny sposób wartości L oraz innych parametrów struktury lamelarniej wymaga bardziej złożonej metody analizy, która, bazując na doświadczalnej krzywej rozpraszania, opiera się na wyznaczeniu tzw. znormalizowanej jednowymiarowej funkcji korelacyjnej $\gamma_1(x)$. Jest ona źródłem informacji o rozmieszczeniu lamel krystalicznych i warstw amorficznych wzdłuż określonego kierunku. Jednowymiarowa znormalizowana funkcja korelacyjna opisuje rozkład gęstości elektronowej w układzie lamelarnym utworzonym z dwóch faz o różnych gęstościach elektronowych wzdłuż kierunku prostopadłego do powierzchni warstw krystalicznych i amorficznych. Jest ona definiowana jako średni iloczyn fluktuacji gęstości elektronowych w dwóch punktach znajdujących się w odległości x , leżących na linii prostopadłej do powierzchni warstw. Czynnikiem normalizującym jest wówczas średni kwadrat fluktuacji gęstości elektronowej w kierunku prostopadłym do powierzchni tych warstw:

$$\gamma_1(x) = \frac{\langle [\rho(x') - \langle \rho \rangle] \cdot [\rho(x' + x) - \langle \rho \rangle] \rangle}{\langle \Delta \rho^2 \rangle} \quad (11)$$

gdzie: $\rho(x') - \langle \rho \rangle$, $\rho(x' + x) - \langle \rho \rangle$ – lokalne odchylenia gęstości elektronowej od wartości średniej w dwóch punktach odległych od siebie o x ,
 $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \langle [\rho(x') - \langle \rho \rangle]^2 \rangle$ – średni kwadrat fluktuacji gęstości elektronowej w kierunku prostopadłym do powierzchni lamel krystalicznych i warstw amorficznych.

Analityczną postać powyższego wyrażenia otrzymuje się przez odwrotną transformację Fouriera rozkładu natężenia promieniowania [Vonk i Kortleve 1967]:

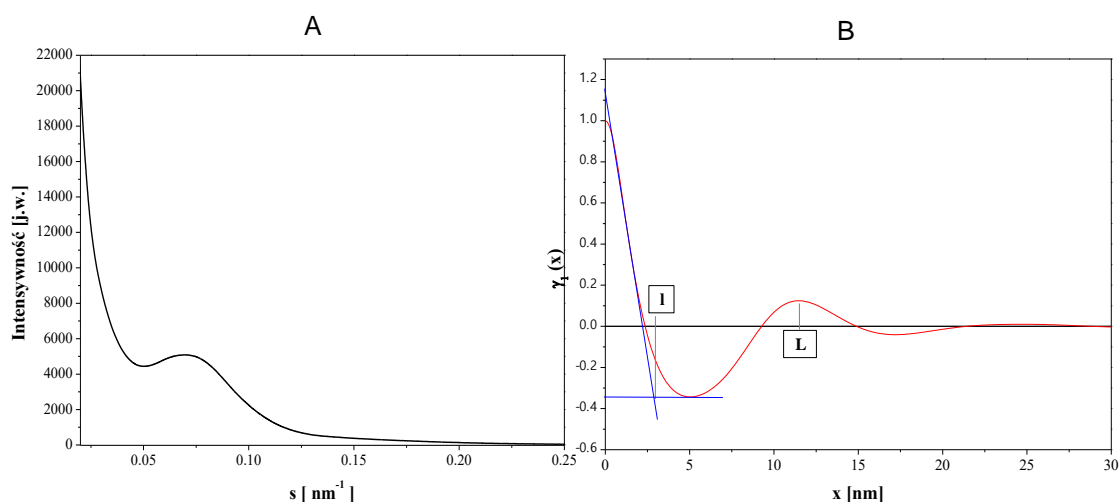
$$\gamma_1(x) = \frac{\int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(2\pi s x) ds}{\int_0^{\infty} I(s) s^2 ds} \quad (12)$$

gdzie: $I(s)$ – natężenie promieniowania rozproszonego.

Obliczenie funkcji $\gamma_1(x)$ wymaga przeprowadzenia korekcji eksperymentalnej krzywej dyfrakcyjnej $I(s)$, mającej na celu odjęcie tła spowodowanego fluktuacjami gęstości elektronowej wewnątrz poszczególnych warstw układu lamelarnego. Dokonuje się także ekstrapolacji krzywej doświadczalnej zarówno do dużych wartości wektora rozpraszania s , jak i wartości $s = 0$. Cała wstępna procedura obróbki danych musi zostać przeprowadzona starannie, aby otrzymać prawidłowy przebieg funkcji $\gamma_1(x)$ i mieć możliwość uzyskania wszystkich informacji

o badanym obiekcie, jakie daje ta funkcja. Opis sposobów tych obliczeń przedstawiono szczegółowo w pracach Ślusarczyka [2004, 2013].

Na podstawie obliczonej zgodnie z równaniem (12) znormalizowanej jednowymiarowej funkcji korelacyjnej można określić wartość wielkiego okresu L , a ponadto średnią grubość obszarów frakcji występującej w mniejszości. Wielki okres odpowiada wówczas położeniu pierwszego maksimum tej funkcji. Średnią grubość l obszarów frakcji występującej w mniejszości można wyznaczyć z położenia punktu przecięcia prostoliniowego odcinka jednowymiarowej znormalizowanej funkcji korelacyjnej z linią odpowiadającą poziomowi pierwszego minimum tej funkcji [Strobl i Schneider 1980]. Rys. 4 (B) przedstawia jednowymiarową funkcję korelacyjną dla włókien polipropylenowych obliczoną z krzywej rozpraszania (A) i ilustruje sposób wyznaczenia wspomnianych parametrów.



Rys. 4. Krzywa rozpraszania SAXS dla włókien polipropylenowych (A) i obliczona z krzywej rozpraszania znormalizowana jednowymiarowa funkcja korelacyjna (B).

Fig. 4. SAXS curve for polypropylene fibers (A) and normalized 1D correlation function (B) calculated from scattering curve.

Jeśli badany układ nie jest układem lamelarnym, jak w przypadku poliakrylonitrylu (próbka Leacryl), krzywa SAXS nie posiada maksimum interferencyjnego, a w konsekwencji również takiego maksimum nie ma funkcja korelacji. W takim przypadku funkcja korelacji jest funkcją wykładniczą i na jej podstawie można określić tzw. średnią wielkość niejednorodności l_p , odpowiadającą średnim rozmiarom jednej z faz. Wartość l_p wyznacza się jako odcięta punktu przecięcia stycznej poprowadzonej do funkcji korelacji w początku tej funkcji [Debye i in. 1957].

Grubość warstwy przejściowej E między obszarami krystalicznymi a obszarami amorficznymi określa się na podstawie współczynnika σ wyznaczonego z nachylenia prostej na tzw. wykresie Rulada, przedstawiającym zależność [Ruland 1971]:

$$\ln [I(s) \cdot s^4] = \ln k - (2\pi\sigma)^2 \cdot s^2 \quad (13)$$

gdzie: k – stała zależna od warunków eksperymentu SAXS.

Parametr E wyznacza się wówczas ze wzoru:

$$E = 2\sqrt{3}\sigma \quad (14)$$

W Tab. 3 podano wielki okres, grubość lamel krystalicznych, grubość obszaru przejściowego między obszarami krystalicznymi i amorficznymi, wyznaczone metodą SAXS dla włókien poliestrowych.

Tab. 3. Parametry struktury lamelarnej dla włókien poliestrowych wyznaczonych metodą SAXS. Dla próbki Leacryl wyznaczono średnią długość niejednorodności $l_p = 8,5$ nm.

Tab. 3. Lamellar structure parameters for polyester fibers determined by SAXS method. The mean size of heterogeneity $l_p = 8.5$ nm was found for the Leacryl sample.

Próbka	Rodzaj polimeru	Wielki okres [nm]			Średnia grubość lamel krystalicznych l_c [nm]	Grubość obszaru przejściowego E [nm]
		L_1	L_2	L		
Tesil 24 M	PES	7,2	6,4	6,8	4,3	1,2
Trewira T 132	PES	9,6	8,8	9,2	5,4	1,3
Elana WKN	PES	7,8	7,0	7,4	3,8	1,3
Elana WK-2LP	PES	7,2	7,0	7,1	4,1	1,1

Objaśnienia: L_1 – wartość wyznaczona z jednowymiarowej krzywej rozpraszania, L_2 – wartość wyznaczona z jednowymiarowej funkcji korelacyjnej, L – wartość średnia L_1 i L_2 .

Zastosowanie w geometrii fraktalnej do opisu struktury polimerów amorficznych spowodowało rozwój metody SAXS i jej zastosowania do badania tego typu polimerów [Schmidt 1991, Włochowicz i Ślusarczyk 1997]. Przy pomocy metody SAXS możliwe jest bowiem wyznaczenie podstawowego parametru struktury fraktalnej, jakim jest wymiar fraktalny, i to zarówno, gdy obiekt rozpraszający promieniowanie rentgenowskie jest fraktalem masowym, jak i fraktalem powierzchniowym.

3. UWAGI KOŃCOWE

Zapotrzebowanie na nowe materiały polimerowe związane z rozwojem wielu dziedzin techniki powoduje, że przedstawione w niniejszej pracy metody WAXS i SAXS, oparte na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, ulegają procesowi ciągłego rozwoju. Współcześnie rozwój tych metod jest związany z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego, którego natężenie jest wielokrotnie większe od natężenia promieniowania uzyskiwanego z klasycznych lamp rentgenowskich. Stosowanie tego promieniowania, a także szybkiej rejestracji natężenia promieniowania rozproszonego przy pomocy liczników pozycyjnie czułych, pozwala śledzić w czasie rzeczywistym zmiany struktury nadcząsteczkowej polimerów w trakcie ich topnienia i krystalizacji. Tego typu badania przyczyniły się do rozwoju teorii krystalizacji polimerów [Heck i in. 1999, Strobl 2000] oraz teorii przejść fazowych w kopolimerach i mieszaninach polimerowych. Rozwojowi metod rentgenowskich towarzyszy także rozwój mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz wprowadzenie szybkiej kalorymetrii skaningowej [Schawe 2014].

LITERATURA

- Alexander L.E. 1969. X-ray Diffraction Methods in Polymer Science. Wiley, New York.
- Balta Calleja F.J., Vonk C.G. 1989. X-ray Scattering of Polymers. Elsevier, Amsterdam.
- Bączek M. 2009. Nanostruktura i wybrane własności włókien formowanych z polimerowych kompozytów molekularnych. Rozprawa doktorska. Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku, Bielsko-Biała (maszynopis).
- Bojarski Z., Łągiewka E. 1995. Rentgenowska analiza strukturalna. Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Broda J., Fabia J., Bączek M., Ślusarczyk Cz. 2020. Supramolecular structure of polypropylene fibers extruded with addition of functionalized reduced graphene oxide. *Polymers*, 12, 910–931.
- Broda J., Ślusarczyk Cz., Włochowicz A. 1999. Influence of heat-stabilization on supermolecular structure of colored PP fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 477–488.

- Czarnecka K. 2016. Geosyntetyki – przegląd materiałów wzmacniających podłoże o słabych parametrach geotechnicznych. *Archiwum Instytutu Inżynierii Lądowej*, 22, 93–104 (Wyd. Politechniki Poznańskiej).
- Debye P., Anderson H.R., Brumberger H.J. 1957. Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application. *Journal of Applied Physics*, 28, 679–683.
- Glatter O., Kratky O. 1982. *Small-Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, New York.
- Heck B., Hugel T., Iijima M., Sadiku E., Strobl G. 1999. Steps in the transition of an entangled polymer melt to the partially crystalline state. *New Journal of Physics*, 1(1):17.
- Hindeleh A.M., Johnson D.J. 1971. The resolution of multiplex data in fibre science. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4, 259–263.
- Rabiej S. 1993. Determination of the crystallinity of polymer blends by an X-ray diffraction method. *European Polymer Journal*, 29, 625–633.
- Rabiej M. 2013. Application of the immune and genetic algorithms to the identification of a polymer based on its X-ray diffraction curve. *Journal of Applied Crystallography*, 46, 1136–1144.
- Rabiej M., Rabiej S. 2006. Analiza rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych polimerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT. Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała.
- Rabiej S., Włochowicz A. 1992. Investigations of the crystallinity of polyamide-6 fibers by two X-ray diffractions methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 7, 1205–1214.
- Ruland W. 1971. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law. *Journal of Applied Crystallography*, 4, 70–73.
- Schawe J.E.K. 2014. Influence of processing conditions on polymer crystallization measured by fast scanning DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 1165–1173.
- Schmidt P.W. 1991. Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*, 24, 414–435.
- Strobl G. 2000. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *The European Physical Journal E*, 3, 165–183.
- Strobl G., Schneider M. 1980. Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18, 1343–1359.
- Ślusarczyk Cz. 2004. Time-resolved SAXS investigations of morphological changes in a blend of linear and branched polyethylenes during crystallization and subsequent melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 382, 68–74.
- Ślusarczyk Cz. 2013. Structure development during isothermal crystallization of high-density polyethylene: Synchrotron small-angle X-ray scattering study. *Radiation Physics and Chemistry*, 93, 104–110.
- Urbańczyk G. 1986. Ocena orientacji agregatów krystalicznych we włóknie. [W:] Mikrostruktura włókna: badanie orientacji wewnętrznej, WNT, Warszawa, 145–214.
- Vonk C.G., Kortleve G. 1967. X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 220, 19–24.
- Włochowicz A., Ślusarczyk Cz. 1997. The fractal structure of polymer particles. *Polimery*, 42, 664–668.