

Estudio Morfológico de Polímeros por medio de Luz Sincrotrón

T. A. Ezquerra



Instituto de Estructura de la Materia, CSIC
Serrano 119, Madrid 28006,
Spain

**Escuela en Ciencia e Ingeniería de Materiales
(27 de junio al 1 de julio, 2005) , México D.C.**

Estudio de morfología de polímeros por medio de sincrotón de rayos X y métodos combinados con él

2. Dispersion de Rayos X con luz sincrotrón (dos horas)

- a. Elementos de la teoría de difracción
- b. Difracción de rayos X a ángulos altos, bajos
- c. Función de correlación

Bibliografía

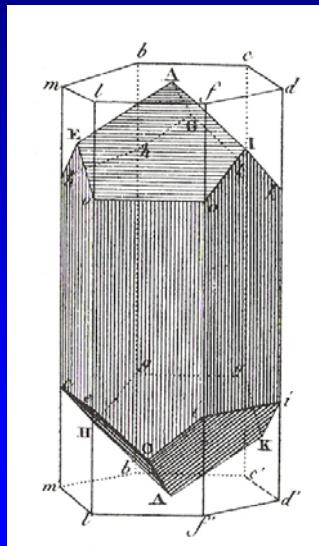
1. Introducción a la Física del Estado Sólido, C. Kittel, Ed. Reverté
2. Introduction to Solid State Physics, C. Kittel, John Wiley & Sons
3. X-Ray Scattering of Synthetic Polymers, F.J. Baltá-Calleja, C.G. Vonk, Elsevier
4. The Physics of Polymers, G. Strobl, Springer
5. Scattering from Polymers, P. Cebe, B.S. Hsiao, D.J. Lohse Ed., ACS Symposium Series 739.
6. Introduction to Synchrotron Radiation, G. Margaritondo, Oxford University Press
7. Synchrotron Radiation, H. Wiedemann, Springer.
8. X-ray Data Booklet (<http://xdb.lbl.gov/>)
9. Synchrotron Light to explore matter,
ISBN 3-540-14888-4 © Copyright IMediaSoft® (Bucharest and Meylan)
ESRF (Grenoble) and Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg) 2001.

Reseñas históricas

- Los cristales se conocen desde la antigüedad
 - La palabra cristal se aplicaba al cuarzo y al hielo.
 - Siglo XI d.c. Farmacopea China: primeras referencias científicas a los cristales.
- Edad media.** El término adquiere un significado más general para describir sustancias naturales con apariencia de gran regularidad en su forma externa.
- Cultura Mixteca-Azteca (1400 d.C.): Cuchillo ceremonial con incrustaciones de turquesas:



- Siglo XVII se observa el crecimiento cristalino en laboratorio



R. Haüy. *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Paris 1784

- 1824, Seiber propone que los bloques elementales de los cristales están formados por esferas:

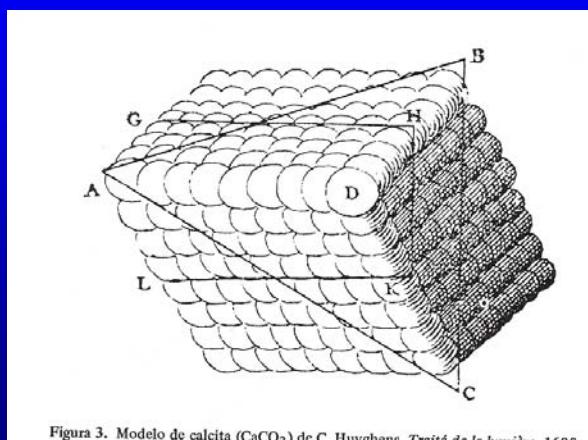
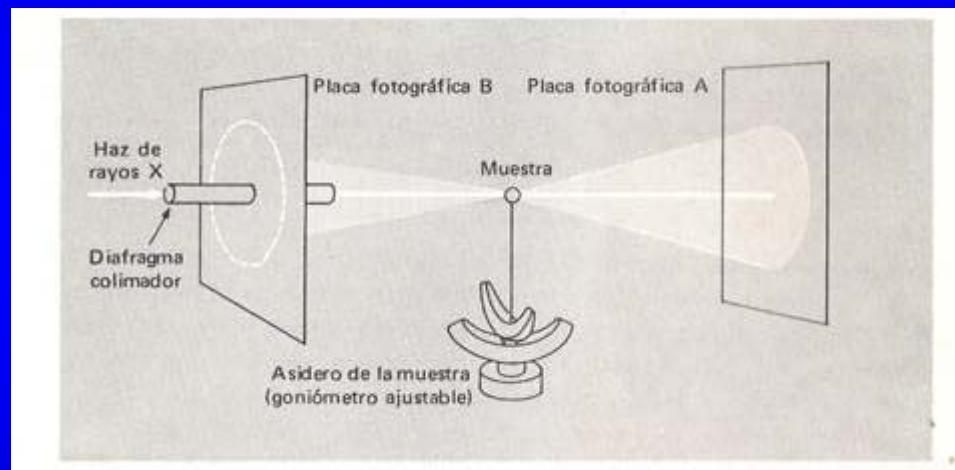


Figura 3. Modelo de calcita (CaCO_3) de C. Huyghens, *Traité de la lumière*, 1690.

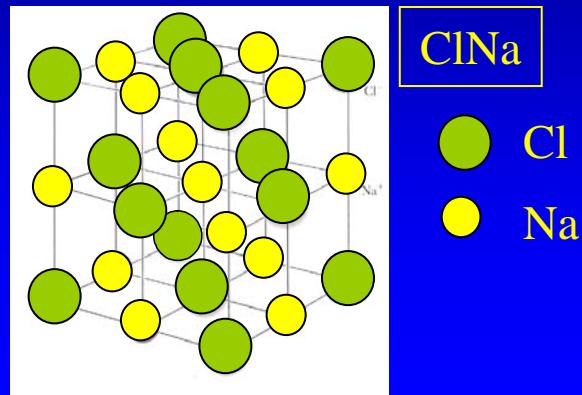
• 1912 Laue desarrolla una teoría elemental de la difracción de rayos X por una disposición periódica de elementos. Primeras observaciones experimentales:

Método de Laue



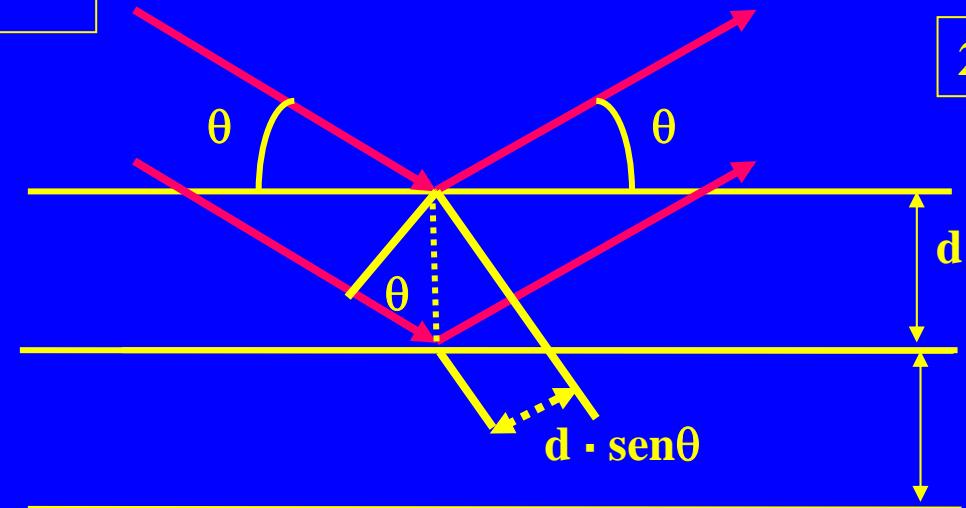
• 1913 Bragg. Primeras estructuras cristalinas:

- Los rayos X son de naturaleza ondulatoria, puesto que son difractados
- Los cristales están formados por una distribución periódica de átomos



Ley de Bragg

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



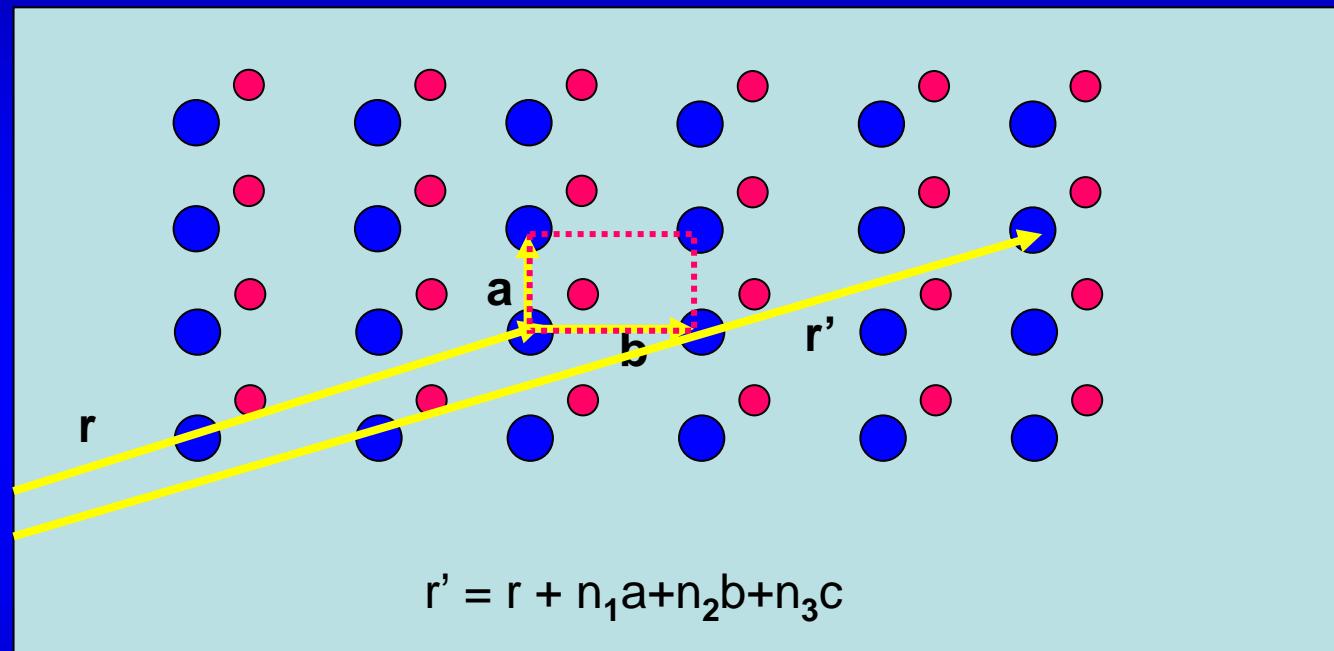
Reseñas históricas: vidrios

- Los vidrios también se conocen desde la antigüedad

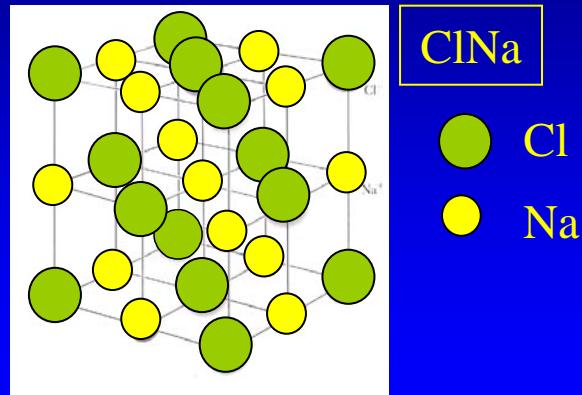


Vasija azteca de obsidiana,

Cristal ideal: Repetición infinita y regular en el espacio de estructuras unitarias idénticas



Estructuras unitarias de pocos átomos: Cobre, Plata, Oro, cristales inorgánicos

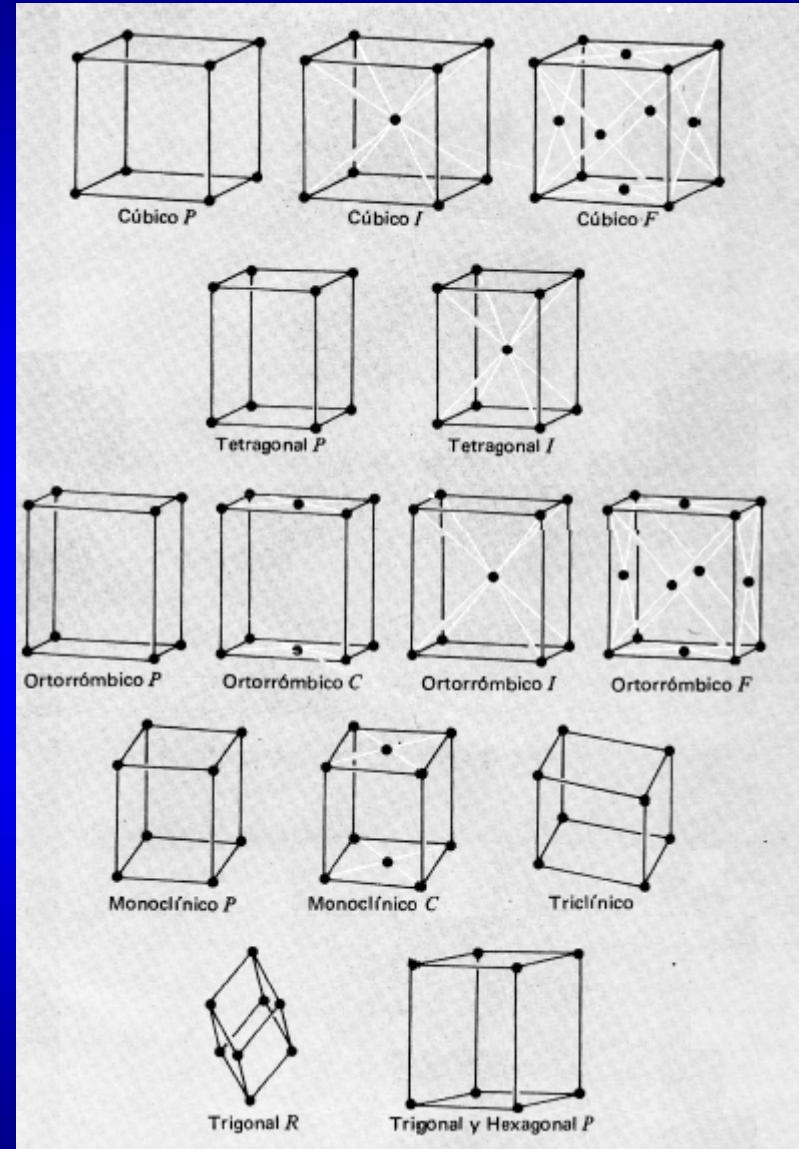


Estructura unitaria de ≈ 10000 átomos: Proteínas



Melanogaster Deoxyribonucleoside Kinase Mutant N64D (M. Welin et al.)

Redes espaciales en tres dimensiones

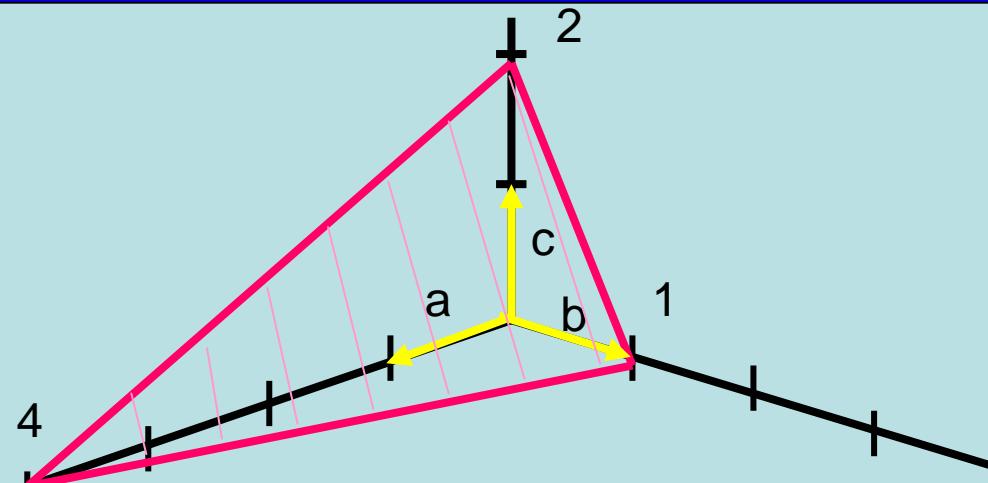


Posición y orientación de planos en un cristal: Índices de Miller

Plano: Tres puntos en el espacio no colineales

- Intersecciones con los ejes **a**, **b** y **c** de la celdilla unidad
- Valores recíprocos reducidos a enteros en la misma relación

Ejemplo:



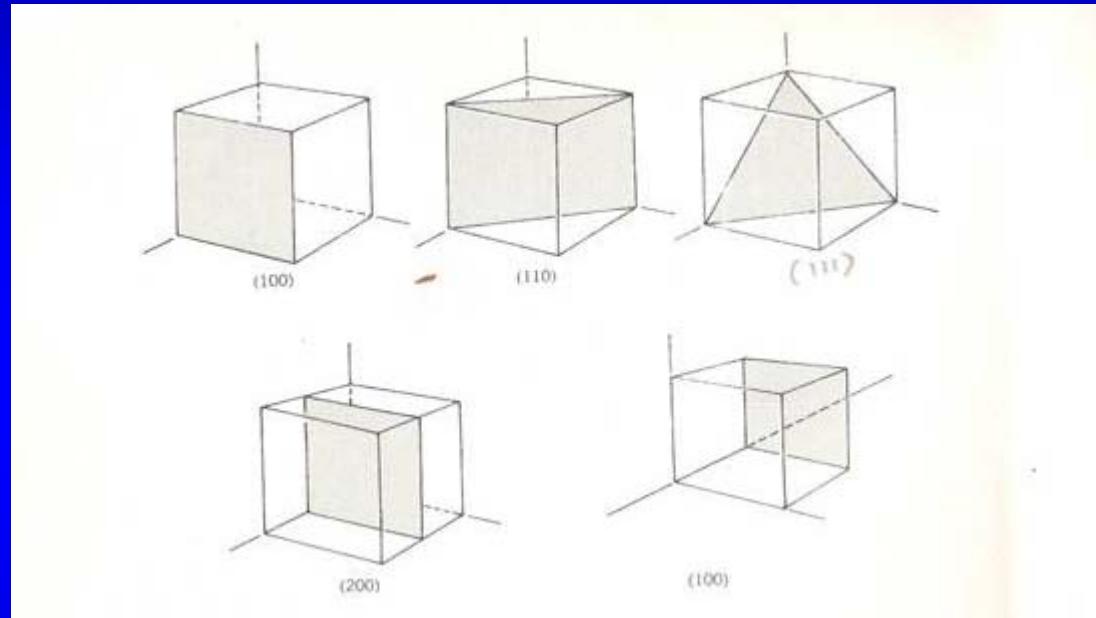
Intersecciones: 4,1,2

Recíprocos : $\frac{1}{4}, 1, \frac{1}{2}$

$$\frac{1}{4}:1 = 0.25 ; 1:\frac{1}{2}=2$$

Índices de Miller: (1 4 2)

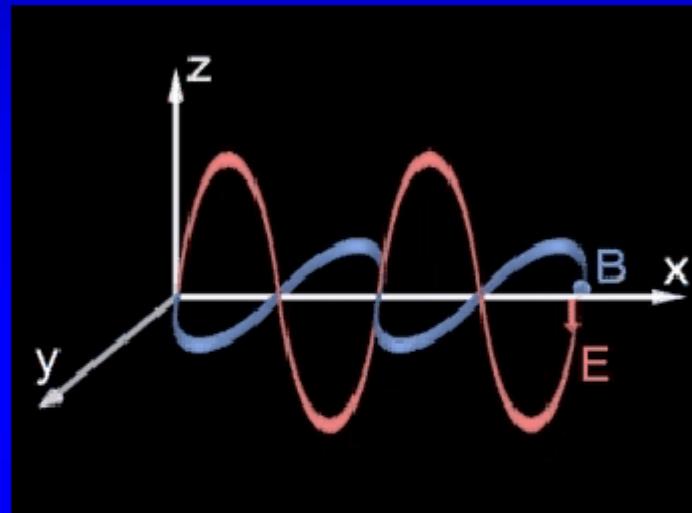
Índices de Miller



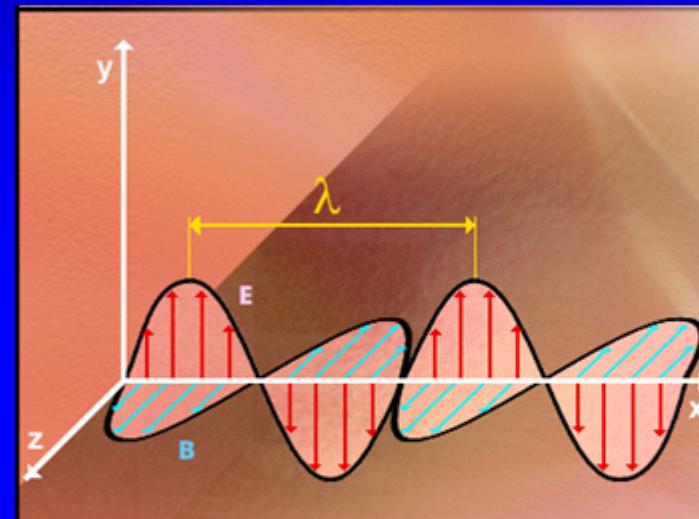
Luz : onda electromagnética

Una onda electromagnética Φ es una solución de la ecuación de Helmholtz

$$\nabla^2 \Phi - v^2 (\partial^2 \Phi / \partial^2 t) = 0$$

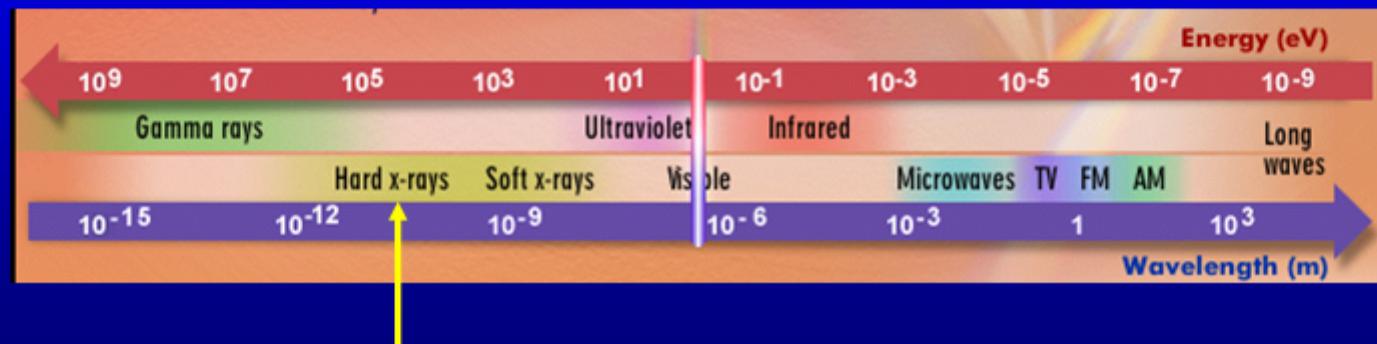


$$E(r,t) = E_0 \exp(i[kr - \omega t])$$



$$E = h\nu \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

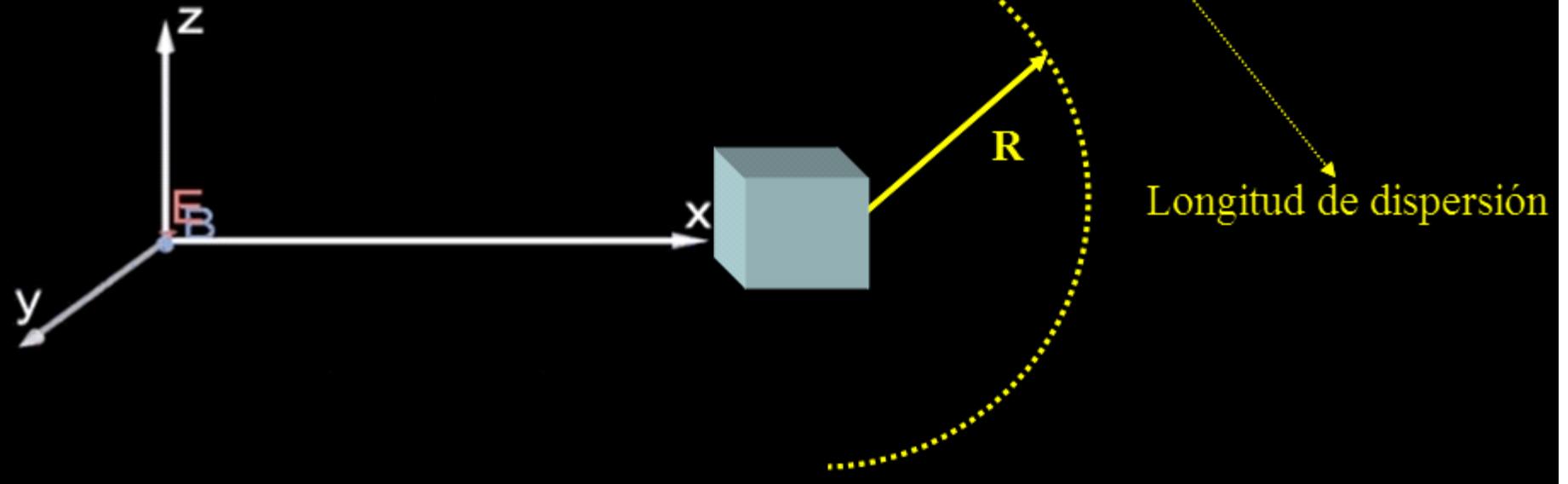
$$\omega = 2\pi\nu \quad k = 2\pi/\lambda = \omega/v$$



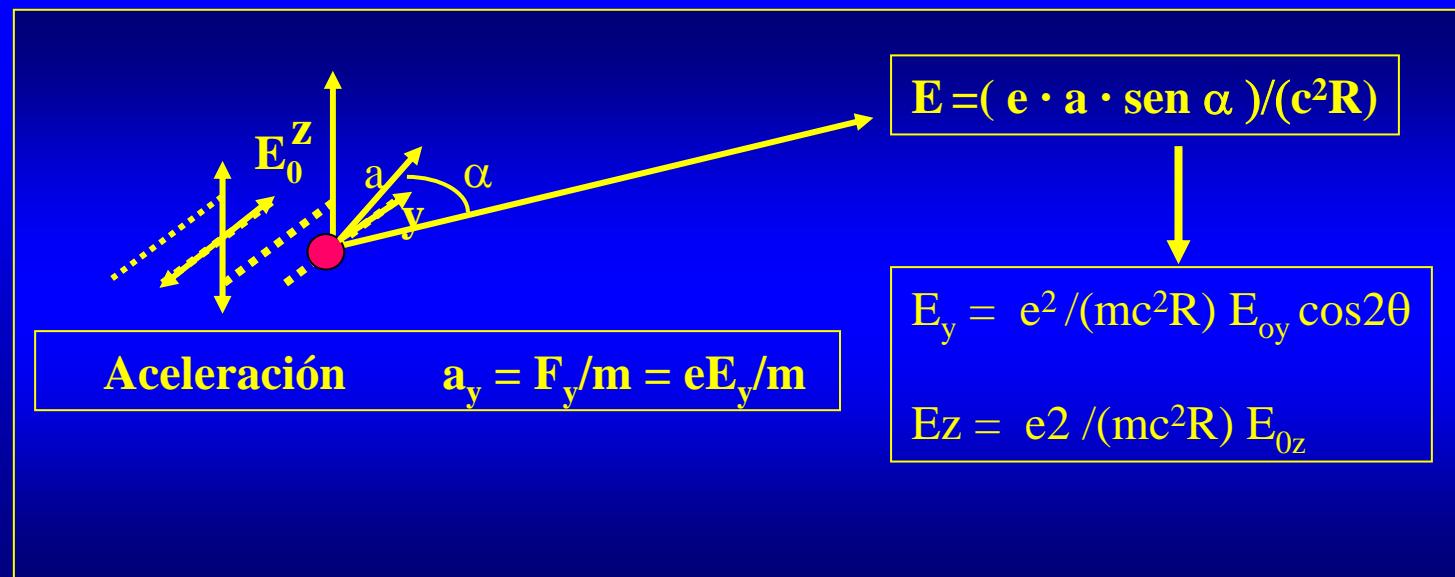
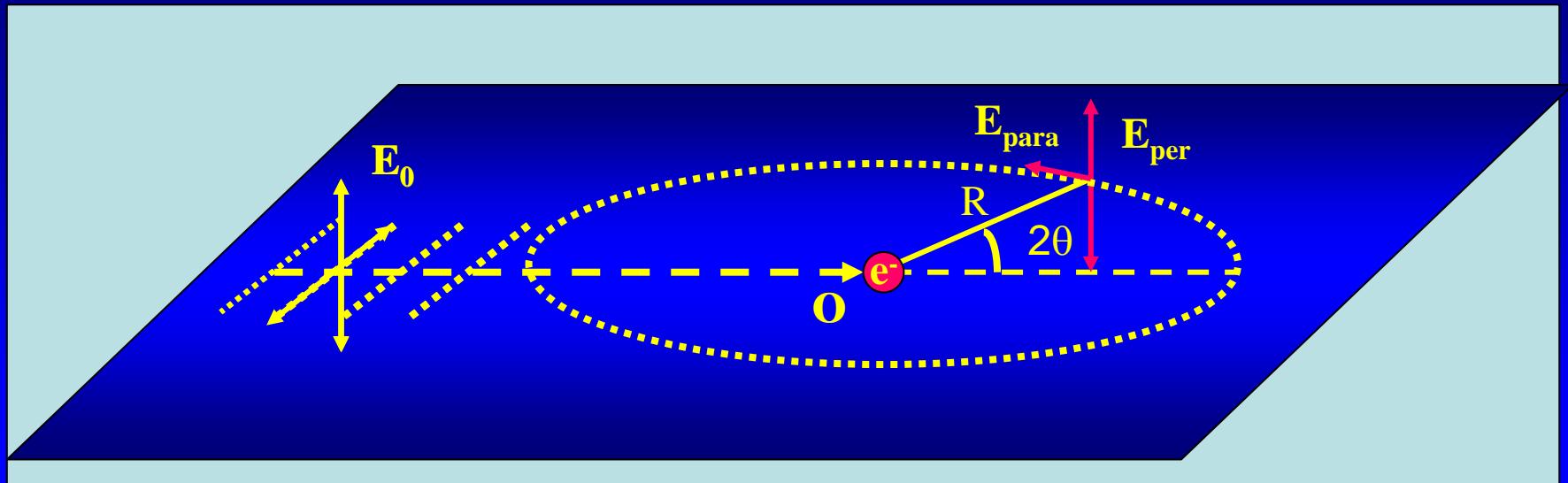
Dispersión por una colección de átomos

$$E(r,t) = E_0 \exp(i[kr - \omega t])$$

$$E(r,t) = E_0(b/R) \exp(i[kr - \omega t])$$



Dispersión por un electrón



Dispersión de Thomson

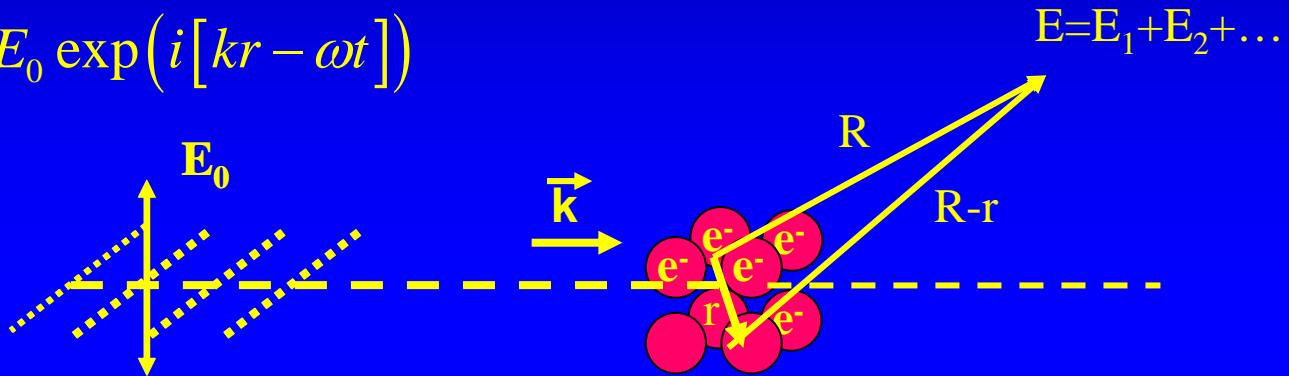
$$E_{per} = E_0(e^2 / mc^2) / R$$

$$E_{par} = E_0(e^2 / mc^2) \cos 2\theta / R$$

$$I = E \bullet E^* = |E|^2 = \left[\sqrt{E_{par}^2 + E_{per}^2} \right]^2 = E_0^2 (e^2 / mc^2)^2 [1 + \cos^2 2\theta] / R^2$$

Dispersión por una colección de electrones

$$E(r,t) = E_0 \exp(i[kr - \omega t])$$

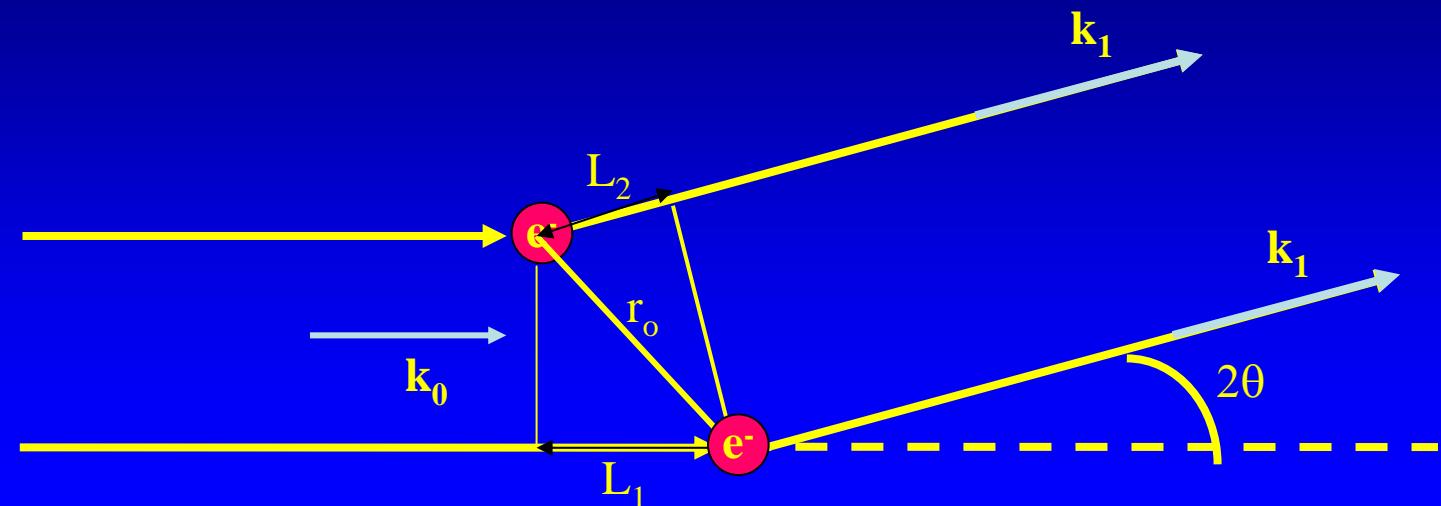


$$E_s(R,t) = E_{0s} \exp(i[kR - \omega t])$$

$$E_s(r,t) = E_s(R,t) \exp[-i\phi]$$

Diferencia de fase: $\phi = k \Delta = 2 \pi \Delta / \lambda$

Dispersión por dos electrones

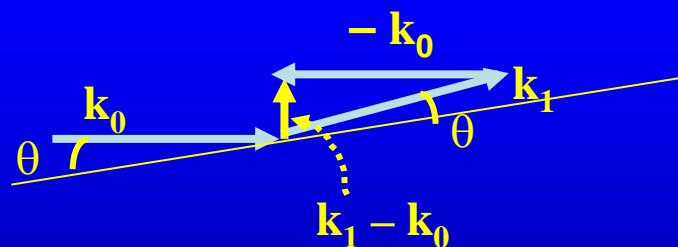


Diferencia de fase = diferencia de camino óptico

$$(L_2 - L_1) = r_o \underbrace{(k_1 - k_0)}$$

Vector de dispersión

$$|k_1 - k_0| = (2 \operatorname{sen} \theta)$$



Dispersión por muchos electrones

$$E(r,t) = E_1 + E_1 \exp(i k \phi) = E_1 + E_1 \exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda} r_o 2 \sin\theta\right] = E_1 + E_1 \exp[i r_o q]$$

$$q = 4\pi/\lambda \sin\theta$$

Generalizando para muchos electrones

$$q = 4\pi/\lambda (\sin\theta)$$

$$E(r,t) = E_1 \sum_k \exp[i r_k q]$$

$E/E_1 = F$ = Factor de Estructura

$$F = \int_V \rho(r) \exp[i r q] dv$$

F es la transformada de Fourier de $\rho(r)$

$$\rho(r) = \int_V F \exp[-i r q] dv$$

$$F(s) = \mathcal{F}\{\rho(r)\}$$

$$\rho(r) = \mathcal{F}^{-1}\{F(q)\}$$

Convolución de dos funciones

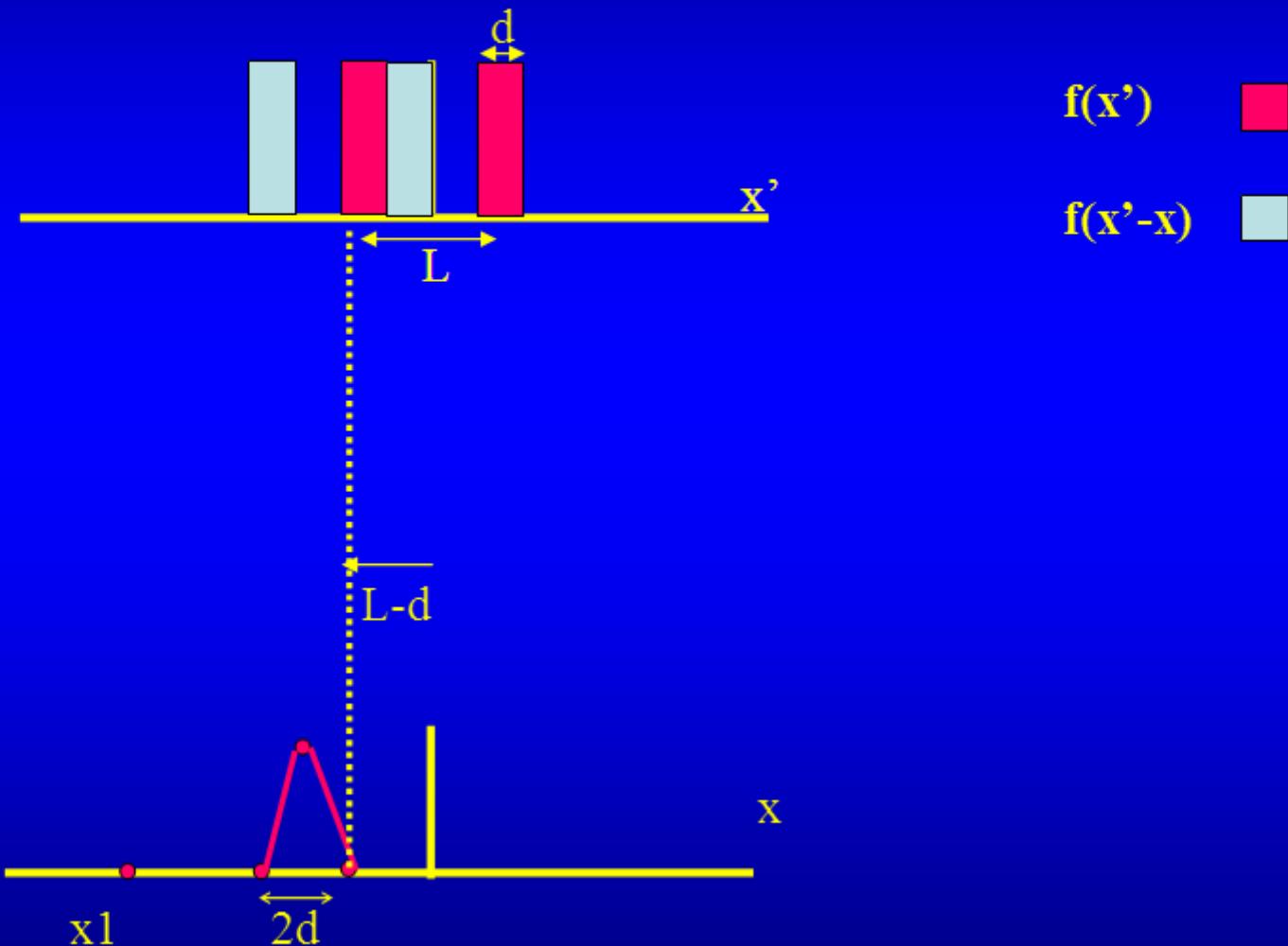
$$H(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x-x')G(x')dx' = F * G$$

$$\mathcal{F}\{F * G\} = \mathcal{F}\{F\} \cdot \mathcal{F}\{G\}$$

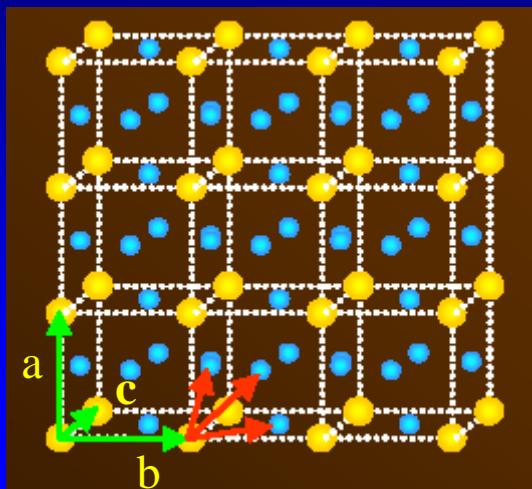
$$\mathcal{F}\{F \cdot G\} = \mathcal{F}\{F\} * \mathcal{F}\{G\}$$

Autoconvolución

$$H(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x')f(x')dx'$$



Difracción por cristales



$$\rho(r) = \rho_c * L_1 * L_2 * L_3$$

$$F(q) = F\{\rho(r)\} = F\{\rho_c\} F\{L_1\} F\{L_2\} F\{L_3\}$$

$$F(q) = F_c \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot F_3$$

$$L_1 = \sum_1^{N_1} \delta(x - na)$$



$$F(q) = \sum_n \exp[inaq]$$

$$I = F^2(q) = \frac{\sin^2(naq/2)}{\sin^2(aq/2)}$$

$$F(q) = \frac{\sin(naq/2)}{\sin(aq/2)} \exp(-i(n-1)q/2)$$

Máximos para : $a \cdot q/2 = h \cdot \pi$; h entero

Condición de Laue : $a \cdot q = 2\pi h$

Difracción por cristales

Generalizando a tres dimensiones

Condiciones de Laue

$$a \cdot q = 2\pi \cdot h ; \quad h \text{ entero}$$

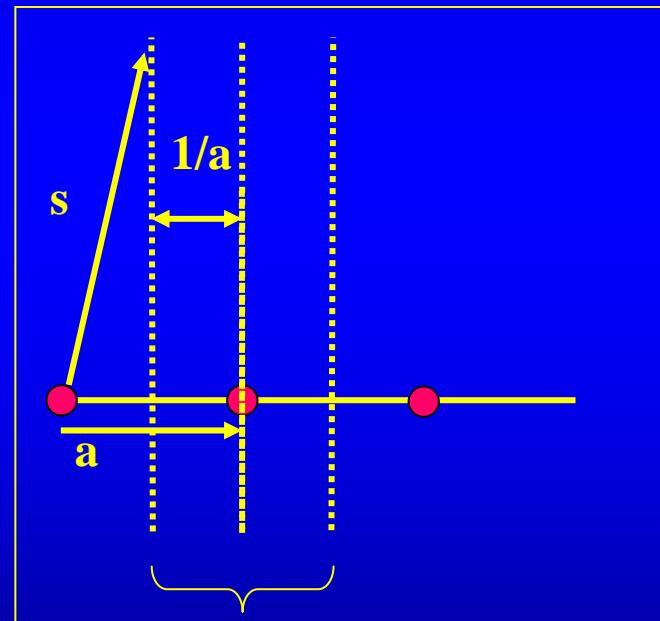
$$b \cdot q = 2\pi \cdot k \quad k \text{ entero}$$

$$c \cdot q = 2\pi \cdot l \quad l \text{ entero}$$

$$a \cdot q = |a| \cdot |q| \cdot \cos\phi = |a| \cdot 2\pi s \cdot \cos\phi = 2\pi h$$

$$s \cdot \cos\phi = 1/a, 2/a \dots$$

Para cumplir las tres condiciones
s debe terminar en un punto intersección de
Los tres planos



→ Red recíproca

Difracción por cristales: Red recíproca

Red recíproca la definen: a^* , b^* , c^*

$$aa^*=1 \quad ab^*=0 \quad ba^*=0 \quad ca^*=0$$

$$bb^*=1 \quad ac^*=0 \quad bc^*=0 \quad cb^*=0$$

$$cc^*=1$$

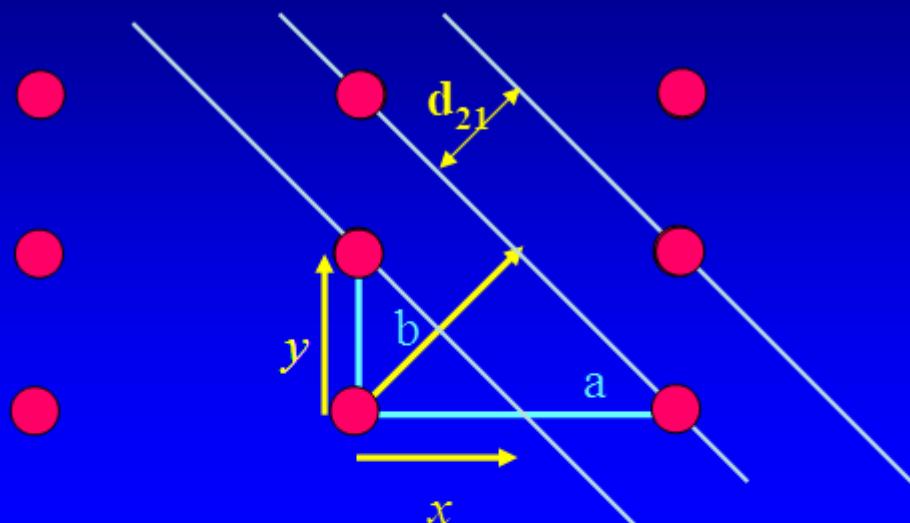
| | | |
|-------|---------------|-----------|
| a^* | perpendicular | b , c |
| b^* | perpendicular | a , c |
| c^* | perpendicular | a , b |

$$a^* = b \wedge c / (a \cdot b \wedge c)$$

$$b^* = c \wedge a / (a \cdot b \wedge c)$$

$$c^* = a \wedge b / (a \cdot b \wedge c)$$

Red recíproca



$$\mathbf{a} = 2 \mathbf{x} \quad \mathbf{b} = 1 \mathbf{y}$$

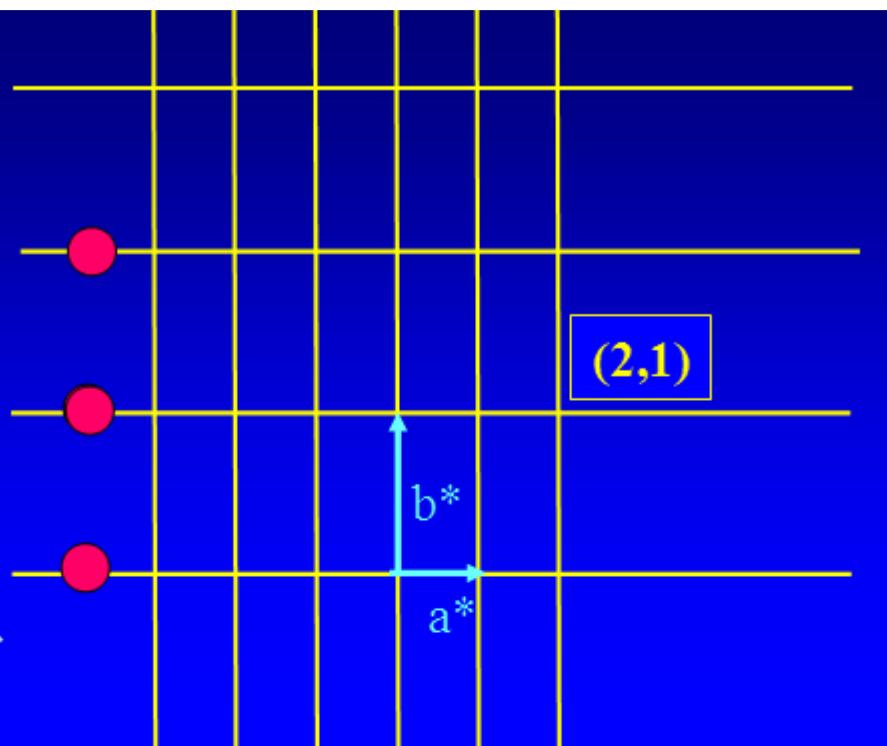
$$\mathbf{b}^\wedge \mathbf{c} = \mathbf{y}^\wedge \mathbf{z} = \mathbf{x}$$

$$\mathbf{c}^\wedge \mathbf{a} = \mathbf{z}^\wedge 2\mathbf{x} = 2\mathbf{y}$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^\wedge \mathbf{c} = 2$$

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b}^\wedge \mathbf{c} / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^\wedge \mathbf{c}) = \mathbf{x}/2$$

$$\mathbf{b}^* = \mathbf{c}^\wedge \mathbf{a} / (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^\wedge \mathbf{c}) = \mathbf{y}$$



Red recíproca

Planos con índices de Miller 2,1

$$d_{21} = |(1 \mathbf{x}, 1 \mathbf{y}) - (1/2 \mathbf{x}, 1/2 \mathbf{y})| = |(1/2 \mathbf{x}, 1/2 \mathbf{y})| = 1/(2)^{1/2}$$

$$|s| = |(2 \mathbf{x}/2, 1\mathbf{y})| = (2)^{1/2}$$

$$d_{21} = 1/|s|$$

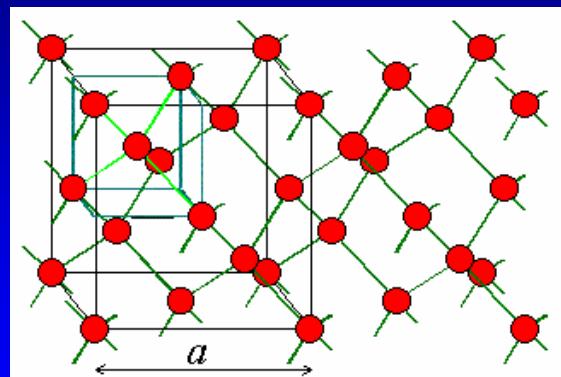
Difracción por cristales: Red recíproca

Vectores s_{hkl} perpendiculares a los planos de la red real con índices de Miller h,k,l ,
cuyo espaciado es $d=1/s$

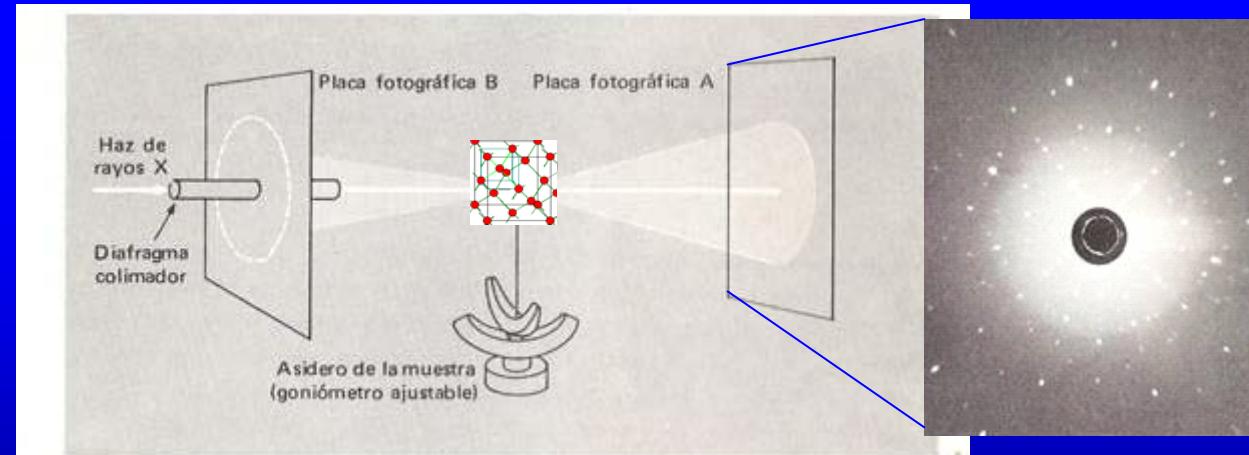
Ley de Bragg

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

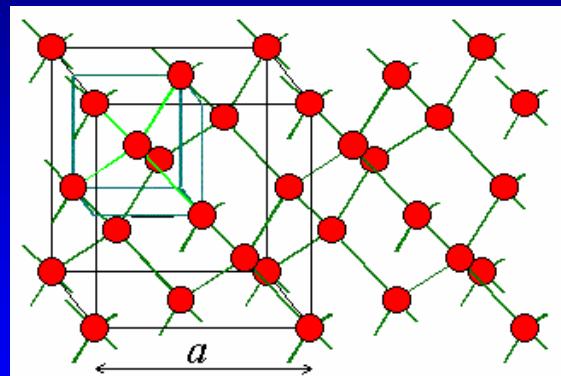
Difracción por cristales: Silicio



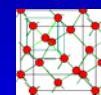
Monocristal



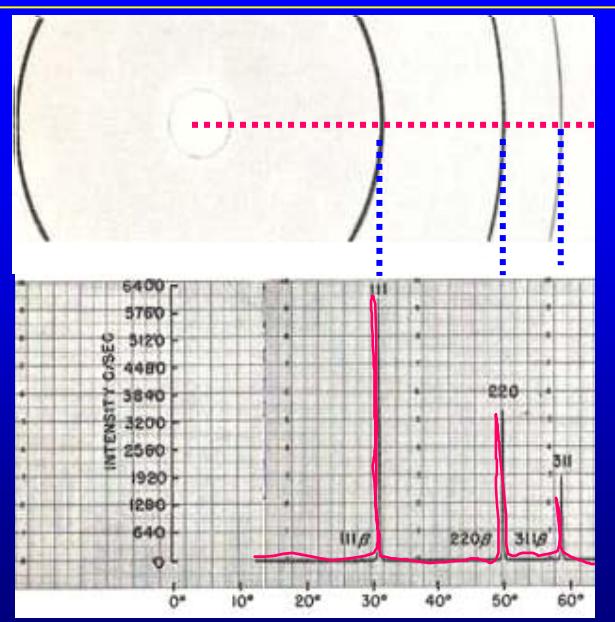
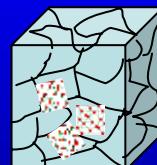
Difracción por cristales: Silicio



Monocristal

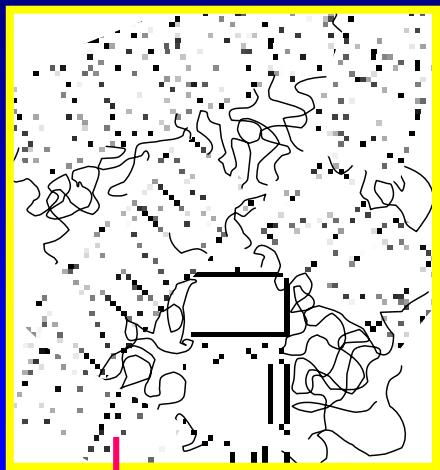


Policristal



Difracción por cristales: Polímeros

Polibutilentereftalato (PBT)

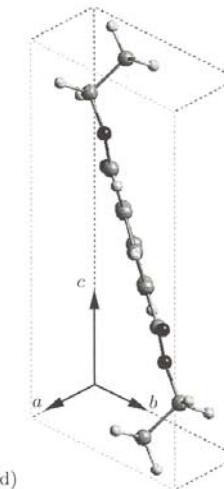
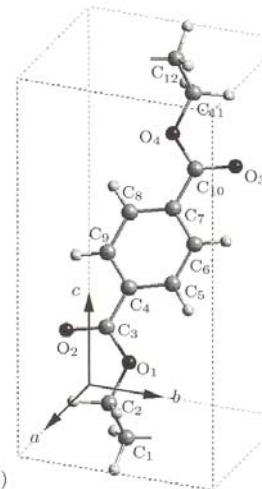
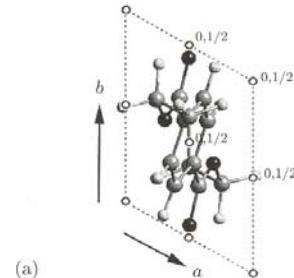
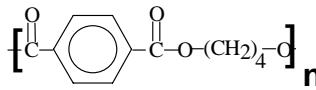


Fase amorfa

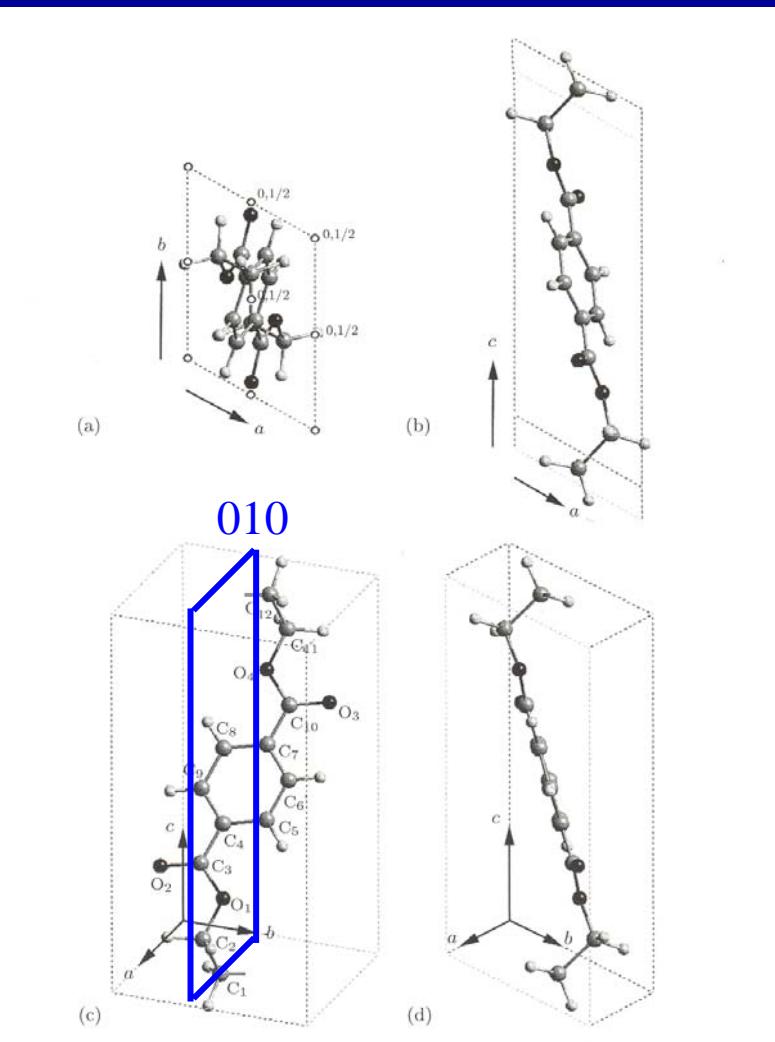
Fase cristalina

Table 2. PBT α -form unit cell parameters

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (deg) | β (deg) | γ (deg) | ρ_c^a (g/cm ³) |
|------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------------------------|
| Mencik [98] | 4.83 | 5.96 | 11.62 | 99.9 | 115.2 | 111.3 | 1.407 |
| Joly <i>et al.</i> [99] | 4.87 | 5.96 | 11.71 | 100.1 | 116.6 | 110.3 | 1.396 |
| Jakeways <i>et al.</i> [100] | 4.88 | 5.94 | 11.65 | 98.9 | 116.6 | 110.9 | 1.399 |
| Yokouchi <i>et al.</i> [101] | 4.83 | 5.94 | 11.59 | 99.7 | 115.2 | 110.8 | 1.404 |
| Hall and Pass [102] | 4.89 | 5.95 | 11.67 | 98.9 | 116.6 | 110.9 | 1.392 |
| Desborough [103] | 4.87 | 5.99 | 11.67 | 99.8 | 116.2 | 110.9 | 1.392 |
| Average [104] | 4.86 | 5.96 | 11.67 | 99.7 | 116.0 | 110.8 | 1.396 |
| | ± 0.03 | ± 0.03 | ± 0.06 | ± 0.6 | ± 0.7 | ± 0.5 | |
| Bornschlegl and Bonart [77] | 4.82 | 5.93 | 11.74 | 100.0 | 115.5 | 111.0 | 1.403 |
| Huo <i>et al.</i> [105] | 4.83 | 6.00 | 11.61 | 100.3 | 115.0 | 111.3 | 1.404 |
| Liu and Geil [106] | 4.94 | 5.98 | 11.56 | 99.8 | 116.5 | 111.15 | 1.397 |

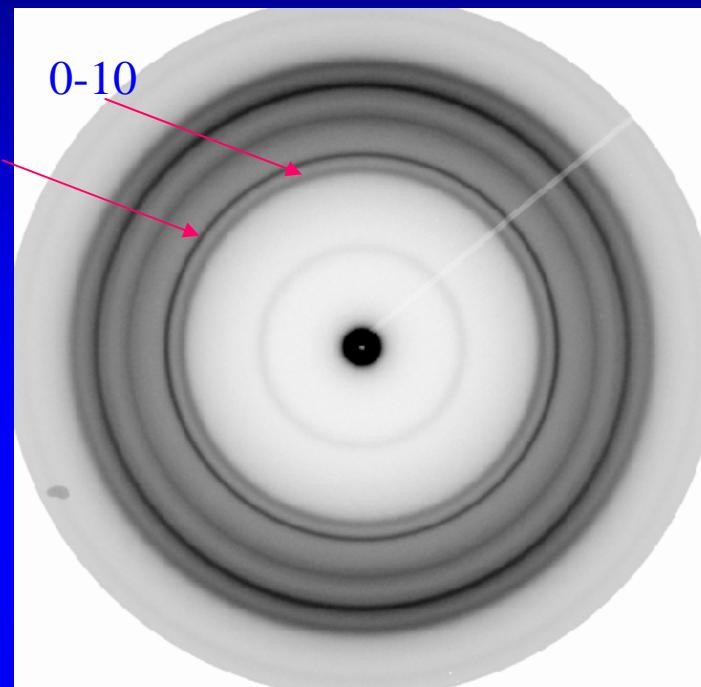


Polibutilentereftalato (PBT)



PBT

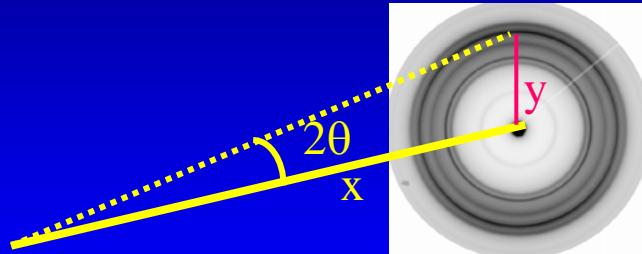
WAXS



Difracción por cristales: Polímeros

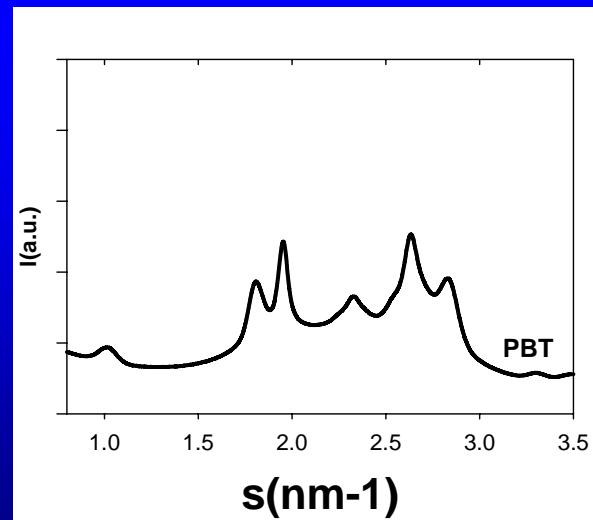
PBT

WAXS

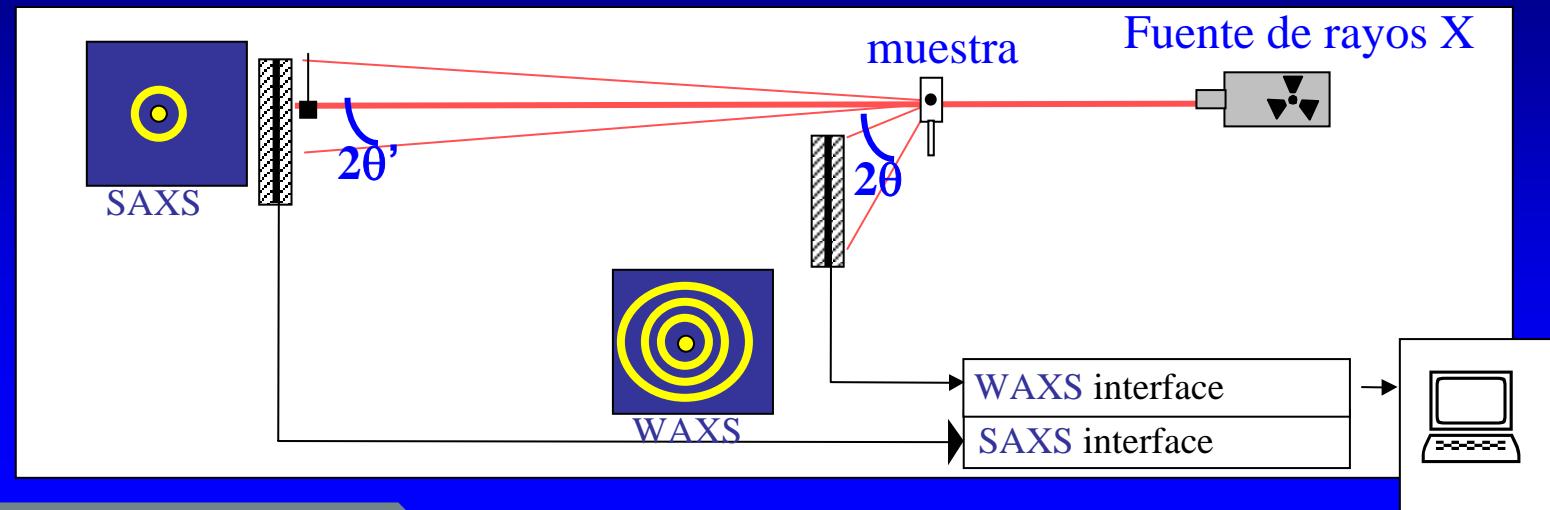


$$\tan(2\theta) = (y/x)$$

$$s = (2/\lambda)\sin(\theta) = q/(2\pi)$$



Dispersión de rayos X a ángulos altos, intermedios y pequeños



Ley de Bragg

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

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin \theta)^{-1}$$

- $\left. \begin{array}{l} \theta > 1^\circ, \text{ ángulos altos (Wide angle X-ray scattering (WAXS))} \\ 0.3^\circ > \theta > 1^\circ, \text{ ángulos intermedios (Medium AXS (MAXS))} \\ \theta < 0.3^\circ, \text{ ángulos pequeños (Small angle XS (SAXS))} \end{array} \right\}$

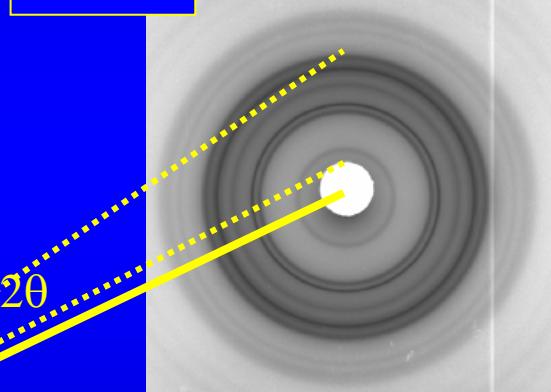
Dispersión de rayos X a ángulos pequeños

PBT

SAXS

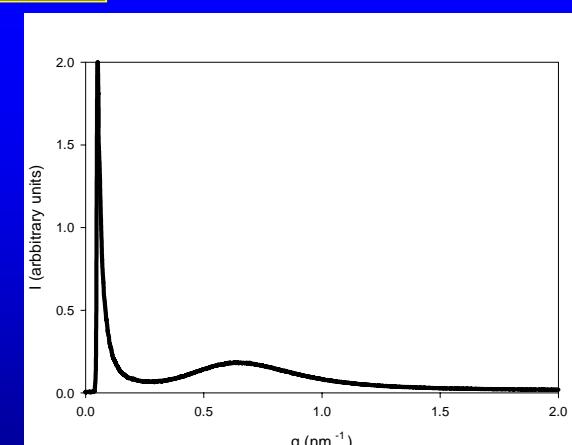
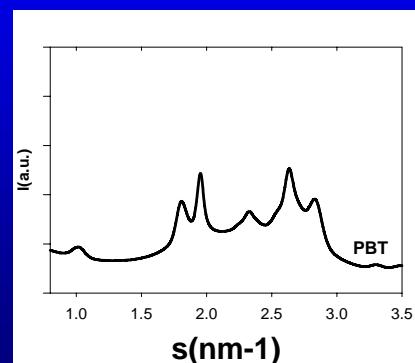
WAXS

X

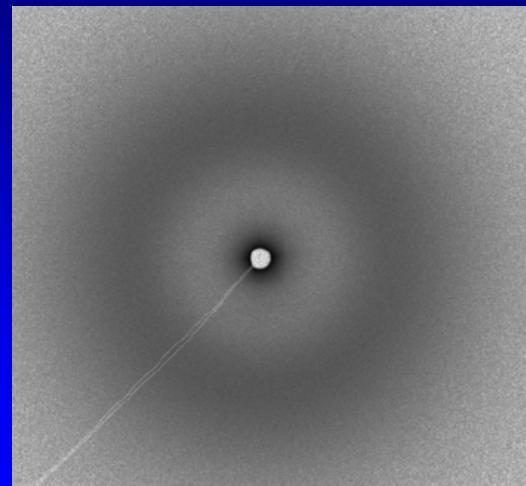


$2\theta'$

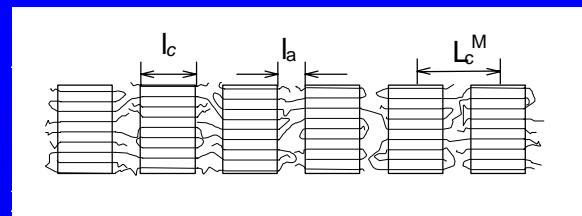
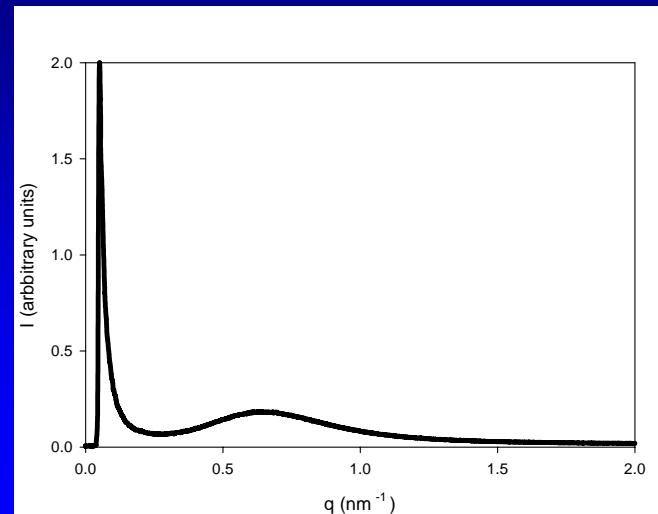
$2\theta' \ll 2\theta$



Dispersión de rayos X a ángulos pequeños



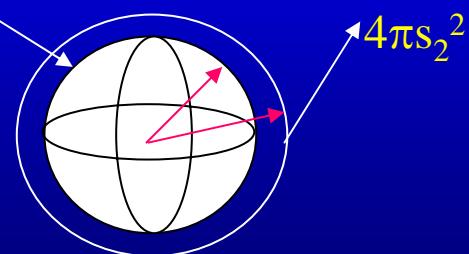
PBT



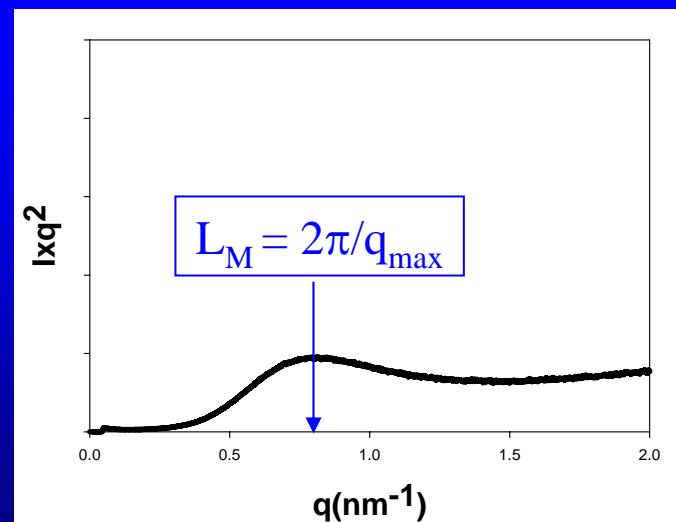
Factor de Lorentz

$I \cdot q^2$

$$\text{Superficie de la esfera} = 4\pi s_1^2$$



La intensidad se distribuye en esferas



Dispersión de rayos X a ángulos pequeños: función de correlación

Factor de Estructura F es la transformada de Fourier de $\rho(r)$

$$F = \int_V \rho(r) \exp[iqr] dv$$



$$\rho(r) = \int_V F \exp[-irq] dv$$

$$F(s) = \mathcal{F}\{\rho(r)\}$$

$$\rho(r) = \mathcal{F}^{-1}\{F(q)\}$$

Función de Patterson (Q): Autoconvolución de $\rho(r)$

$$Q = \rho(r) * \rho(-r) = \int_{V'} \rho(r) \rho(r + r') dv'$$

$$Q(0) = \int_V \rho^2(r) dv$$

Función de Auto-correlación $\gamma(r)$

$$\gamma(r) = Q(r)/Q(0)$$

Dispersión de rayos X a ángulos pequeños

Intensidad dispersada

$$I = (F \cdot F^*)/V$$

$$F = F\{\rho(r)\}$$

$$\rho(r) = F^{-1}\{ F(q) \}$$

$$F^{-1}\{ F^* \} = \rho(r)$$

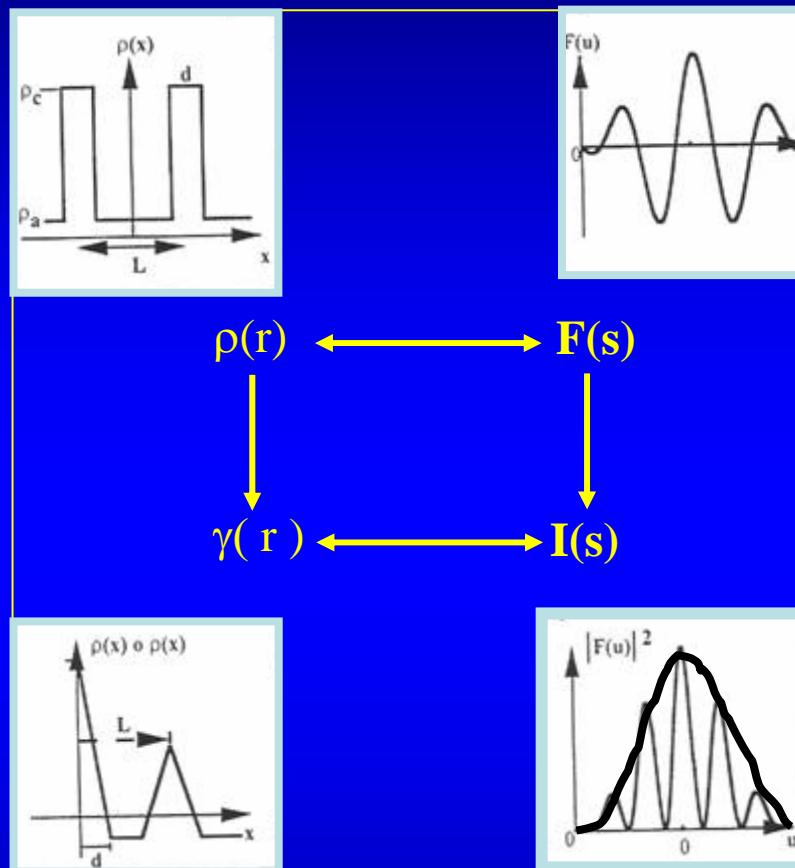
$$I(s) = F\{Q(r)\}/V$$

$$F^{-1}\{ I \} = Q/V$$

$$\rho(r) \longleftrightarrow F(s)$$

$$\gamma(r) \longleftrightarrow I(s)$$

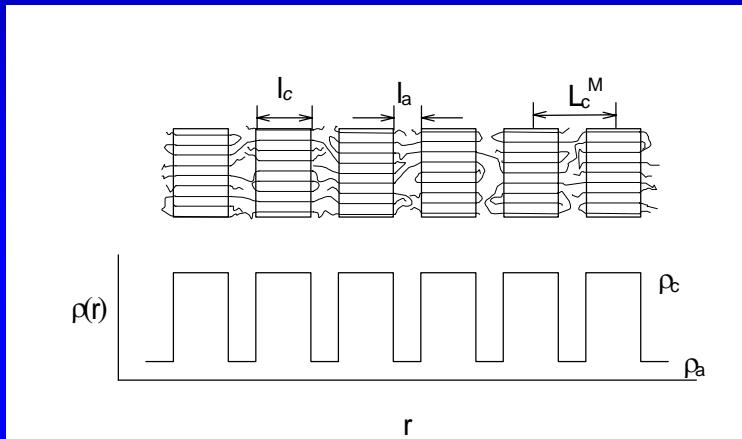
Dispersión de rayos X a ángulos pequeños



Dispersión de rayos X a ángulos pequeños en polímeros: sistemas laminares

C.G. Vonk and G. Kortleve, Kolloid-Z **220**, 19, (1967)

G. R. Strobl and M. Schneider, J Polym Sci **18**, 1343, (1980)



- El sistema consiste en apilamientos de laminillas
- Variaciones de densidad electrónica en 1 dimensión

$$\gamma(r) = \int_0^{\infty} I_{cor} \cos(qr) dr$$

I_{cor} = Intensidad integrada y corregida

Correcciones

Ley de Porod $\lim_{q \rightarrow \infty} I = \frac{K}{q^4}$

Dispersión de rayos X a ángulos pequeños en polímeros: sistemas laminares

Correcciones

$$\gamma(r) = \int_0^{\infty} I_{cor} \cos(qr) dq = \int_0^{q1} I_{cor} \cos(qr) dq + \int_{q1}^{q2} I_{cor} \cos(qr) dq + \int_{q2}^{\infty} I_{cor} \cos(qr) dq$$

triangulación

datos

Ley de Porod

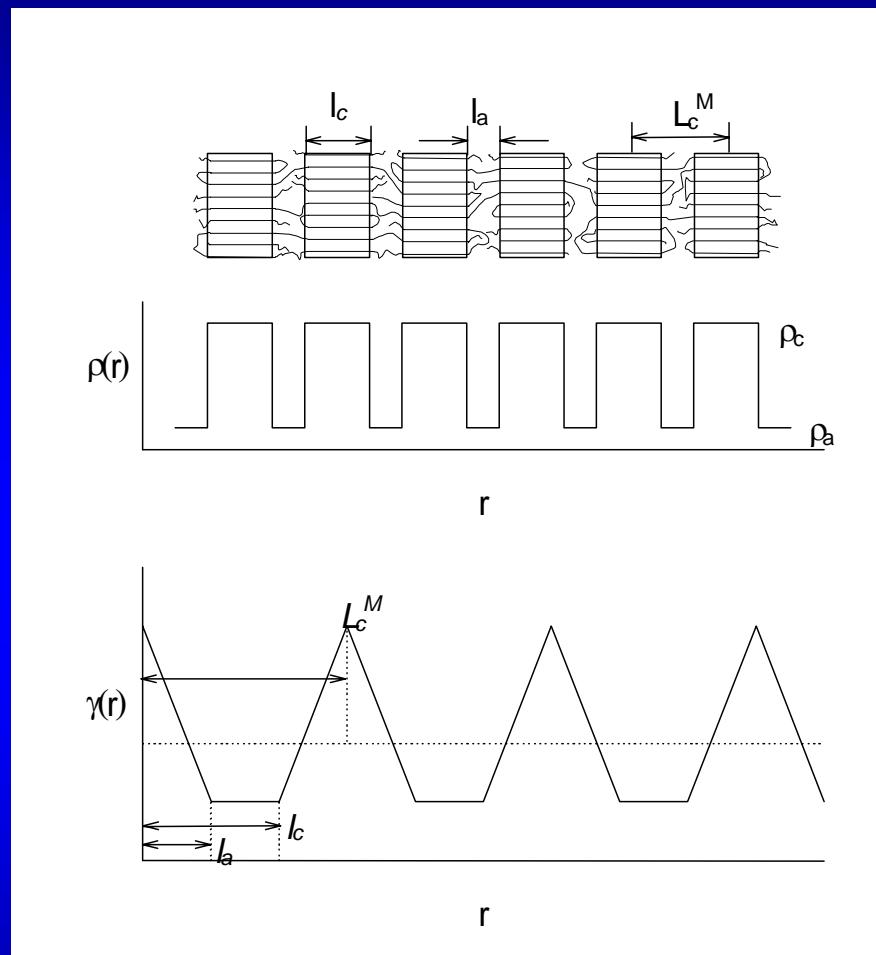
$$\lim_{q \rightarrow \infty} I = I_b + \frac{K}{q^4}$$

I_b = dispersión líquida

$$Iq^4 = I_b q^4 + K$$

$$\gamma(r) = \int_0^{\infty} (I - I_b) q^2 \cos(qr) dq$$

Dispersión de rayos X a ángulos pequeños en polímeros: sistemas laminares



Sistema bifásico ideal

Proporción fase 1: x_1

• Proporción fase 2: x_2

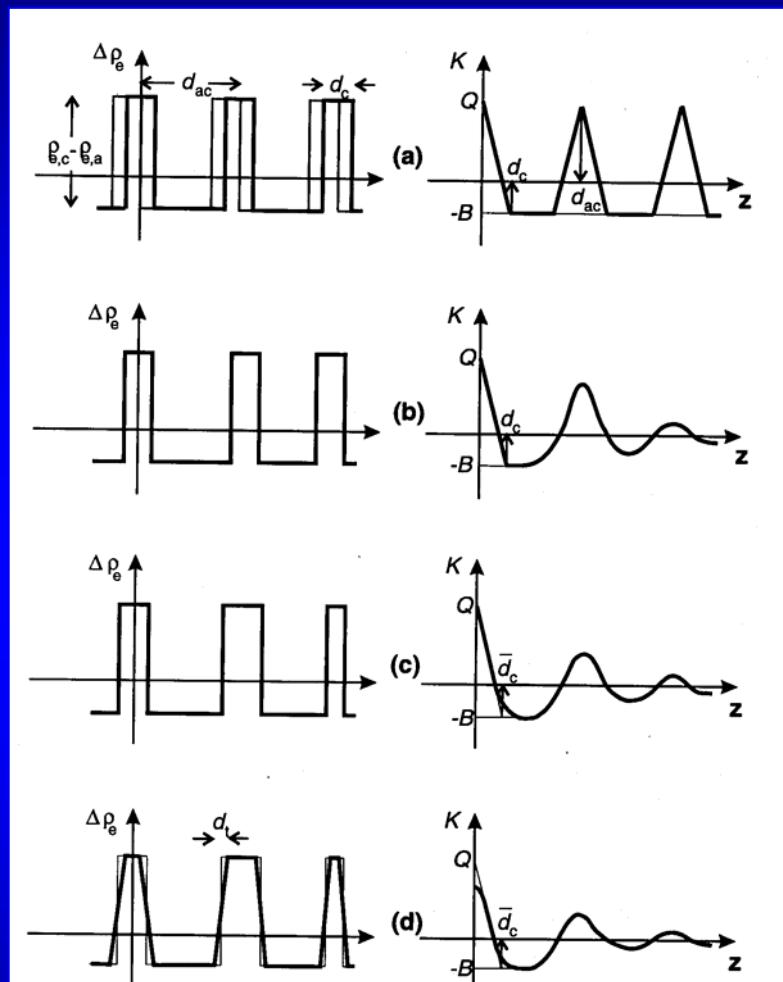
$$x_1 + x_2 = 1$$

$$l_1 = x_1 \cdot L_c^M$$

$$l_1 + l_2 = L_c^M$$

G. R. Strobl and M. Schneider, J Polym Sci 18, 1343, (1980)

Dispersión de rayos X a ángulos pequeños en polímeros: sistemas laminares



Sistema bifásico ideal

Proporción fase 1: x_1

• Proporción fase 2: x_2

$$x_1 \cdot x_2 = \frac{B}{L_c^M}$$

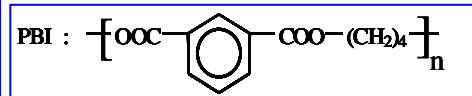
$$x_1 + x_2 = 1$$

$$l_1 = x_1 \cdot L_c^M$$

$$l_1 + l_2 = L_c^M$$

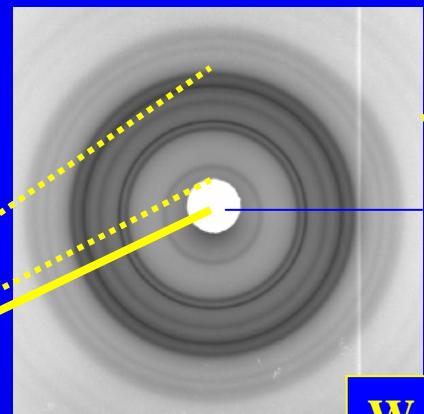
G. R. Strobl and M. Schneider, J Polym Sci 18, 1343, (1980)

Ángulos pequeños en polímeros: Polibutilenisoftalato(PBI)

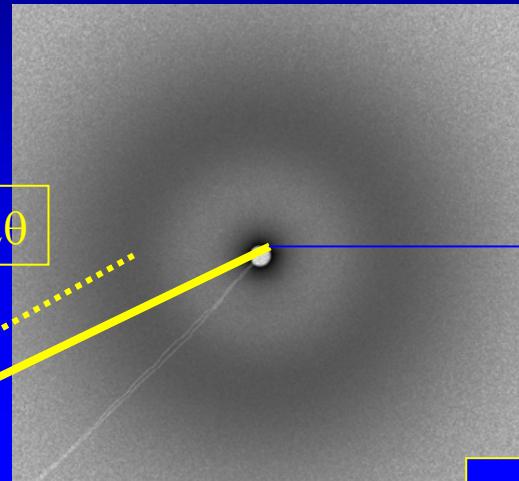
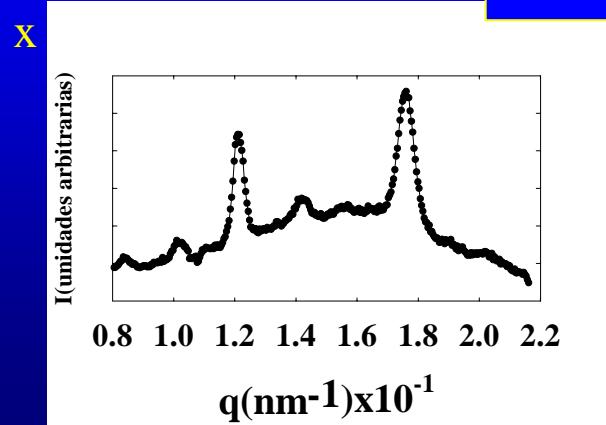


T=60°C

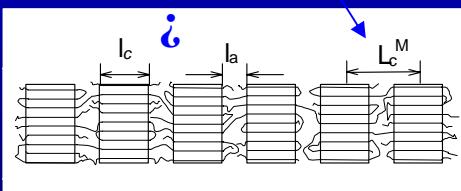
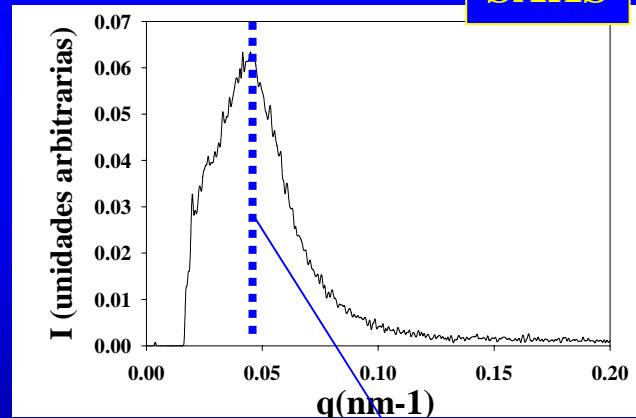
2θ' << 2θ



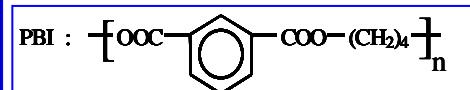
WAXS



SAXS



Ángulos pequeños en polímeros: Polibutilenisoftalato PBI



I experimental

T=60°C

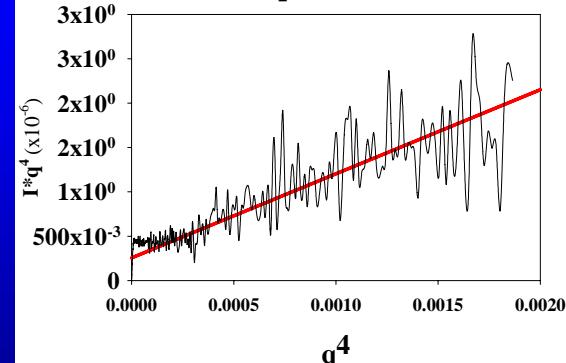
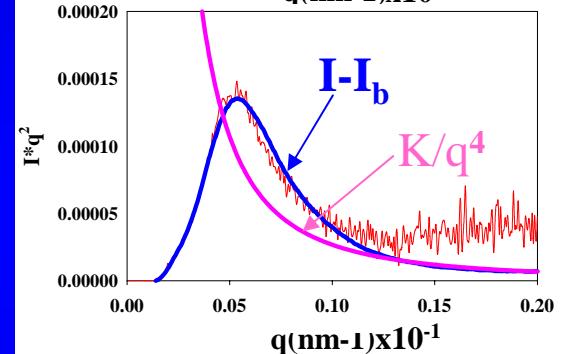
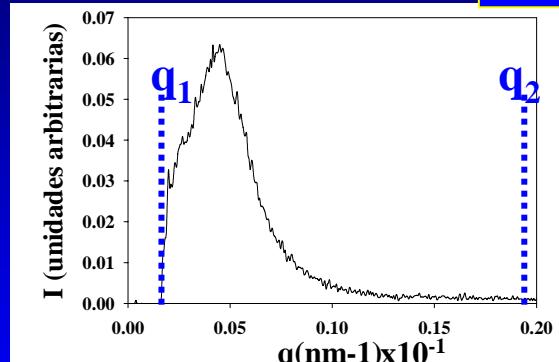
Corrección de Lorentz I · q²

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I = I_b + \frac{K}{q^4}$$

I_b = dispersión líquida

$$\gamma(r) = \int_0^\infty I_{corr} \cos(qr) dq$$

$$\gamma(r) = \int_0^{q1} (I_{exp} - I_b) q^2 \cos(qr) dq + \int_{q1}^{q2} (I_{exp} - I_b) q^2 \cos(qr) dq + \int_{q2}^\infty (I_{porod} - I_b) q^2 \cos(qr) dq$$



Ángulos pequeños en polímeros: Polibutilenisoftalato PBI

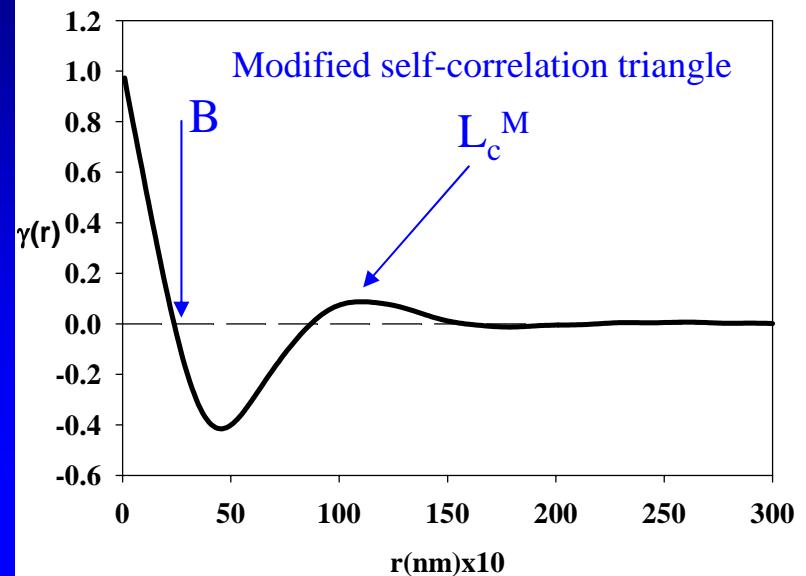
$$\gamma(r) = \int_0^{\infty} I_{corr} \cos(qr) dq$$

$$x_1 \cdot x_2 = \frac{B}{L_c^M}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$l_1 = x_1 \cdot L_c^M$$

$$l_1 + l_2 = L_c^M$$



$$x_1 \cdot x_2 = x_1(1 - x_1) = x_1 - x_1^2 = \frac{B}{L_c^M}$$
$$x_1 - \frac{B}{L_c^M} - x_1^2 = 0$$

$$l_1 = 77.17$$
$$l_2 = 34.83$$
$$L_c^M = 112$$
$$L_{\text{Bragg}} = 118.09$$