

PRÓBA OKREŚLENIA MIKROSTRUKTURY DREWNA ORAZ KOMPOZYTU
DREWNO-PMM PRZY UŻYCIU METODY SZEROKOKĄTOWEJ DYFRAKCJI
RENTGENOWSKIEJ

Alojzy Wójtowicz, Małgorzata Nawrocka

Katedra Fizyko-Chemicznych Podstaw Technologii
Drewna SGGW-AR, Warszawa

Andrzej Wasiak

Zakład Fizyki Polimerów IPPT PAN, Warszawa

1. WSTĘP

Dyfraktometria rentgenowska odgrywa dużą rolę w poznaniu mikrostruktury i związanych z nią właściwości materiałów. Badania rentgenowskie, wespół z elektronomikroskopowymi (techniki komplementarne względem siebie), stanowią cenne, bezpośrednie źródło informacji o ciałach zawierających krystaliczne elementy budowy.

Badania drewna przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej mają już ponad 50-letnią historię. Ukazało się wiele publikacji z tego zakresu, w tym również polskich autorów [4-7]. W pracach tych koncentrowano uwagę na analizie orientacji „ziarn krystalicznych” celulozy w drewnie.

W ostatnich latach zostały podjęte próby zastosowania metod dyfraktometrii rentgenowskiej do badania struktur międzyfazowych w kompozytach drzewno-polimerowych, i rozmieszczenia polimeru syntetycznego w ściankach komórkowych, ale próby te były dotychczas nieliczne [1,2,8].

Powyższe względy skłoniły autorów niniejszej pracy do podjęcia badań, których celem było: 1) określenie mikrostruktury drewna i otrzymanych zeń kompozytów drewno-PMM (wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowych oraz orientacji krystalitów) oraz 2) wykazanie ewentualnych zmian w mikrostrukturze drewna, zachodzących w wyniku jego obróbki metakrylanem metylu.

2. METODYKA BADAŃ I OPIS PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

Do doświadczeń użyto drewna brzozy (*Betula verrucosa* Ehrh.) o gęstości od 618 do 663 kg/m³. Próbkę macierzystą o wymiarach 20 x 20 x 300 mm wyrobioną z bala rdzeniowego, przecięto w połowie ich długości, otrzymując w ten sposób dwa zbiory próbek odpowiednio bliźniaczych względem siebie, oznaczone symbolami: M oraz N. Próbkę należącą do zbioru M poddano umiarkowanej obróbce metakrylanem metylu, inicjując proces polimeryzacji monomeru w drewnie termochemicznie. Próbkę należącą do zbioru N (drewno naturalne) stanowiły układ odniesienia w badaniach dyfraktometrycznych.

Do badań rentgenowskich wybrano: a) ze zbioru M próbki dla których obciążenie polimerem wynosiło 0,30, 0,40 i 0,50 g/g, oraz b) ze zbioru N próbki kontrolne - odpowiednio bliźniacze względem próbek wybranych ze zbioru M. Z wszystkich wybranych próbek wycięto preparaty o wymiarach (10-15) x 3 x 0,5 mm z trzech przekrojów anatomicznych. Ponadto wycięto preparat z pleksiglasu (PMM). Preparaty przeznaczone do badań umieszczone były w specjalnej ramce i przyklejone za pomocą wosku.

Pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich przeprowadzono przy użyciu aparatu MIKROMETA, wyposażonego w lampę z anodą miedzianą. Monochromatyczną wiązkę promieniowania CuK_α ($\lambda = 0,15418$ nm) otrzymano stosując filtr niklowy. Do uzyskania równoległości promieni użyto kolimatora o średnicy 0,5 mm. Rejestrację ugiętego promieniowania wykonano metodą fotograficzną. Zastosowano technikę promieni przechodzących, tzn. preparat przyklejony do ramki umieszczony był nieruchomo (uchwyt) w środku kamery, a błona fotograficzna (Geraert D10) za nim. Lampa rentgenowska zasilana przez transformator pracowała pod napięciem 40 kV i przy prądzie anodowym 30 mA.

Otrzymano dwa rodzaje dyfraktogramów: a) w komorze płaskiej, w której płaska błona fotograficzna umieszczona była prostopadle do kierunku wiązki pierwotnej, dla wszystkich przekrojów próbek drewna i kompozytu, b) w kamerze cylindrycznej, w której błona przylegała do wewnętrznej poboczniczy walca, dla przekroju stycznego (kierunek wiązki promieni prostopadły do przekroju stycznego, tj. promieniowy). Średnica kamery cylindrycznej wynosiła 114,6 mm (w przeliczeniach wyników pomiarów wykonanych w jednostkach długo-

ści na błonie fotograficznej na wartości kątowne, jednemu milimetrówi odpowiada 1°). W przypadku kamery cylindrycznej - odległość preparatu od dowolnego punktu na błonie wynosiła 57,3 mm.

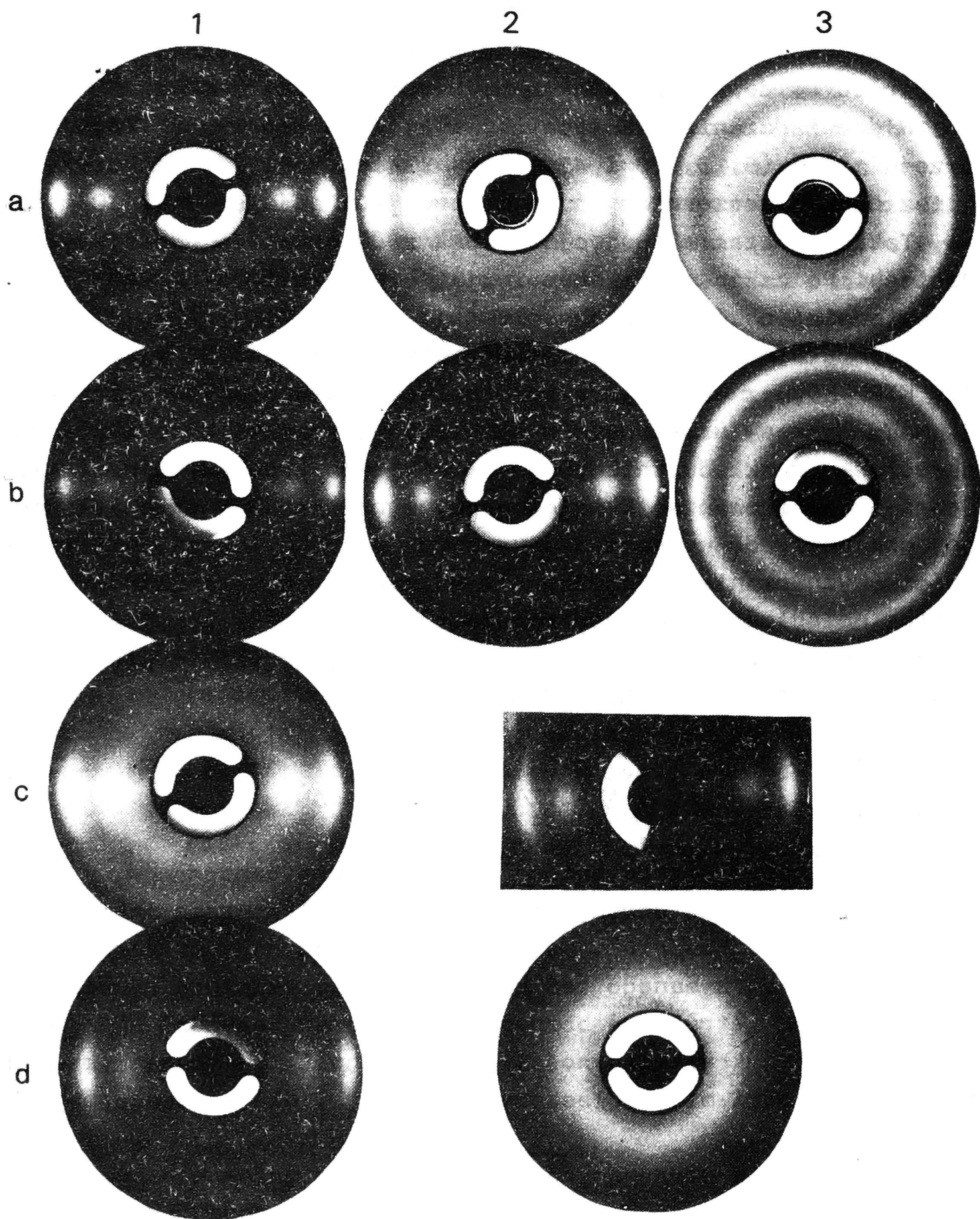
W doświadczeniach wstępnych, w których stosowano różne czasy prześwietleń (6,15, 30 i 45 minut) stwierdzono, że dla otrzymania klisz dobrze zaczernionych, wymagane jest naświetlenie 30-minutowe. Taki też czas ekspozycji próbek zastosowano w niniejszych badaniach. Po zakończeniu ekspozycji błony fotograficzne poddano odpowiedniej obróbce fotochemicznej.

Fotometrowanie rentgenogramów przeprowadzono na mikrofotometrze KIPP-MOLL z wbudowanym fotoogniwem selenowym i rejestratorem EK_nMAW. Wykresy uzyskane w wyniku fotometrowania wykorzystano przy określaniu rozkładu intensywności ugiętego promieniowania wzdłuż drogi fotometrowania. Rentgenogramy wykonane w kamerze cylindrycznej posłużyły do wyznaczenia kątowych położeń maksimum intensywności (wyznaczenie kąta Bragga). Położenie to wyznaczono poprzez pomiar odległości pomiędzy zarejestrowanymi na krzywej fotometrycznej liniami dyfrakcyjnymi, położonymi symetrycznie względem miejsca przechodzenia wiązki pierwotnej.

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono za pomocą rentgenogramów, wykresów i tabel (z uwagi na oszczędność miejsca, tylko część ich zamieszczono w tym opracowaniu). Na rysunku 1, obok rentgenogramów drewna brzozy i otrzymanego zeń kompozytu, zamieszczono również dyfraktogram PMM (struktura bezpostaciowa) oraz celulozy (względnie wysoki stopień krystaliczności) zaś w tabeli 3 - teoretyczne wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} dla elementarnej komórki celulozy.

Na podstawie otrzymanych rentgenogramów można wnosić, że zarówno w drewnie naturalnym, jak też w drewnie zmodyfikowanym występuje wyróżniona orientacja micel. W wyniku nasycenia drewna poli(metakrylanem metylu) nastąpiły pewne zmiany w teksturze drewna, ale są to zmiany stosunkowo niewielkie, i przy obciążeniu drewna wynoszącym od 0,30 do 0,50 g·g⁻¹ nie zależą od zawartości polimeru w kompozycie (rys. 2). Wydaje się to świadczyć, że w niniej-



Rys. 1. Rentgenogramy: 1a - kompozyt (OP = 50%), przekrój styczny, 1b - drewno naturalne (próbka bliźniacza), przekrój styczny, 1c - kompozyt (40%), przekrój styczny, 1d - drewno, przekrój styczny, 2a - kompozyt (30%), przekrój promieniowy, 2b - drewno, przekrój promieniowy, 3a - kompozyt, przekrój poprzeczny, 3b - drewno, przekrój poprzeczny, 2/3d - PMM, 2/3c - celuloza

T a b e l a 1

Maksymalna szerokość refleksu dla $i_{0,5}$ (kamera cylindryczna),
wyrażone w stopniach ($1^\circ = 8,93$ mm)

Kierunek padania promieni	Próbka	Drewno naturalne	Kompozyt OP=50%	Drewno naturalne	Kompozyt OP=40%	Drewno naturalne	Kompozyt OP=30%	Celuloza
Promieniowy	A	3,9	4,7	4,0	4,9	3,9	3,9	3,9
	B	3,4	3,0	2,8	3,0	3,4	3,6	2,6

Kierunek promieniowy znaczy prostopadły do przekroju stycznego.

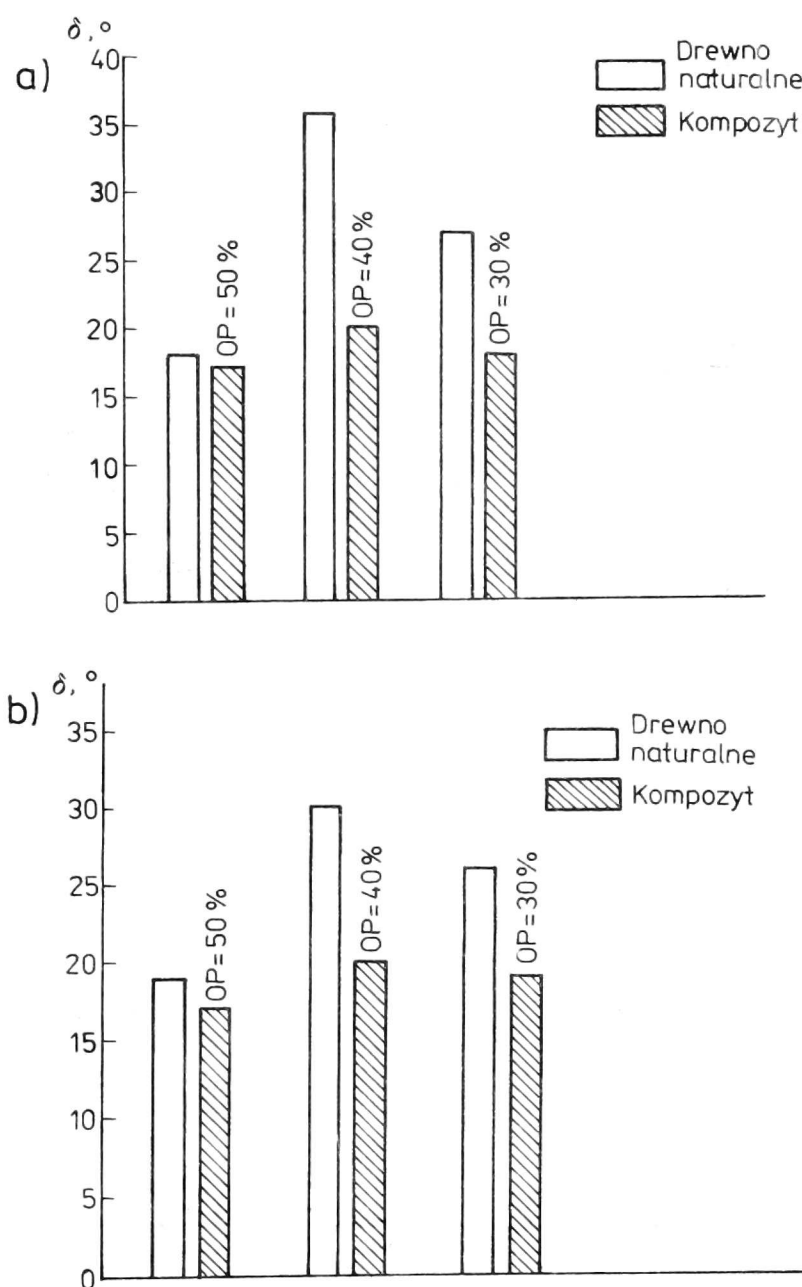
T a b e l a 2

Odległości międzypłaszczyznowe d w celulozie w drewnie naturalnym i zmodyfikowanym (PMM), wyznaczone przy użyciu kamery cylindrycznej

Kierunek padania promieni	Próbka	Drewno naturalne	Kompozyt OP=50%	Drewno naturalne	Kompozyt OP=40%	Drewno naturalne	Kompozyt OP=30%
Promieniowy	X_1	3,89	3,92	3,89	3,92	3,86	3,90
	X_2	5,46	5,61	5,46	5,65	5,48	5,65

X_1 - odległości pomiędzy refleksami B,

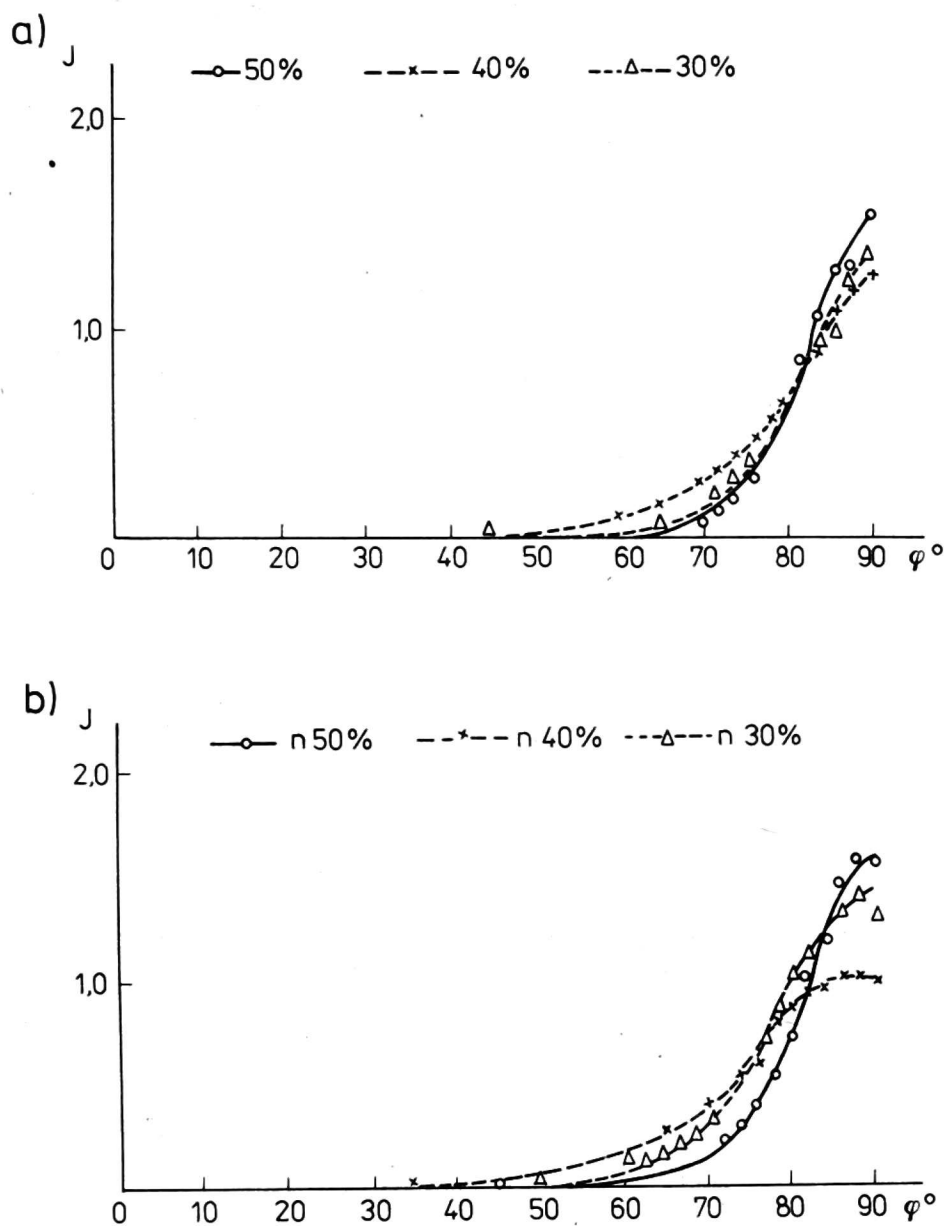
X_2 - odległości pomiędzy refleksami A,



Rys. 2. Dyspersja kątowna micel w drewnie naturalnym i w kompozycie: a - refleks A, b - refleks B

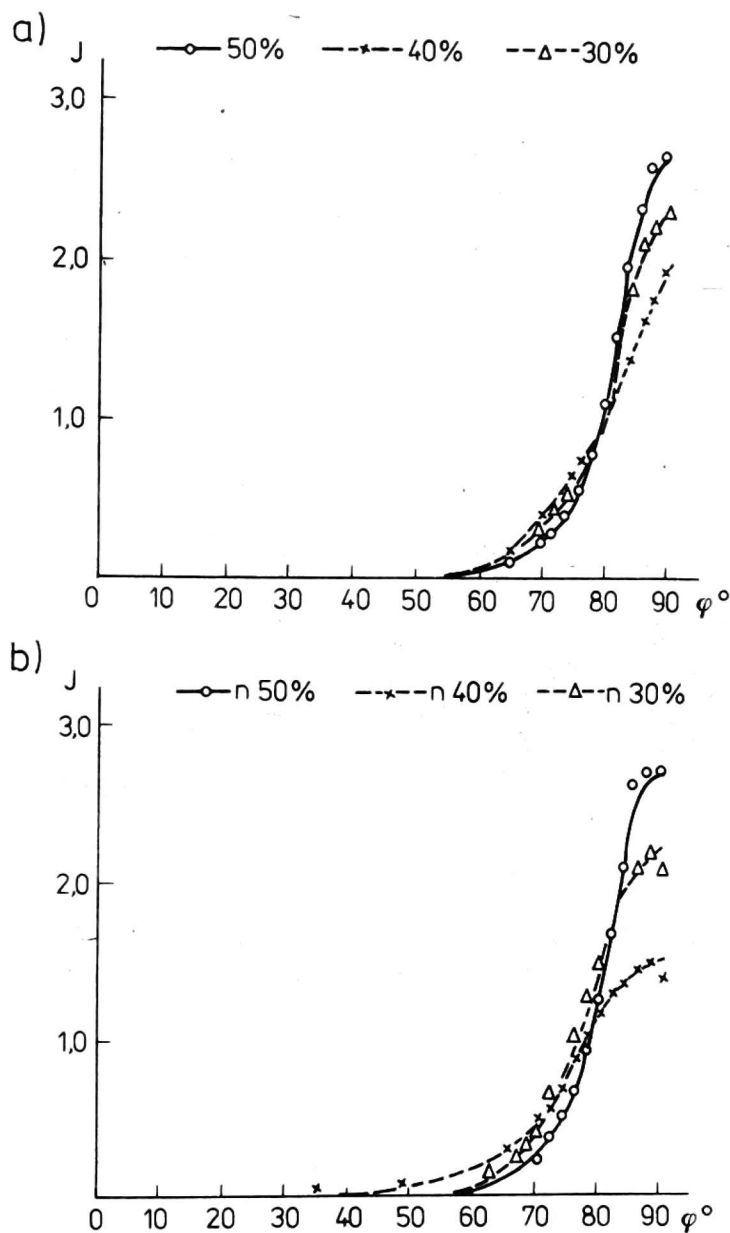
cznych. Najwyraźniejsze łuki występują w płaszczyźnie równikowej. Występujące na dyfraktogramach łuki interferencyjne biegnące wzdłuż pierścienia Debye'a są stosunkowo krótkie, przy czym maksymalne ich natężenie występuje zawsze w środku i maleje ze wzrostem kąta azymutalnego. Na tej podstawie można wnioskować, że największa liczba micel celulozy jest zorientowana równolegle do przebiegu włókien.

W celu uzyskania dokładniejszych informacji o orientacji micel w drewnie oraz w kompozycie - przeprowadzono fotometrowanie rentgenogramów. Otrzymane w ten sposób wyniki (rys.2-4 oraz tab. 1-3) upoważniają do stwierdzenia, że w wyniku wprowadzenia do drewna PMM, następuje: 1) wzrost stopnia orientacji micel, 2) zwiększenie odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} wyznaczonych z równa-



Rys. 3. Rozkład intensywności promieniowania ugiętego wzdłuż łuku interferencyjnego linii:101 101 (refleks A), dla kompozytu (a) oraz dla drewna naturalnego (b).

nia Bragga ($n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$). Owo zwiększenie wartości d_{hkl} wydaje się świadczyć o wbudowywaniu się PMM w komórki sieciowe, co może mieć miejsce bądź przy systematycznym wbudowywaniu się cząsteczek PMM w komórki (rozsunięcie cząsteczek celulozy wewnątrz krystalitów), bądź przy statystycznym (przypadkowym) wbudowywaniu się polimeru w niektóre komórki (swego rodzaju defekt sieciowy). Fakt, iż różna zawartość PMM w drewnie (powyżej „progowej” wartości retencji polimeru w ściankach komórkowych) nie ma istotnego wpływu na mikrostrukturę kompozytu, wydaje się przemawiać na korzyść drugiej wersji.



Rys. 4. Rozkład intensywności promieniowania ugiętego wzdłuż łuku interferencyjnego linii 002 (refleks B) dla kompozytu (a) oraz dla drewna (b)

4. WNIOSKI

1. W wyniku wprowadzenia do drewna brzozy poli/metakrylanu metylu następuje wzrost stopnia orientacji micel celulozy oraz zwiększa się wartość odległości międzypłaszczyznowych.

2. Różnice w mikrostrukturze kompozytu drewno-PMM i mikrostrukturze naturalnego drewna brzozy są stosunkowo niewielkie i przy obciążeniu drewna polimerem wynoszącym $0,30-0,50 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (prawdopodobnie powyżej „progowej” wartości retencji polimeru w ściankach komórkowych) w zasadzie nie zależą od zawartości polimeru w kompozycie.