

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Miladinović Lj. Novica

**PRIMENA DIFRAKCIJE X-ZRAKA
ZA KARAKTERISANjE POLIMERNIH MATERIJA**

(Diplomski rad)

Novi Sad, 1983.

Ovim putem želim da se zahvalim prof. dr Vladimиру Divjakoviću, vanrednom profesoru prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor ovog rada neprekidno pratio njegovu izradu i svesrdno mi pomagao u rešavanju niza problema na koje sam tokom izrade nailazio.

S A D R Ž A J

T E O R I J S K I D E O

I	OSNOVNI POJMOVI VEZANI ZA MAKROMOLEKULE I POLIMERE	
	I 1. Sintentski makromolekuli	2
	I 2. Nadmolekularna građa polimera	9
II	ISPITIVANJE STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA KRISTALNIH I AMORFNIH MATERIJALA METODOM RASEJANJA X-ZRAKA	13
	II 1. Difrakcija x-zraka na kristalnim materijalima	14
	II 2. Rasejanje x-zraka na amorfnim materijalima	16
	II 3. Rasejanje x-zraka na delimično uređenim materijalima	17
	II 4. Rasejanje zračenja pod malim uglovima	19
III	METODE ZA ODREĐIVANJE STEPENA KRISTALNOSTI ORIJENTACIJE I VELIČINE KRISTALITA KOD POLIMERA	
	III 1. Stepen kristalnosti	22
	III 2. Određivanje veličine kristalita	27
	III 3. Određivanje stepena orijentacije polimera	29

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

I	ODREĐIVANJE STEPENA KRISTALNOSTI I VELIČINE KRISTALITA KOD ČISTOG I ZASEJANOG IZOTAKTI- ČKOG POLIPROPILENA	36
II	ODREĐIVANJE RELATIVNOG STEPENA ORIJENTACIJE KRISTALNIH I AMORFNIH POLIMERA	42
	II 1. Karakterisanje orijentacije polipropi- lena	43
	II 2. Kvalitativna procena nadmolekularnog uređivanja amorfnih uzoraka gume pri nederfomisanom i istegnuto stanju	44
III	KONSTRUISANJE KAMERE ZA DIFRAKCIJU POD MALIM UGLOM	49

U ovom radu je prikazana primena metoda rendgenske difrakcije na karakterisanje polimernih materijala. Rad je podeljen na teorijski i eksperimentalni deo. Teorijski deo rada sastoji se iz tri poglavlja. U prvom poglavlju je obrađena molekularna i nadmolekularna struktura polimera. Druga glava je posvećena proučavanju strukturnih karakteristika kristalnih i amorfnih materijala metodom rasejanja x-zraka. U trećem poglavlju su opisane neke rendgenske metode za određivanje stepena kristaličnosti, veličine kristalita i stepena orijentacije kod polimera.

U eksperimentalnom delu su dati rezultati merenja izvršenog na izotaktičnom polipropilenu i nekim uzorcima gume, opisani su uslovi rada i prikazana konstrukcija kamere za registrovanje difrakcije x -zraka pod malim Bragovim uglovima.

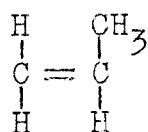
TEORIJSKI DEO

I. OSNOVNI POJMOVI VEZANI ZA MAKROMOLEKULE I POLIMERE

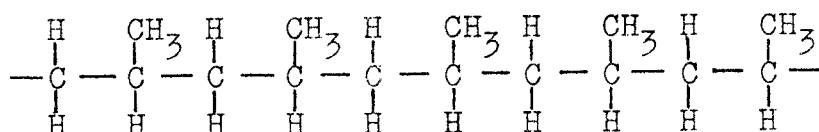
I 1. S I N T E T S K I M A K R O M O L E K U L I

Pojam „makromolekula“ je uveo Štaudinger 1922. godine da bi napravio razliku između molekula linijskih visokopolimera i običnih molekula sa znatno manjom molekulskom težinom. Oštra granica između molekula i makromolekula ne postoji. Štaudinger je definisao makromolekule kao molekule koji imaju molekulsku težinu veću od 10000 ili koji se sastoje od preko 1000 atoma.

Makromolekuli se obrazuju zbog višestrukog sjednjavanja, posredstvom kovalentnih veza, malih grupa atoma koje nazivamo monomeri. Vezivajuća karika u mnogim makromolekulima je atom ugljenika. Tako višestrukim sjedinjavanjem monomera propilena nastaje polipropilen.

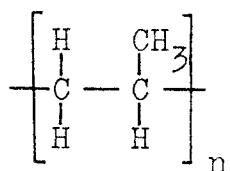


Monomer propilena



Molekulska lanac polipropilena

Strukturu formulu polipropilena možemo sažetije napisati na sledeći način:



gde znak – označava kovalentnu vezu, a indeks n broj monomera u lancu makromolekula polipropilena (stopen polimerizacije).

Na početku i na kraju lanca mogu da se nađu dve različite grupe atoma. Ako je lanac veoma dugačak te dve grupe atoma nemaju veliki uticaj na svojstva polimera.

Polimeri čiji su makromolekuli izgrađeni od jednorodnih grupa atoma (karika) nazivaju se homopolimeri. Ako je molekul polimera obrazovan od dve vrste ponavljajućih grupa atoma to se takav polimer naziva kopilimer. Blok-kopolimeri su takvi polimeri čiji su molekuli izgrađeni od dugačkih segmenata u čiji sastav ulaze iste ponavljajuće grupe atoma.

AAAAAAAAAAAAA
Homopolimer

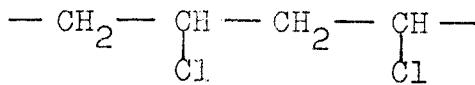
ABABABABABABABABABABABAB

Kopolimer

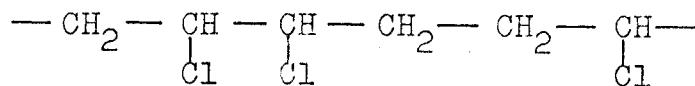
AAAAAAAAABBBBBBBBAAAAAAABBBBBBBB

Blok-kopolimer

U zavisnosti od rasporeda monomera u makromolekulskom lancu razlikujemo regularne i neregularne polimere. Ako raspored monomera u makromolekulu ima uređen karakter, odnosno ako rastojanje između bočnih grupa ima istu vrednost na različitim delovima polimernog lanca, takav polimer je regularan. Ako je pak raspored monomera u makromolekulu neuređen, ili ako rastojanje između bočnih grupa ima različite vrednosti na raznim delovima polimernog lanca, to je neregularan polimer.

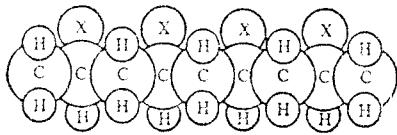
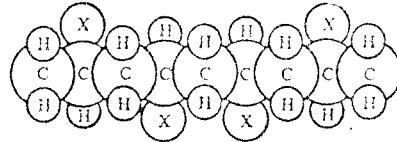


Regularni polimer



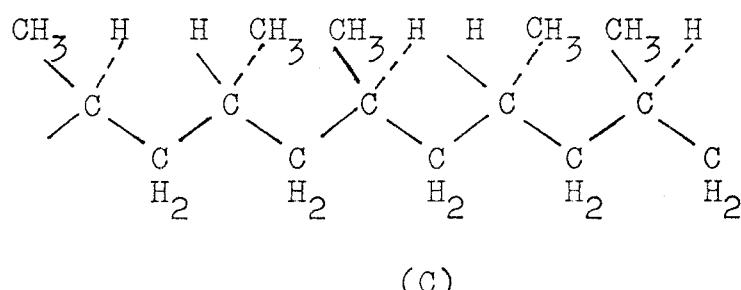
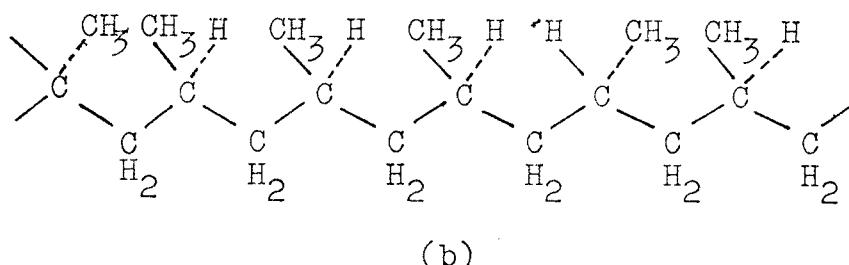
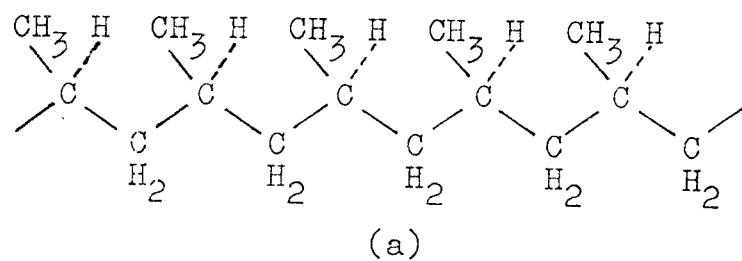
Neregularni polimer

Poznati su još i stereoregularni polimeri, kod kojih su monomerne karike i funkcionalne grupe raspoređene pravilno ne samo u ravni već i u prostoru.

Stereoregularni
polimerStereonregularni
polimer

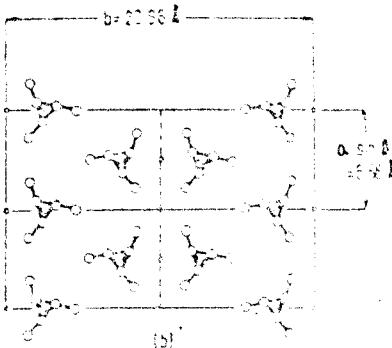
Prostorna uređenost u polimernom lancu naziva se taktičnost. Taktičnost kod polipropilena prikazana je na slici (1). U zavisnosti od položaja supstituenta, koji kod polipropilena čini alkil grupa (CH_3), ovi polimeri mogu imati tri različite konfiguracije. Ako su sve bočne grupe smeštene sa jedne strane ravni glavnog polimernog lanca, tj. ravni koja prolazi kroz sredine veza glavnog lanca (u slučaju kada sve veze glavnog lanca leže u jednoj ravni), konfiguracija polimera se naziva izotaktična. U slučaju naizmeničnog rasporeda alkil grupa sa obe strane ravni glavnog polimernog lanca konfiguracija se naziva sindiotaktična. Pored ove dve taktične konfiguracije sa regularnim redanjem, postoji i treća, ataktična, kod koje nema zakonitosti u rasporedu bočnih supstituenata. Izotaktični i sindiotaktični polimeri poseduju znatnu sposobnost kristalizacije, ali su njihove kristalne strukture bitno različite. Nasuprot njima ataktični polipropilen

je amorfna na sobnoj temperaturi a u kristalnom stanju tek na niskim temperaturama.



Slika 1 Izotaktični (a), ataktični (b), sindiotaktični (c) polipropilen

Izotaktični polipropilen kristališe u dve modifikacije (α i β). Prva se javlja češće i pripada monoklinskom sistemu (tabela 1). U okviru druge β -modifikacije postoje kristali polipropilena u tri prostorne grupe: trigonalne, heksagonalne i triklinske. Elementarna celija α -modifikacije izotaktičnog polipropilena data je na slici (2). Sindiotaktični polipropilen kristališe u rombskoj prostornoj grupi (tabela 1).

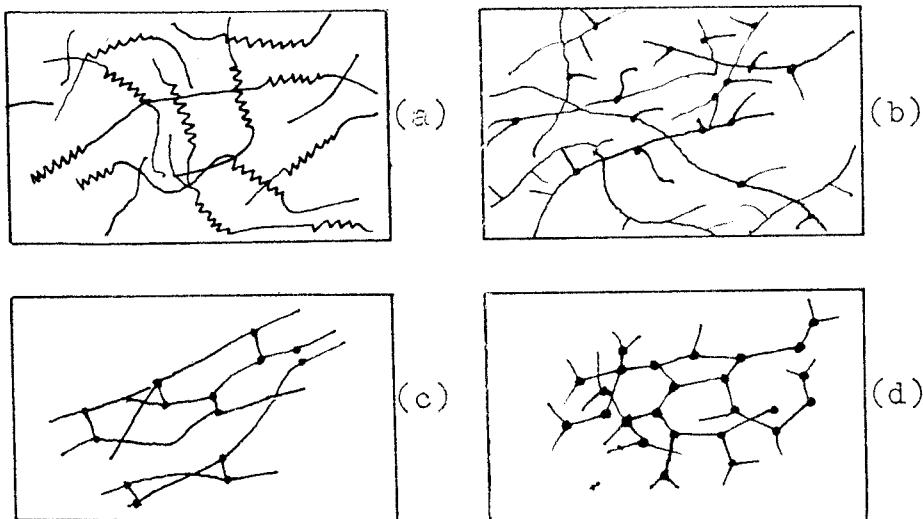


Slika 2 Elementarna čelija α -modifikacije izotaktičkog polipropilena

TABELA 1 [1]

	Prostorna grupa	$a, b, c [\text{\AA}]$ α, β, γ	$P [g/cm^3]$	Z
Izotaktički polipropilen				
α	$P2_1/c$	6,65; 20,96; 6,50 99,3	0,936	12
	$\bar{P}1$	13,36; 6,50; 10,99 87; 108; 99	-	12
β	$\bar{P}3_121$	6,38; 6,38; 6,33	-	-
	$\bar{P}3_221$	12,74; 12,74; 6,35	0,88	-
Sindiotaktički polipropilen	$C222_1$	14,5; 5,8; 7,4	0,90	8

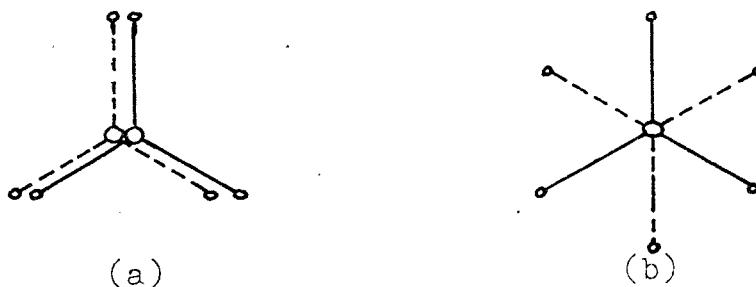
Makromolekule nadalje možemo deliti na četiri grupe u zavisnosti od njihove građe. Oni mogu biti linijski, račvasti, sa slabo izraženim poprečnim vezama i mrežasti. Kao što se sa slike (3) vidi, oštra granica između pojedinih tipova makromolekula ne postoji. Tako linijski polimer može da ima kratke grane, a polimer sa poprečnim vezama je teško razlikovati od polimera sa prostornom mrežastom strukturu.



Slika 3 Osnovni tipovi građe makromolekula
a-linijski, b-račvasti, c-sa malim
brojem poprečnih veza d-mrežasti

Važno svojstvo makromolekula je njihova forma ili konformacija u tečnim i čvrstim polimerima. Metodom viskozimetrije je pokazano da se makromolekuli dobro opisuju ako ih predstavimo kao više ili manje uređena klupka, sa rastojanjem između krajeva od nekoliko stotina angstrema.

Pod konformacijom molekula uopšte podrazumevamo takav uzajamni raspored atoma i atomskih grupa u molekulu, koji može biti promenjen u procesu rotacije zasebnih delova molekula bez kidanja hemijskih veza. Na slici (4) su prikazane dve moguće konformacije molekula etana.



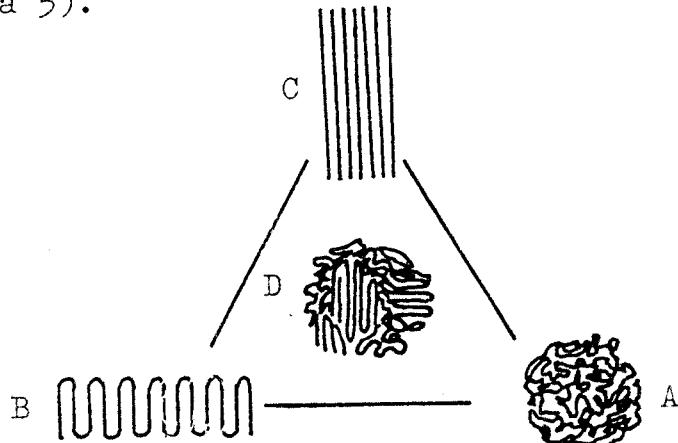
Slika 44 Raspored CH_3 -grupa u molekulu etana u cis (a) i trans (b) položaju

Za razliku od konformacije, pod konfiguracijom podrazumevamo takav uzajamni raspored atoma u molekulu, koji se ne sme izmeniti putem rotacije posebnih delova molekula bez kidanja hemijskih veza.



U prvom slučaju imamo cis izomer, a u drugom trans izomer. Prelaz od jedne ka drugoj konfiguraciji nije moguć bez kidanja hemijskih veza, jer je rotacija oko dvojne $C=C$ veze nemoguća.

Kod makromolekula se mogu razlikovati mikrokonformacije i makrokonformacije. Konformacija polimernog lanca na nivou dimenzija kristalita naziva se makrokonformacija lanca. Mikrokonformacija se odnosi na prostorni raspored atoma u lancu. Shematski sve konformacije lanca sa dimenzijama od $50 - 1000 \text{ \AA}$ moguće je predstaviti pomoću trougaonog dijagrama (slika 5).



Slika 5 Shematsko predstavljanje makrokonformacija polimernih lanaca u kristalima.

Vrhovima odgovaraju granični slučaji. A - amorfni polimer, B - pravilno savijen lanac, C - istegnuti lanac, D - intermedijalna konformacija

Vrh trougla A odgovara makrokonformacijama lanaca kod amorfног polimera, koji pri dovoljno niskim temperaturama kristališu ili prelaze u staklastu fazu. O toj konformaciji poznato je malo podataka. Na vrhu trougla, tačka B, prikazana je makrokonformacija lanca u kristalnom polimeru sačinjenom od složenih (pravilno savijenih) lanaca. Ova makrokonformacija je dobro proučena na osnovu kristalne strukture polimernih kristala dobijenih iz ras-

tvora. Vrh C odgovara makrokonformaciji u polimernim kristalima sastavljenih od istegnutih lanaca. Intermedijalna makrokonformacija nalazi se u ravni trougla. Ona odgovara slučaju delimično iskristalisanih polimera dobijenih u uslovima neravnotežne kristalizacije kada u polimeru nastaje mnoštvo mikroskopskih kristalnih i amorfnih domena.

I 2. N A D M O L E K U L A R N A G R A Đ A P O L I M E R A

Svaka struktura je izgrađena od strukturnih elemenata. Struktura, čiji su elementi makromolekuli, naziva se nadmolekularna struktura polimera. Sve nadmolekularne strukture polimera mogu se svrstati u sledeće četiri grupe:

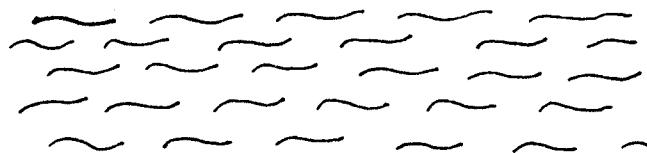
- 1) globularne, koje se obično sreću kod polimera sintetizovanih metodom polikondenzacije;
- 2) fibrilne, tipične za početni stadijum kristalizacije dobro uređenih amorfnih polimera i orijentisane polimere;
- 3) krupnokristalične, koje se sreću u kasnijim stadijumima kristalizacije (sferuliti, monokristali);
- 4) prugasti, karakteristični za polimere, koji se nalaze u visokoelastičnom stanju.

Ako su makromolekuli dovoljno savitljivi i pri tome izrazito stereoneregularni, onda se mogu savijati u sferne čestice (klupka) koje se nazivaju globule. Uzajamni raspored pojedinih delova lančanog makromolekula unutar takve globule je obično haotičan i skoro svaki polimer preveden na oblik globula nalazi se u amorfnom stanju. Globule se stvaraju kao rezultat preovladavanja unutarnomolekulskih nad međumolekulskim silama, ali pored toga, za prelaz iz istegnutog u globularni oblik, molekulska lanac treba da poseduje dovoljno visoku elastičnost da bi se mogao saviti. Globule mogu nastati i neposredno u procesu polimerizacije. Svi dalji procesi obrazovanja uređenosti

u globularnim polimerima se svode na agregaciju ovih lopastih čestica i stvaranja više ili manje gusto pakovanih globula.

Razmotani makromolekulski lanci obično obrazuju linearne agregate - snopiće lanaca. Tipična osobina ovih tvorevina je u tome, da njihova dužina umnogome prevazilazi dužinu pojedinih lanaca. U svaki od tih snopića ulazi mnoštvo pojedinih makromolekula koji pri tome u znatnoj meri gube svoju individualnost. Ovi snopići lanaca su nezavisni strukturni elementi, iz kojih se zatim grade sve komplikovane strukture koje sadrže ispružene lance. Linearni strukturni elementi pružaju daleko veće mogućnosti za razvoj viših oblika sredenosti nego globularni.

Snopići makromolekula su najjednostavniji linearni elementi strukture. Oni su mnogo duži od makromolekula, što znači da se mogu sastojati iz mnoga nizova lanaca u kojima su makromolekuli raspoređeni jedan iza drugog, ali tako da se krajevi nalaze na raznim mestima snopića (slika 6).

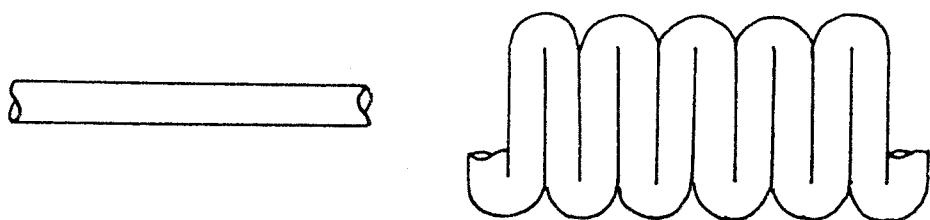


Slika 6 Shema snopića makromolekula

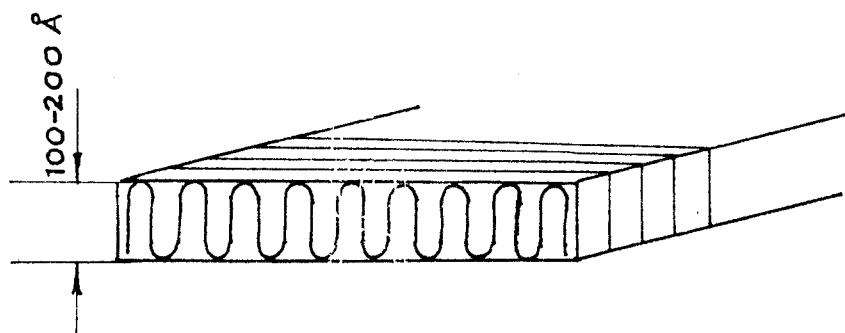
Ako je snopić izgrađen od regularnih savitljivih makromolekula, tada se pri odgovarajućim termodinamičkim uslovima u njemu vrši uređivanje makromolekula tj. ovi se raspoređuju tako da obrazuju prostornu rešetku. Ova prostorna rešetka odgovara našim uobičajenim predstavama o kristalizaciji, i zato se među podacima rendgenostrukturalnog ispitivanja takvih snopića i niskomolekulskih kristala otkriva mnogo zajedničkog.

Kristalni snopić ima granicu podele i površinski napon karakterističan za kristalnu materiju. Zbog povećane površinske energije kristalan snopić ima izraženu spo-

sobnost formiranja trake koja ima manju površinu. Ovo formiranje snopića u trake se vrši spontano i putem savijanja snopića za 180° , kako je pokazano na slici (7).



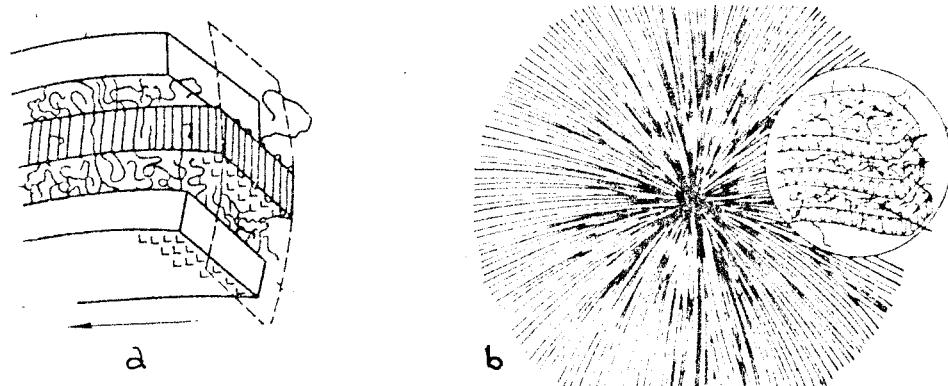
Slika 7 Shema izravnog (a) i u traku formiranog (b) snopića



Slika 8 Ploča, sastavljena iz traka. Na prvoj traci je data shema rasporeda makromolekula u njoj

Potreba za smanjenjem površinskog napona dovodi do formiranja traka u pljosnate tvorevine tj. ploče (sl.8).

Sledeća faza u razvoju sekundarnih struktura u kristalnom polimeru je slaganje ploča i ako za to postoje uslovi stvaraju se pravilni monokristali ili pri bržoj kristalizaciji polikristalne jedinke - sferuliti.



Slika 9 Shematsko predstavljanje slaganja lamela u sferulitu (a); Sferulit sa karakterističnom lamelarnom strukturom(b).

Sa porastom dimenzija kristalnih jedinki sve je manja njihova pokretljivost, kao i njihova površina (a prema tome i njihova površinska energija) pa je zbog toga njihovo dalje regularno pakovanje i premeštanje otežano. Zato se kristalizacija obično zaustavlja na stadijumu traka i lamela. Kako se pri tome ne iskorišćava do kraja površinska energija, u polimeru se zadržava unutrašnje naprezanje, koje, budući da ne postoje pogodni uslovi za dalje ukrupnjavanje kristala, čini sistem neravnotežnim. Kada se kristalizacija zaustavlja na stadijumu traka i lamela ili fibrila, tendencija ka smanjivanju unutrašnjeg naprezanja dovodi do stvaranja sferulita. Njihovo formiranje je pravčeno smanjenjem površinske energije pri minimalnom preuređivanju kristalnih jedinki u polimeru. Sferuliti mogu imati dosta pravilnu loptastu formu i oni se dobro vide pod mikroskopom. U nekim uslovima obrazuju se makrosferuliti, koje je moguće videti golim okom (do 1,2 cm u prečniku). Opisan je slučaj, kada je veličina sferulita prirodnog kaučuka dostigla dimenzije reda veličine 10 cm.

Uporedo sa kristalitima u polimeru su prisutne i neuređenosti koje grade njegove amorfne delove. Ovo je na slici (9) prikazano oblastima nepravilno savijenih delova ili krajeva makromolekula raspoređenih između lamela.

II. ISPITIVANJE STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA KRISTALNIH I AMORFNIH MATERIJALA METODOM RASEJANJA X-ZRAKA

Rendgenski zraci pripadaju spektru elektromagnetskog zračenja, talasne dužine reda veličine angstrema. Pri prolazu (interakciji) rendgenskih zraka kroz materiju mogu da nastanu tri efekta: Rejlijevo (koherentno) rasejanje (rendgenski zraci se rasejavaju na elektronском omotaču bez promene talasne dužine); Komptonovo rasejanje (rendgenski zraci se rasejavaju na elektronском omotaču sa promenom talasne dužine); Fotoefekat (foton gengenskog zraka predaje energiju atomu i pobuđuje ga). Sva tri efekta dovode do slabljenja upadnog snopa rendgenskih zraka.

Na osnovu različitih tipova rasejanja rendgenskih zraka na materiji, moguće je postupak ispitivanja materijala podeliti u tri grupe.

1) Ispitivanje tkz. grube strukture materijala, zasnovano na postojanju različite apsorpcije rendgenskog zračenja usled nehomogenosti uzorka.

2) Spektralna analiza ili x-fluoroscencija kod koje se analizira emitovano karakteristično x-zračenje iz atoma ispitivane supstance koji su prethodno dovedeni u pobuđeno stanje. Rezultati do kojih se dolazi odgovaraju rezultatima kvalitativne i kvantitativne hemijske analize.

3) Istraživanje fine strukture materije koje se zasniva na analiziranju geometrije i intenziteta koherentno rasejanog x-zračenja. Difrakciona slika rasejanog x-zračenja na kristalu sastoji se od diskretnih tragova u vidu oštrih zatamnjениh tačaka na filmu. Ako stepen uređenosti rasejavajućeg tela opada (porast amorfne faze na račun kristalne), difrakciona slika se menja: nestaju oštiri difrakcioni maksimumi koji postaju sve više rasplinuti i na kraju za potpuno amorfnu supstancu, rasejano x-zra-

čenje je kontinualno raspoređeno oko upadnog snopa.

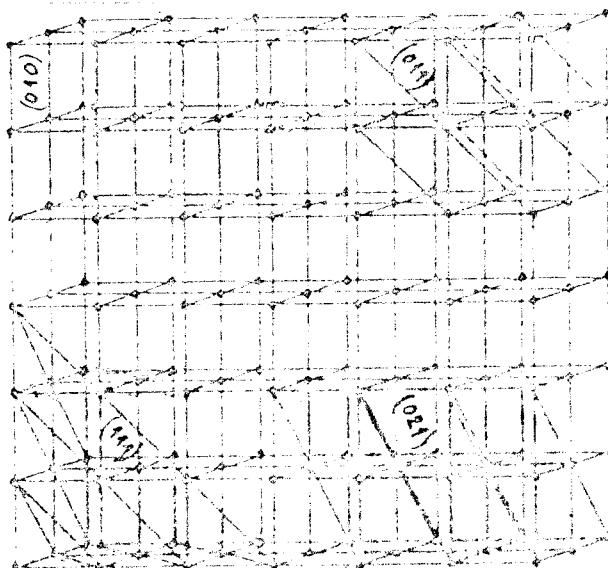
U okviru ovog rada biće detaljnije razmatrana primena difrakcije x-zraka na delimično kristalnim materijama kao što su sintetski polimeri. Kao što je već istaknuto, model kristalnog polimera u prvoj aproksimaciji predstavlja dvofazni sistem kristalnih i amorfnih domena. Kristalni domeni raspoređeni su haotično u prostoru, te zbog toga difrakciona slika polimera odgovara uobičajenoj difrakcionoj slici kristalnog praha. U slučaju orijentisanog polimera difrakciona slika delimično odgovara difrakciji na monokristalu. Stoga informacije, koje dobijamo analizirajući difrakciju x-zraka na brzo iskristalizovanom sintetskom polimeru, odgovaraju informacijama koje se mogu sakupiti sa klasičnih difraktograma praha.

II 1. D I F R A K C I J A X - Z R A K A N A K R I S T A L N I M M A T E R I J A L I M A

Ideju o difrakciji x-zraka na trodimenzionoj kristalnoj rešetki, prvi put je izneo 1912. godine nemački fizičar Maks Laue. On je povezao činjenice da (tada pretpostavljena) talasna dužina x-zraka i međuravansko rastojanje u kristalu predstavljaju istog reda veličine te da bi, usled pravilnog rasporeda atoma u kristalu, ovaj bio pogodan za lako uočljivu difrakciju x-zraka. Laueova ideja je iste 1912. godine eksperimentalno potvrđena od strane fizičara Fridriha i Knipringa.

Brag je 1912. godine dao jednostavno objašnjenje za uglove koji su bili zapaženi pri difrakciji x-zraka na kristalu. Prema Bragovoj interpretaciji difrakcija na trodimenzionoj atomskoj rešetci formalno se svodi na selektivnu refleksiju upadnog snopa od pogodno orijentisane serije atomskih ravni u kristalu. Određena serija atomske ravni okarakterisana je pored međuravanskim rastojanjem i svojom orijentacijom u odnosu na usvojeni koordi-

natni sistem. Orientacija posmatrane serije određuje se pomoću tri cela broja ($h k l$), koji predstavljaju brojeve odsečaka izdvojenih susednim ravnima serije duž odgovarajućih koordinatnih osa na dužinama osnovnih translacija ($a b c$). Ti celi brojevi predstavljaju indekse posmatrane serije ravni. Na slici (10) predstavljen je najprostiji, jednoatomski kristalni prostor sa nekim mogućim serijama ravni.



Slika 10

Brag je 1912. godine izveo jednačinu koja kvantitativno opisuje difrakciju x-zraka na kristalu (jednačina 1).

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

gde je: d_{hkl} - međuravansko rastojanje; θ - Bragov ugao; n - red refleksije; λ - talasna dužina x - zračenja. Jednačina (1) se naziva Bragov zakon.

Difrakciona slika (monokristala ili kristalnog praha), bez obzira kako je registrujemo, jednoznačno određuje ispitivanu kristalnu supstancu. Ovo je uslovljeno time, što svaka određena kristalna struktura poseduje samo njoj svojstvene serije atomskih ravni. Ova svojstvenost se ogleda u vrsti i gustini atoma u atomskim ravnima pojedinih serija (što utiče na intenzitet difrakcije) i u

različitim međuravanskim rastojanjima za razne serije ravni (što uslovljava položaj difrakcionih maksimuma). Ova se činjenica može iskoristiti u cilju prepoznavanja kristalnog jedinjenja na osnovu karakteristične difrakcione slike.

II 2. RASEJANJE X-ZRAKA NA AMORFnim MATERIJAMA

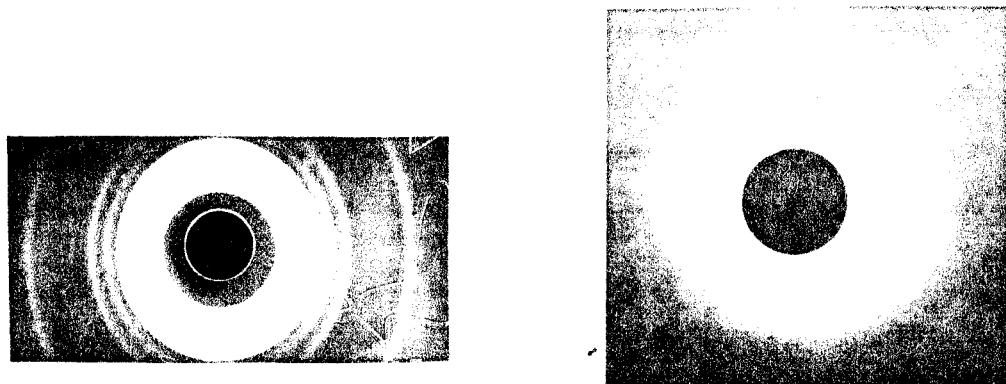
Amorfne materije se karakterišu odsustvom uređenog rasporeda atoma (molekula, jona) u prostoru. Kod amorfnih materija, za razliku od kristalnih, ne postoje serije ravni atoma sa tačno definisanim međuravanskim rastojanjem. Zbog toga rasejanje x-zraka na amorfnim materijama daje razmazane rendgenograme. Na slici (11) su prikazani rendgenogrami kristalne i amorfne materije.

Svaki difuzni prsten (maksimum) rendgenograma amorfne materije odgovara nekom često sretanom rastojanju između atoma (molekula, jona) u ispitivanoj strukturi. Veličina tog periodično ponavljačeg rastojanja samo približno odgovara Bragovoj jednačini. Kod amorfnih polimera obično imamo mnogo ponavljačih grupa (atoma, molekula, jona) čije je međusobno rastojanje blisko nekom srednjem rastojanju R , i veliki broj grupa, čije je rastojanje tačno jednako R . Ugao difrakcije θ , dobijen od molekula koji se nalaze na rastojanju R i proizvoljno orijentisanih u odnosu na snop rendgenskog zraka, određuje se relacijom [2]:

$$1,22 \lambda = 2R \sin \theta$$

Rastojanje između ponavljačih grupa kod polimera razlikuje se od običnih rastojanja Braga u kristalu (d_{hkl}) za faktor 1,22 tj. $R = 1,22d_{hkl}$. Tim odnosom se mora koristiti oprezno, jer on ne uzima u obzir uticaj

rastojanja R , koje se razlikuje od srednjeg, na intenzitet i ugao difrakcije, koji odgovaraju maksimumu.



(a)
Difrakciona slika visoko-kristaličnog ($\sim 80\%$) polipropilena

(b)
Rasejanje na amorfnim polimerima (gumama)

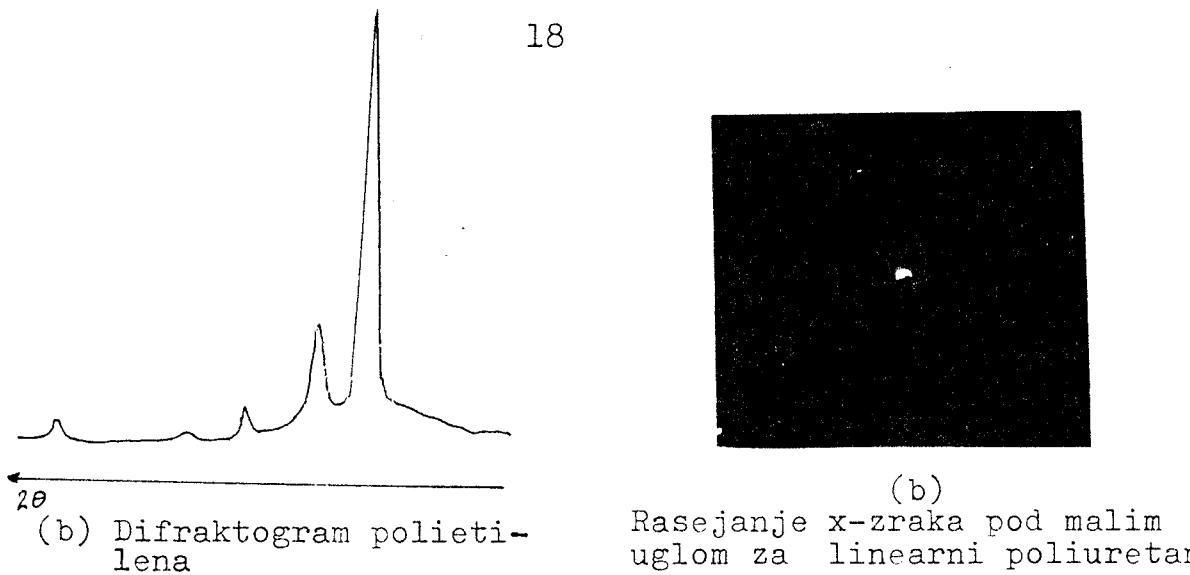
Slika 11

Razmazan rendgenogram daje ograničene podatke o strukturi amorfne materije. Skoro za sve polimere položaji difrakcionih maksimuma se toliko poklapaju, da uzimajući u obzir malu tačnost određivanja ugla 2θ , po razmazanim difrakcionim maksimumima, u datom slučaju nije moguće tako klasifikovati rendgenograme, kako je to bilo urađeno za većinu dobro kristalizujućih materija.

II 3. R A S E J A N J E X - Z R A K A NA D E L I M I Č N O U R E Đ E N I M M A T E R I J A L I M A

Delimično uređene materije su takve, koje u nekim delovima zapremine imaju uređene (kristalne) oblasti a u ostalim delovima zapremine imaju neuređene (amorfne) oblasti. U grupu takvih materija spadaju polimeri.

Difrakcionu sliku nastalu na polimernim uzorcima moguće je u principu analizirati u dva uglovna područja. Za Bragove uglove iznad dva stepena, dakle u uobičajenom području za potpuno kristalične supstance, difrakciona slika se može prikazati kao niz oštrih difrakcionih maksimuma superponiranih na široku amorfnu kapu (slika 12).



Slika 12

Oštri maksimumi nastaju na haotično raspoređenim kristalnim domenima (kristalitima) čije dimenzije mogu iznositi od $30 - 1000 \text{ \AA}$. Difrakciona slika je veoma slična onoj koju daje uzorak kristalnog praha. Razlika se primećuje u nešto proširenim difrakcionim linijama i postojanju naglašenog difuznog rasejanja pri difrakciji na polimerima.

Amorfno halo (difuzno rasejanje) potiče od onih oblasti u polimeru u kojima su makromolekuli ili njihovi delovi prostorno neuređeni.

Uobičajeno je da se ovo difrakciono područje označava kao difracija x-zraka na polimerima pod velikim uglom.

Analizirajući difraciju u ovom uglovnom području, moguće je odrediti stepen kristaličnosti polimera, stanje orijentisanosti njegovih kristalnih oblasti, dimenzije kristalnih domena, identifikovati polimer po karakterističnoj difrakcionoj slici, pratiti eventualne fazne promene u funkciji temperature i tako dalje.

U uglovnom području 2θ ispod dva stepena, kod polimera nastaje difrakciona slika koju označavamo kao difracija pod malim uglom (Slika 12 a, b).

Na osnovu Bragove jednačine

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d},$$

za primjenju talasnu dužinu $\text{CuK}\alpha(1,542 \text{ \AA})$, specifična difracija pod malim uglom nastaje u slučaju ako u materijalu postoje krupne oblasti čije se srednje elektronske

gustine međusobno razlikuju. Takav slučaj je moguć kod polimera gde dimenzije amorfnih i kristalnih oblasti iznose nekoliko desetina angstrema ili ako u polimeru postoje mikrošupljine, globule i druge submikroskopske čestice.

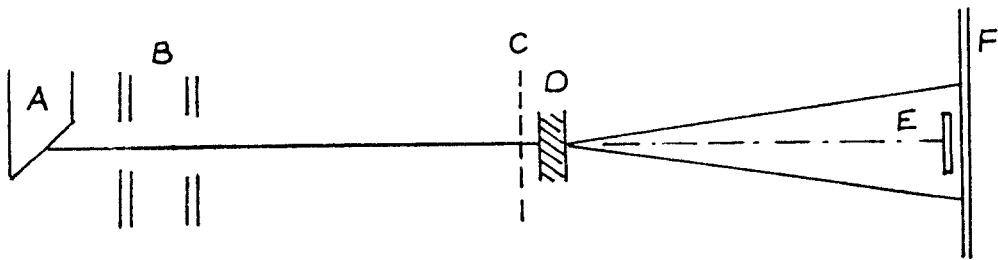
Dakle, uslov za nastajanje difrakcione slike pod malim uglom, jeste postojanje krupnijih ($\sim 10^2 \text{ \AA}$) oblasti, čije se srednje elektronske gustine međusobno razlikuju. Intenzitet malougaonog rasejanja utoliko je veći što je razlika elektronskih gustina u pojedinim oblastima veća. Prema tome, iz slike malougaonog rasejanja mogu se izvesti izvesni zaključci o osobinama polimera u oblasti njegove nadmolekularne građe. Rasejanje pod malim uglom, kod monokristala ili klasičnog kristalnog praha ne može se registrovati iz razloga što je promenljivost elektronske gustine u kristalnom prostoru isključivo na dimenzijama koje odgovaraju rastojanjima između atoma.

II 4. R A S E J A N J E Z R A Č E N J A P O D M A L I M U G L O V I M A

Difrakcioni maksimumi, koji odgovaraju malim uglovima θ ($\theta < 2^\circ$), ne mogu se registrovati uobičajenim metodom rendgenostrukturne analize (širokougaonom rendgenskom difrakcijom), pošto oni leže u polju direktnog snopa manje ili veće divergentnosti.

Rasejanje pod malim uglovima zavisi samo od dimenzija koloidnih čestica, a ne i od rasporeda atoma koji ulaze u sastav čestica. Zbog toga je moguće ovim putem odrediti dimenzije tih čestica bilo da imaju amorfnu ili kristalnu građu. Na taj način definišemo česticu kao neprekidnu oblast homogene materije okruženu nekom drugom fazom sa drugom vrednošću srednje elektronske gustine (na primer: vodom, vazduhom, drugom čvrstom materijom itd.).

Princip rasejanja rendgenskog zračenja pod malim uglovima je veoma jednostavan, kako se to vidi sa slike (13).



Slika 13

A - izvor rendgenskog zračenja; B - kolimator; C - filter zračenja; D - uzorak; E - olovna pločica; F - fotoploča.

Vrlo uzak monohromatski snop rendgenskog zračenja pada na uzorak. Iza uzorka postavlja se fotoploča ili brojač koji registruje rasejano zračenje. Ispred fotoploče postavlja se mala olovna ploča, koja sprečava stvaranje vela na filmu pod dejstvom direktnog snopa rendgenskih zraka. Rendgensko zračenje, rasejano pod malim uglovima, obrazuje na fotoploči zacrnjenje, čiji se intenzitet smanjuje pri udaljavanju od centra.

Ginie [2] je pokazao da je intenzitet zračenja, koje je rasejano pod uglom ϵ od sistema haotično raspoređenih neinteragujućih čestica sa žiroskopskim radijusom ρ određen relacijom (2):

$$I = MN^2 \exp(-4u^2 \rho^2 \epsilon^2 / 3\lambda^2) \quad (2)$$

gde je: M - broj čestica, I - intenzitet rasejanog zračenja, ϵ - ugao rasejanja, ρ - žiroskopski radijus, N - broj elektrona, koji dolazi na jednu česticu, λ - talasna dužina rendgenskog zračenja.

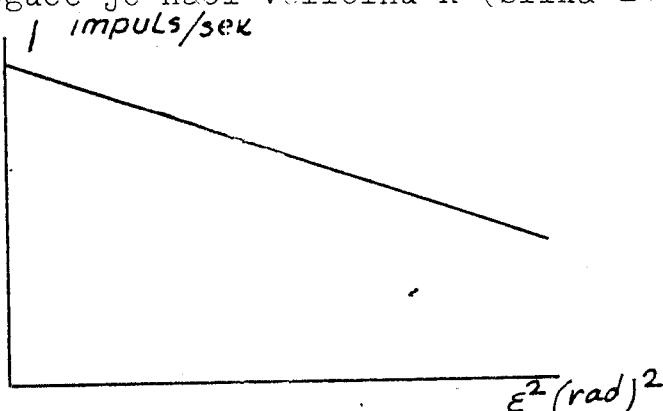
Predpostavimo, da su sve čestice sfernog oblika sa jednakim radijusom R. Tada je žiroskopski radijus određen relacijom (3):

$$\rho = (3/5)^{1/2} R \quad (3)$$

Posle zamene relacije (3) u relaciju (2) i logaritmovanja dobijamo relaciju (4):

$$\log I = \log MN^2 - 4u^2 R^2 \epsilon^2 / 11.5 \lambda^2 \quad (4)$$

Jednačina (4). je oblika $Y = b - mX$. Ako su dimenzijsi svih čestica jednake, onda zavisnost $\log I$ od ϵ^2 predstavlja pravu liniju, čiji je nagib $4\bar{u}^2 R^2 / 11,5 \lambda^2$. Iz tog nagiba moguće je naći veličinu R (slika 14).



Slika 14 Zavisnost $\log I$ od ϵ^2 pri malim uglovima rasejanja

U opštem slučaju, kada postoji nekakva distribucija dimenzija čestica, zavisnost $\log I$ od ϵ^2 predstavlja krivu, koja kvalitativno određuje tu raspodelu.

Opisanom metodom moguće je izmeriti dimenzije čestica sa radijusom od $20 - 500 \text{ \AA}$. Gornja granica merenja ograničena je širinom centralnog rendgenskog snopa, a donja malim intenzitetom spoljašnjih maksimuma.

Malougaona rendgenska difrakcija se takođe primenjuje za određivanje velikog perioda identičnosti kod delimično kristalnih materijala. Ovde su izvori informacija nastali difrakcionim maksimumima koji odgovaraju velikim ponavljujućim grupama ispitivane strukture. Primenom Bragovog zakona na dobijene difrakcione maksimume određuje se period ponavljanja.

III. METODE ZA ODREDJIVANJE STEPENA KRISTALNOSTI, ORIJENTACIJE I VELIČINE KRISTALA KOD POLIMERA

III 1. S T E P E N K R I S T A L N O S T I

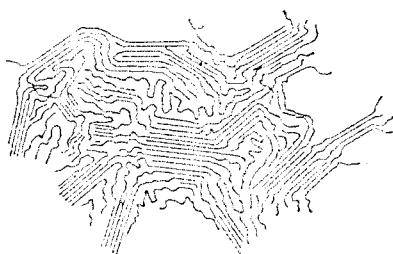
Važna osobina kristalnih polimera je ta što se oni sastoje kako od kristalnih tako i od amorfnih oblasti. Prema prvobitnim, jednostavnijim predstavama, dvofazna struktura polimera uslovljena je postojanjem potpuno amorfih oblasti i oblasti sa uređenim makromolekulima. Kvanti-tativna karakteristika dvofazne strukture je stepen kristaličnosti koji se definiše preko uzajamnog odnosa amorfne i kristalne faze polimera. Treba napomenuti da predstava o strukturi kristalnog polimera kao sistemu sa precizno razdvojenim fazama ne odgovara stvarnosti već je idealizovana. Između kristalnih i amorfnih oblasti nalaze se oblasti sa srednjim stepenom uređenosti makromolekula. Precizna granica između faza ne postoji. Nepostojanje oštrih granica između faza uslovljeno je time što jedan makromolekul može učestvovati u gradi više kristalita, prolazeći pri tome kroz nekoliko amorfnih oblasti. Postojanje takvih makromolekula je specifična osobina kristalnih polimera. Bilo je pokušaja da se kristalni polimer posmatra kao amorfna matrica u kojoj su haotično raspoređeni mali kristaliti. Očigledno, da za visoko-kristalne polimere, kod kojih je stepen kristaličnosti iznad 70%, takav model nije pogodan.

Danas postoji više metoda za određivanje stepena kristaličnosti polimera. Rendgenski stepen kristaličnosti ne poklapa se uvek, i u principu ne treba da se poklapa sa stepenom kristaličnosti određenim drugim fizičkim metodama: infracrvenom spektroskopijom, nuklearnom magnetnom rezonancijom, dilatometrijom i drugim. Stvar je u tome što su

različite fizičke metode ispitivanja osobina materije zasnovane na posmatranju različitih fizičkih pojava. Zato primenjujući određen fizički metod, mi karakterišemo materiju s neke određene strane. Tako stepen kristaličnosti, izmeren metodom nuklearne rezonance (dinamički stepen kristaličnosti) govori o delu manje pokretnih molekula u uzorku prema više pokretljivim ili svim molekulima. Rendgenske metode omogućavaju da se odredi stepen "geometrijske" uređenosti u rasporedu makromolekula.

U polimerima mogu da se javi i domeni koji se karakterišu visokim stepenom uređenosti u nekim pravcima i potpunom neuređenošću u drugim. Pri strožem definisanju, stepen kristaličnosti treba da se karakteriše uređenost po različitim pravcima u uzorku tj. treba da bude tenzorska veličina.

Na slici 15 šematski je prikazan dvofazni model polimera.



Slika 15

Prema metodi razrađenoj od Hermansa i Vajdingera [3] ako je O_c (površina "kristalnih" maksimuma) proporcionalno sadržaju uređenih oblasti u polimeru, a O_a (površina amorfne "kape") proporcionalno sadržaju neuređenih oblasti i ako sa C označimo kristalnu a sa A amorfnu komponentu polimera, možemo napisati sledeće dve jednačine:

$$O_c = xC \quad (2)$$

$$O_a = (1 - x)A \quad (3)$$

gde je: x-koeficijent proporcionalnosti (stepen kristaličnosti polimera).

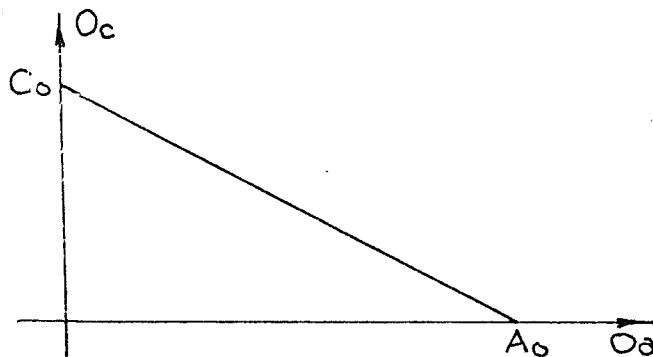
Izražavanjem koeficijenta x iz relacije (2) dobijamo:

$$x = \frac{O_c}{C} \quad (4)$$

Posle zamene relacije (4) u relaciju (3) i sređivanjem dobijamo:

$$O_c = C - \frac{C}{A} O_a \quad (5)$$

Očigledno da je zavisnost O_c od O_a linear. Ona se izražava pravom linijom koja seče koordinate ose u tačkama C_0 i A_0 , koje odgovaraju 100% kristaličnosti i 100% amorfnosti uzorka.



Nagib prave zavisi od izbora proporcionalnih veličina. Duž prave moguće je naneti ravnomernu skalu (podeliti je na sto jednakih delova) i koristiti nju kao standard za kasnija merenja. Proporcionalne veličine treba izabrati jedanput i kasnije ih ne treba menjati.

Na slici (12) prikazan je rengenogram delimično uređenih materijala. Kao što se sa slike vidi, rengogrami takvih materijala predstavljaju superpoziciju rengograma kristalne materije na široko razvučenu amorfnu kapu.

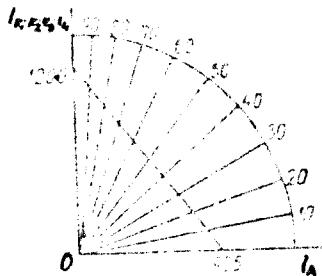
Analizirajući takav rengenogram moguće je naći procentni sadržaj kristalne faze, odnosno odrediti stepen kristaličnosti. U tom cilju izabere se niz uzoraka polimera sa nepoznatim, ali različitim stepenom kristaličnosti. Za izabrane uzorke snimaju se difrakcione krive pri strogo jednakim uslovima snimanja. Ako nisu zadovoljeni jednaki uslovi snimanja za sve uzorke, onda mora da se vrši normi-

ranje krivih.

Takođe, možemo raditi sa samo jednim uzorkom. Tada treba dobiti seriju difrakcionih krivih za taj uzorak pri različitim temperaturama snimanja, višim od sobne. U procesu snimanja svake krive temperatura uzorka mora biti konstantna. Zagrevanje uzorka menja njegovu kristaličnost tako da dobijamo niz različitih krivih koje odgovaraju različitim kristaličnostima uzorka na različitim temperaturama.

Na difrakcionej krivoj izabere se intenzitet bilo kojeg maksimuma (ili nekoliko maksimuma) i uzima za veličinu proporcionalnu sadržaju uredenih oblasti polimera. Zatim se u istom intervalu uglova izmeri intenzitet amorfног hala. Taj intenzitet se uzima za veličinu proporcionalnu sadržaju neuređenih oblasti polimera. Na taj način metod je zasnovan na principu poređenja veličina koje su proporcionalne sadržaju kristalne i amorfne faze u uzorku i na postojanju zavisnosti među tim veličinama pri promeni stepena kristaličnosti materije.

Promena debljine uzorka ili intenziteta prvobitnog snopa dovodi do paralelnog pomeranja graduisane skale. Fri tome se njen nagib prema koordinatnim osama ne menja. To dozvoljava da se povuče serija linija iz koordinatnog početka kroz krajeve 100 jednakih delova, na koje smo mi podelili našu pravu. Svaki zrak (linija) će odgovarati određenoj veličini stepena kristaličnosti pri proizvoljnoj debljini uzorka ili uslovima snimanja. Rezultat toga je dobijanje nomograma za određivanje stepena kristaličnosti bilo kojeg uzorka polimera. Nomogram polipropilena prikazan je na slici (16) [2]:



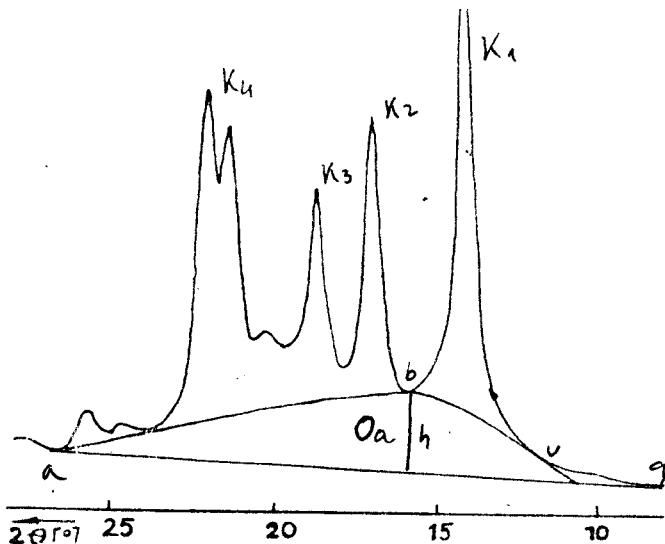
Slika 16

Pri postojanju nomograma određivanje stepena kristaličnosti je veoma jednostavna operacija. Dovoljno je dobiti difrakcionu sliku pri proizvoljnim uslovima snimanja uzorka, izabrati na njoj ranije određene intenzitete, i po nomogramu naći veličinu kristaličnosti.

Delenje difrakcione krive polipropilena pokazano je na slici (17).

Prava ag kroz tačke $2\theta = 7^\circ$ i $2\theta = 30^\circ$ aproksimira fon. Maksimum amorfog hala nalazi se putem određivanja visine $0,9h$ pri $2\theta = 14^\circ 50'$ i zatim visine h pri $2\theta = 16^\circ 18'$. Površina trougla abv dosta dobro aproksimira intenzitet amorfog hala (\AA).

Takođe treba naći sumu intenziteta kristalnih pikova - $K_1 + K_2 + K_3 + K_4$. Ove površine možemo naći planimetriranjem.



Slika 17 Delenje površine ispod difrakcione krive polipropilena na amorfni (A) i kristalni ($K_1 + K_2 + K_3 + K_4$) deo.
h - visina amorfog hala u maksimumu

Ako iz relacije (3) izrazimo A i zamenimo u relaciju (5), posle sređivanja dobijamo izraz za izračunavanje stepena kristaličnosti polipropilena.

$$x = \frac{1}{1 + 1,297 \cdot \frac{O_a}{O_c}}$$

Određivanje rendgenskog stepena kristaličnosti po metodu Hermansa i Vajdingera podudara se sa rezultatima koje daju strože metode.

Opisana metodika za polipropilen može da se primjenjuje i za određivanje stepena kristaličnosti kopolimera propilena s etilenom po nomogramu (16). Kao što se vidi, u svim slučajevima, kada difrakciona kriva kopolimera propilena sa drugim monomerima izgleda kao kriva polipropilena (tj. ne menja se tip kristalne rešetke), stepen kristaličnosti kopolimera može se odrediti po nomogramu polipropilena (16).

Metodska greška određivanja stepena kristaličnosti po Hermansu i Vajdingeru je u intervalu 1-3 % u zavisnosti od oblika difrakcione krive (lakoće njenog deleđa na kristalni i amorfni deo).

III 2. O D R E Đ I V A N J E V E L I Č I N E

K R I S T A L I T A

Ispitivanje kristalnih polimera je pokazalo da su njihovi difrakcioni maksimumi širi (razmazaniji) nego difrakcioni maksimumi niskomolekularnih materija. Proširivanje difrakcionalih maksimuma na rendgenogramu uslovljeno je smanjenjem dimenzija kristalita. Proširenje difrakcione linije "B" povezano je sledećom relacijom sa dimenzijama kristala L:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

k - koeficijent, koji zavisi od forme kristalita
(ako je forma kristalita nepoznata k = 0,9)

θ - Bragov ugao

B - Proširenje linije

Širina linije na difrakcionaloj krivoj nije povezana samo sa dimenzijama kristalita. Ona može biti uslovljena

takođe prirodnom širinom linije (određenom širinom spektra karakterističnog zračenja), a takođe i instrumentalnom širinom linije koja se određuje geometriskim uslovima snimanja.

Da bi smo odredili vrednost proširenja linije, snimamo rendgenogram praha materijala koji nam služi kao etalon. Na difrakcionoj krivoj etalona, koji ima dovoljno krupne kristalite, širina linije b_{et} ne zavisi od dimenzija kristalita, već je određena uslovima snimanja i prirodnom širinom linije. Na taj način, odredivši eksperimentalno za ispitivani polimerni uzorak širinu linije b_{exp} nalazimo vrednost B:

$$B = \sqrt{b_{exp}^2 - b_{et}^2} \quad (7)$$

Posle određivanja veličine B možemo koristeći relaciju (6) da odredimo dimenzije kristalita. Relacija (6) nije primenljiva kada je širina linije uzorka jednaka etalonskoj širini tj. kada je $b_{exp} = b_{et}$.

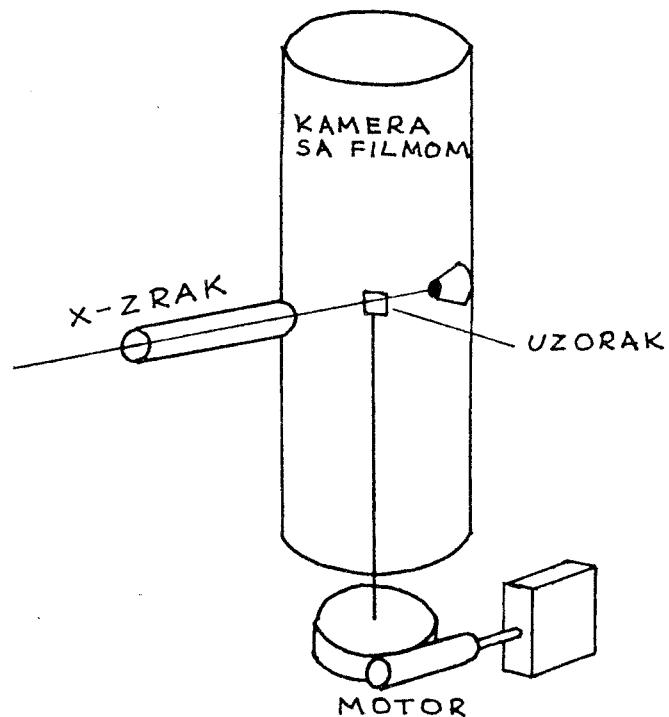
Pri ispitivanju orijentisanih kristalnih polimera iz poluširine refleksa, raspoređenih na ekvatoru rendgenograma, moguće je odrediti dimezije kristalita u pravcu normalnom na osu tekture. Iz formule (6) sledi, da smanjivanje dimenzija kristalita dovodi do uvećanja širina linija na rendgenogramu i ka potpunom razmazivanju i isčezavanju linija, koje odgovaraju velikim uglovima Θ .

Dimenzije kristalita u većini kristalnih polimera su obično u intervalu 50 - 500 Å.

Treba napomenuti, da pomoću formule (6) možemo samo približno da odredimo dimenzije kristalita, pošto na proširivanje linija, osim malih dimenzija kristalita mogu da utiču i drugi faktori, na primer defektnost kristalne rešetke.

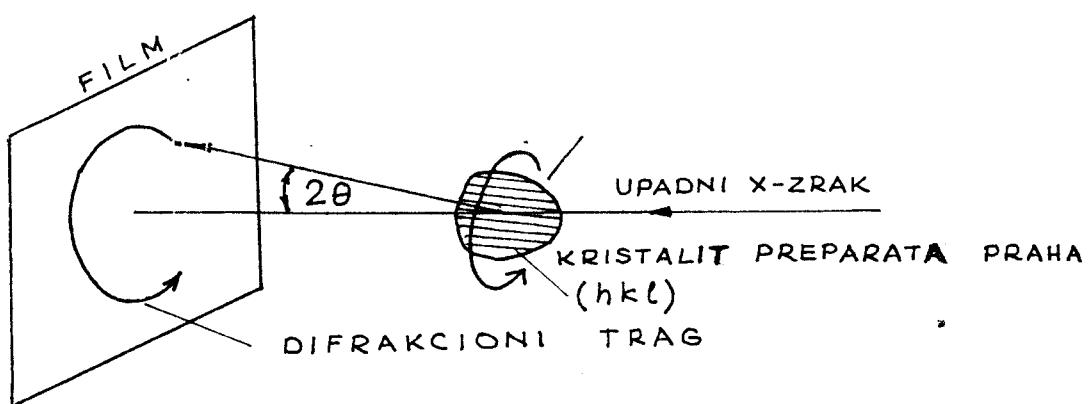
III 3. O D R E Đ I V A N J E S T E P E N A
O R I J E N T A C I J E P O L I M E R A

Deformacijom kristalnih i amorfnih polimera, dolazi do efekta orijentacije i kristalne i amorfne oblasti u pravcu deformacije. Ova pojava se lako može konstatovati na osnovu izmenjene rendgenske difrakcione slike orijentisanog uzorka u odnosu na neorijentisani. Ako se koristi metoda filmskog registrovanja difrakcije, uzorak se postavlja u cilindričnu kameru za dobijanje rendgenograma tako da je osa deformacije uzorka normalna na upadni x-zrak. U slučaju nepostojanja orijentacije, na rendgenogramu se javljaju kontinualni debajevski krugovi, a u slučaju orijentisanog uzorka ovi krugovi se prekidaju u lukove koji pri vrlo visokoj orijentaciji degenerišu u difrakcione tačke, pri čemu rendgenogram ima osnovne crte rendgenograma dobijenog sa rotirajućeg monokristala (slika 18)



Slika 18

Specifičan izgled rendgenograma orijentisanog polimera može se lako razumeti ako se ima u vidu način nastajanja difrakcione slike sa obrtnog monokristala sl.(18) i kristalnog praha sl.(19). Kontinualne linije na rendgenogramu praha posledica su refleksije upadnog zračenja od jedne serije ravni (hkl) u različitim zrnima praha (kristalitima), pri čemu treba imati u vidu da postoji ravnomerna uglovna raspodela mnoštva kristalita oko upadnog snopa koji su prema snopu nagnuti za ugao θ . Šema nastanka rendgenograma praha je data na slici (19).



Slika 19

Difrakcioni trag će preći iz pune linije u isprekidanu, ako u uzorku ne postoje kristaliti kontinualno uglovno raspoređeni oko upadnog x-snopa već je iz bilo kog razloga ova raspodela diskretna. Takva situacija može nastupiti usled preferentne orijentacije zrnaca praha kod nekih vrsta niskomolekularnih supstanci ili pri orijentaciji polimera kada se haotično raspoređeni kristaliti uređuju tako da jedna od osa kristalne rešetke bude paralelna pravcu deformacije (jednoosna deformacija). Istovremeno su kristaliti u jednoosno orijentisanom polimernom uzorku ravnomerno uglovno raspoređeni oko ose orijentacije usled čega rendgenogram ima oblik rendgenograma rotacionog monokristala.

Kvantitativna ocena orijentacije može biti ostvarena izračunavanjem funkcije orijentacije. U opštem slučaju funkcija orijentacije data je relacijom:

$$f_{\alpha} = \frac{3(\cos^2 \alpha)}{2} - 1$$

gde je α - ugao ostupanja posmatranog pravca u rešetki od ose orijentacije.

Pri homogenoj sfernoj raspodeli $(\cos^2 \alpha) = \frac{1}{3}$ i za neorijentisani polimer $f_{\alpha} = 0$. Pri idealnoj orijentaciji $\alpha = 0$, $(\cos^2 \alpha) = 1$ i $f_{\alpha} = 1$. Za jednoosno orijentisane polimere neophodno je odrediti funkcije raspodele za dve od tri ose. Treća funkcija povezana je sa druge dve preko uglova elementarne celije. Na primer za ortogonalni sistem važiće relacija

$$f_{\alpha} + f_{\beta} + f_{\gamma} = 0$$

gde su f_{α} , f_{β} , f_{γ} , - funkcije orijentacije za tri glavne kristalografske ose.

Za opisivanje dvoosnih orijentacija uvodi se još jedan tip funkcije:

$$f_{\delta} = 2(\cos^2 \delta) - 1$$

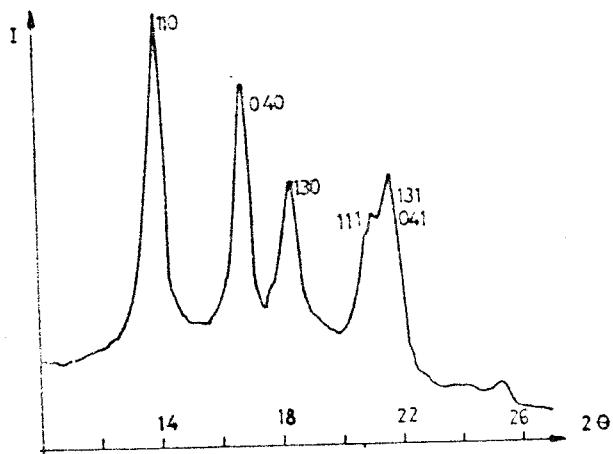
gde je δ - cilindrični ugao ostupanja posmatranog pravca u rešetki u odnosu na osu orijentacije.

Funkcija f_{δ} prelazi u nulu pri jednoosnoj orijentaciji, pošto su sve veličine δ iste verovatnoće i $(\cos^2 \delta) = \frac{1}{2}$. Funkcija f_{δ} ,isto kao i funkcija f_{α} , određuje se za tri glavne kristalogravske ose.

Da bi se ustanovio tip orijentacije potrebno je snimiti dva rendgenograma na istom uzorku tako da je upadni zrak jedanput normalno, a drugi put paralelno postavljen u odnosu na osu orijentacije. Pri tome mogu nastupiti dva slučaja: Na novom rendgenogramu se mogu javiti ili kontinualni krugovi ili delovi krugova u obliku kraćih lukova. Ako se na prvom rendgenogramu (osa orijentacije normalna na x-zrak) dobiju lukovi, a na drugom (osa orijentacije paralelna na x-zraku) puni krugovi, tada je uzorak jednoosno orijentisan i radi se o aksijalnoj teks-

turi. U slučaju da se na oba rendgenograma pojave lukovi, reč je o biaksijalnoj orijentaciji.

Za analizu orijentacije moguće je koristiti i difraktometar za kristalni prah pri čemu je neophodno omogućiti rotaciju preparata ne samo po bragovskom uglu 2θ , već i u ravni preparata. Moguća je i jedna gruba procena prisutnosti orijentacije pomoću odnosa intenziteta difrakcionih maksimuma na difraktogramu. Za idealno neorijentisani uzorak polipropilena odnos intenziteta maksimuma dobijenih refleksijom na ravnima (110), (040), (130) treba da iznosi $I_{(110)}:I_{(040)}:I_{(130)}=2:1:0,8$. Ako ovakav odnos intenziteta nije zadovoljen radi se o orijentisanom uzorku. Ovo može biti samo kvalitativna procena, jer intenziteti difraktovanih linija mogu biti poremećeni drugim faktorima.



Slika 20 Difraktogram neorijentisanog uzorka polipropilena

Posle utvrđivanja da je orijentacija prisutna i utvrđivanja tipa orijentacije, postavlja se zadatak određivanja ose kristalne rešezke polimera, koja je upravljena duž ose orijentacije. Za rendgenograme orijentisanog uzorka, snimljene na cilindričnoj kameri sa filmom, čiji je prečnik $D_k = 57,3$ mm, veličina perioda kristalne rešetke u pravcu orijentacije, izračunava se iz formule:

$$p(a,b,c) = \sqrt{(n\lambda)^2 \left(1 + \frac{D_k^2}{2L_n}\right)}$$

gde je:

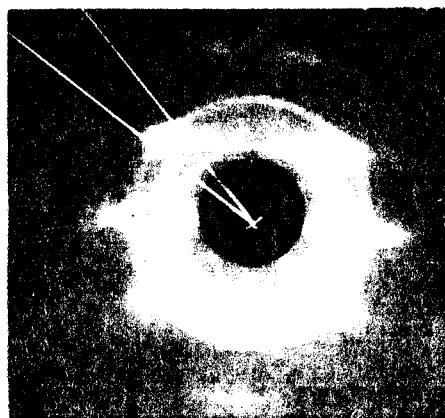
λ - talasna dužina primjenjenog x-zraka

n - slojna linija na kojoj se mogu opaziti karakteristični refleksi (paralelno ekvatorskoj liniji na filmu)

l_n - rastojanje između ekvivalentnih slojnih linija (ispod i iznad ekvatora), mereno u mm
i normalno u odnosu na slojne linije

Upoređujući veličinu P sa poznatim konstantama rešetke, moguće je odrediti koja od osa rešetke (a, b, c) je upravljena duž glavnog pravca orijentacije. Za izotaktički polipropilen, kristalografska osa c odgovara osi helikoidnog lanca molekula, pa se pri istezanju uzorka osa heliksa c orijentiše u pravcu deformacije.

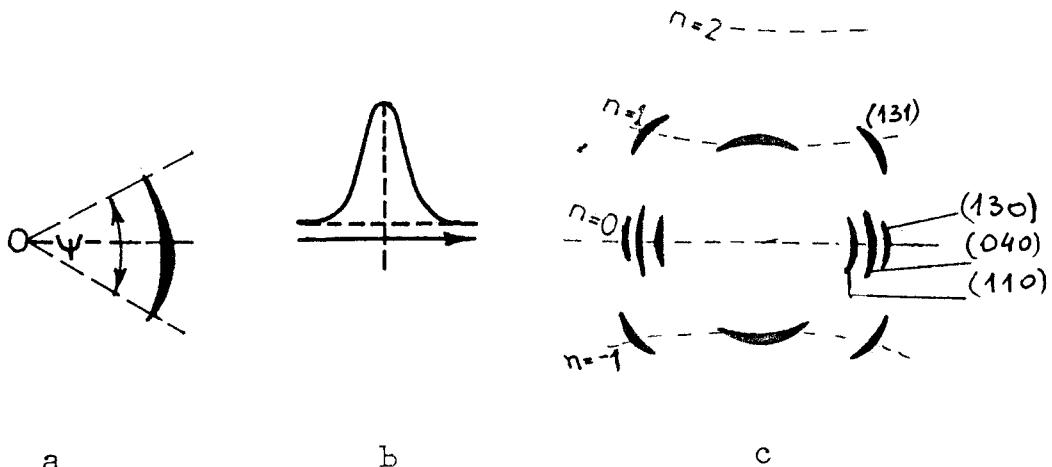
Rendgenogram izotaktičnog polipropilena, dobijen na trakastom uzorku koji je podvrgnut istezanju na hladno, prikazan je na slici 21.



Slika 21

Određivanje relativnog stepena orijentacije izotaktičnog polipropilena, istezanog pod različitim uslovima, moguće je izvršiti na relativno jednostavan način. Metoda se sastoji u merenju intenziteta i azimutne širine bilo kog maksimuma rendgenske difrakcije. Postupak se može izvesti ili sa rendgenograma dobijenog na filmu ili dobije-

nog na difraktogramu. Maksimumi rendgenske difrakcije sa delimično orijentisanog uzorka polipropilena prikazani su na slici 22 (c). Slika 22 (b) prikazuje profil jednog od maksimuma dobijen fotometriranjem duž ugla Ψ . Za veličinu ugla Ψ treba uzeti uglovno rastojanje koje odgovara azimutnoj širini difrakcione mrlje ako se stepen orijentacije procenjuje na osnovu proširenja refleksije (131)



Slika 22

Srednji ugao otklona ($\bar{\alpha}$) neke serije ravni ($h k l$) (a samim tim i normale na tu seriju ravni) od pravca orijentacije, izračunava se prema Polanićevoj jednačini [1]:

$$\cos \bar{\alpha} = \cos \Psi \cos(\Theta - \varphi)$$

gde je: Θ - polovina Bragovog ugla, a Ψ - izmerena širina po azimutu ispitivanog refleksa. φ je ugao pod kojim x-zrak pada na uzorak tj. ugao između normale na ravan uzorka i inicijalnog rendgenskog snopa iz kolimatora. Ovaj ugao za normalni upad x-zraka na ravan uzorka iznosi $\varphi = 0$. Relativan stepen orijentacije uzorka može biti izračunat pomoću jednostavne empirijske relacije (za jednoosno deformisane uzorke):

$$f = 1 - \frac{\sqrt{\bar{\alpha}^2 - \bar{\alpha}_0^2}}{\sqrt{(90^\circ)^2 - \bar{\alpha}_0^2}}$$

gde je: $\bar{\alpha}$ - ugao izračunat prema Polani^jevoj formuli
(srednji ugao orijentacije), a α_0 - širina etalonske li-
nije u stepenima koja je dobijena snimanjem etalona pod
istim uslovima kao i ispitivani uzorak. Etalonska linija
odgovara širini difraktovanog snopa od 100 % orijentisanog
uzorka. Kao etalon može da posluži neki monokristal koji
daje reflekse na uglu 2θ bliskim uglu rasejanja od ispi-
tivanog uzorka.

EKSPERIMENTALNI DEO

I. ODREDJIVANJE STEPENA KRISTALNOSTI I VELIČINE KRISTALITA KOD ČISTOG I ZASEJANOG IZOTAKTIČKOG POLIPRÓPILENA

Određivanje stepena kristaličnosti je vršeno na čistom i zasejanom polipropilenu (zasejanom sa prahom NaCl, kvarcnim brašnom SiO₂, piromelitnim anhidridom C₆H₄(C₂O₃)₂). Ispitivani uzorci su dobijeni kristalizacijom iz rastopa pri različitim temperaturama kristalizacije (0°, 100°, 120°, 140°). Cilj ovih merenja je da se ispita kako različite temperature kristalizacije, vrsta i koncentracija zasejanja utiču na stepen kristaličnosti izotaktičkog polipropilena.

Rendgenogrami uzorka dobijeni su pomoću difraktometra za prah marke „PHILIPS“ korišćenjem Rö - cevi sa bakarnom anodom, pri čemu je CuK α zračenje izdvojeno Ni - filtrom ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Režim rada Rö - cevi je bio sledeći: U = 30 KV, I = 30 mA, brzina snimanja je iznosila 1°/min, registrovanje rasejanog x-zračenja je vršeno pomoću proporcionalnog brojača.

Stepen kristaličnosti datih uzorka određivan je metodom Hermansa i Vajdingera[3]. Izračunavanje stepena kristaličnosti uzorka vršeno je prema izrazu:

$$x = \frac{1}{1 + K \frac{O_a}{O_c}}$$

Oa i Ok su veličine površina na difraktogramu koje odgovaraju amorfnoj, odnosno kristalnoj komponenti u uzorku, k - brojna konstanta koja za izotaktički polipropilen iznosi 1,297.

Pored monoklinske, α - forme polipropilena, koja je dominantna, kod nekih uzoraka došlo je do pojave stvaranja (u toku kristalizacije) β -kristalne modifikacije polipropilena. Prisutnost β - forme ispoljava se jasno na difraktogra-

mu po karakterističnom maksimumu koji je u neposrednoj blizini maksimuma (0 4 0) iz α -forme. Relativna prisutnost β -modifikacije polipropilena određena je na osnovu relacije [4] :

$$k_{\beta} = \frac{h_{\alpha}}{h_{\beta} + (h_{\alpha_1} + h_{\alpha_2} + h_{\alpha_3})}$$

gde su h_{α_1} , h_{α_2} , h_{α_3} , visine refleksija (1 1 0), (0 4 0), (1 3 0) iz α -forme, a h_{β} odgovara refleksija β -forme. Ove veličine je potrebno meriti od krive koja je granica između kristalnog i amorfног dela na difraktogramu.

Rendgenogrami čistog i zasejanog (3 % NaCl) polipropilena prikazani su na slici 23. Rendgenogram sa prisutnom β -modifikacijom polipropilena (1 % PA) dat je na slici 24.

Rezultati merenja stepena kristaličnosti i процента β -forme dati su u tabeli 2.

T A B E L A 2

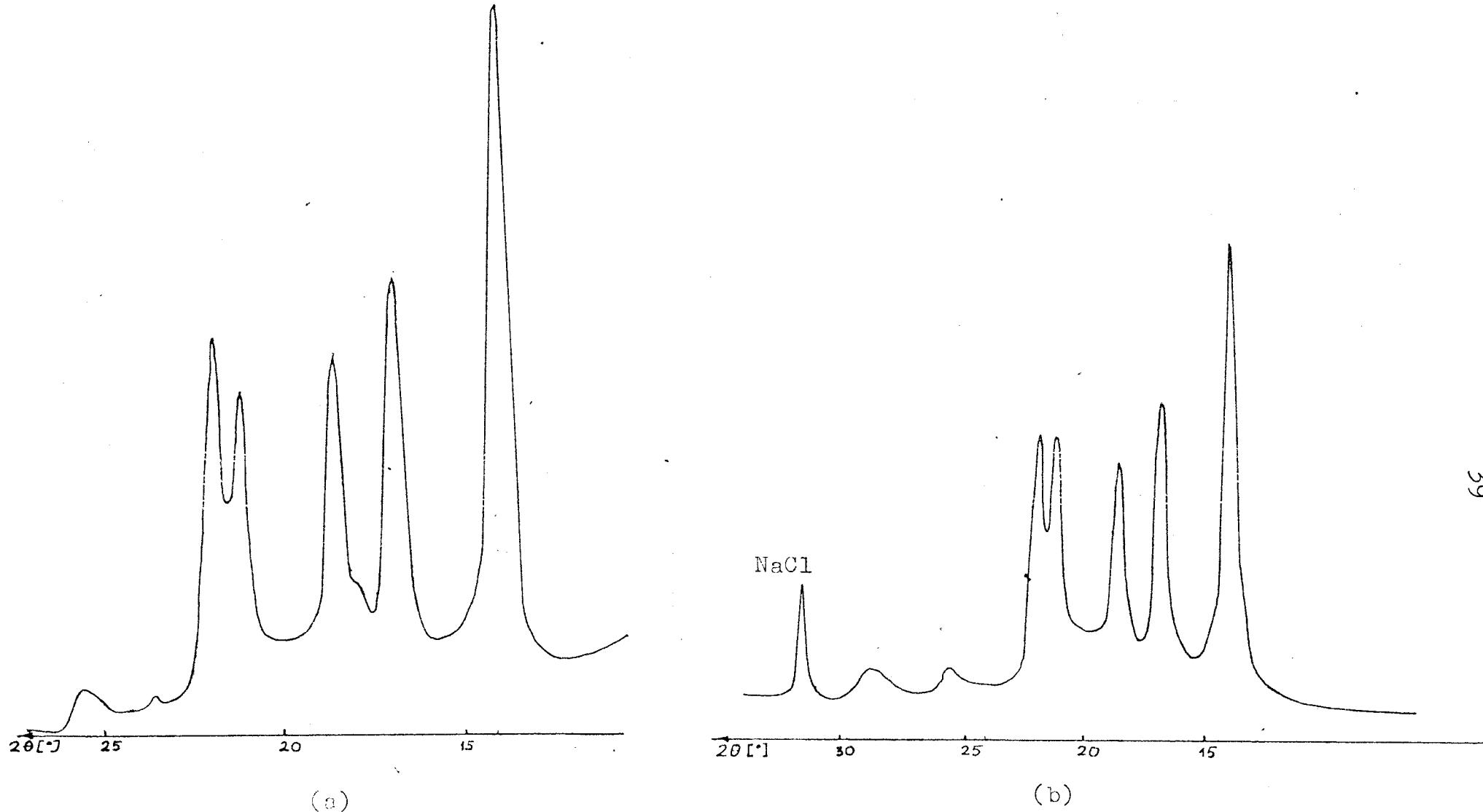
Čist PP				
t	0	100	120	140
x %	54,4	63,6	65,0	74,4
β %	-	5,0	5,0	-
PP 0,5 % NaCl				
t	0	100	120	140
x %	56,8	68,1	69,4	74,1
β %	-	5,0	-	-
PP 1 % NaCl				
t	0	100	120	140
x %	55,0	68,3	67,9	78
β %	-	...	-	-
PP 3 % NaCl				
t	0	100	120	140
x %	53,3	64,3	64,9	71,2
β %	-	5,0	-	-

T A B E L A 2 (nastavak)

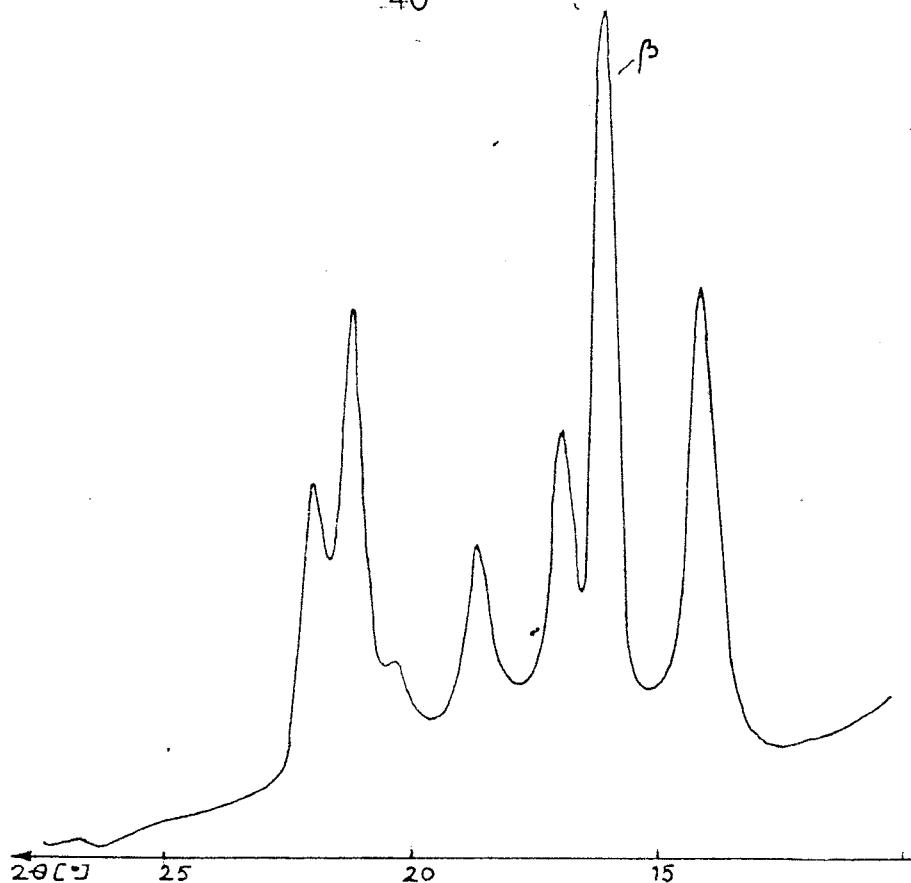
PP+1 % PA				
t	0	100	120	140
x %	62	64	68	76
β %	17	45	15	-
PP+3 % PA				
t	0	100	120	140
x %	51	70	69	75
β %	15	16	9	-
PP+0,5 % SiO ₂				
t	0	100	120	140
x %	60	72	72	79
β %	-	5	5	-
PP+1 % SiO ₂				
t	0	100	120	140
x %	56	75	80	84
β %	-	-	-	-
PP+ 3% SiO ₂				
t	0	100	120	140
x %	53	72	79	83
β %	-	-	-	-

A n a l i z a r e z u l t a t a

Stepen kristaličnosti izotaktičkog polipropilena u znatnoj meri zavisi od temperature kristalizacije. Pri temperaturi kristalizacije od 140°C postoji najoptimalniji uslovi za kristalizaciju kod svih uzoraka, tako da je stepen kristaličnosti uzorka, kristalizovanih na ovoj temperaturi najveći. On se kreće u intervalu od 71,2% - 84%. Sa smanjenjem temperature kristalizacije smanjuje se stepen kristaličnosti. Kada izotaktički polipropilen, bilo da je čist ili zasejan, kristalizacija na 0°C ima najmanju vrednost stepena kristaličnosti. Stepen kristaličnosti za ovu temperaturu kristalizacije kreće se u intervalu od 51%-66% u zavisnosti od tipa zasejavajuće supstance.



Slika 23 (a) Čist PP kristalisan na 140°C ; (b) Izotaktički PP+3% NaCl kristalisan na 120°C

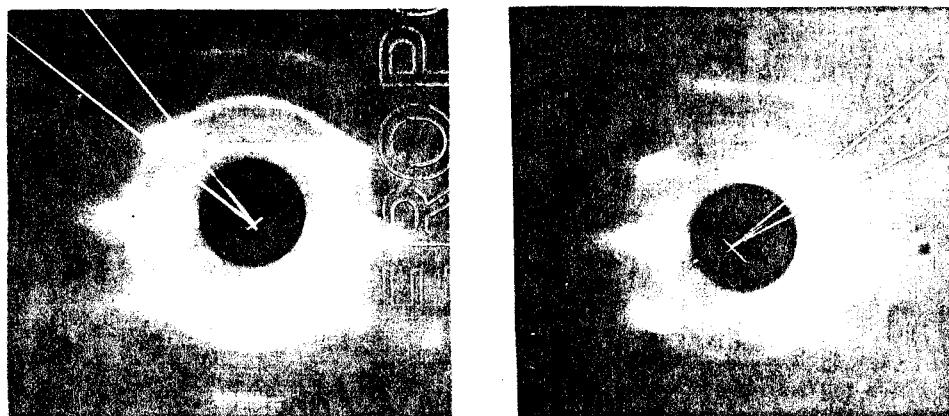


Slika 24 Izotaktički PP+1% PA kristalisan na 120°C sa bogatim prisustvom modifikacije

Zasejavanje polipropilena prahom NaCl, ili piromelitnim anhidridom, dovodi do malog porasta stepena kristaličnosti u odnosu na čist polipropilen. Zasejavanje polipropilena kvarcnim brašnom dovodi do znatnijeg porasta stepena kristaličnosti u odnosu na čist polipropilen.

Pored uzoraka kod kojih postoji samo monoklinska α -modifikacija polipropilena, javljaju se uzorci sa obe-ma prisutnim (α i β) - modifikacijama u različitim iznosima. Pojava β - forme uočljiva je narocito kod uzoraka polipropilena zasejanih piromelitnim anhidridom i to samo na nižim i srednjim temperaturama kristalizacije. Veoma veliki procenat β - forme polipropilena pojavljuje se kod uzoraka iskristalizovanog na 100°C pri zasejanju u iznosu od 1 % PA. Sa daljim porastom temperature kristalizacije β - modifikacija naglo nestaje. Može se zaključiti da zasejavanje u nižem procentu piromelitnim anhidridom uslovljava kod izotaktičkog polipropilena, pri srednjim temperaturama kristalizacije, optimalne uslove za nastanak β - kristalne modifikacije polipropilena.

Merene su dimenzije kristalita na osnovu proširenja linije (1 1 0) neorijentisanog uzorka PP u odnosu na difrakcionu liniju praha NaCl najvećeg intenziteta za $2\theta = 31^\circ 34'$. Širina ove etalonske linije na poluvisini iznosi $b_0 = 2$ mm. Širine difrakcionih linija ispitivanih uzorka na poluvisini kretale su se između 5 i 6,5 mm. Prema relaciji (6) računate su dimenzije kristalita kod uzorka PP pri čemu su dobijene vrednosti za L u granicama od 100 - 200 Å. Ovo je u dobroj saglasnosti sa rezultatima za većinu polimera koji se koriste u praksi.



Slika 25 Rendgenogrami orijentisanih uzorka polipropilena

II. ODREDjIVANjE RELATIVNOG STEPENA ORI-JENTACIJE KRISTALNIH I AMORFNIH POLIMERA

Određivanje relativnog stepena orijentacije je vršeno na čistom i zasejanom polipropilenu (zasejanje prahom NaCl i piromelitnim anhidridom $C_6H_4(C_2O_3)_2$). Svi ispitivani uzorci polipropilena su dobijeni kristalizacijom iz rastopa pri temperaturi kristalizacije od 0°C . Uzroci su zatim istezani za faktore $K(K=1,2,3,4,5)$. Uzroci gume su dobijeni pod različitim industrijskim uslovima livenja i valjanja. Na ovim uzorcima je praćena zavisnost stepena orijentacije i stepena uređenosti pri istezanju.

Orijentisani uzorci polipropilena snimljeni su ravnom kamerom za x-zrake na Rö-goniometru marke „UNIKAM“ za monokristal. Rastojanje između uzorka i filma iznosilo je oko 30mm. Upotrebljeno je CoK α zračenje izdvojeno Fe filtrom ($\lambda=1,791\text{\AA}$); vreme ekspozicije iznosilo je oko 120 min pri vrednostima napona i struje: $U=25 \text{ KV}$, $I=15 \text{ mA}$.

Slika rasejanja na gumama dobijena je na rendgen difraktometru za polikristale kao i na filmu u specijalnoj kameri sa ravnom kasetom sa mogućnošću istezanja uzorka do 500% („FLAT-PLATE“ kamera marke „PHILLIES“). Upotrebljeno je filtrirano zračenje iz rendgenske cevi sa bakarnom anodom ($\lambda=1,542\text{\AA}$). Režim rada dvokilovatne rendgenske cevi je bio $U=30 \text{ KV}$; $I=30 \text{ mA}$. Snimci dobijeni filmskom metodom eksponirani su 5 - 8 časova.

II 1. K A R A K T E R I S A N J E O R I J E N T A C I J E P O L I P R O P I L E N A

Stepen orijentacije istezanih uzoraka određen je na osnovu difrakcije x-zraka registrovane filmskom metodom pomoću azimutne širine refleksije (l 3 l). Korišćenjem Polanićeve jednačine

$$\cos \bar{\alpha} = \cos \psi \cos(\theta - \varphi)$$

za normalni upad x-snopa na orijentisanu pločicu uzorka $\varphi = 0$ i za određenu azimutnu širinu refleksije ψ , izračunava se srednje odstupanje normale na seriju ravni (l 3 l), od pravca koji bi zauzimao kod idealno orijentisanog uzorka. Relativni stepen orijentacije kristalnih domena u istezanom uzorku može se izračunati iz empirijske formule za jednoosnu orijentaciju

$$f = 1 - \frac{\sqrt{\bar{\alpha}^2 - \bar{\alpha}_0^2}}{\sqrt{(90^\circ)^2 - \bar{\alpha}_0^2}}$$

gde je: $\bar{\alpha}$ - srednji ugao otklona izabrane serije ravnih kristalnog uzorka podvrgnutog istezanju (izračunato prema gornjoj jednačini), a $\bar{\alpha}_0$ odgovarajuća veličina etalonskog uzorka idealno orijentisanog ($f = 1$). U svojstvu etalonskog uzorka može se koristiti monokristal dimenzija sličnih kao i ispitivani uzorak koji daje refleksiju pod približno istim uglom kao analizirana refleksija orijentisanog polipropilena. Ovde je korišten monokristal KDP pogodne veličine i jedna od njegovih refleksija dobijena na rendgenogramu iz pogodnog uglovnog područja. Azimutna širina referentne refleksije iznosi $\psi_0 = 60^\circ$. Neki rendgenogrami ispitivanih uzoraka dati su na slici (25). Rezultati merenja stepena orijentacije čistog i zasejanog polipropilena kristalisanog pri 0°C i istezanog za faktor K prikazani su u tabeli 3.

T A B E L A 3

Čist PP	PP+1% PA	PP+3% PA
$k = 2 f = 0,80$	$k = 2 f = 0,80$	$k = 3 f = 0,80$
$k = 3 f = 0,85$	$k = 3 f = 0,85$	
$k = 4 f = 0,86$	$k = 4 f = 0,86$	
$k = 5 f = 0,87$		
PP+0,5% NaCl	PP+1% NaCl	PP+3% NaCl
$k = 4 f = 0,86$	$k = 2 f = 0,81$	$k = 2 f = 0,80$
	$k = 4 f = 0,86$	$k = 3 f = 0,84$

A n a l i z a r e z u l t a t a

Karakterisanje orijentisanih uzoraka relativnim stepenom orijentacije, pokazuje da su svi istezani uzorci orijentisani u znatnoj meri (interval vrednosti za f se kreće od 0,80 do 0,87). Ne primećuje se neki značajan uticaj zasejavajućih komponenata na stepen orijentacije, koji se u ovom uskom intervalu menja prvenstveno usled različitog stupnja istezanja uzorka.

II 2. K V A L I T A T I V N A P R O C E N A N A D -
 M O L E K U L A R N O G U R E Đ I V A N J A
 A M O R F N I H U Z O R A K A G U M E P R I
 N E D E R F O M I S A N O M I I S T E G N U T O M
 S T A N J U

Svi ispitivani uzorci guma mogu se podeliti u dve grupe:

1) Na difraktogramima prve grupe uzoraka dok nisu podvrgnuti istezanju, pojavljuje se samo jedan difuzni maksimum rasejanog zračenja na oko $19,5^{\circ}$ Bragovog ugla. Ovom maksimumu odgovara najčešće susretano rastojanje među molekulima od oko $5,5 \text{ \AA}$ ^[5]. Prilikom istezanja ovih uzoraka (do 200%) u pravcu livenja, dolazi do izmene difrakcione slike, tako što se pored glavnog difuznog maksimuma javlja još jedan na Bragovom uglu od $7,5^{\circ}$. Ovaj maksimum ukazuje na pojavu dodatnog uređivanja uzorka i na

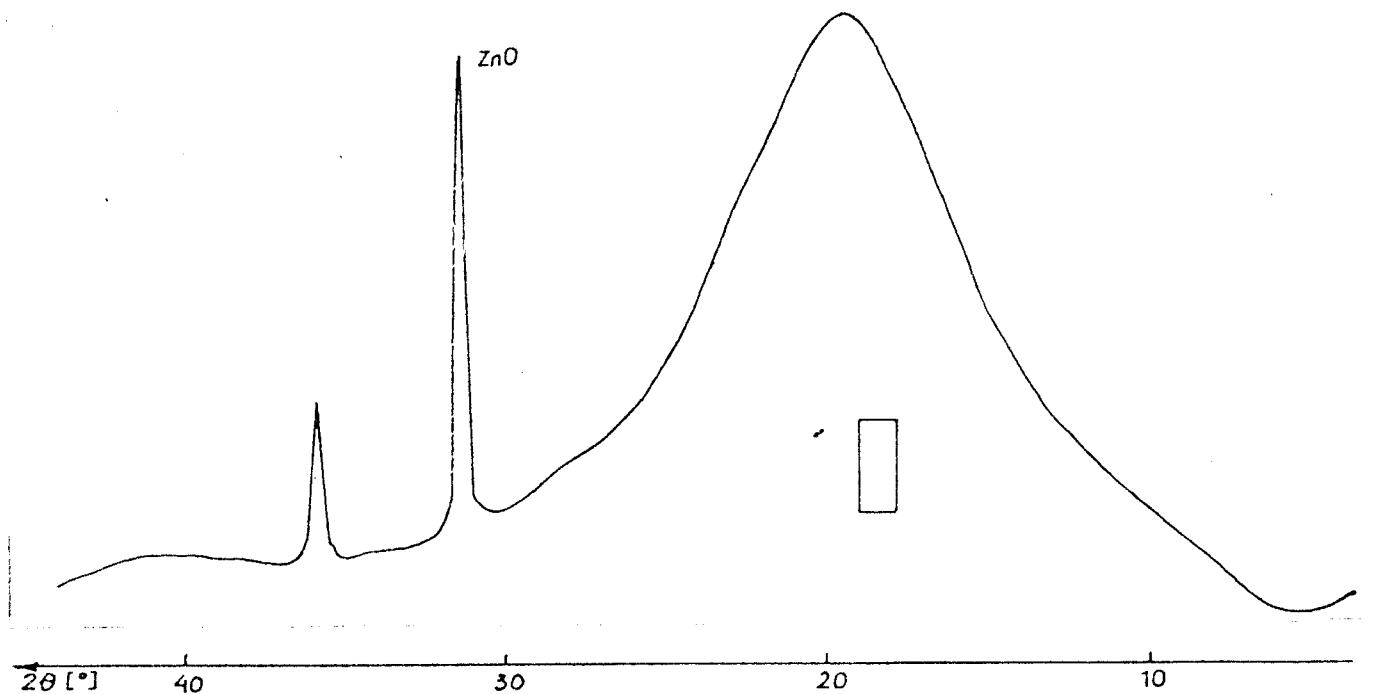
postojanje još jednog često ponavljaajućeg rastojanja u strukturi amorfног polimera. To rastojanje iznosi oko 14.2 \AA i predstavlja rastojanje između molekula iz viših sfera koordinacije [6]. Ovo dopunsko uređivanje prilikom istezanja uzorka ispoljava osobinu anizotropije u odnosu na pravac istezanja. Stepen dopunskog uređivanja je manje izražen u slučaju istezanja uzorka u pravcu normalnom na prvobitni pravac istezanja (pravac livenja i presovanja uzorka). Na gore opisane pojave ukazuju snimci rasejanja x-zraka prikazani na slikama 26 (a, b, c).

Pored širokih difuznih maksimuma amorfног polimera, uočljivi su i oštiri difrakcioni maksimumi umešanog kristalnog praha ZnO.

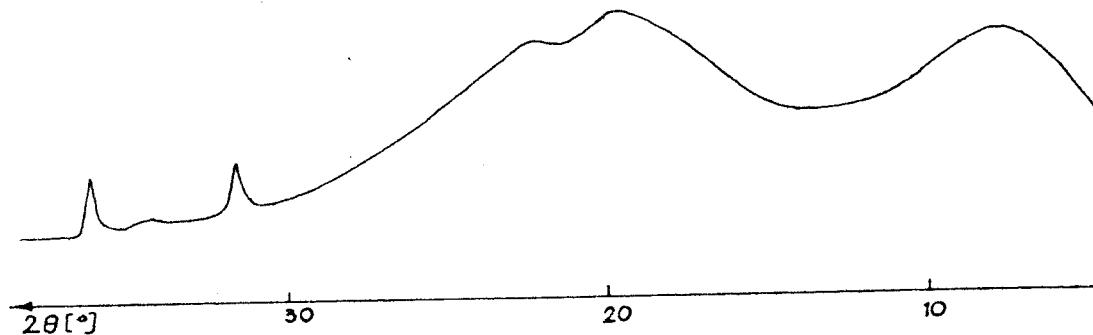
2) Druga grupa uzoraka daje rendgenograme sa dva difuzna maksimuma čak i ako uzorci nisu podvrgnuti istezanju. Za maksimalno moguće istezanje uzorka, difraktogram se ne menja: oba difuzna maksimuma ostaju i dalje prisutna uz nešto povećane intenzitete. Glavni maksimum ($19,5^\circ$) ispoljava kod ovih uzoraka izvesnu asimetričnost tako što mu intenzitet sporije opada na stranu većih uglova. Kod uzorka br. II jasno se može raspoznati nov difuzni maksimum na Bragovom uglu oko 22° , dakle u neposrednoj blizini glavnog maksimuma, što prouzrokuje njegovu asimetričnost. Novom maksimumu se može pripisati postojanje često prisutnog rastojanja u amorfном polimeru od oko $4,8 \text{ \AA}$. U gore pomenu-toj literaturi [6] i ovo se rastojanje opisuje kao moguće međumolekularno rastojanje iz prve sfere koordinacije. Tipičan rendgenogram ove serije uzoraka dat je na slici (27).

A n a l i z a r e z u l t a t a

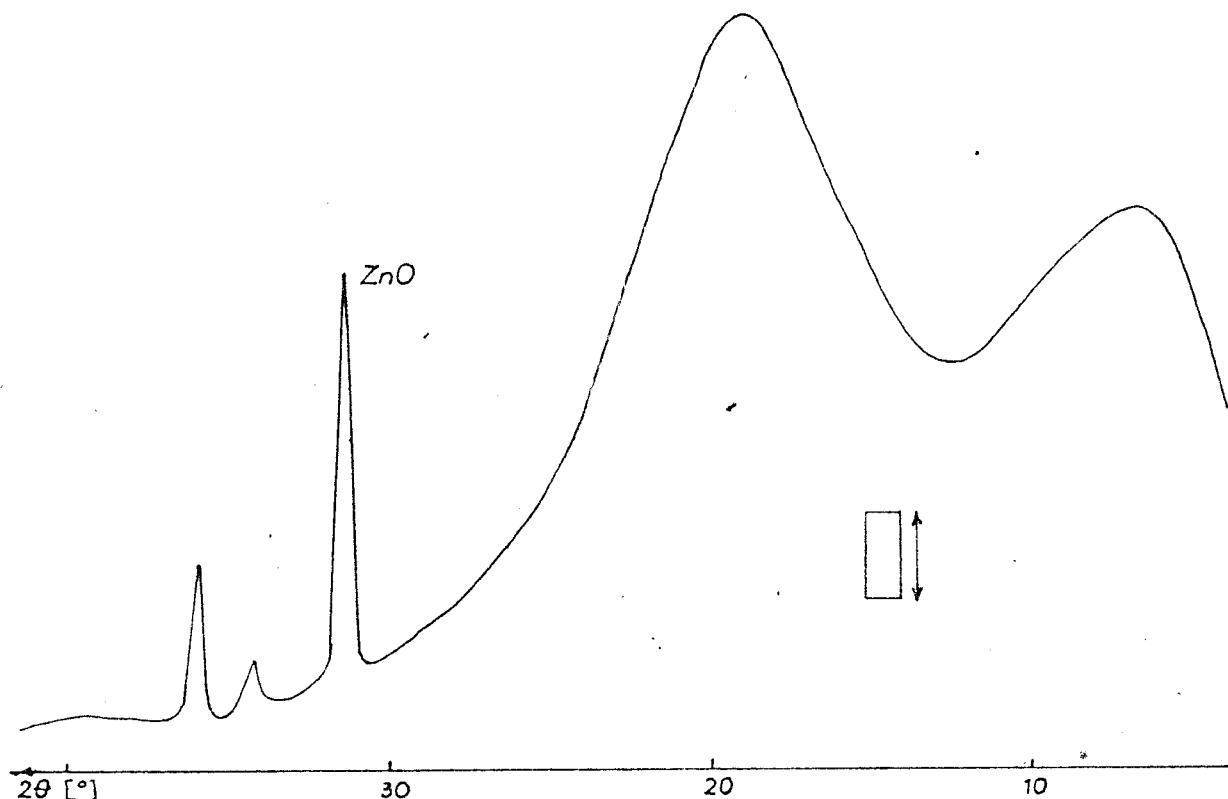
Snimci dobijeni pomoću ravne kamere sa filmom pokazuju da kod istezanih uzoraka (istezanje oko 500 %) dolazi do pojave razvučenih refleksija karakterističnih za orijentisane uzorke. I pored dugotrajnih ekspozicija nisu dobijeni dovoljno kontrasni snimci koji bi jasnije pokazivali efekat orijentacije.



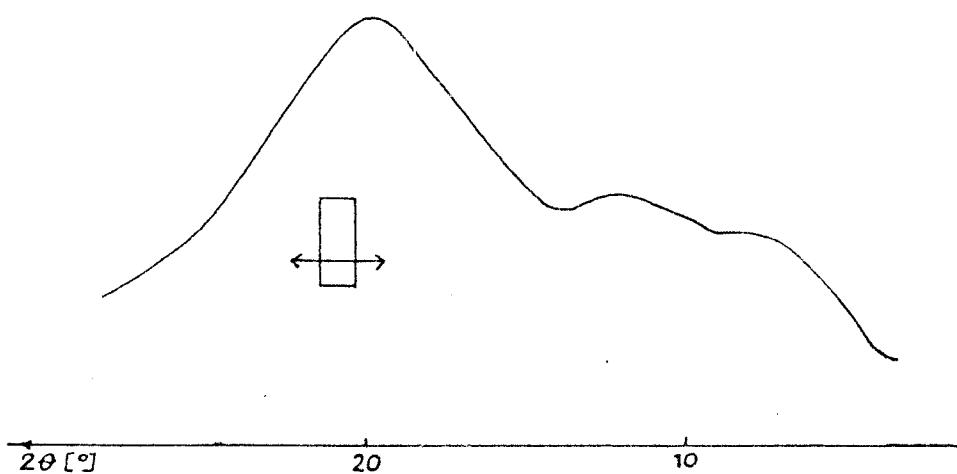
Slika 26 a Difraktogram neistezanog uzorka gume



Slika 27 Tipičan rendgenogram iz druge serije uzoraka gume kod kojih se ne menja difrakciona slika sa istezanjem



Slika 26 b Difraktogram uzorka gume istezanog u pravcu presovanja



Slika 26 c Difraktogram uzorka gume istezanog u pravcu poprečnom na pravac presovanja

Rezimirajući opisane rezultate može se zaključiti da uzorci gume iz prve serije već pri slabijim istezanjima bivaju dodatno uređeni do stepena do koga su uzorci druge serije uređeni i pre deformacije istezanja. Taj stupanj uređenosti predstavlja ujedno i granicu uređivanja za obe serije uzoraka u ispitivanim uslovima (sobna temperatura i relativno nizak stepen istezanja).

III. KONSTRUISANJE KAMERE ZA DIFRAKCIJU POD MALIM UGLOM

Malougaona difrakcija se karakteriše Bragovim uglom θ ispod 2° i slabim intenzitetom rasejanog zračenja. Za dobijanje difrakcione slike malougaonog rasejanja konstruišu se specijalne kamere. Malougaone kamere treba da imaju sledeće karakteristike:

1) Veliko rastojanje između filma i uzorka (da bi se dobilo dobro razdvajanje difrakcionih maksimuma pošto je Bragov ugao mali).

2) Mogućnost evakuisanja vazduha iz kamere do pritiska od 5 mm Hg (da ne bi dolazilo do apsorpcije difraktovanog zračenja na vazduhu).

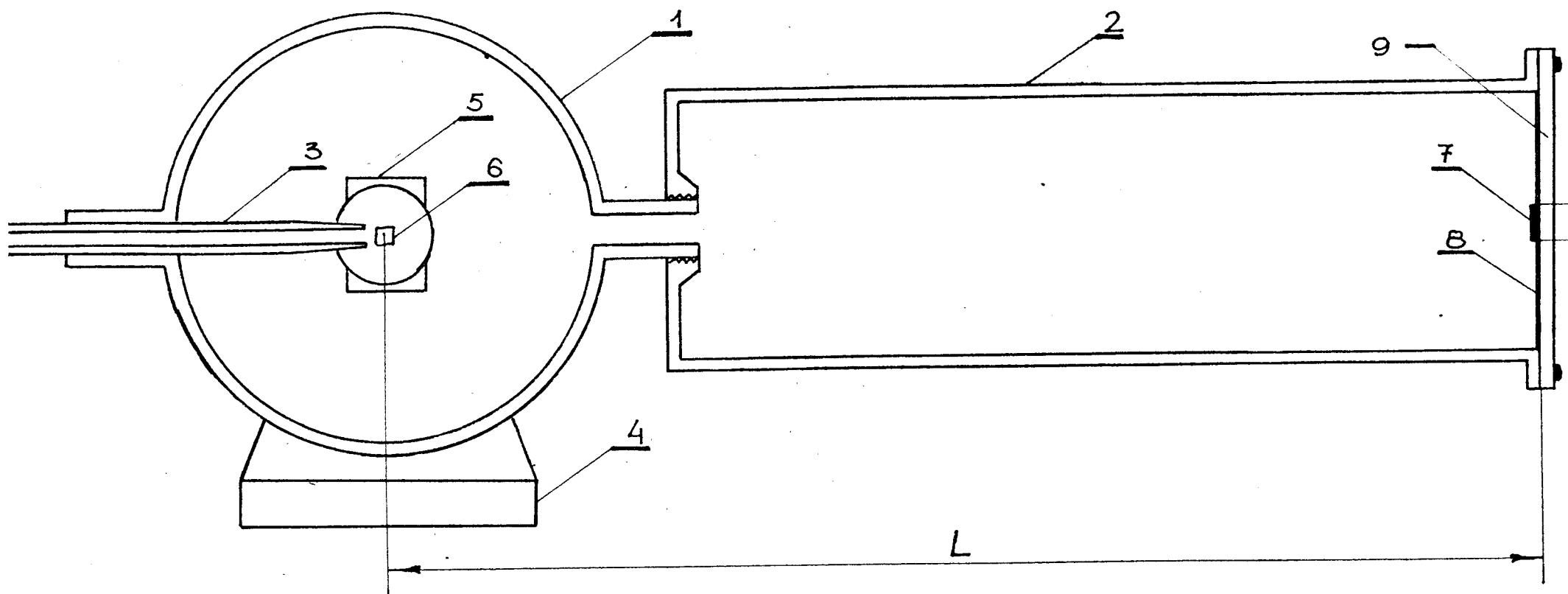
3) Dobro kolinisan snop rendgenskog zračenja (da ne bi rasejano zračenje pod malim uglom bilo unutar direktnog snopa).

Na sl. (28)dat je presek jedne kamere za registrovanje rasejanja pod malim uglovima. Malougaona kamera sa slike predstavlja doradu širokougaone Gandolfijeve kamere, koja se koristi za snimanje kristalnog praha monokristala. Ovako doradena kamera može istovremeno da radi i kao širokougaona i kao malougaona kamera. Ona se sastoji iz dva osnovna dela; Gandolfijeve širokougaone kamere i aluminijumskog cilindra koji se montira na Gandolfijevu kameru.

Gandolfijeva kamera je konstruisana tako da može da se evakuše vazduh iz nje. Ona ima na poklopcu priključke za vakum pumpu i manometar.

Aluminijumski produžni cilindar se jednim svojim krajem montira na mesto antikolimatora Gandolfijeve kamere. Drugi kraj aluminijumskog cilindra ima poklopac koji se pričvršćuje za cilindar i na koji se stavlja film. Da bi se postiglo bolje zaptivanje, između cilindra i poklopcu se stavlja gumeni dihtung. Na poklopcu cilindra se

- 1 KUĆIŠTE GANDOLFIJEVE KAMERE
- 2 PRODUŽNI CILINDAR
- 3 KOLIMATOR
- 4 DRŽAČ KAMERE
- 5 DRŽAČ UZORKA
- 6 UZORAK
- 7 OLOVNA PLOČICA
- 8 FILM
- 9 POKLOPAC CILINDRA



SL.28 PRESEK MALOUGAONE KAMERE

nalazi mala kružna olovna pločica, koja apsorbuje zračenje direktnog snopa. Poklopac cilindra predstavlja ujedno kasetu za film kod malougaone kamere.

Kamera ima sledeće karakteristike:

- 1) Rastojanje između filma i uzorka je $L = 400 \text{ mm}$.
- 2) Prečnik olovne pločice je $R = 6,74 \text{ mm}$.
- 3) Može da se evakuiše vakum pumpom.

Veliko rastojanje između filma i uzorka (L) omogućava dobro razdvajanje difrakcionih maksimuma. Prečnik olovne pločice (R) sa rastojanjem (L) određuje minimalni Bragov ugao koji može da se registruje, odnosno određuje maksimalnu periodičnost (d) koja može da se određuje kamerom.

$$\frac{\frac{R}{2}}{L} = \operatorname{tg} 2\theta_{\min}$$

$$\theta_{\min} = \frac{\operatorname{arctg} \frac{R}{2L}}{2}$$

$$\theta_{\min} = \frac{\operatorname{arctg} \frac{6,74}{2 \cdot 400}}{2}$$

$$\theta_{\min} = 0,24^\circ$$

θ_{\min} - minimalni Bragov ugao koji može da registruje kamera.

Koristeći Bragovu jednačinu možemo da odredimo maksimalnu periodičnost koju registruje kamera.

$$2d_{\max} \sin \theta = \lambda$$

$$d_{\max} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\min}}$$

$$d_{\max} = \frac{1,542}{2 \sin 0,24}$$

$$d_{\max} = 184 \text{ \AA}$$

Ova moć razlaganja malougaone kamere je na donjoj granici primenljivosti. Dobro konstruisane kamere tipa KRATKI mogu registrovati period reda veličine $10^3 \text{ } \text{\AA}$. Ovakvo mala moć razlaganja uslovljena je pre svega velikom divergencijom upadnog snopa što ne dozvoljava upotrebu zaustavne olovne pločice manjeg radijusa. U cilju poboljšanja karakteristika kamere za difrakciju pod malim uglom neophodno je zameniti dosad korišteni kolimator („STOE“ $\Theta = 0,3 \text{ mm}$) drugim kolimatorom sa manjom divergencijom upadnog snopa.

L I T E R A T U R A

1. M. A. Martinov, K. A. Viligžanina, Rentgenografija polimerov, Lenjingrad 1972.
2. A. S. Pozner, Difrakcija rentgenovskih lučej (interna publikacija)
3. A. H. Perepečenko, Fizika polimerov, Moskva 1978.
4. V. Divjaković, Osnovi fizičke mineralogije sa kri-stalografijom, Novi Sad 1982.
5. V. Divjaković, Uticaj morfologije na svojstva poli-olefina (elaborat), tehnološki fakultet, Novi Sad 1981.
6. A. M. Šur, Visokomolekularnie soedinenijia, Moskva 1979.
7. DŽ. Menson, L. Sperling, Polimernie smesi i kompoziti, Moskva 1979.
8. B. Vunderlich, Fizika makromolekul, Moskva 1976.
9. J. S. Lipatov, V. V. Šilov, J. P. Gomza, N. E. Kru-gljak, Rentgenografičeskie metodi izuchenija polime-rnih sistem, Kiev 1982.
10. Akademija nauk ukrainskoj SSR, Fizikohimičeskie svojstva i struktura polimerov, Kiev 1977.
11. Leroy E. Aleksander, x-Ray Diffraction Methods in Polimer Science
12. M. G. Broadhurst and G. T. Davis, Ferroelectric Polarization in Polymers, Washington, 1980.
13. Von M. Compostella, A. Coen und Floriana Bertinotti, Fasern und Filme aus isotaktischem Polypropylen, Istituto Ricerche Polymer, Terni (Italien).

[1] M. A. Martinov, K. A. Villegžanina, Rentgenografija polimerov, Lenjingrad 1972.

[2] A. S. Pozner, Difrakcija rentgenovskih lučej (interna publikacija)

3. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromol. Chem, 44-46, 24 (1961).
4. J. S. Lipatov, V. V. Šilov, J. P. Gomza, N. E. Krugljak, Rentgenografičeskie metodi izuchenija polimernih sistem, Kiev 1982.
5. A. S. Posner, National Bureau of Standards
6. A. F. Skriševskij, Strukturni analiz žitkostei i amorfnih tel, Moskva 1980.

