

# پیشرفت‌های اخیر در شناسایی پلیمرها با استفاده از پراش پرتو ایکس

ترجمه: لیلا بزاز تولمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۱/۸/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۲/۱۱/۲۰

پس از مقدمه‌ای بر ساختار و شکل‌شناسی پلیمرها، پارامترهای ساختاری که معمولاً با استفاده از فنون پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری می‌شوند، مرور می‌شود. قابلیت‌های نوین اندازه‌گیری و ارتباط آنها با درک مبانی ساختاری عملکرد بحث خواهد شد. برای نشان دادن پیشرفت‌های اخیر پراش پرتو ایکس در پلیمرها، دو فن ریزپراش و پراکندگی افزایش یافته سطحی، دو زمینه مطالعه سینتیک تبلور و تغییر شکل پلیمر و دومتال از تجزیه و تحلیل داده‌ها شامل تحلیل کامل الگوی زاویه باز دوبعدی و الگوهای پراش زاویه کوچک دوبعدی در بردارمختصات بیضوی ارائه خواهد شد.

## چکیده



لیلا بزاز تولمی

## واژگان کلیدی

شناسایی پلیمرها،  
پراش پرتو ایکس،  
پراش پرتو ایکس با زاویه باز،  
پراش پرتو ایکس با زاویه کوچک،  
ریزپراش

\* منبع:

Murthy N.S., Recent Developments in Polymer Characterization Using X-Ray Diffraction, *Rigaku J.*, 21, 15-24, 2004..

## مقدمه

تنوع مواد پلیمری که به طور گسترده به شکل الیاف، پلاستیک‌ها، فیلم‌ها و پوشش‌ها استفاده می‌شوند، ناشی از آرایش ساختاری پیچیده در این مواد است. مدت مدیدی است که پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction, XRD) به طرز موفقیت‌آمیزی برای مطالعه جنبه‌های مختلف این ساختارها در پلیمرهای نیمه‌بلورین استفاده شده است که شامل گرمانرم‌ها، الاستومرهای گرمانرم و پلیمرهای بلور مایع می‌شوند.

با وجود به‌کارگیری روش‌های کاملاً اثبات شده بسیاری در تعیین ساختار مولکولی، ارزیابی بلورینگی و تجزیه و تحلیل بافت برای افزایش سرعت و دقت ادامه دارد، فنون جدیدی نیز به طور مداوم معرفی می‌شوند. اکنون با دسترسی به منابع پرتو ایکس با قدرت، آشکارسازهای پرسرعت و روش‌های سریع‌تر تجزیه و تحلیل داده‌ها، بررسی ساختار در تفکیک فضایی بیشتر و مقیاس‌های زمانی کمتر امکان‌پذیر شده است. به عنوان مثال، دنبال کردن توسعه ساختار در خط فراروش، مانند عملیات ریسندهی و کشش یا در اکستروژن فیلم‌ها با تفکیک زمانی کمتر از ۱ ثانیه [۴-۱] یا بررسی بررسی ناهمگونی‌های ساختاری القا شده به وسیله دما و تنش در فواصل چند میکرومتر که طی فراروش وجود دارند، امکان‌پذیر است. این پیشرفت‌ها حتی امکان تجزیه XRD با سایر فنون شناسایی مثل تجزیه گرمایی [۸]، رئولوژی، طیف‌بینی و میکروسکوپی [۹] را نیز می‌دهند.

برخی از این توسعه‌ها که برای درک ساختار مرتبه‌ای (hierarchical structure) و ناهمگونی در پلیمرها مفید هستند و همچنین تجزیه و تحلیل داده‌های دوبعدی که اکنون معمولاً طی این اندازه‌گیری‌ها به دست می‌آیند، بحث می‌شوند.

## ساختار پلیمرهای نیمه بلورین

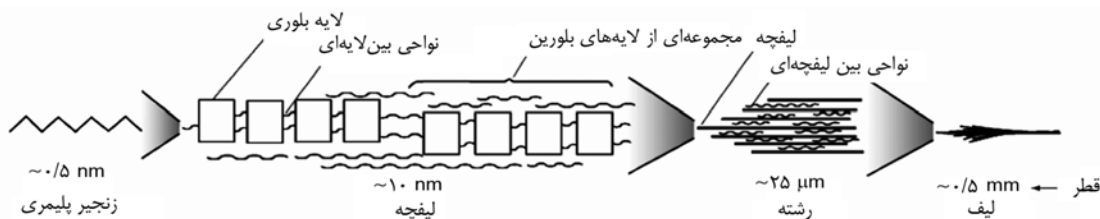
پلیمرها می‌توانند سلسله مراتب ساختاری در مقیاس‌های طولی

چندگانه نشان دهند (شکل ۱) [۱۱، ۱۰]. همان‌طور که پلیمر از حالت مذاب سرد می‌شود، کسری از زنجیرهای پلیمری (به قطر  $0.5 \text{ nm}$ ) به شکل صفحات بلوری یا بلورچه‌های کوچک (به اندازه  $10 \text{ nm}$ )، بلوری می‌شوند و کسر دیگری طی فرایند انجماد در حالت مذاب آن بی‌شکل باقی می‌ماند. سازمان‌یابی این بلورها به سطح بعدی سلسله مراتبی به محدودیت‌های بیرونی بستگی دارد. در الیاف، این لایه‌ها درون لیفچه‌ها (به طول  $100 \text{ nm}$ ) سازمان‌یابی می‌شوند که به نوبه خود رشته‌ها (به قطر  $5 \mu\text{m}$ ) را ایجاد کرده و سپس منجر به تشکیل الیاف (به قطر  $0.5 \text{ mm}$ ) می‌شود. در غیاب نیروی جهت‌یابی، لایه‌ها به گویچه‌ها (به قطر  $10-1 \mu\text{m}$ ) سازمان می‌یابند. پراش پرتو ایکس می‌تواند برای به دست آوردن داده‌های ساختاری در سه واحد طول  $10^1$ ،  $10^2$  و  $10^3$  با استفاده از به ترتیب پراش در زاویه باز، کوچک و بسیار کوچک به کار رود.

ساختارهای پیوستار (continuum) میان حدود نهایی آنچه که عموماً فازهای بلورین و بی‌شکل اطلاق می‌شوند، در پلیمرهای واقعی وجود دارد. این ترکیب‌ها دارای سازمان‌یابی پیچیده‌ای هستند. اما مدلی که پلیمرهای نیمه‌بلورین را به شکل عبارت‌هایی از دو فاز، میانگین فاز بی‌شکل و بلورین توصیف کند، برای بسیاری از اهداف عملی کفایت می‌کند. در مدل دوفازی، کسری از ماده که بلورین است، بلورینگی یا شاخص بلورینگی پارامتر مهمی به شمار می‌رود. بلورینگی می‌تواند از پویش پراش پرتو ایکس زاویه باز (WAXD) و مقایسه مساحت زیر پیک‌های بلوری با کل شدت پراکنده شده معین شود [۱۲].

صحت و دقت این اندازه‌گیری‌ها می‌تواند با رسم خط مبنای مناسب، با استفاده از الگوی بی‌شکل مناسب و انتخاب دقیق پیک‌های بلوری بهبود یابد [۱۴، ۱۳]. بی‌نظمی در حوزه بلوری با اندازه‌گیری اندازه بلورچه‌ها ارزیابی می‌شود که با پهنای شعاعی  $\Delta(2\theta)$  بازتاب‌ها در زاویه  $2\theta$  در معادله شرر (Scherrer) ارتباط دارد. در واقع، دو سهم برای پهنای وجود دارد: یکی اندازه و دیگری پارابلورینگی یا ریزکرنش [۱۶، ۱۵].

تجزیه مفصل‌تر بر اساس روش وارن-آوریباخ (Warren-Averbach)،



شکل ۱- یک مدل برای ساختار مرتبه‌ای در پلیمر نیمه بلورین جهت یافته.

عبوری (TEM) قابل دسترس است، اما با این مزیت که پراش پرتو ایکس در زوایای کوچک نیاز به هیچ نوع آماده‌سازی ندارد و داده‌های حاصل از این روش مربوط به مساحت متوسطی در حدود بیشتر از  $1 \text{ mm}^2$  است. همچنین این روش برای مطالعه صورت‌بندی، اندازه و دینامیک پلیمرها در محلول‌ها و ژل‌ها نیز به‌کار برده می‌شود.

### روش‌های جدید مطالعه ساختار پلیمرها

اگرچه مدل دوفازی در پلیمرها می‌تواند برای درک کیفی خواص پلیمرها مفید باشد، اما برای پیشگویی کمی خواص پلیمرها کافی نیست. به‌همین دلیل نیاز به دانش دیگری وجود دارد که بتواند شناخت و توزیع فاز نرم (بی‌شکل) و سخت (بلورین) و برهم‌کنش بین این دو فاز را توضیح دهد. فنون جدیدی که در طول دهه گذشته معرفی شده‌اند، به طور دقیق می‌توانند ما را در به‌دست آوردن این اطلاعات یاری کنند. برخی از این فنون در این جا شرح داده می‌شوند.

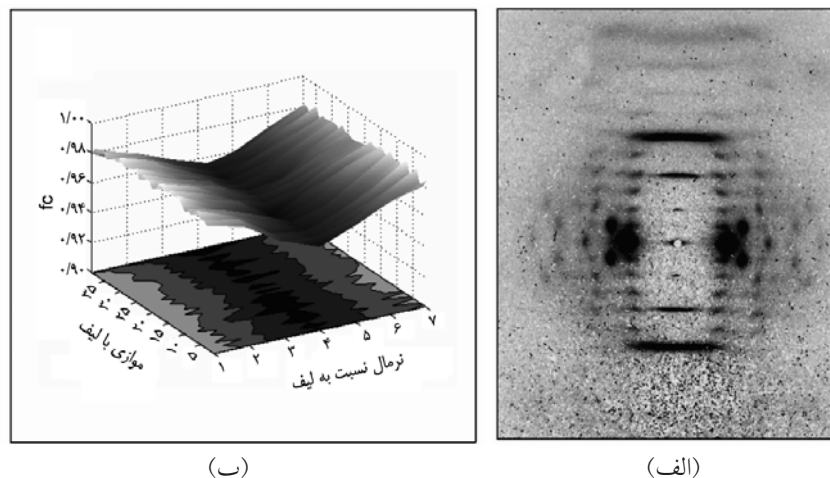
#### پراش ریزباریکه

بیش از ۲۵ سال است که پراش ریزباریکه یا ریزپراش در صنعت نیمه‌رساناها استفاده می‌شود [۲۵]. اکنون از آن برای آزمودن مواد پلیمری به‌کار می‌روند. در اغلب شناسایی‌های معمول پلیمرها، فرض می‌شود که ساختار همگن است. اما این فرض همیشه درست

به طور گسترده‌ای در فلزات و سرامیک‌ها و کمتر در پلیمرها به طور گسترده به کار برده می‌شود [۱۷]. البته بی‌نظمی در حوزه بلوری از راه بررسی ابعاد سلول واحد نیز قابل مطالعه است. اما محاسبه پارامترهای سلول واحد نیاز به اندازه‌گیری صحیح موقعیت  $2\theta$  برای بسیاری از پیک‌های بلوری دارد که این اندازه‌گیری دقیق می‌تواند بسیار مشکل باشد. بنابراین در عمل، موقعیت‌های نسبی پیک‌های بلوری برای اندازه‌گیری صحیح تغییرات پارامترهای سلول واحد به کار برده می‌شوند [۱۸، ۱۹].

ساختارها در واحدهای طولی بزرگتر از یک سلول واحد (تقریباً  $10 \text{ nm}$  به جای  $1 \text{ nm}$ ) می‌توانند به روش پراش پرتو ایکس زاویه کوچک (SAXS) مطالعه شوند. لازم به ذکر است که روش بررسی برای این آزمون به طور گسترده‌ای توسعه یافته و در هر کتاب مرجعی یافت می‌شود [۹، ۲۴-۲۰]. همان‌طور که WAXD برای مطالعه جهت‌گیری بلورها و قرار گرفتن زنجیرها در این بلورها می‌تواند استفاده می‌شود، SAXS برای مطالعه نوسانات چگالی الکترونی که به‌دلیل ناهمگنی ساختاری در فواصل خیلی بزرگتر اتفاق می‌افتد کاربرد دارد.

فن SAXS با اندازه‌گیری پارامترهایی مثل فاصله صفحات، ارتفاع، قطردسته‌ای از لایه‌ها و ضخامت لایه گذار بین‌حوزه بلورین و بی‌شکل به طور گسترده برای مطالعه ساختارهای لایه‌ای به‌کار برده می‌شود. در تجزیه الیاف، این روش می‌تواند اطلاعاتی در مورد شکل‌شناسی رشته‌ها و قطر الیاف، جهت‌گیری و ناهمگنی در ابعاد بزرگ مثل حفره‌ها و خلل و فرج‌ها و ترک‌ها و شکاف‌ها بدهد. این اطلاعات تا حدودی مشابه آنچه که از راه میکروسکوپ الکترونی



شکل ۲- (الف) اطلاعات مربوط به پراش پرتو ایکس در زوایای باز برای یک لیف کولار با پرتو به قطر  $3 \mu\text{m}$  و (ب) منحنی عامل جهت‌گیری Herman.

تصویر میکروسکوپ نوری قطبیده است) را نشان می‌دهد. سه تصویر بزرگ شده تفاوت بافت‌ها را برای سه بلور به فاصله‌های  $60 \mu\text{m}$  نشان می‌دهد.

در این ارتباط تحقیقات دیگری نیز روی بلورهای مایع پراکنده در پلیمر و در صفحات نمایشگر کاربرد دارند انجام شده است [۲۸].

پراش ریزباریکه نه تنها در WAXD بلکه در SAXS هم برای اندازه‌گیری انحراف میکروالیافی بلورین سلولوز نسبت به محور لیف به کار برده می‌شود. این کار با بررسی پهن شدگی سمتی (azimuthal) روی خط استوایی در پراش زاویه کوچک و در بازتاب‌های براگ و همچنین بررسی پراش‌های پراکنده روی خطوط لایه‌ای انجام می‌شود. از بخش استوایی نمودار پراش لیف، برای بررسی بی‌نظمی بین میکرولیفچه‌های سلولوز و نقایص داخل بلورها [۲۹] استفاده می‌شود. پراش ریزباریکه همچنین در درک فصل مشترک‌ها، مثل شکل‌شناسی مناطق ترانس بلوری مفید هستند. اگرچه روش‌های پیش‌گفته یا بعداً به آن اشاره خواهد شد، همه با منابع سینکروترون انجام شده‌اند، اما باید توجه کرد که با امکانات داخلی هم این اندازه‌گیری‌های مهم قابل انجام هستند. هم‌اکنون از پرتوهای ایکس با تمرکز میکرو تولید شده با لوله‌های موئین شیشه‌ای برای بررسی مناطقی به کوچکی  $50 \mu\text{m}$  با استفاده از ژنراتورهای درزگیری شده یا ژنراتورهای با آند چرخنده به کار می‌رود.

### پراش فرودی تماسی (GID)

بررسی ناهمگنی مواد با روشی کاملاً متفاوت یعنی روش پراش فرودی تماسی (Grazing Incidence Diffraction, GID) نیز امکان‌پذیر است. این روش همچنین با عنوان پراش زاویه‌ای پهلوی (glancing angle diffraction) و پراکندگی افزایش یافته سطحی (surface-enhanced scatterin) هم نامیده می‌شود [۳۱-۳۳].

پرتو ایکس در جامدات دارای ضریب شکست کمی کمتر از ۱ است، بنابراین زمانی که این پرتو با زاویه کمتر از زاویه بحرانی ( $\alpha = 0.2^\circ$ ) به شیئی برخورد می‌کند، تقریباً به طور کامل بازتاب می‌یابد. این پرتو که همه آن بازتاب یافته فقط تا حدود  $50 \text{ \AA}$  در سطح می‌تواند نفوذ کند. تنها کسر کوچکی از این پرتو از مناطق سطحی پراش می‌یابد که طیف پراش ضعیفی را به وجود می‌آورد. با زاویه آلفا بزرگتر از زاویه بحرانی می‌توان از لایه‌های زیر  $50 \text{ \AA}$  از سطح یک فیلم الگوی پراش گرفت. مقایسه ۲ تصویر چگونگی

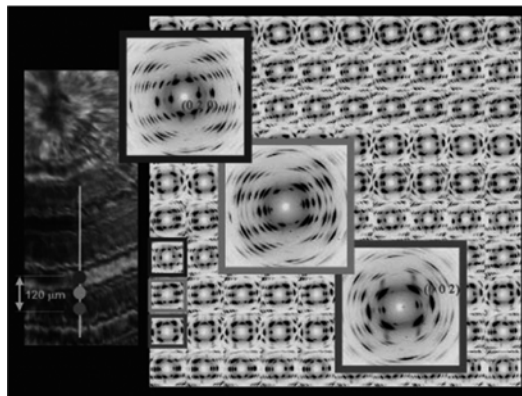
گرادین‌های دما در طول مراحل قالب‌گیری تزریقی و همچنین گرادین‌های دما و تنش در طول اکستروژن و کشیدگی وجود دارند. این گرادین‌ها باعث ناهمگنی ساختاری شده که روی عملکرد پلیمر اثرگذار است. حتی رشته‌ها که قطر آنها فقط  $10 \mu\text{m}$  است تغییراتی در جهت‌گیری و چگالی در سطح مقطع نشان می‌دهند [۵،۲۶]. این گرادین‌های ساختاری و تغییرات آنها طی تغییر شکل می‌توانند با تفکیک فضایی به کوچکی  $1 \mu\text{m}$  با استفاده از پراش ریزباریکه مطالعه شوند [۲۶].

یک مثال از گرادین‌های ساختاری در شکل ۲ نشان داده شده است [۶]. این پراش‌نگاشت از لیف کولار باریکه پرتو ایکس به قطر  $3 \mu\text{m}$  از منبع سینکروترون ای اس آر اف (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) به دست آمده است.

داده‌ها نشان می‌دهند، تابع جهت‌گیری هرمان در حوزه بلورین این الیاف با قطر  $12 \mu\text{m}$  از  $0.955$  در مرکز به  $0.980$  در سطح الیاف افزایش یافته است. جهت‌گیری بیشتر لایه‌های پوسته به طور مشخص در اثر تنش‌های رشته‌ساز، نیروهای خارجی در شکاف هوا و انجماد در حمام انعقاد است. چنین گرادین ساختاری نشان می‌دهد که مدول از پوسته به سمت مغزه کاهش می‌یابد. نکته جالب این است که این ناهمگنی به تدریج تحت تنش تک محوری کاهش پیدا کرده و ناپدید می‌شود.

فنون ریزباریکه به اندازه‌ای پیشرفت کرده‌اند که در حال حاضر امکان تمرکز پرتو ایکس روی یک بلور با اندازه  $1 \mu\text{m}$  و دنبال کردن تغییرات ساختار آن از بلور تا گویچه وجود دارد [۲۷].

شکل ۳ مجموعه‌ای از صدها الگوی ثبت شده از گویچه پلی‌هیدروکسی بوتارات را نشان می‌دهد. عکس‌ها تغییرات در بافت را همزمان با حرکت پرتو ایکس در فواصل  $3 \mu\text{m}$  در امتداد خط عمودی (تصویر سمت چپ نشان دهنده حرکت پرتو ایکس در



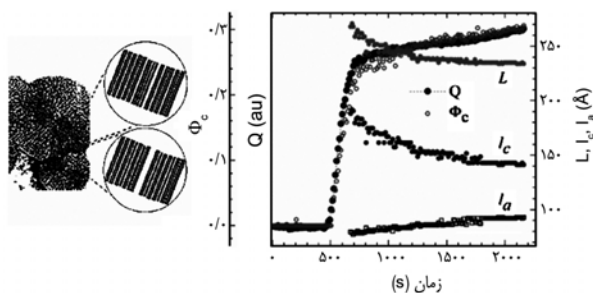
شکل ۳- یک مدل برای ساختار مرتبه‌ای در پلیمر نیمه بلورین جهت یافته.

است. پیک در  $2\theta = 23/4^\circ$  در اولین تصویر ( $\alpha = 0/25^\circ$ ) به‌خاطر بلورهای پلی‌اتیلن در سطح بالایی لایه پلی‌اتیلن است. پیک در  $2\theta = 22/8^\circ$  در دومین تصویر ( $\alpha = 0/5^\circ$ ) به‌دلیل بلورهای پلی‌اتیلن زیر سطح لایه پلی‌اتیلن بالایی است.

با زیاد شدن آلفا می‌توان پیکی را در  $2\theta$  درجه از لایه نایلونی که در دو محور جهت یافته است دید. این اندازه‌گیری به‌طور مشخص قابلیت این روش را برای آزمودن سطوح فصل‌های مشترک را در مواد پلیمری نشان می‌دهد. این فن در خیلی از زمینه‌ها که به سطح و فصل‌های مشترک ارتباط دارد، مثل رنگ و پوشش، چسب‌ها و ابزار الکترونیکی پایه پلیمری و مواد سازگار با محیط به‌کار برده می‌شود. این روش اخیراً برای مطالعه سطوح نانو ساختار و ساختارها در فصل مشترک هوا - پلیمر - پلیمر - زیر لایه در فیلم‌های پلیمری که معمولاً روی زیرلایه قرار داده می‌شوند، به‌کار برده می‌شود. مثال‌ها شامل استفاده از فنون بالا برای تشخیص ساختار، فیلم‌های مخلوط پلیمری خیلی نازک که شامل چند ساختار هستند در سطح و سطوح زیرین هستند. این روش در مطالعه جهت‌گیری، ساختار و نحوه قرارگیری زنجیرهای پلیمری نزدیک به زیر لایه نیز کاربرد دارد.

### سینتیک بلورینگی

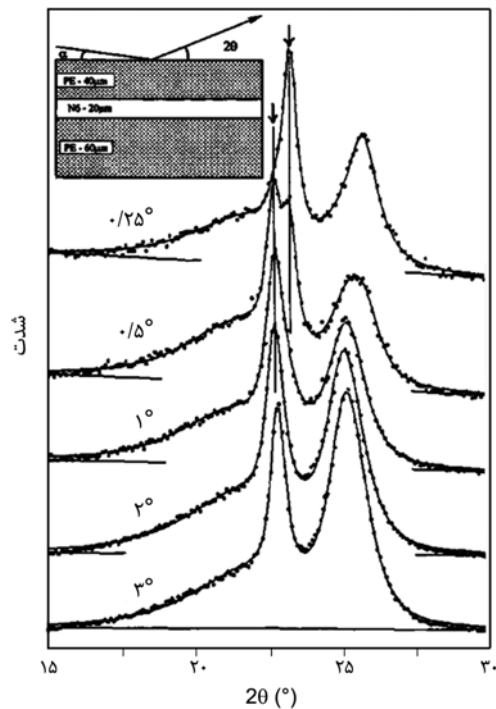
همواره در گذشته سینتیک بلورینگی پلیمرها به وسیله میکروسکوپ نوری بررسی شده است. اما اخیراً XRD بیشتر از قبل برای توضیح ساختار مرتبه‌ای در پلیمرها به‌کار برده می‌شود. همان‌طور که میکروسکوپ نوری تشکیل هسته و رشد توده‌های بلوری شعاعی و لیفچه‌ها را نشان می‌دهد. نتایج XRD هم می‌تواند رشد ساختارها را در واحدهای طولی کوچکتر در حد لایه و بلور را نشان دهد. این اطلاعات می‌تواند در تعیین اینکه آیا بلورینگی از راه تجزیه اسپینودال انجام شده است یا از راه هسته‌زایی کمک کند. همچنین وجود فازهای میانی و پلیمرهایی را که در شرایط دمایی متفاوت تشکیل می‌شوند مشخص می‌کند. مطالعه انتقال از یک



شکل ۵- ارزیابی پارامترهای لایه‌ها.

اثر سطح را در ساختار پلیمری مشخص می‌کند. با کوچک نگه داشتن زاویه آلفا با سطح نمونه (تقریباً ۱ درجه) توزیع پرتو ایکس در عمق نمونه کاهش می‌یابد. بنابراین، پراش زمینه از زیر لایه و توده پلیمر کاهش پیدا می‌کند. با متفاوت کردن زاویه آلفا می‌توان عمق نفوذ پرتو ایکس را از چند نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر تغییر داد. بسته به واحد طول ساختار مورد مطالعه، زاویه خارجی می‌تواند خیلی کوچک باشد (برای ساختارهای در حدود ۱۰ nm، GISAXS) یا بزرگ باشد (برای ساختارهای ۰/۱ nm، GIXRD). این فن برای مطالعه گرادین ساختارهای پوسته - هسته در نمونه‌های صاف در عمق‌های در حد میکرومتر تا میلی‌متر و همین‌طور برای ساختار عمق‌های نزدیک به سطح به کوچکی چند نانومتر مفید است. روش تماسی برای نمونه‌های پلیمری که جذب زیادی دارند، مثل فلئوئوروپلیمرها مفید است. در این مواد عمق توزیع پرتو ایکس حتی در زاویه برخورد بزرگ ۱ درجه به کوچکی ۵ μm است. در آزمایشگاه‌های صنعتی، این اندازه‌گیری‌ها در بررسی تغییر از پوسته به هسته در پلاستیک‌های ذوب شده تزریقی و تجزیه و تحلیل فیلم‌های چند لایه به‌کار برده می‌شود.

مفید بودن این روش در شکل ۴ مشخص شده است. در این شکل، تصاویر GID به دست آمده در زاویه برخورد (آلفا)های مختلف در یک فیلم چند لایه که در بسته‌بندی استفاده می‌شود مشخص شده



شکل ۴- پراش پرتو ایکس خراش دهنده در زوایای برخورد متفاوت از ورقه ۳ لایه پلی‌اتیلن، نایلون ۶ و پلی‌اتیلن.

منحنی دوگره‌ای مایع - مایع زیر منحنی تعادلی منطقه همزیستی آن یعنی منحنی مایع - بلور می‌شود. جهت‌گیری می‌تواند نقش سنیتیکی این منحنی دوگره‌ای مخفی شده را افزایش دهد [۴۳].

### تغییر شکل پلیمر

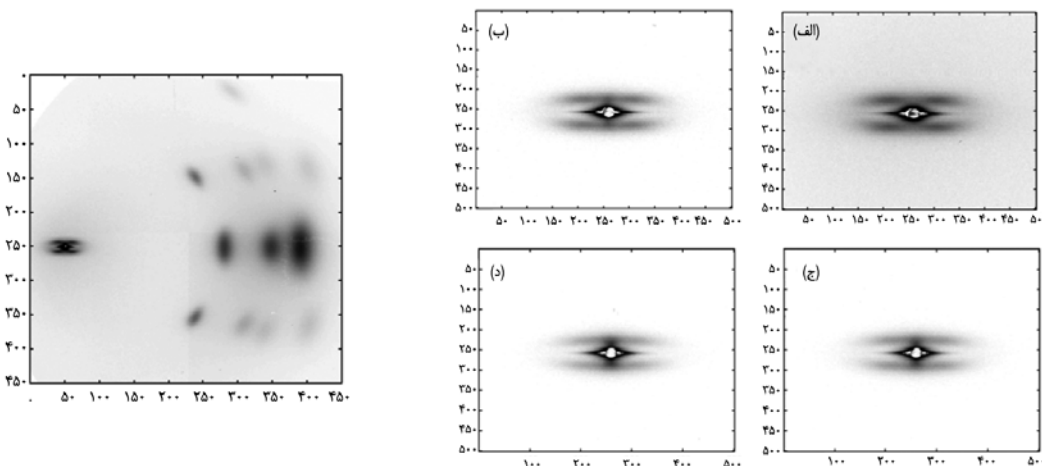
مدول ماکروسکوپی در مواد معدنی در حدود همان مقدار محاسبه شده برای مدول بلور است. در این مواد، هنگامی که مدول ماکروسکوپی با مدول بلور کمتر تفاوت داشته باشد، دلایل آن به وضوح با عبارت‌های نقص‌ها، جابه‌جاشدگی‌ها و سایر جزئیات ساختاری مورد مطالعه بیان می‌شود. در مقابل، مدول ماکروسکوپی در بسیاری از پلیمرها تنها کسر کوچکی از مدول بلوری است (تقریباً ۱/۵۰). هنوز دلایل این تفاوت بزرگ بین بیشینه مدول قابل حصول (خاصیت تک‌زنجیر) و مدول مشاهده شده (خاصیت توده) به وضوح روشن نیست. این مسئله و سایر پرسش‌های مرتبط با مطالعه تغییر شکل ساختارها در مقیاس‌های طول متفاوت در حین تغییر شکل در جای پلیمر می‌تواند پاسخ داده شود. تاکنون در این زمینه نتایج بسیاری به چاپ رسیده است [۴۴-۵۰]. اگرچه معمولاً تجهیزات استفاده شده در این بررسی‌ها از نوع سینکروترون [۵۱] هستند، اما با استفاده از تجهیزات موجود هم می‌توان آزمایش‌های جالبی انجام داد.

مفید بودن این موضوع با مثال زیر شرح داده می‌شود. شکل ۶ (قسمت چپ) ترکیبی از پراکنش پرتو ایکس زاویه باز و کوچک لیف پلی‌اتیلن ترفتالات است [۵۲]. با اندازه‌گیری تغییرات در هر دو ناحیه زاویه باز و کوچک به‌طور هم‌زمان و در یک زمان واقعی،

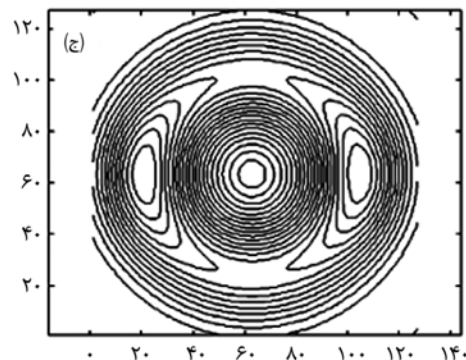
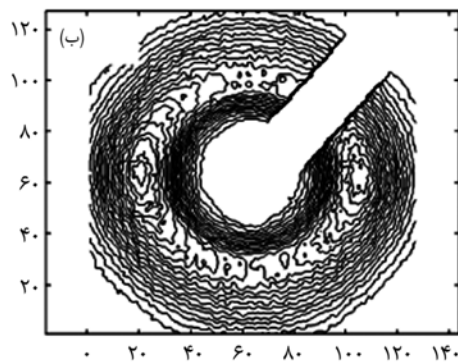
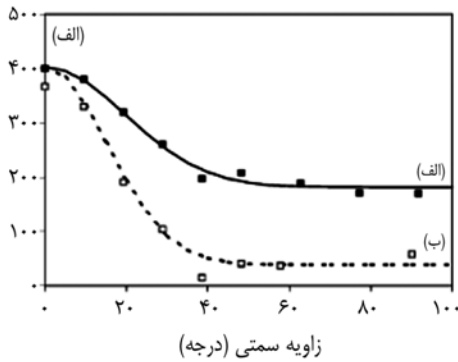
پلیمر بلوری به نوع دیگر به‌خاطر شرایط بیرونی مثل گرما و تنش نیز با XRD قابل مطالعه است.

شکل ۵ نتایج آزمایش‌های پراش پرتو ایکس در زوایای بزرگ و کوچک را به‌طور هم‌زمان برای پلی‌اتیلن در طول بلوری شدن در دمای ثابت را نشان می‌دهد [۹]. همان‌طور که قابل مشاهده است، طی بلورینگی اولیه، متوسط طول تناوب (L) و ضخامت لایه‌ها (Lc) به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابند. مقادیر این کاهش پس از گذشت زمان طی بلورینگی ثانویه بسیار کمتراند (تقریباً نسبت به لگاریتم زمان خطی هستند). کاهش L و Lc به تشکیل یا داخل شدن لایه‌های نازک‌تر داخل هسته‌های موجود نسبت داده می‌شود. کارهای مشابهی هم در مورد کومونومرها و نرم‌کننده‌ها که سرعت بلورینگی را کند می‌کنند و نیز عوامل تشکیل دهنده هسته که سرعت بلوری شدن را افزایش می‌دهند انجام شده است [۳۹]. همان‌طور که توضیح داده شد، بررسی ساز و کار بلورینگی شامل تشکیل هسته و رشد آن با فنون پرتو ایکس امکان‌پذیر است. اگرچه همواره درباره تفاوت بین بلورینگی در پلیمرهای بی‌شکل جهت یافته و پلیمرهای غیرجهت یافته شک و تردید وجود داشته است [۴۰]. در حال حاضر این شکل‌های بلوری با ساز و کار اسپینودال توضیح داده می‌شوند [۴۱] و بسیار مورد علاقه محققان هستند.

در مذاب‌های پلیمری که در زیر دمای ذوب به‌طور ناگهانی سرد می‌شوند، سنیتیک اسپینودال، پیش از پدیدار شدن پیک‌های براگ در محدوده زاویه باز، در پراش پرتو ایکس تحت زوایای کوچک مشاهده شده است [۲۸،۴۲]. احتمالاً همراه شدن چگالی با پارامترهای ثانویه‌ای مانند جهت‌گیری زنجیر، باعث مخفی شدن



شکل ۶- سمت چپ: ترکیب الگوی پرتو ایکس زاویه کوچک و باز حاصل از لیف PET. سمت راست: توالی الگوهای SAXS آغاز شده از: (الف) لیف نکشیده، (ب) در مقداری از بار اولیه، (ج) در باری نزدیک به استحکام شکست و (د) پس از برداشت بار.



شکل ۷- (الف) توزیع شدت سمتی در هاله بی‌شکل لیف پلی‌اتیلن ترفتالات. خطوط پر و نقطه چین به ترتیب مربوط به لیاف کشیده نشده و کشیده شده هستند، (ب) نقشه کرانه‌ای دو بعدی الگوی پراش یک لیف جهت یافته PET و (ج) پراش دو بعدی با استفاده از دو تابع.

جهت‌گیری فاز بی‌شکل حتی در پلیمرهای بی‌شکل هم مستقیماً قابل دست‌یابی نیست.

شاید این‌طور به نظر بیاید که در پلیمرهای کاملاً بی‌شکل، مثل لاستیک‌ها یا پلی‌کربنات‌ها پهنای سمتی هاله بی‌شکل در مقایسه با جهت‌گیری بلوری، مقدار جهت‌گیری بی‌شکل را نشان می‌دهد. اما برخلاف پیک‌های بلوری، هاله بی‌شکل یک خط مبنای غیرصفر و

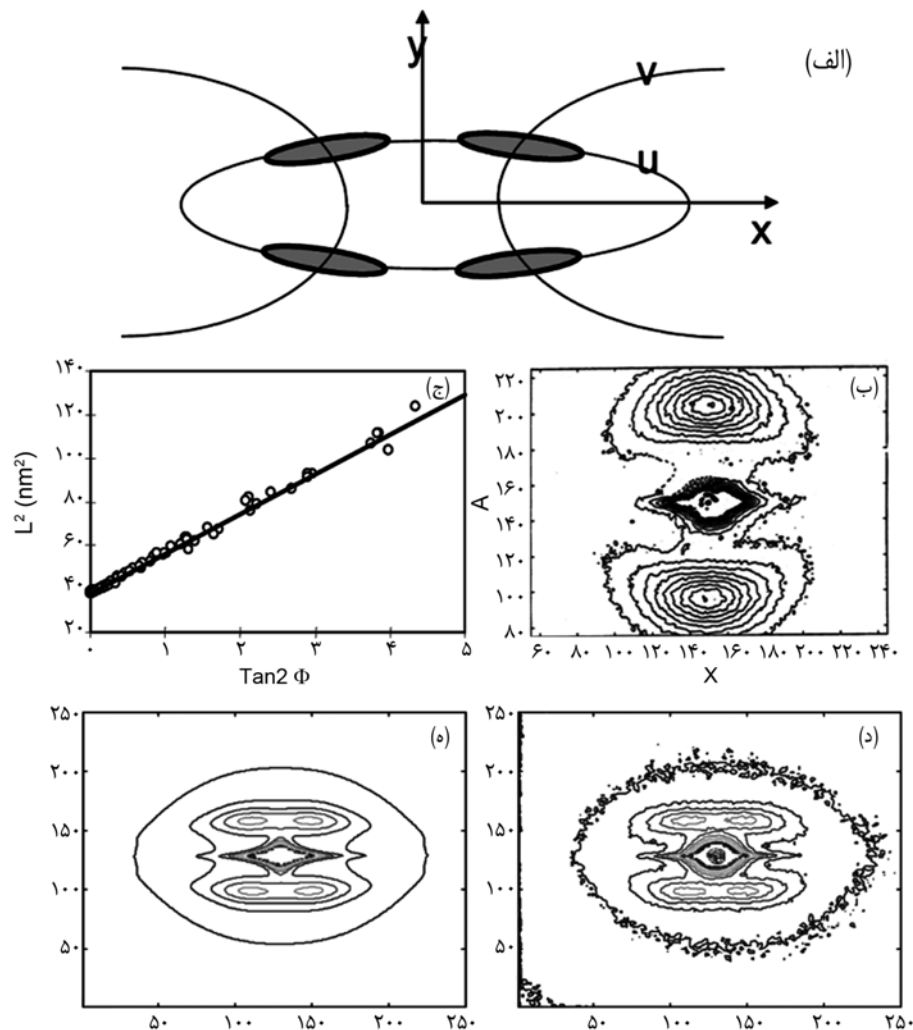
تغییر شکل در ساختار لیف پلی‌اتیلن ترفتالات در سه مقیاس طولی متفاوت، بلورها، لایه‌ها و لیفچه‌ها امکان‌پذیر است. شکل ۶ (قسمت راست)، توالی الگوهای SAXS را در حین کشش لیف آغاز شده از لیف بدون بار (۶-الف)، در دو سطح تنش (۶-ب و ج) و پس از برداشتن بار (۶-د) نشان می‌دهد. الگوی لیف آسوده با لیف آغاز کننده یکسان است که نشان می‌دهد، تغییر شکل پلاستیک کمینه است حتی اگر لیف به استحکام شکست الیاف نزدیک شده باشد. الیاف آسوده چهار بازتاب دارند، در حالی که الیاف تحت کشش دوبازتاب دارند.

دلیل این است که لایه‌های با سطح نرمال که نسبت به محور الیاف آسوده انحراف یافته‌اند، در الیاف کشیده شده در امتداد محور لیف جهت‌گیری می‌کنند. تغییرات از چهار نقطه در الگوی SAXS الیاف آسوده به دو نقطه در الیاف تحت تنش پیشنهاد می‌کند که ساختارهایی در مقیاس‌های طولی ۵۰-۱۰۰ nm وقتی تحت تنش قرار می‌گیرند، متحمل سازمان‌یابی مجدد در مقیاس بزرگ و برگشت پذیر می‌شوند. نتایج نشان داده است، در حالی که مدول تک زنجیر در حدود ۲۰۰ GPa است، با افزایش تکرار محور زنجیر، مدول اندازه‌گیری شده برای ساختار لایه‌ای در حدود ۵ GPa است که مشابه توده لیف پلیمری است. این موضوع نشان می‌دهد، سازمان‌یابی مجدد بلورچه‌ها با کج شدن لایه‌ها می‌تواند دلیلی بر این باشد که در پلیمرهای نیمه‌بلورین، مدول فیبر کسر کوچکی از سفتی زنجیر است.

### تجزیه و تحلیل الگوهای پراش

در حال حاضر، تحلیل حداقل مربعات در پویس کامل یک‌بعدی برای تعیین پارامترهای ساختاری مربوط مانند بلورینگی، اندازه بلورچه و ابعاد سلول واحد به کار برده می‌شوند [۵۳]. زمانی که داده‌های با کیفیت در اختیار باشد و همچنین نوع پلیمر شناخته شده باشد، از روش پردازش Rietveld نیز می‌توان استفاده کرد [۵۴،۵۵]. علاوه بر این دو روش، تجزیه الگوهای دوبعدی هم می‌تواند معتبرترین پارامترهای ساختاری را معین کند.

از آنجا که پلیمرها نامنظم‌اند و با در نظر گرفتن اینکه حتی تجزیه مناسب پویس‌های یک بعدی مشکل است، پیشرفت در تجزیه اطلاعات دوبعدی کند است. یکی از پارامترهای که می‌تواند از تجزیه دوبعدی به دست آید، جهت‌گیری بی‌شکل است. اگرچه جهت‌گیری بلور می‌تواند از توزیع شدت سمتی یک بعدی در بازتاب‌های بلوری معین شده و به شکل عبارت‌های تابع جهت‌گیری هرمان (Herman) بیان شود [۱۲]، اما ارزیابی



شکل ۸- برازش بیضوی داده‌های SAXS: (الف) تصویر مختصات بیضوی، (ب) الگوی دونقطه‌ای مورد استفاده برای نشان دادن اعتبار ماهیت بیضوی پراکنش، (ج) خط مستقیم برازش منحنی  $(L_p)^2$  بر حسب  $\tan^2\phi$  مورد انتظار از منحنی بیضوی، (د) داده‌های خام لیف نایلون ۶ و (ه) شبیه‌سازی داده‌های خام با استفاده از دو تابع، یکی برای رسم خط استوایی و دیگری برای رسم بازتاب لایه‌ای.

این چنین تجزیه‌ای می‌تواند به طور کامل با برازش دوبعدی بازتاب‌های بلوری و هاله بی‌شکل انجام شود [۵۷،۵۸].

این موضوع به خوبی در شکل‌های ۷-ب و ۷-ج مشخص شده که به ترتیب داده‌های خام و برازش شده را برای PET بی‌شکل جهت یافته نشان می‌دهد [۵۹]. این داده‌ها تنها با به کار بردن دو تابع برازش شده‌اند، اولی محاسبه شدت خط مبنای یکنواخت از روی بی‌شکل‌های جهت نیافته و دیگری محاسبه توزیع شدت گوسین از قطعه‌های بی‌شکل جهت یافته است.

تجزیه دو بعدی مشابه از الگوهای پراش پلیمرهای نیمه‌بلورین، با هر دو بازتاب‌های بلوری و بی‌شکل می‌تواند برای تعیین سریع

بزرگ دارد (شکل ۷-الف). این مسئله به کسر بزرگی از قطعه‌های زنجیر بی‌شکل جهت نیافته نسبت داده می‌شود. باید توجه کرد، همین‌طور که لیف کشیده می‌شود، مقدار این خط مبنای کاهش می‌یابد که نمایانگر جهت‌گیری کسر بزرگی از قطعه‌های زنجیر بی‌شکل در طول فرایند کشش است.

برای تشریح کامل جهت‌گیری بی‌شکل ما به دو پارامتر نیاز داریم: پهنای پیک بی‌شکل و دیگری نسبت مساحت پیک بی‌شکل بالای خط مبنای به کل شدت بی‌شکل. اولین پارامتر، درجه جهت‌گیری مولفه‌های بی‌شکل جهت یافته (Foa) را نشان می‌دهد. دومی (Foa) نیز کسری از فاز بی‌شکل جهت یافته را نشان می‌دهد [۱۹،۵۶].



خط مستقیم است [۶۱]. در اینجا  $\phi$  زاویه یک نقطه در خط کرانه شدت بیشینه در شکل الف و  $L\phi$  فاصله براگ مطابق با این نقطه اندازه‌گیری شده در امتداد محور  $\gamma$  است. یک مثال از برازش داده‌های SAXS برای لیف نایلون ۶ در شکل‌های ۸-د و ۸-ه نشان داده شده است [۱۱]. این برازش تنها با استفاده از دو تابع حاصل می‌شود، یکی خط استوایی و دیگری بازتاب‌های لایه‌ای را تشریح می‌کند. علاوه بر تجزیه سریع اطلاعات، این روش اطلاعات کاملی را درباره سازمان‌یابی لایه‌ها مثل فاصله لایه‌ها (از موقعیت بازتاب در  $2\theta$ )، زاویه انحراف بلورها نسبت به محور لیف (از جدا شدن سمتی بازتاب‌ها)، قطر و ارتفاع توده‌های لایه‌ای (از پهنای بازتاب‌های لایه‌ای در مسیرهای  $x$  و  $y$ ) در اختیار می‌گذارد. پارامترهای دیگر مربوط به لیفچه‌ها و فضاها ی خالی از بررسی خطوط استوایی قابل دست‌یابی است.

## مراجع

- Vickers M.E. and Fischer H., Real-Time In-Situ X-ray Diffraction Study of Polyethylene Deformation, *Polymer*, **36**, 2667-2670, 1995.
- Hsiao B.S., Barton J., Quintana R., and Quintana J., Simple on-line X-ray Setup to Monitor Structural Changes during Fiber Processing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2061-2068, 1996.
- Hsiao B.S., Kennedy A.D., Leach R.A., Chu B., and Harney P., Studies of Structure and Morphology Development During the Heat-Draw Process of Nylon 66 Fiber by Synchrotron X-ray Diffraction and Scattering Techniques, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 1084-1095, 1997.
- Hughes D.J., Mahendrasingam A., Oatway W.B., Heeley E.L., Martin C., and Fuller W., A Simultaneous SAXS/WAXS and Stress-Strain Study of Polyethylene Deformation at High Strain Rates, *Polymer*, **38**, 6427-6430, 1997.
- Riekkel C., Cedola A., Heidelberg F., and Wagner K., Microdiffraction Experiments on Single Polymeric Fibers by Synchrotron Radiation, *Macromolecules*, **30**, 1033-1037, 1997.
- Riekkel C., Dieing T., Engstrom P., Vincze L., Martin C., and Mahendrasingam A., X-ray Microdiffraction Study of Chain Orientation in Poly(p-phenylene terephthalamide), *Macromolecules*, **32**, 7859-7865, 1999.
- Mahendrasingam A., Martin C., Fuller W., Blundell D.J., MacKerron D., Rule R.J., Oldman R.J., Liggat J., Riekkel C., and Engström P., Microfocus X-ray Diffraction of Spherulites of Poly-3-hydroxybutyrate, *J. Synch. Rad.*, **2**, 308-312, 1995.
- Correale S.T. and Murthy N.S., Simultaneous Thermal and Structural Measurements of Oriented Polymers by DSC/XRD Using an Area Detector, *Adv. X-Ray Anal.*, **32**, 617-623, 1989.
- Chu B. and Hsiao B.S., Small Angle X-ray Scattering of Polymers, *Chem. Rev.*, **101**, 1727-1761, 2001.
- Baer E., Hiltner A., and Keith H.D., Hierarchical Structure in Polymeric Materials, *Science*, **27**, 1015-1022, 1987.
- Murthy N.S. and Grubb D.T., Deformation of Lamellar Structures: Simultaneous Small- and Wide-angle X-ray Scattering Studies of Polyamide-6, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **40**, 691-705, 2002.
- Alexander L.E., *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley- Interscience, New York, 582, 1969.
- Murthy N.S., Characterization of Polymers, Amorphous Materials and Organics by X-Ray Neutron Scattering: Analysis of X-Ray Diffraction Scans of Poorly Crystallized Semicrystalline Polymers, *Adv. X-ray Anal.*, **39**, 505-514, 1997.
- Murthy N.S. and Barton J., *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*, Chap. 19, Marcel Dekker, New York, 1999.
- Buchanan D.R. and Miller R.L., X-Ray Line Broadening in تمام پارامترهایی به کار رود که ساختار پلیمر را مشخص می‌کنند، مانند جهت‌گیری بلوری و بی‌شکل، بی‌نظمی، اندازه، بلورینگی و ابعاد سلول واحد [۵۸].
- تجزیه داده‌های دوبعدی در ناحیه زاویه کوچک با مشکل جدیدی مواجه است. داده‌ها را نمی‌توان به طور مناسب در مختصات دکارتی یا قطبی توضیح داد [۶۰، ۶۱].
- پژوهش‌های مفصل درباره کرانه‌های الگوی SAXS نشان می‌دهد، به دلیل روش تغییر شکل شبکه لایه‌ای، داده‌های زاویه کوچک نیاز به مختصات بیضوی دارند که در شکل ۸-الف نشان داده شده است. در این شکل، بازتاب‌های لایه‌ها روی سامانه مختصات بیضوی  $u-v$  انداخته شده‌اند که با مختصات دکارتی  $x-y$  یا قطبی  $r-\theta$  معادل است.
- پراکنش‌ها که در واقع بیضی شکل هستند، در نمودار  $(L\phi)^2$  بر حسب  $\tan^2\phi$  نشان داده شده است که تا زاویه سمتی  $70^\circ$  درجه یک

- Isotactic Polystyrene, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4003-4012, 1966.
16. Murthy N.S., Analysis of Meridional X-ray Diffraction Pattern of the  $\gamma$  Form of Nylon 6 and comparison of Paracrystalline and Microstrain Models of Lattice Disorder, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **24**, 549-561, 1986.
  17. Warren B.E., *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading M.A. (Ed.), 269, 1969.
  18. Murthy N. S. and Minor H., A Discussion of the Structural Changes in Nylon 6 and Comments on Salem and Weigmann's Paper, *Polym. Commun.*, **32**, 297-300, 1991.
  19. Murthy N.S., Bray R.G., Correale S.T., and Moore R.A.F., Drawing and Annealing of Nylon-6 Fibres: Studies of Crystal Growth, Orientation of Amorphous and Crystalline Domains and their Influence on Properties, *Polymer*, **36**, 3863-3873, 1995.
  20. Guinier A., *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, 124, 1963.
  21. Glatter O. and Kratky O., *Small Angle X-ray Scattering*, Academic, London, 1982.
  22. Murthy N.S., *Structure Formation in Polymeric Fibers*, Salem D.R. (Ed.), Hanser, Munich, 2000.
  23. Brumberger H., *Modern Aspects of Small-Angle Scattering*, Kluwer Academic, USA, 1993.
  24. Cebe P., Hsiao B.S., and Lohse D.J., *Scattering from Polymers, Characterization by X-rays, Neutrons, and Light*, ACS symposium Series, 739, Boston, 1999.
  25. DeHaven P.W., Goldsmith C.C., and Nunes T.L., Microbeam X-ray Diffraction and Its Applications in the Semiconductor Industry: A 15 Year Retrospective, *Rigaku J.*, **8**, 2-10, 1991.
  26. Riekel C., Burghammer M., Garcia M.C., Gourrier A., and Roth S., Deformation of Polymers in Micron- and Submicron Sized X-ray Beams, *Polym. Preprint.*, 215-216, 2002.
  27. Gazzano M., Focarete M.L., Riekel C., Scandol M., Bacterial Poly(30hydroxybutyrate): An Optical Microscopy and Microfocous X-ray Diffraction Study, *Biomacromolecules*, **1**, 604-608, 2000.
  28. Matsuba G., Kanaya T., Saito M., Kaji K., Nishida K., Further Evidence of Spinodal Decomposition during the Induction Period of Polymer Crystallization: Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering Prior to Crystallization of Poly(ethylene naphthalate), *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1496-1500, 2000.
  29. Muller M., Czihak C., Burghammer M., and Riekel C., Combined X-ray Microbeam Small-Angle Scattering and Fibre Diffraction Experiments on Single Native Cellulose Fibres, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 817- 819, 2000.
  30. Assouline E., Grigull S., Marom G., Wachtel E., and Wagner H.D., Morphology of  $\alpha$ -Transcrystalline Isotactic Polypropylene under Tensile Stress Studied with Synchrotron Microbeam X-ray Diffraction, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 2016-2021, 2001.
  31. Foster M.D., X-Ray Scattering Methods for the Study of Polymer Interfaces, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **24**, 179-241, 1993.
  32. Murthy N.S., Bednarczyk C., and Minor H., Depth-Profiles of Structure in Single- and Multilayered Commercial Polymer Films using Grazing-Incidence X-ray Diffraction, *Polymer*, **41**, 277-284, 2000.
  33. Predecki P., Determination of Depth Profiles from X-ray Diffraction Data, *Powder Diffraction*, **8**, 122-126, 1993.
  34. Murthy N.S., Kagan V.A., and Bray R.G., Effect of Melt Temperature and Skin-Core Morphology on the Mechanical Performance of Nylon 6, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 940-950, 2002.
  35. Wenig W. and Herzog F., Injection Molding of Polypropylene: X-ray Investigation of the Skin-Core Morphology, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2163-2171, 1993.
  36. Ulcer Y., Cakmak M., Hierarchical Structural Gradients in Injection Moulded Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) Parts, *Polymer*, **35**, 5651-5671, 1994.
  37. Gutmann J.S., Müller-Buschbaum P., Wolkenhauer M., Hermsdorf N. and Stamm M., X-Ray and Neutron Grazing Incidence Scattering Study of a Ternary Ultra-thin Polymer Blend Film, *J. Macromolar. Sci. Phys.*, **43**, 207-217, 2005.
  38. Kuhl T.L., Majewski J., Howes P.B., Kjaer K., Nahmen A.V., Lee K.Y.C., Ocko B., Israelachvili J.N., and Smith G.S., Packing Stress Relaxation in Polymer-Lipid Monolayers at the Air-Water Interface: An X-ray Grazing-Incidence Diffraction and Reflectivity Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7682-7688, 1999.
  39. Murthy N.S, Wang Z.G., Akkapeddi M.K., and Hsiao B.S., Isothermal Crystallization Kinetics of Nylon 6, Blends and Copolymers using Simultaneous Small and Wide-angle X-ray Measurements, *Polymer*, **43**, 4905-4913, 2002.
  40. Khanna Y.P., Kuhn W.P., Macur J.E., Messa A.F., Murthy N.S., Reimschuessel A.C., Schneider R.L., Sibilija J.P., Signorelli A.J., and Taylor T.J., Memory Effects in Polymers. V. Processing History Versus Thermally Induced Self-Orientation of

- Unoriented Poly(chlorotrifluoroethylene) Films, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **33**, 1023–1030, 1995.
41. Strobl G., *The Physics of Polymers*, Springer, Berlin, 1997.
  42. Imai M., Kaji K., and Kanaya T., Orientation Fluctuations of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4162–4165, 1993.
  43. Ryan A.J., Fairclough J.P.A., Terrill N.J., Olmsted P.D. and Poon W.C.K., A Scattering Study of Nucleation Phenomena in Polymer Crystallisation, *Faraday Discuss.*, **112**, 13–29, 1999.
  44. Stribeck N., Fakirov S., Apostolov A. A., Denchev Z., and Gehrke R., Deformation Behavior of PET, PBT and PBT-Based Thermoplastic Elastomers as Revealed by SAXS from Synchrotron, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1000–1013, 2003.
  45. Francisco J., Rodríguez M., Hsiao B.S., Chu B., and Fu B. X., Uniaxial Deformation of Nylon 6–Clay Nanocomposites by In-Situ Synchrotron X-Ray Measurements, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **42**, 201–214, 2003.
  46. Liu L.Z., Hsiao B.S., Fu B.X., Ran Sh., Toki Sh., Chu B., Tsou A.H., and Agarwal P.K., Structure Changes during Uniaxial Deformation of Ethylene-Based Semicrystalline Ethylene-Propylene Copolymer. I. SAXS Study, *Macromolecules*, **36**, 1920–1929, 2003.
  47. Androsch R., Stribeck N., Lüpke T., and Funari S.S., Investigation of the Deformation of Homogeneous Poly(ethylene-co-1-octene) by Wide- and Small-angle X-ray Scattering using Synchrotron Radiation, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **40**, 1919–1930, 2002.
  48. Wang K.H., Chung I.J., Jang M.Ch., Keum J.K., and Song H.H., Deformation Behavior of Polyethylene/Silicate Nanocomposites As Studied by Real-Time Wide-Angle X-ray Scattering, *Macromolecules*, **35**, 5529–5535, 2002.
  49. Butler M.F. and Donald A.M., A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of In Situ Polyethylene Deformation at Elevated Temperatures, *Macromolecules*, **31**, 6234–6249, 1998.
  50. Pople J.A., Keates P.A., and Mitchell G.R., A Two-Dimensional X-ray Scattering System for In-Situ Time-Resolving Studies of Polymer Structures Subjected to Controlled Deformations, *J. Synchrotron Radiat.*, **4**, 267–278, 1997.
  51. Hughes D.J., Mahendrasingam A., Martin C., Oatway W.B., Heeley E.L., Bingham S.J., and Fuller W., An Instrument for the Collection of Simultaneous Small and Wide Angle X-ray Scattering and Stress–Strain Data during Deformation of Polymers at High Strain Rates using Synchrotron Radiation Sources, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 4051–4054, 1999.
  52. Murthy N.S. and Grubb D.T., Deformation in Lamellar and Crystalline Structures: In Situ Simultaneous Small-Angle X-ray Scattering and Wide-Angle X-ray Diffraction Measurements on Polyethylene Terephthalate Fibers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **41**, 1538–1553, 2003.
  53. Polizzi S., Fagherazzi G., Benedetti A., Battagliarin M., and Asano T., A Fitting Method for the Determination of Crystallinity by Means of X-ray Diffraction, *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 359–365, 1990.
  54. Dupont O., Jonas A.M., and Legras R., Adaptation of the Rietveld Method for the Characterization of the Lamellar Microstructure of Polymers, *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 921–931, 1997.
  55. Young R.A., Lundberg J.L., and Immirzi A., Fiber Diffraction Methods, Application of the Rietveld Whole-Fitting Method to Linear Polymer Structure Analysis, Chap. 5, *ACS Symposium Series*, **141**, 69–91, 1980.
  56. Murthy N.S., Minor H., Bednarczyk C., and Krimm S., Structure of the Amorphous Phase in Oriented Polymers, *Macromolecules*, **26**, 1712–1721, 1993.
  57. Fu Y., Busing W.R., Jin Y., Affholter K., and Wunderlich B., Poly(ethylene Terephthalate) Fibers 1. Crystal Structure and Morphology Studies with Full-pattern X-ray Diffraction Refinement, *Macromolecules*, **26**, 2187–2193, 1993.
  58. Murthy N.S. and Zero K., Full-Pattern Parametrization of Two-Dimensional Wide-Angle Diffraction Data from Oriented Polymers, *Polymer*, **38**, 2277–2280, 1997.
  59. Murthy N.S. and Zero K., Amorphous Orientation in Polymers Determined Using Two-Dimensional X-Ray Diffraction Data and Its Significance, *Proceedings of 57th Annual Technical Conference*, Society of Plastics Engineers, 1762–1766, 1999.
  60. Murthy N.S., Zero K., and Grubb D.T., Full-Pattern Analysis of Two-Dimensional Small-Angle Scattering Data from Oriented Polymers using Elliptical Coordinates, *Polymer*, **38**, 1021–1028, 1997.
  61. Murthy N. S., Grubb D. T., and Zero K., Structural Implications of the Elliptical Form of Small-Angle Reflections in Oriented Semicrystalline Polymers, *Macromolecules*, **33**, 1012–1021, 2000.