

## Röntgenkleinwinkelstreuung von Mehrphasensystemen Interpretation der Elektronendichtefluktuation

András Jánosi

Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 18. Oktober 1982. Angenommen 11. November 1982)

*Small Angle X-ray Scattering of Multi-Phase Systems. Interpretation of the Mean Square Fluctuation of Electron Density*

The mean square fluctuation of the electron density of a multi-phase system is determined by the electron densities and the volume fractions of the phases of the system. On the other hand the same quantity can be measured directly by means of small angle X-ray scattering (SAXS). For the interpretation of the measuring value obtained additional information is required. In the case of a two-phase-system the knowledge of the electron density difference between the two phases enables the determination of their volume fractions and vice versa. The knowledge of further parameters is necessary for the evaluation of a three-phase-system. It is shown that for the determination of the void fraction of a semi-crystalline high polymer the crystallinity of the sample must be taken into account, especially when the void fraction is small.

(Keywords: Crystallinity by small angle X-ray; Small angle X-ray; Void fraction in solid macromolecules; X-ray multi-phase analysis)

### Einleitung und Methodik

Der Mittelwert der Quadrate der Elektronendichtedifferenzen  $\overline{\Delta\rho^2}$  (Streukraft) in einer festen Probe, bestehend aus den Phasen 1, 2, ..., kann mit Hilfe ihrer Röntgenkleinwinkelstreuung eindeutig gemessen werden (ausführliche Zusammenfassung und Literaturhinweise befinden sich in<sup>1-4</sup>).

Die Meßgröße  $\overline{\Delta\rho^2}$  ist durch die Elektronendichte  $\rho$  und die Volumensanteile  $w$  der einzelnen Phasen definiert. Die allgemeine Formel lautet:

$$\overline{\Delta\rho^2} = \sum_{j < k} w_j \cdot w_k (\rho_k - \rho_j)^2 \quad (1)$$

und ergibt im Falle von zwei Phasen:

$$\overline{\Delta\rho^2} = w_1 \cdot w_2 (\rho_2 - \rho_1)^2 \quad (2)$$

bzw. drei Phasen:

$$\overline{\Delta\rho^2} = w_1 \cdot w_2 (\rho_2 - \rho_1)^2 + w_1 \cdot w_3 (\rho_3 - \rho_1)^2 + w_2 \cdot w_3 (\rho_3 - \rho_2)^2 \quad (3)$$

wobei die Indices 1, 2 und 3 sich auf die einzelnen Phasen beziehen und die Elektronendichte  $\rho$  einer Phase als

$$\rho = d \cdot e / M \quad [\text{mol/cm}^3]$$

definiert ist [ $d$  = Dichte,  $e$  = Zahl der Elektronen in einem Molekül (Summe der Ordnungszahlen der Elemente) und  $M$  = Molekulargewicht].

Bei der Interpretation der Meßgröße  $\overline{\Delta\rho^2}$  der *Zweiphasensysteme* arbeitet man häufig mit Modellvorstellungen, bei denen die zweite Phase aus kleineren oder größeren Hohlräumen besteht, eingebettet in der festen Phase. Eine andere Vorstellung wiederum unterscheidet geordnete (kristalline) und ungeordnete („amorphe“) Phasen (Abb. 1 A, 1 B).

Bei den *Dreiphasensystemen* wird übereinstimmend mit anderen physikalisch-chemischen Meßergebnissen angenommen, daß die geordneten und die nichtgeordneten Gebiete auch Hohlräume umschließen. Die Kleinwinkelstreuung ist gemäß Gl. (3) das Resultat dreier verschiedener Streueffekte, die durch drei verschiedene Elektronendichtedifferenzen entstehen (Abb. 1 C).

Das physikalisch-chemische Interesse liegt besonders darin, die Menge der Phasen zu erfassen. Dies geschieht ohne jegliche Voraussetzung bei den *Zweiphasensystemen* durch die Gl. (2).

Mit

$$\begin{aligned} w_1 + w_2 = 1 \text{ erhalten wir:} \\ w_1 = (0,5 \pm (0,25 - \overline{\Delta\rho^2}/(\Delta\rho)^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

wobei  $\Delta\rho$ , die Elektronendichtedifferenz der Phasen 1 und 2, allgemein mit Hilfe folgender Gleichung berechnet wird:

$$\Delta\rho = d_2 e_2 / M_2 - d_1 \cdot e_1 / M_1 \quad (5)$$

Gl. (5) vereinfacht sich, wenn geordnete und ungeordnete Phasen desselben Stoffes in der Probe vorhanden sind (Abb. 1 A;  $e_1 = e_2$ ;  $M_1 = M_2$ ):

$$\Delta\rho = (d_2 - d_1) (e/M) = \Delta d \cdot e/M$$

oder mit der Annahme von Hohlräumen in einer festen Phase ( $d_2 = e_2 = M_2 \equiv 0$ )

$$\Delta\rho = d \cdot e/M$$

Im ersten Fall ist  $\Delta\rho$  klein, weil  $\Delta d$  allgemein nur rund 10% der Dichte beträgt.

Im zweiten Fall erreicht  $\Delta\rho$  ihren größten Wert.

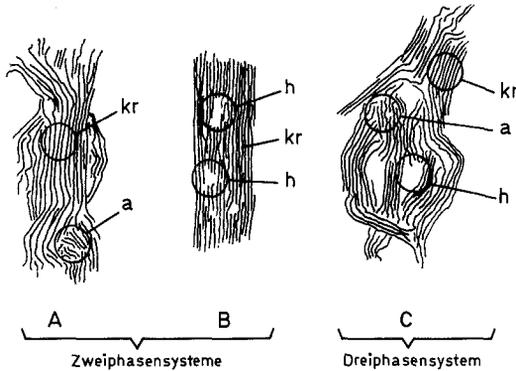


Abb. 1. Modellvorstellungen von Zwei- und Dreiphasensystemen. *A* Geordnete (*kr*) und ungeordnete (*a*) Gebiete, *B* geordnete (*kr*) Gebiete, die Hohlräume (*h*) umschließen, *C* alle drei Phasen vorhanden

### Rechnung für Dreiphasensysteme

Ohne jegliche Voraussetzung ist die Berechnung der Volumsanteile eines *Dreiphasensystems* nicht möglich. Will man hier den Hohlraumvolumsanteil berechnen, so muß man Ordnungsparameter von anderen Messungen zu Hilfe nehmen und sie in Gl. (3) einführen. Als solcher Parameter bietet sich der Kristallinitätsindex *K* an. Wir definieren *K* als den relativen Volumsanteil der geordneten (kristallinen) festen Phase und *A* als den relativen Volumsanteil der ungeordneten („amorph“) Phase:

$$\begin{aligned} K &= w_{kr}/(w_{kr} + w_a); \quad A = w_a/(w_{kr} + w_a); \\ K + A &= 1 \end{aligned} \quad (6)$$

Für das ganze System gilt wiederum:

$$w_{kr} + w_a + w_h = 1 \quad (7)$$

wobei *w* immer den relativen Volumsanteil bedeutet. Es stehen die Indices *kr* für die kristalline, *a* für die „amorphe“ und *h* für Hohlraum-Phase.

Wir nehmen an, daß *K* aus anderen Messungen bekannt ist. Bezüglich der prinzipiellen Bestimmungsmöglichkeiten von *K* aus dem

Röntgenweitwinkeldiagramm derselben Probe befindet sich ein kurzer Hinweis im Anhang.

Um die Berechnung durchzuführen, normieren wir Gl. (3) durch Division mit  $\rho_{kr}^2$  und bezeichnen mit  $p$  die relative Dichteänderung der festen Phasen:

$$p = (\rho_{kr} - \rho_a) / \rho_{kr} = (d_{kr} - d_a) / d_{kr} \quad (8)$$

Wie schon erwähnt, beträgt  $p$  im allgemeinen 10%. Wenn wir postulieren, daß  $\rho_h = 0$  ist, also die Hohlräume keine Elektronendichte haben, wird aus Gl. (3)

$$\overline{\Delta \rho^2 / \rho_{kr}^2} = w_{kr} \cdot w_a \cdot p^2 + w_{kr} \cdot w_h + w_a \cdot w_h (1 - p)^2 \quad (9)$$

Gl. (6) wird umgeformt

$$K(w_{kr} + w_a) = w_{kr}; \text{ ebenso: } A(w_{kr} + w_a) = w_a \quad (10)$$

und weil aus (7)  $w_{kr} + w_a = 1 - w_h$  wird, bekommen wir

$$w_{kr} = K(1 - w_h) \text{ und } w_a = A(1 - w_h) \quad (11)$$

Setzen wir Gl. (11) in (9) ein, so erhalten wir für den normierten Mittelwert des Elektronendichte-Schwankungsquadrats

$$\overline{\Delta \rho^2 / \rho_{kr}^2} = K \cdot A \cdot p^2 (1 - w_h)^2 + K \cdot w_h (1 - w_h) + A \cdot w_h (1 - p)^2 (1 - w_h) \quad (12)$$

Wenn wir (12) nach  $w_h$  auflösen, erhalten wir

$$w_h = [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}] / 2a$$

mit

$$\begin{aligned} a &= -K(1 - Ap^2) + A(1 - p)^2 \\ b &= K(1 - 2A \cdot p^2) + A(1 - p)^2 \\ c &= K \cdot A \cdot p^2 - \overline{\Delta \rho^2 / \rho_{kr}^2} \end{aligned} \quad (13)$$

Eine Näherungsgleichung ergibt sich, wenn

$$\begin{aligned} w_h &\rightarrow 0; (1 - w_h) \rightarrow 1 \text{ und } p \text{ klein ist} \\ w_h &= (\overline{\Delta \rho^2 / \rho_{kr}^2} - K \cdot A \cdot p^2) / (K + A(1 - p)^2) \end{aligned} \quad (14)$$

und weil  $K + A(1 - p)^2 \sim 1$  ist, wird

$$\begin{aligned} w_h &\sim \overline{\Delta \rho^2 / \rho_{kr}^2} - K \cdot A \cdot p^2; \\ w_h + K \cdot A \cdot p^2 &\sim \overline{\Delta \rho^2 / \rho_{kr}^2} \end{aligned} \quad (15)$$

$\rho_{kr}$  wird aus Gl. (5) berechnet, für  $p$  [Gl. (8)] liegen im allgemeinen Dichtemessungen vor.  $K$  und  $A$  werden meistens aus dem Röntgenweitwinkeldiagramm entnommen und  $\overline{\Delta \rho^2}$  aus den Röntgenkleinwinkelmessungen in absolutem Maßstab. Damit ist  $w_h$  (Anteil der Hohlräume) einfach zu berechnen.

### Ergebnisse und Diskussion

Gl. (12) gibt den Einfluß der Kristallinität auf die Streukraft  $\overline{\Delta\rho^2}$  der Probe bei verschiedenen Hohlraumkonzentrationen an. Sie ist in Abb. 2 aufgetragen. Man sieht folgendes: wenn keine Hohlräume vorhanden sind ( $w_h = 0$  und damit  $w_k = K$ ,  $w_a = A$ ), geht Gl. (12) in Gl. (2) des Zweiphasensystems über:

$$\overline{\Delta\rho^2}/\rho_{kr}^2 = K \cdot A \cdot p^2 = w_{kr} w_a (\rho_{kr} - \rho_a)^2 / \rho_{kr}^2$$

und  $\overline{\Delta\rho^2}$  hat ihr Maximum bei  $K = 0,5$ .

Einen ähnlichen Verlauf der Streukraft mit  $K$  zeigen die Kurven für sehr niedrigen Hohlraumgehalt (0,1 und 1% in Abb. 2); allerdings

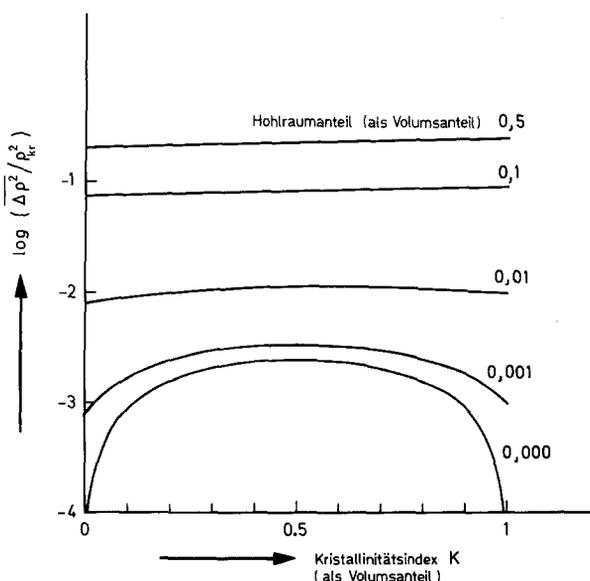


Abb. 2. Die Streukraft der Röntgenkleinwinkelstreuung ( $\overline{\Delta\rho^2}$ ) in Abhängigkeit von der Kristallinität und den Hohlraumanteilen (Gl. 12)

werden diese Kurven flacher, der Einfluß der Kristallinität verringert sich und das Maximum verschiebt sich allmählich. Mit zunehmendem Hohlraumanteil steigt die Streukraft gewaltig an, bei 10% Hohlraumgehalt schon um 2 Größenordnungen. Die maximale Streukraft ist bei 50% Hohlraumgehalt zu finden. Bei diesem Hohlraumgehalt ist der Einfluß der Kristallinität auf  $\overline{\Delta\rho^2}$  schon sehr gering (0,2% bei einer Änderung der Kristallinität von 1%) und fast linear.

Diese Ergebnisse sind qualitativ leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß die gestreute Energie proportional mit dem Elektronendichtedifferenzquadrat zunimmt. In dem Dreiphasensystem (Gl. 3) ist die Differenz besonders dann groß, wenn Hohlräume in der Probe auftreten. Die Dichtedifferenz der kristallinen und „amorphen“ Phasen desselben Stoffs ist klein. So wird ihr Beitrag zur gestreuten Energie untergeordnet bleiben, außer es liegt eine sehr kleine Hohlraumkonzentration vor.

Zu denselben Überlegungen führt auch Gl. (15), weil  $K \cdot A \cdot p^2$  neben  $w_h$  sehr klein ist: mit der Annahme von 10% Dichteunterschied in den festen Phasen wird  $K \cdot A \cdot p^2$  maximal nur  $0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,1^2 = 0,0025$ . So dominiert meistens  $w_h$ , das erfahrungsgemäß in den festen Hochpolymeren einen Wert von 0,01—0,05 erreichen kann.

### *Schlußfolgerung*

Bei der Untersuchung der Hohlräume von festen Stoffen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung spielt der Kristallinitätsgrad (Ordnungszustand) der Probe besonders dann eine wichtige Rolle, wenn es um die Bestimmung kleiner Hohlraum-Volumensanteile ( $w_h = 2-3\%$ ) geht. Größere Hohlräumengen überdecken zunehmend den Einfluß des Ordnungszustands der festen Phase.

### *Anhang*

Die Messungen des Ordnungszustands (Kristallinität) eines festen Körpers werden meist mittels einer Röntgenweitwinkelmethode vorgenommen. (Eine zusammenfassende Darstellung ist in<sup>5</sup> gegeben.) Bei dieser Methode beruht die Definition des Ordnungsparameters (Kristallinitätsindex  $K$  bzw.  $A = 1 - K$ ) und dessen zahlenmäßige Erfassung immer auf demselben Prinzip: die Röntgenstreuungen der geordneten und der ungeordneten Anteile eines Stoffes sind zwar verschieden, erscheinen aber auf dem Röntgendiagramm simultan und überlagert.

Die Überlagerung ist teilweise sehr komplex — eine wissenschaftlich gut fundierte Auswertungsmethode ist recht mühsam. So wurden oft vereinfachte Methoden ausgearbeitet, die besonders wegen der schnelleren Handhabung der Auswertung angewendet werden. Die Ergebnisse sind von der angewandten Theorie und ihrer praktischen Ausführung (Trennung der Streuanteile von  $K$  und  $A$ ) beeinflusst. Die verschiedenen Interpretationen liefern daher zwar ähnliche, nicht aber genau die gleichen Resultate.

Die Verschiedenheit der Definition und der Auswertung beeinflusst jedoch nicht unsere obige Überlegung, vorausgesetzt, daß die ver-

wendeten Ordnungsparameter mit Hilfe der relativen Volumsanteile — entsprechend Gl. (6) — definiert und so in die Gl. (13) eingeführt werden.

### Dank

Der Autor dankt Prof. Dr. *J. Schurz* für wertvolle Diskussionen und Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Porod G.*, in: *Advances in Polymer Science*, Vol. 2, S. 363—400. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer, 1961.
- <sup>2</sup> *Kratky O.*, *Z. Anal. Chem.* **201**, 161 (1964).
- <sup>3</sup> *Kratky O., Mittelbach P., Sekora A.*, *Kolloid-Z. Z. Polymere* **200**, 1 (1964).
- <sup>4</sup> *Brumberger H., Kratky O., Mittelbach P.*, *Monatsh. Chemie* **95**, 1599 (1964).
- <sup>5</sup> *Leroy E. A.*, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, S. 137—202. New York: Wiley, 1969.