
Röntgenkleinwinkelstreuung an teilkristallinen Polymeren

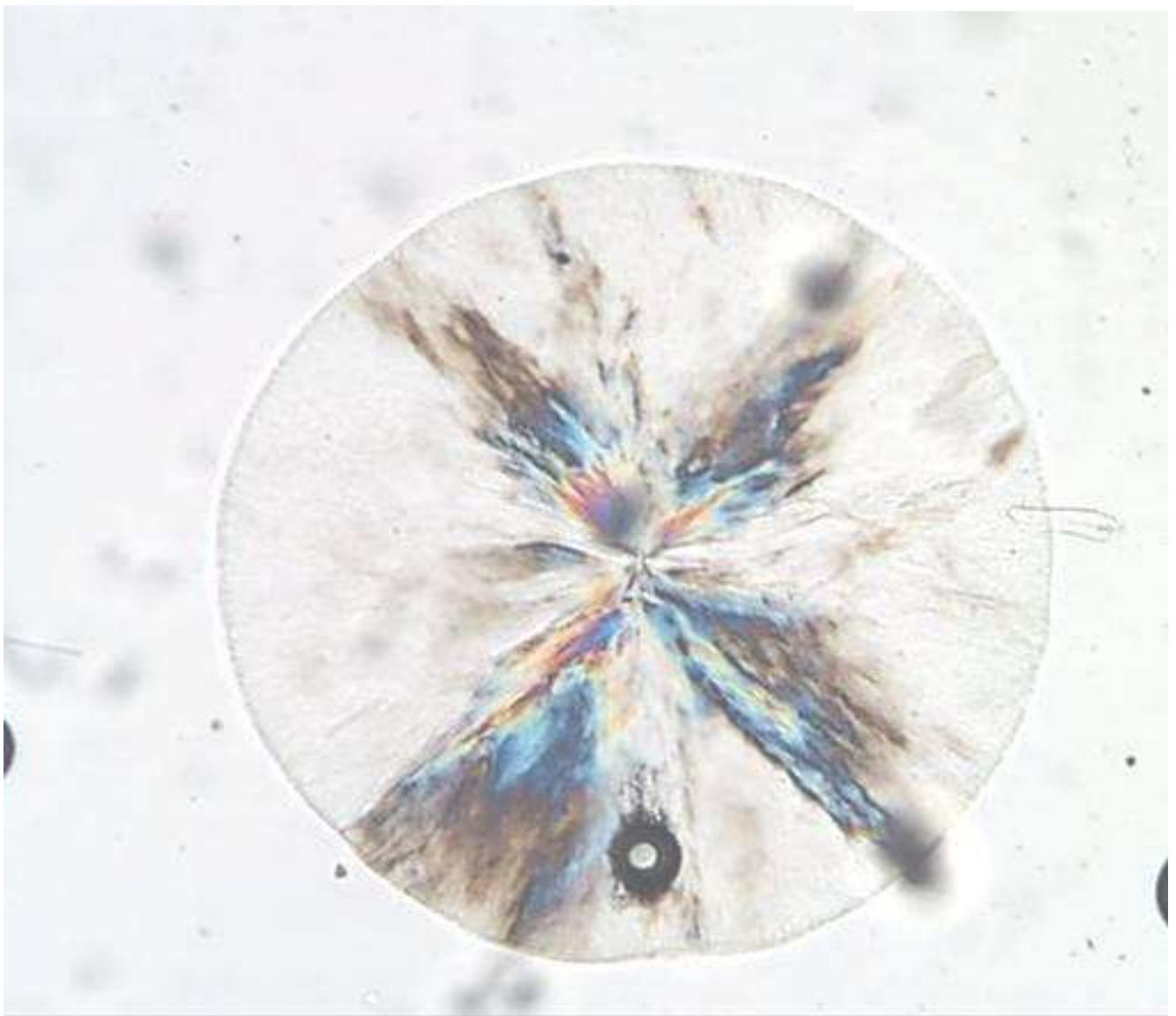
Abteilung B - Versuch 3.21

Ort: S 204/306

Stand der Ausarbeitung: August 2014



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Einleitung

Ziel des Versuches ist die Untersuchung der Struktur eines teilkristallinen Polymers. Insbesondere soll die Abhängigkeit der Struktur von den Kristallisationsbedingungen untersucht werden. Die Kristallisation von Polymeren erfordert die Umorganisation der Knäuelstruktur, der Kettenmoleküle in der Schmelze, in den gestreckten Zustand der kristallinen Struktur. Dieser Prozess verläuft im allgemeinen nicht vollständig ab, so dass sich eine *teilkristalline Struktur* ausbildet. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erkennt man im Lichtmikroskop die optisch anisotrope Struktur des Sphärolithen. Die Größe dieser Objekte kann μm bis hin zu mm betragen. Im Experiment soll nun die molekulare Ordnung des teilkristallinen Zustandes untersucht werden.

Polymere im festen Zustand weisen eine Hierarchie von Strukturen auf verschiedenen Längenskalen auf.

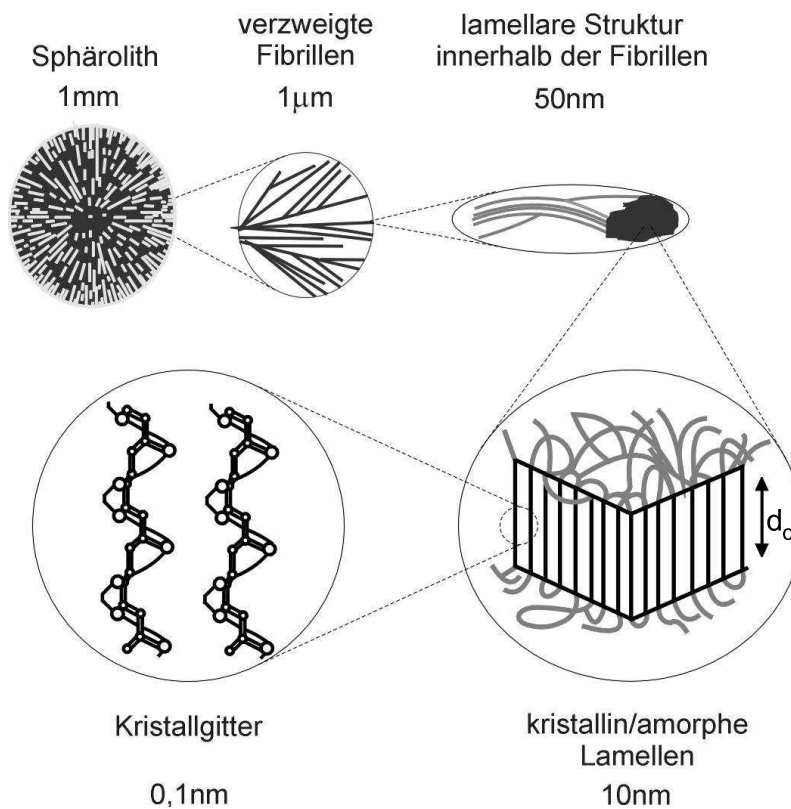


Abbildung 1: Strukturhierarchie in polymeren Festkörpern

Diese Anleitung soll als Orientierung für die Vorbereitung des Versuchs dienen; es soll klar werden, welche Themen im Vorfeld verstanden werden sollen, damit eine sinnvolle Versuchsdurchführung möglich ist. Versuchen Sie, die kursiv gedruckten Fragen zu beantworten. In der Lehrbuchsammlung findet sich eine Literaturliste mit einer Zusammenstellung von Kopien relevanter Buchkapitel; die empfohlenen Bücher können im Studienzentrum Physik entliehen werden. Setzen Sie sich vor Beginn des Versuchs auf jeden Fall mit den Themen auf der folgenden Seite auseinander.

Röntgenstreuung

- Erzeugung und Nachweis von Röntgenstrahlung, Monochromatisierung
- Aufbau eines Streuexperimentes
- Streuung an Kristallen, Bragg'sches Gesetz
- Röntgenkleinwinkelstreuung: Spaltkollimation, Entschmierung
- Streuung an zweiphasigem Schichtsystem, eindimensionale Korrelationsfunktion

Teilkristalline Polymere:

- chemischer Aufbau von Polymeren
- Kristallinität in Polymeren: experimentelle Bestimmung (Dichtemessung, Weitwinkelstreuung, Kalorimetrie)
- Kristallisationstheorie: Sphärolith, Nukleation, Wachstumsgeschwindigkeit, Lamellendicke, Nichtgleichgewichtszustand
- Glasübergang, Glastemperatur

Folgende Literatur kann bei der Vorbereitung des Versuches hilfreich sein.

Literatur:

1. Literaturliste
2. C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley & Sons (1995)
3. R.-J. Roe: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press (2000)
4. G. Strobl: *The Physics of Polymers*, Springer (2000)
5. G. Strobl: *Physik kondensierter Materie*, Springer (2002)
6. P. Lindner, Th. Zemb: *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier, (2002)
7. A. Guinier: *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications (1956)
8. B.D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley (1978)
9. R.A.L. Jones: *Soft Condensed Matter*, Oxford (2002)

1 Vorbereitung

1.1 Polymere

Polymere bestehen aus einer großen Zahl wiederkehrender molekularer Bausteine (Monomer genannt), die kovalent aneinander gebunden sind. Die Monomere sind zumeist Kohlenwasserstoffverbindungen mit Sauerstoff, Stickstoff oder Halogenatomen.

◦Wie ist der Trägheitsradius definiert, wie kann man ihn messen?

◦Wodurch wird die Verteilungsbreite der Molekulargewichte eines Polymeren angegeben?

◦Was versteht man unter einer Knäuelstruktur?

1.1.1 Glasübergang

Wird eine Flüssigkeit sehr schnell unter die sogenannte Glasübergangstemperatur T_G abgekühlt, so kann es passieren, dass ihre kinetischen Prozesse (Freiheitsgrade) "eingefroren" werden, so dass es zu keiner Kristallisation kommt, sondern zu einer so genannten glasartig erstarrten Schmelze oder kurz zu einem "Glaszustand". Dabei handelt es sich nicht um einen Zustand im thermodynamischen Sinne (*Warum?*). Während für typische kristalline Stoffe, wie z.B. für Metalle, Abkühlraten von ca. 10^6 K/s benötigt werden, tritt der Glaszustand bei Polymeren schon bei ca. 1 K/min auf. Das glasartige Erstarren verhindert eine mögliche Kristallisation eines Polymers, wenn die beiden jeweiligen Übergangstemperaturen (Kristallisationstemperatur und Glasübergangstemperatur) dicht beieinander liegen. Charakteristisch für den Glasübergang ist die Abhängigkeit einiger physikalischer Größen, wie beispielsweise die Glasübergangstemperatur, von der Abkühlrate. Da der Glasübergang kein scharfer, thermodynamischer Phasenübergang erster Ordnung ist, wird die Glasübergangstemperatur oft technisch über zugängliche physikalische Messgrößen definiert wie beispielsweise die Temperatur, bei der das Polymer eine Viskosität von 10^{13} Poise besitzt ($1 \text{ Poise} = 0,1 \text{ N s/m}^2$).

Einen einfachen Ansatz für ein mikroskopisches Verständnis des Glasüberganges liefert die Theorie des freien Volumens. Damit ein Polymer kristalline Bereiche ausbilden kann, müssen sich die Ketten umlagern. Hierfür müssen sie Energiebarrieren überwinden. Zusätzlich benötigen die Ketten auch einen freien Raum in ihrer Nähe, so dass die Umlagerungsprozesse stattfinden können. Beim Abkühlprozess vermindert sich das Gesamtvolumen und damit auch das freie Volumen, in dem diese Prozesse stattfinden können. Beide Faktoren tragen dazu bei, dass die molekulare Beweglichkeit von Polymeren mit sinkender Temperatur geringer wird. Die physikalische Größe, die direkt an die Beweglichkeit gekoppelt ist, ist die Viskosität η . Ihre Temperaturabhängigkeit ergibt sich, wie das Inverse der Mobilität, nach dem Vogel-Fulcher Gesetz (siehe Gleichung 1.2 und Beschreibung). (Zum Thema Glasübergang siehe auch G. Strobl "Physik kondensierter Materie" S.46 ff)

1.1.2 Kristallinität in Polymeren

Das Abkühlen einer Polymerschmelze unter den Schmelzpunkt kann zu teilkristallinen Strukturen führen: Kristallite und ungeordnete, amorphe Regionen wechseln sich ab. Kristallisation tritt (nach dem letzten Abschnitt) nur dann auf, wenn das Polymer die Fähigkeit zur Kristallisation besitzt und die Kristallisationstemperatur hinreichend weit über der Glasübergangstemperatur liegt (mindestens ca. 30K-50K).

Der Kristallisationsprozess ist hauptsächlich kinetisch kontrolliert: die Struktur, die sich bei einer bestimmten Temperatur ausbildet ist nicht die mit der kleinsten freien Energie, sondern die, deren Wachstumsrate am höchsten ist. Der häufigste Prozess bei der Polymer-Kristallisation ist die Keimbildung (Nukleation) und anschließendes Sphärolith-Wachstum. Das Buch *The Physics of Polymers* (Kapitel 4) von G. Strobl behandelt die Kristallisation bei Polymeren ausführlich; es werden hier deshalb nur einige Gleichungen knapp zusammengefasst. Kristallisation beginnt bei Temperaturen unterhalb der Gleichgewichts-Schmelztemperatur T_f^∞ . *Wie ist diese Temperatur bestimmt?* Der auslösende Schritt ist der aktivierte Prozess der homogenen **Keimbildung**, der abhängt von der Unterkühlung

$(T_f^\infty - T)$. Wie unterscheidet sich die homogene von der heterogenen Keimbildung? Haben die Keime eine gewisse kritische Größe r^* , führt ihr Wachstum zu einer Verringerung der freien Energie, kleinere Keime sind instabil und zerfallen wieder. Mit der Helmholtz Energie pro Monomer Δh_m^f , dem Monomervolumen v_m und der freien Energie der Grenzfläche σ folgt für die Nukleationsrate v :

$$v \propto \exp \left(- \frac{\text{const} \cdot \sigma^3 v_m^3}{kT(\Delta h_m^f)^2(T_f^\infty - T)^2} \right) \quad (1.1)$$

Das **Sphärolith-Wachstum** ist das Resultat des simultanen Wachsens aller Kristallite durch laterale Anlagerung von gestreckten Polymerketten wie es im linken Teil von Abbildung 2 dargestellt ist. Zusätzlich zeigt der rechte Teil der Abbildung die charakteristische Abhängigkeit der Wachstumsrate u von der Unterkühlung, sie ist bei einer bestimmten Temperatur maximal; sowohl zu kleinen als auch zu größeren Temperaturen hin fällt u steil ab, dabei ist $d \log u \propto dT$.

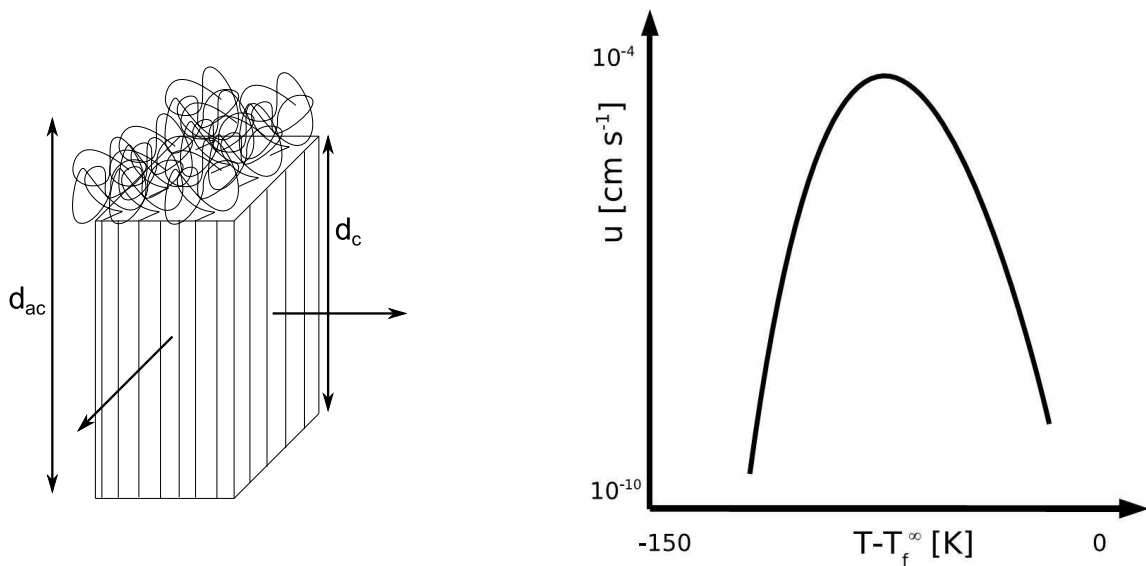


Abbildung 2: Plättchenförmiges Wachstum eines Kristalliten (links) und Skizze der Wachstumsrate in Abhängigkeit der Unterkühlung (rechts)

Zu tiefen Temperaturen nähert sich das Polymer dem Glasübergang an, die Segmentmobilität nimmt ab. Der Zusammenhang zwischen Mobilität $M \propto \zeta^{-1}$ (ζ : Reibungskoeffizient) und Temperatur wird durch die empirische Vogel-Fulcher-Gleichung beschrieben:

$$\zeta \propto \exp \left(\frac{T_A}{T - T_V} \right) \quad (1.2)$$

mit zwei Polymer-spezifischen Parametern: T_V , die sogenannte Vogel-Temperatur liegt um die 50 K unterhalb der Glastemperatur, die Aktivierungstemperatur T_A liegt zwischen 1000 und 2000 K.

Bei hohen Temperaturen nahe der Gleichgewichtsschmelztemperatur ist das Sphärolith-Wachstum durch das Gleichgewicht zwischen sich aus der Schmelze anlagernden und vom Sphärolithen ablösenden Polymerketten gegeben. Das resultierende Wachstum c hängt von der Unterkühlung unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_f^∞ und weiteren polymerspezifischen Parametern, wie der latenten Wärme und der Oberflächenenergie ab, die in der konstante B_0 zusammengefasst sind:

$$c \propto \exp \left(- \frac{B_0}{T_f^\infty - T} \right) \quad (1.3)$$

Insgesamt setzt sich die Wachstumsrate u folglich zusammen zu:

$$u \propto \exp \left(- \frac{T_A}{T - T_V} \right) \cdot \exp \left(- \frac{B_0}{T_f^\infty - T} \right) \quad (1.4)$$

Die sich ausbildende Struktur ist demnach nicht die Gleichgewichtsstruktur mit der geringsten freien Energie, sondern die, mit der höchsten Wachstumsrate. Die Dicke d_c der sich so bildenden Kristallite ist von der Kristallisationstemperatur abhängig

$$d_c(T) = \frac{B_1}{T_f^\infty - T} + B_2, \quad (1.5)$$

ebenso wie die der Langperiode, also die Dicke einer kristallinen und einer amorphen Schicht zusammen,

$$d_{ac}(T) = \frac{A}{\sqrt{T_f^\infty - T}} + B, \quad (1.6)$$

Dabei sind in den Konstanten B_i verschiedene polymerspezifische Größen zusammengefasst.

- Warum kristallisiert eine Polymerschmelze nie vollständig?
- Was ist ein Sphärolith (Skizze)? Wie kann sein Wachstum beobachtet werden?
- Wie ist die Kristallinität bestimmt? Wie kann man sie, außer mit Streumethoden, messen?
- Welche idealisierten Bedingungen sind die Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. 1.1?
- Skizzieren Sie den typischen Verlauf einer Kristallisationsisothermen.
- Was versteht man unter Sekundär-Kristallisation?

1.2 Röntgenstreuung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit Photonenenergien von 100 eV bis 100 keV. Dies entspricht Wellenlängen zwischen 10 nm und 0,01 nm.

Röntgenstrahlen werden von beschleunigter Ladung oder charakteristischen Übergängen emittiert: Ihre Erzeugung geschieht durch Röntgenröhren oder in einem Synchrotron (siehe zum Beispiel www.esrf.fr).

- Funktionsweise? Wie unterscheiden sich die Strahlung dieser beiden Quellen?
- Wie kann Röntgenstreuung monochromatisiert werden?
- Wie lassen sich Röntgenstrahlen detektieren?

Treffen Röntgenstrahlen auf Materie, so werden sie von den Elektronen in der Probe gestreut. Diese Wellen interferieren, so dass aus der winkelabhängigen Intensitätsverteilung Rückschlüsse auf die relative Verteilung der Elektronen gezogen werden können.

Es werden die folgenden Annahmen über den Streuprozess gemacht:

- elastische Streuung
- einfallende Welle: ebene Welle
- gestreuten Wellen: Kugelwellen
- Abstand Probe-Detektor: Groß (Fernfeld)
- die Streuung ist schwach (keine Mehrfachstreuung)

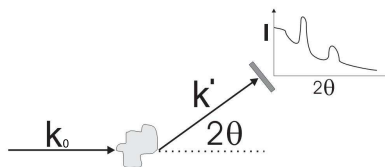


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes

In Abb. 3 ist schematisch die Geometrie eines Streuexperimentes dargestellt: Ein Primärstrahl der Frequenz ω_0 , mit Wellenvektor k_0 und der Intensität I_0 fällt auf die Probe und wird dort gestreut. Die überlagerte Intensität aller Streuwellen wird winkelabhängig detektiert. *Kohärenz?*

Die Streuintensität eines freien Elektrons für unpolarisierte Röntgenstrahlen berechnet sich nach der Thomson-Formel:

$$I_e = I_0 \cdot \frac{r_e^2}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) = I_0 \cdot \frac{b_e^2}{R^2} \quad (1.7)$$

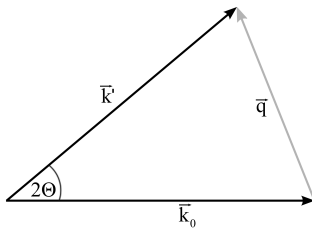
Mit dem klassischen Elektronenradius:

$$r_e = \frac{\mu_0 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot m_e} \approx 2,818 \times 10^{-5} \text{ \AA} \quad (1.8)$$

Mit b_e wird die Streulänge eines Elektrons für unpolarisierte Röntgenstrahlung bezeichnet, sie gibt die Streukraft eines Elektrons an, R ist der Abstand zwischen Probe und Detektor. Im Kleinwinkelbereich gilt also annähernd:

$$b_e \approx r_e \quad (1.9)$$

◦Unter welchen experimentellen Bedingungen kann man die Elektronen in einer Probe als annähernd frei betrachten? Werden Röntgenstrahlen bekannter Wellenlänge λ gestreut, so definiert man den Streuvektor \vec{q} als Differenz des einfallenden und des gestreuten Wellenvektors, illustriert in Abb. 4.



$$\begin{aligned} \vec{q} &= \vec{k}' - \vec{k}_0 \\ |\vec{q}| &= \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Abbildung 4: Definition des Streuvektors \vec{q}

In der Literatur wird teilweise alternativ die Größe $\vec{s} = \vec{q}/2\pi$ verwendet. Als von einfallender Intensität, Detektorabstand und Probengröße unabhängiges Maß für die Streuintensität wird der Streuquerschnitt pro Volumeneinheit definiert:

$$\Sigma(\vec{q}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{I(\vec{q})R^2}{I_0} \quad (1.11)$$

Der differentielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ bezeichnet die Anzahl gestreuter Teilchen pro Raumwinkeleinheit und Zeiteinheit normiert auf die einfallenden Intensität.

Die Amplitude $A(\vec{q})$ der Streustrahlung ergibt sich durch die phasenrichtige Aufsummation der Einzelstreueinheiten aller sich im streuenden Volumen befindenden Elektronen, bzw. Integration über eine kontinuierlich Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$:

$$A(\vec{q}) = b_e \cdot \frac{A_0}{R} \cdot \sum_j e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \rightarrow b_e \cdot \frac{A_0}{R} \cdot \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.12)$$

A_0 bezeichnet die Amplitude der einfallenden Strahlung. Die Amplitude der Streustrahlung eines Streuers gemessen in Einheiten $A_0 b_e$ wird Formfaktor $f(\vec{q})$ genannt.

◦Wie groß ist $f(\vec{q})$ für $\vec{q} \rightarrow 0$?

Die gestreute Intensität ist proportional dem Betragsquadrat der Streueinheit:

$$I(\vec{q}) \propto \langle A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \rangle \quad (1.13)$$

(...) bezeichnet die Mittelwertbildung über alle möglichen Probenkonfigurationen.

Die gestreute Intensität berechnet sich so zu (Rechendetails, zu folgender Formel finden Sie z.B. in R.-J. Roe):

$$I(\vec{q}) = I_0 \cdot \frac{b_e^2}{R^2} \left(\int_V \Gamma_\eta(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} + \langle \rho \rangle^2 V \delta(\vec{q}) \right) \quad (1.14)$$

$$= I_0 \cdot \frac{b_e^2}{R^2} \int_V \Gamma_\eta(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.15)$$

Es wird die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte, die Patterson-Funktion Γ_ρ , eingeführt:

$$\Gamma_\rho(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}_2)\rho(\vec{r} + \vec{r}_2)d\vec{r}_2 \quad (1.16)$$

Die Patterson-Funktion kann mit der Abweichung $\eta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \langle \rho \rangle$ der lokalen Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ von ihrem Mittelwert $\langle \rho \rangle$ ausgedrückt werden durch:

$$\Gamma_\rho(\vec{r}) = \Gamma_\eta(\vec{r}) + \langle \rho \rangle^2 V \quad (1.17)$$

Die gestreute Intensität setzt sich demnach zusammen aus zwei Termen. Der zweite Term - auch Null-Streuung genannt - ist experimentell nicht beobachtbar (*Warum?*) und wurde im letzten Umformungsschritt gestrichen. Das Streuprofil einer Probe bei $I(\vec{q} \neq 0)$ ist somit unabhängig von dem Absolutwert der Elektronendichte, der die Größe der Null-Streuung bestimmt, sondern hängt alleinig ab von dem Kontrast zwischen den Elektronendichten der unterschiedlichen Probenbestandteile. Dies ist als Babinetsches Prinzip bekannt: die Streuung zweier komplementärer Elektronendichteverteilungen ist nicht zu unterscheiden. Damit folgt für den Streuquerschnitt pro Volumen:

$$\Sigma(\vec{q}) = b_e^2 \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} (\langle \rho(\vec{r})\rho(0) \rangle - \langle \rho \rangle^2) d\vec{r} \quad (1.18)$$

◦Welcher Zusammenhang besteht zwischen Elektronendichte und gestreuter Intensität? Kann aus $I(\vec{q})$ eindeutig rückgeschlossen werden auf $\rho(\vec{r})$?

◦Welche andere Strahlung eignet sich zu Strukturuntersuchung; welche Gemeinsamkeiten und welche Unterschiede gibt es?

◦Wie stark ist die Absorption von Röntgenstrahlung in Polymer-Proben, warum sollte eine Probe dennoch nicht zu dünn sein?

1.2.1 Streuung an einem zweiphasigen Schichtsystem

In den Spärolithen wechseln sich kristalline und amorphe Bereiche ab. Für solche Bereiche kann die eindimensionale Elektronendichte im idealen Fall wie in Abbildung 5 modelliert werden. Sie ist lediglich durch die Differenz der Elektronendichten $\Delta\rho$, die Breite eines kristallinen Bereiches d_c und den Abstand zweier kristalliner Bereiche d_{ac} definiert.

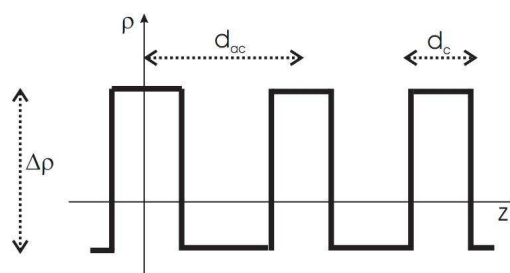


Abbildung 5: Zweiphasiges Schichtsystem: Schematische Darstellung der eindimensionalen Elektronendichte-Verteilung. Die Indices a und c stehen für amorph und kristallin.

Mit Gl. 1.18 berechnet sich der Streuquerschnitt für ein isotropes Ensemble lamellarer Schichten zu:

$$\Sigma(q) = \frac{2}{4\pi q^2} \cdot b_e^2 \cdot (2\pi)^2 \int e^{iqz} \cdot K(z) dz \quad (1.19)$$

Dabei ist $K(z)$ die eindimensionale Elektronendichte-Korrelationsfunktion:

$$K(z) = \langle \rho(z)\rho(0) \rangle - \langle \rho \rangle^2 \quad (1.20)$$

Durch Fourier-Transformation kann aus dem gemessenen Streuquerschnitt $\Sigma(q)$ die Korrelationsfunktion $K(z)$ berechnet werden:

$$K(z) = \frac{1}{b_e^2} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{q=0}^{\infty} 4\pi q^2 \Sigma(q) \cos(qz) dq \quad (1.21)$$

In Abbildung 6 ist die Korrelationsfunktion von PET bei 225 °C dargestellt. Aus ihr lassen sich die Langperiode d_{ac} , Kristallitdicke d_c (bzw. d_a) und die Kristallinität ϕ_c (bzw. ϕ_a) bestimmen, wenn die Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho$ der kristallinen und amorphen Region bekannt sind. Wie?

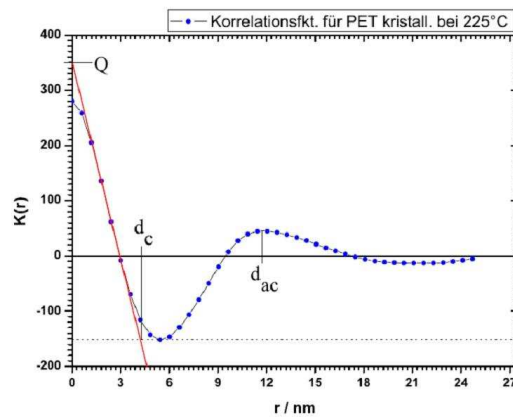


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Korrelationsfunktion und der daraus ablesbaren Parameter

Die Invariante Q ist definiert als der über den gesamten reziproken Raum integrierte Streuquerschnitt $\Sigma(\mathbf{q})$:

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 \Sigma(q) dq \quad (1.22)$$

Für ein zweiphasiges System ergibt sich:

$$K(z=0) = Q = \phi_c(1 - \phi_c)(\Delta\rho^2) \quad (1.23)$$

◦Leiten Sie diese Gleichung her und erklären Sie den Ausdruck Invariante.

Aus der Lage des ersten Nebenmaximums lässt sich die Langperiode d_{ac} ablesen. Der Schnittpunkt des verlängerten linearen Abfalls von $K(z)$ mit der Grundlinie gibt d_c an, dies ist in Fig. 6 dargestellt.

◦Was ist eine Korrelationsfunktion?

2 Versuchsaufbau

Die Messungen werden an einer Kratky-Kompakt Röntgenkleinwinkelkamera durchgeführt. In Abbildung 7 ist ein schematisierter Aufbau des Experiments zu sehen.

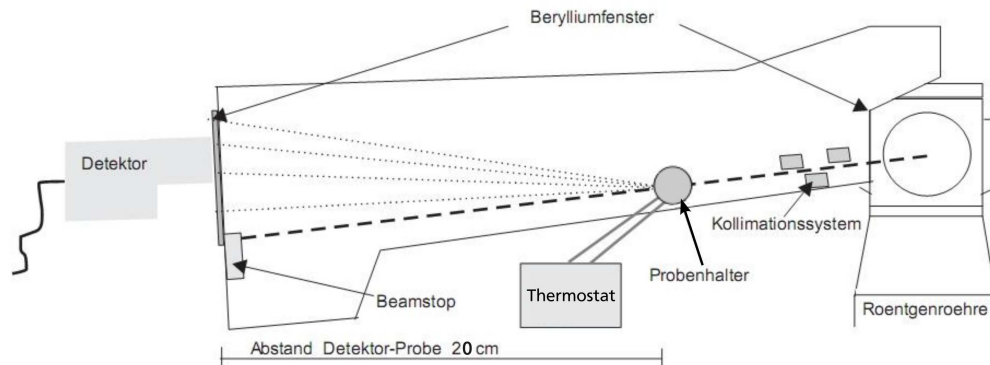


Abbildung 7: Kleinwinkelstreuenaufbau Kratky-Kompakt-Kamera

Als Quelle der Röntgenstrahlung dient eine strichfokussierte Röntgenröhre mit Kupferanode. Die Betriebsspannung beträgt 40 kV bei einem Anodenstrom von 40 mA. Mit Hilfe eines 0,01 mm starken Nickel-Filters und elektronischer Diskriminierung des Bremsspektrums erreicht man ausreichend monochromatische Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Cu K_{α} -Linie). Das vordere Ende der Kamera ist am Kopf der Röntgenröhre aufgehängt, was relative Bewegungen von Fokus und Kollimationssystem gegeneinander aufgrund von Temperaturschwankungen verhindert. Das auf ca. 50 mbar evakuierte Kameragehäuse umschließt das spezielle Kollimationssystem, den temperierbaren Probenhalter und den Primärstrahlfänger. Durch ein 0,25 mm dickes Berylliumfenster tritt der Röntgenstrahl in das Gehäuse ein und trifft dort zunächst auf das Kollimationssystem. Bei der Kratky-Kompakt-Kamera wird der Strahl strichkollimiert. Dies geschieht durch ein Blockkollimationssystem welches schematisch in Abbildung 8 dargestellt ist. Es besteht im Wesentlichen aus 3 Blöcken, die auf größte Ebenheit geschliffen sind: Block B und C legen durch ihre Ober- und Unterseite die Strahlebene fest und unterdrücken Streustrahlung. Durch Positionierung des Blocks A lässt sich die Breite, somit auch die Intensität, des Primärstrahls festlegen. Der vertikale Abstand zwischen Eingangsblock A und Block B wird als Eingangsspalt bezeichnet, er wird auf ca. $80 \mu\text{m}$ eingestellt. Der Querschnitt des so erzeugten Primärstrahls hat die Form eines langgestreckten schmalen Rechtecks, man spricht von Strichkollimation. Die Primärstrahlintensität dieses Querschnitts sollte, bei richtiger Kalibration der Apparatur, über einen weiten Bereich im Zentrum konstant sein und an den beiden Enden linear abfallen. Die in der Horizontalen vom Detektor aufgenommene Primärstrahlintensität sollte somit trapezförmig verlaufen, was regelmäßig überprüft wird und in die Datenverarbeitung mit eingeht.

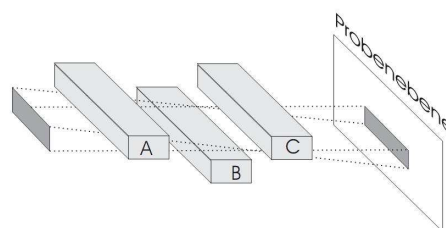


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Blockkollimationssystems der Kratky Kamera

Im Vergleich zur Punktkollimation liefert die Strichkollimation eine höhere Primärstrahlintensität; auch schwach streuende Proben können so untersucht werden, jedoch ist nachfolgend eine Entschmierung der Messdaten notwendig (*Warum?*). Direkt nach dem Kollimationssystem sitzt der temperierbare Probenhalter, in welchem seitlich die Probe eingeführt wird. Die gestreute Strahlung verlässt das Kameragehäuse durch ein weiteres Berylliumfenster und wird dann durch einen horizontalen Zählrohrspalt von $200\mu\text{m}$ detektiert. Die Detektion erfolgt durch einen Szintillationszähler (*Funktionsweise?*), der Abstand zur Probe beträgt 20 cm. Die Position des Detektors wird über den PC mit einem Schrittmotor gesteuert. Der empfindliche Detektor darf **nicht** dem Primärstrahl ausgesetzt werden, dieser wird deshalb durch einen entfernbarer Beamstop direkt vor dem Austrittsfenster aus Beryllium abgefangen.

3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung besteht zunächst aus der Charakterisierung des Primärstrahls. Anschließend aus der Untersuchung von teilkristallinen Proben aus Polyethylterephthalat (PET) welche bei verschiedenen Temperaturen kristallisiert wurden. Abschließend soll bei einer selbst gewählten Kristallisationstemperatur eine eigene Probe präpariert und untersucht werden.

3.1 Strahlenschutz

Bei der benutzten Röntgenkleinwinkelstreuapparatur handelt es sich um eine sogenannte Vollschutzanlage. Dies bedeutet, dass durch einen unabhängigen Sachverständigen kontrolliert und attestiert wurde, dass keinerlei Strahlung aus dem Gerät dringt und keine Möglichkeit besteht bei Betrieb den Strahlengang zu öffnen. Mikroschalter sorgen für ein sofortiges Verschließen der Röntgenquelle, wenn zum Beispiel der Detektor bei offenem Strahl entfernt werden würde. Die verwendeten Röntgenstrahlen sind mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ weiche Röntgenstrahlen, die - im Gegensatz zu denen in der medizinischen Bildgebung verwendeten - schon durch eine dünne Schicht Papier oder Stoff absorbiert werden. Nichts desto trotz sollte man sich dessen bewusst sein, dass Sicherheitsvorrichtungen defekt sein können oder umgehbar sind. Jeglicher Kontakt mit Röntgenstrahlen kann schädlich sein.

Deshalb: bei der Versuchsdurchführung sind die Anweisungen des Betreuers zu befolgen; die Anlage darf nur nach Einweisung durch den Betreuer bedient werden.

3.2 Probenpräparation

Bei dem zu untersuchenden Polymer handelt es sich um Polyethylterephthalat (kurz PET), verwendet zum Beispiel bei der Herstellung von Textilfasern, Folien und Flaschen. Es gehört zu der Familie der Polyester, die durch eine Polykondensationsreaktion entstehen. Ein mehrwertiger Alkohol (hier: Ethandiol, Glykol genannt) vereinigt sich unter Wasserabspaltung mit einer Dicarbonsäure (hier: Terephthalsäure). Tabelle 1 fasst verschiedene für den Versuch wichtige Stoffeigenschaften von PET zusammen.

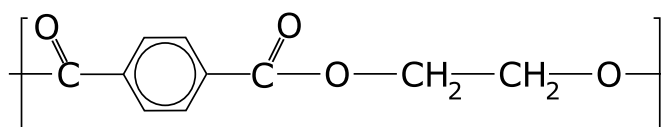


Abbildung 9: PET-Monomer

chemische Formel	$[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4]_n$
Massendichte amorpher Bereiche	$\rho_a = 1,335 \text{ g/cm}^3$
Massendichte kristalliner Bereiche	$\rho_k = 1,455 \text{ g/cm}^3$
Molmasse	$M = 192,17 \text{ g/mol}$
Schmelzpunkt	$T_s = 506 \text{ K}$
Glas-Temperatur	$T_G = 343 \text{ K}$

Tabelle 1: Stoffeigenschaften von PET

- Die PET-Proben werden aus einer handelsüblichen Getränkeflasche wie folgt hergestellt:
- In kleine Streifen geschnittenes PET wird mit Aluminiumfolie umhüllt in den dafür vorgesehenen Probenhalter gebracht.
 - Die Probe wird nun auf der Heizplatte in die Schmelze gebracht (ca. 5 Minuten bei 300 °C).
 - Bei der gewünschten Temperatur T_c lässt man die Probe 10 Minuten lang in einem Ofen kristallisieren und schreckt sie dann in kaltem Wasser ab.

Die Kristallisationstemperaturen der bereits präparierten Proben sind T_c : 140 °C, 170 °C, 200 °C und 215 °C

3.3 Einstellungen und Messungen

Der Hochspannungsgenerator ist auf eine Spannung von 40 kV und eine Stromstärke von 40 mA eingestellt und fährt diese Werte automatisch mit einer gewissen Verzögerung zum Schutz der Röntgenröhre an. Der Detektor wird von einem Schrittmotor vertikal bewegt. Die Höhe hat einen definierten absoluten Nullpunkt, der ca. 1800 μm unterhalb des Primärstrahls liegt. Schwankungen in der absoluten Höhe des Primärstrahls können nicht vermieden werden (Wärmeausdehnung durch Umgebungstemperatur). Aus diesem Grund ist es notwendig vor jedem Messtag den Primärstrahl neu zu charakterisieren.

3.3.1 Bestimmung des Primärstrahlprofils

Als erster Schritt muss die Lage des Primärstrahlmaximums bestimmt werden. Dazu wird bei herunter gedrehtem Primärstrahlfänger **und** abgeschwächten Primärstrahl der Detektor einmal durch den Strahl durchgeföhren. Das gesamte Setup für die Kratky-Kamera lautet:

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">- dicker Messingabsorber- keine Probe- Primärstrahlfänger unten- Vakuum- 200 μm horizontaler Spalt vor Detektor |
|---|

Tabelle 2: Einstellungen zur Bestimmung der Primärstrahlposition

Nach der Messung wird das Maximum der Primärstrahlintensität als neuer Nullpunkt für die Detektorhöhe definiert, so dass die aufgenommenen Positionen des Schrittmotors aller folgenden Messungen relativ zum Primärstrahlmaximum angegeben werden.

3.3.2 Hintergrundmessung mit leerem Probenhalter und Aluminiumfolie

In diesem Schritt wird die durch den leeren Probenhalter und die Aluminiumfolie verursachte Hintergrundstreuung gemessen. Zunächst wird hierzu die gestreute Intensität gemessen. Die dafür notwendigen Einstellungen sind:

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">- kein Absorber- leerer Probenhalter mit doppelschichtiger Aluminiumfolie- Primärstrahlfänger oben- Vakuum- 200 μm horizontaler Spalt vor Detektor |
|--|

Tabelle 3: Einstellungen zum Messen von Streukurven der Proben

Um nachher auch absolute Intensitäten bestimmen zu können, muss nun auch noch die so genannte Wanderspaltmessung durchgeführt werden. Hierzu ist es nötig das Setup der Kratky-Kamera wie in Tabelle 4 dargestellt zu ändern.

3.3.3 Messungen mit Probe

Die Messungen an den bereits präparierten Proben sowie der selbst hergestellten Probe werden nun nach dem selben Schema wie die Hintergrundmessung durchgeführt. Für alle Proben wird somit die gestreute Intensität gemessen, wie auch eine Wanderspaltmessung durchgeführt.

3.3.4 Wanderspaltmessung

Zur korrekten Entschmierung der Streudaten ist es notwendig die Transmission des leeren Probenhalters, sowie der Proben zu bestimmen. Da eine direkte Messung des Primärstrahls auch bei eingebauter Probe den Detektor zerstören würde, wird die Messung mit Hilfe des Wanderspalts durchgeführt. Dazu wird ein fixierter vertikaler Spalt vor dem Detektor angebracht und ein weiterer „wandernder“ direkt hinter dem Nickelfilter. Der bewegliche Spalt wandert einmal durch den gesamten Primärstrahl wodurch immer nur ein schmaler Streifen des Strahls beide Spalte passieren kann und detektiert wird. Sind die Breiten der Spalte sowie die Geschwindigkeit des Wanderspalts bekannt, kann aus dem detektierten Signal die Transmittivität berechnet werden.

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Wanderspalt- leerer Probenhalter mit doppelschichtiger Aluminiumfolie oder Probe- Primärstrahlfänger unten- Vakuum- 32 μm vertikaler Spalt vor Detektor |
|---|

Tabelle 4: Einstellungen zur Messung der Wanderspaltintensität

3.3.5 Arbeitsaufträge

Zusammengefasst besteht die Durchführung des Versuchs aus folgenden Schritten:

1. Charakterisieren Sie den Primärstrahl.
2. Fertigen Sie eine Probe nach Anleitung des Betreuers mit einer zuvor besprochenen Kristallisationstemperatur an.
3. Nehmen Sie Streukurven für die 4 bereits angefertigten Proben sowie Ihrer eigenen Probe auf und messen Sie die dazu gehörigen Wanderspaltintensitäten.

4 Versuchsauswertung

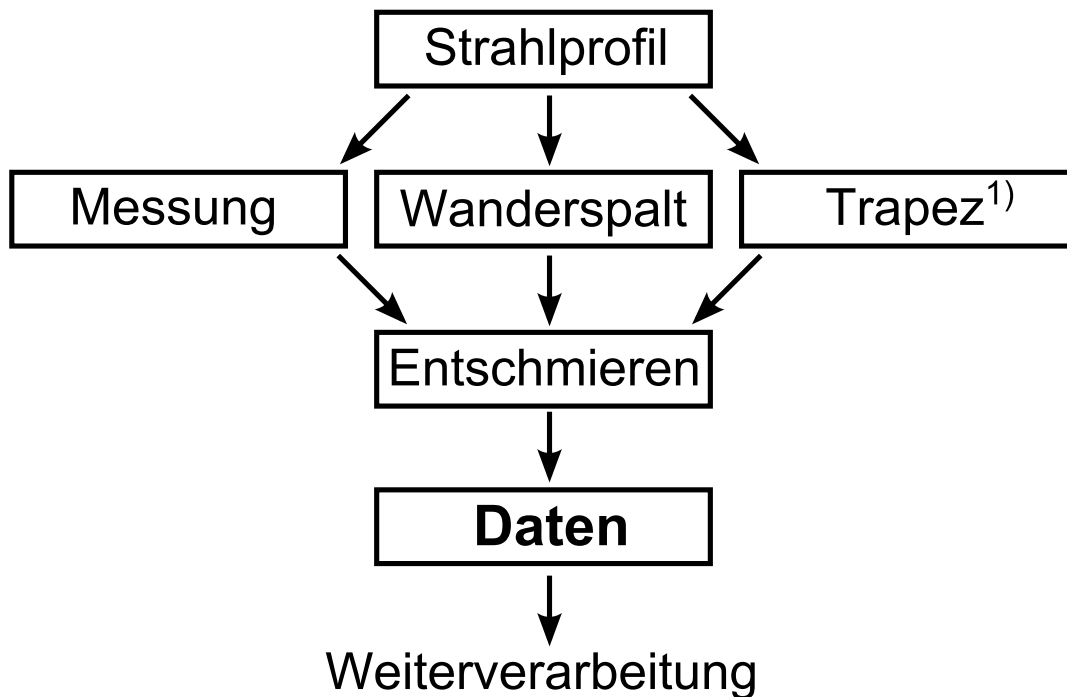


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Datenbehandlung. ¹⁾Nicht Teil des Praktikums

1. Strahlcharakterisierung:
 - a) Darstellung des Primärstrahlprofils
2. PET-Streudaten:
 - a) Darstellung der „Rohdaten“
⇒ Entschmierung der Daten durchführen
 - b) Darstellung Intensität vs. Streuvektor
 - c) Ablesen der Langperiode aus der Lage des Intensitätsmaximums (Abschätzung!)
3. Eindimensionale Korrelationsfunktion
 - a) Berechnung und Darstellung von $K(z)$
 - b) Bestimmung der Kristallinität nach Formel (1.23)
 - c) Bestimmung der Langperiode und Kristallitdicke
 - d) Zusammenhang zwischen Kristallitdicke und Temperatur, Kristallinität und Temperatur und Langperiode (aus Korrelationsfunktion und Abschätzung) und Temperatur; Vergleich mit Theorie

4.1 Auswertung der Daten

Die Durchführung der Auswertung sollte im Verlauf des Praktikums noch einmal detailliert besprochen werden. Die Messsoftware stellt die gemessenen Streukurven in Form einer ASCII-Datei zur Verfügung, die die folgenden Einträge enthält:

Detektorhöhe in μm ; Anzahl registrierter Ereignisse; Messzeit an einer Position in s; Ereignisse pro s; Temperatur in $^{\circ}\text{C}$.

Ein möglicher Weg zur Auswertung führt über die Verwendung bestehender Auswerteprogramme unter Zuhilfenahme eines Darstellungsprogrammes wie beispielsweise Gnuplot, Mathematica oder Origin. Für die Entschmierung der Daten stehen Fortran basierende Programme zur Verfügung, welche bereits in die Messsoftware integriert sind. Diese stellen die entschmierten Messdaten in einer ASCII-Datei mit der Dateiendung '.phg' (pinhole graphics) bereit. In der ersten Spalte ist der Streuvektor q in inversen \AA angegeben, in der zweiten die Intensität in e/nm^3 und in der dritten der zugehörige Fehler. Bei dem angegebenen Fehler handelt es sich lediglich um den aus den Zählraten und der Entschmierung stammenden Fehler, weitere Fehler, wie beispielsweise bei der Kristallisationstemperatur und -dauer, müssen noch zusätzlich berücksichtigt werden um eine abschließende Auswertung zu ermöglichen.

Auch zur Berechnung der Korrelationsfunktionen ist ein Fortran-Programm (Correl1) vorhanden, welches jedoch extern aufgerufen werden muss und bei Bedarf den Studenten auch mit nach Hause gegeben werden kann. Bevor die entschmierten Daten mit diesem Programm verarbeitet werden können, müssen sie bezüglich des Untergrundes korrigiert werden. Hierzu muss die entschmierte Intensität mit dem Quadrat des zugehörigen Streuvektors s in inversen nm multipliziert und gegen s aufgetragen werden. Der konstante Untergrund kann nun mit einer Parabelfunktion im hinteren s -Bereich (dort wo der parabolische Verlauf eindeutig erkennbar ist) angepasst werden. Nun kann von den Messwerten der Form $I(s) \cdot s^2$ der Untergrund durch die erhaltene Funktion abgezogen werden. Das Programm Correl1 erwartet eine ASCII-Datei mit zwei Spalten, erstens s in $1/\text{nm}$ und zweitens die korrigierten Intensitätswerte in der Form $I(s) \cdot s^2$ (also abzüglich des Untergrundes) und das Dateieindungskürzel '.rel'. Das Programm Correl1 erwartet dann folgende Eingaben:

1. filename ...: name
2. smoothing? : y (auch einfach mal mit n ausprobieren und anschauen)
3. convolutes ...: 2 (auch hier andere Werte mal ausprobieren)
4. ... interpolation ... : 0 (keine Interpolation)
5. ... length R ... : 25 (auch hier einfach mal ausprobieren)

Damit hat man die Korrelationsfunktion für eine Messung erhalten und kann sich nun der nächsten Messung widmen. Zur Berechnung der Kristallinität ist es erforderlich sich genauer mit der Theorie der Invarianten bei absoluten Intensitätsmessungen zu beschäftigen (Strobl). Und am Ende nicht vergessen, die Fehler mit zu berücksichtigen für alle Messgrößen, die aufgetreten sind, also auch die Temperatur. Der Fehler für die Temperatur der vorpräparierten Proben kann durch den Temperaturfehler der Probe abgeschätzt werden, die selbst hergestellt wurde. Bei der Diskussion der Ergebnisse sollte nun auch der Vergleich zur Theorie (Elektronendichten, erwartete Temperaturabhängigkeit der errechneten Größen etc.) erfolgen, also Kristallinität (vergleichbar mit der Wachstumsrate) und die Kristallitdicke sowie die Langperiode nach den oben angegebenen Modellen auftragen und diskutieren.

5 Aufgaben zur Vorbereitung

Zur Vorbereitung auf diesen Praktikumsversuch lösen Sie bitte die folgenden Aufgaben:

1. Machen Sie sich den Unterschied zwischen Glasübergang und Kristallisieren klar: Skizzieren Sie dazu zugeführte Wärme vs. Temperatur Diagramme für beide Phasenübergänge. Welcher Ordnung sind diese Übergänge?
2. Leiten Sie aus dem Bragg'schen Gesetz den Zusammenhang zwischen der Peakposition q_{max} und der Langperiode d_{ac} her.
3. Skizzieren Sie das Spektrum einer Röntgenröhre mit Kupferanode.
4. Skizzieren Sie $K(z)$ für ein perfekt regelmäßiges zweiphasiges Schichtsystem (charakterisiert durch $\Delta\rho$, d_{ac} und d_c).
5. Zeigen Sie, dass die gestreute Intensität einer eindimensionalen Elektronendichte-Verteilung proportional zur Korrelationsfunktion dieser Elektronendichte ist (Gl. 1.19).
6. Berechnen Sie die Elektronendichte für kristallines und amorphes Polyethylterephthalat (PET).