

RÖNTGENOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES KRISTALLINITÄTSGRADES UND DER STRUKTUR VON POLYETHYLENTEREPHTHALAT

Ausarbeitung von Erik Brambrink

Betreuer: Andreas Kastner

Ziel des Versuches

In diesem Versuch wird mittels Röntgenstreuung die Struktur und der Kristallinitätsgrad von Polyethylenterephthalat (PET) untersucht. Ein Teil des Versuchs besteht im Vergleich einer amorphen und einer teilkristallinen Probe mittels eines Goniometer, mit der man auf den Kristallinitätsgrad schließen kann. Im anderen Teil wird mit einer Flachkammeraufnahme einer orientierten Probe die Struktur einer Elementarzelle untersucht.

Theoretische Grundlagen

Röntgenstrahlung erlaubt als elektromagnetische Welle aufgrund seiner kurzen Wellenlänge die Untersuchung von Strukturen im atomaren Bereich. Röntgenstrahlen werden erzeugt, indem man Elektronen beschleunigt und mit hoher Energie (einige 100 keV) in einer Kupferanode abbremsst. Dabei wird Röntgenstrahlung einerseits als kontinuierliches Bremsstrahlung, andererseits als charakteristische Strahlung (Linienspektrum) emittiert. Da wir im Versuch monochromatische Wellen brauchen, wird mittels eines Filters auf einer möglichst intensiven Linie monochromatisiert. In diesem Fall wurde die besonders intensive K_α -Linie gewählt.

Durch die Röntgenstrahlung werden Elektronen in der bestrahlten Materie angeregt und strahlen mit der eingestrahlten Frequenz wieder ab. Ist das Material strukturiert (kristallin) so können die von den einzelnen Atomen ausgehenden Wellen konstruktiv interferieren und somit Interferenzmuster erzeugen (Bragg-Streuung). Ist die Probe dagegen unstrukturiert (amorph) so gibt es im Strubild keinerlei Struktur. Im Falle einer regelmäßigen Struktur mit dem Periodenabstand d bekommt man Maxima, falls die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$2 d \sin(\alpha) = n \lambda$, wobei α der Glanzwinkel und n eine natürliche Zahl ist. Unter Verwendung des reziproken Gitters läßt sich die Bragg-Gleichung in vektorielle Form umschreiben:

$\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = \vec{G}_{hkl}$, wobei \vec{s} die Einfallrichtung, \vec{s}_0 die Ausfallrichtung des Strahls und \vec{G}_{hkl} den Vektor bezeichnet, der im reziproken Gitter zur hkl -Netzebene gehört. Anschaulich lassen sich die Streuvektoren mit der Ewald-Konstruktion finden. Dabei wird im reziproken Gitter ein Kreis mit Radius $1/\lambda$ so eingezeichnet, daß die Richtung der einfallenden Welle vom Mittelpunkt zu einem Gitterpunkt zeigt. Mögliche Streurichtungen sind dann diese, wo die Richtung vom Mittelpunkt zu einem auf dem Kreis liegendem Gitterpunkt zeigt.

Liegt eine teilkristalline Substanz vor, so sind die Reflexe nicht mehr scharf sondern durch die unregelmäßige Anordnung der Streuzentren mehr oder minder verschmiert. Aus den Punktreflexen werden Halos. Ist die Probe vollkommen amorph, so sollten die Streureflexe weitestgehend isotrop verteilt sein. Da gewisse Abstände der Streuzentren häufiger auftreten, gibt es auch hier eine Struktur, wobei der häufigste Abstand R mit dem häufigsten Streuwinkel θ über die Beziehung $R = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$ verknüpft ist.

Durch den Vergleich einer amorphen und einer teilkristallinen Probe kann man auch den Kristallinitätsgrad bestimmen. Dabei vergleicht man das Integral der Intensitätsfunktion über dem Winkel. Das Verhältnis von Integral über dem kristallinen Teil geteilt durch das Gesamtintegral ist dann der Kristallinitätsgrad. Der Kristallinitätsgrad hängt stark von der

Geschwindigkeit des Kristallierens ab. Kühlt man die Probe schnell ab, so ist die Probe amorph. Hält man dagegen die Probe lange Zeit im Temperaturbereich des Glasübergangs (sogenanntes Tempern), so erreicht man einen hohen Kristallinitätsgrad. Dieser kann bis zu 70% betragen. Da der Kristallinitätsgrad starken Einfluß auf die Materialeigenschaften hat, ist dies eine wichtige Bestimmungsgröße.

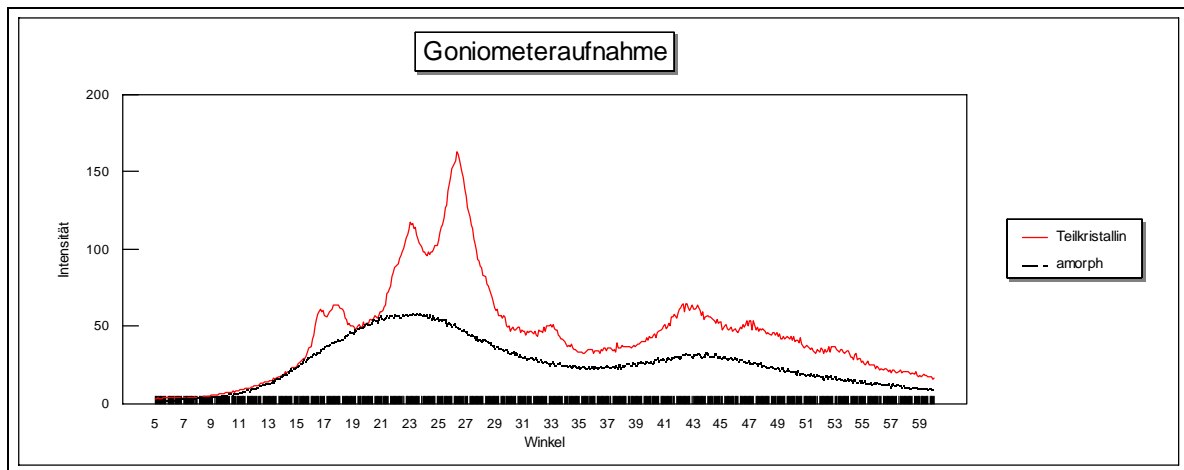
Versuchsaufbau und Durchführung

Alle Messungen wurden mit gefilterter Cu-K_α-Strahlung mit der Wellenlänge von 0,154 nm durchgeführt. Zur Bestimmung des Kristallinitätsgrads wurde je eine teilkristalline und eine amorphe Probe mit einem Goniometer je 4 Stunden vermessen. Dabei wurde die Streuintensität in Abhängigkeit vom Winkel aufgenommen.

Im zweiten Teil wurde eine Flachkameraaufnahme gemacht, mit der man Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen kann. Die Probe wurde in Richtung der c-Achse gestreckt und somit orientiert. Die Aufnahme wurde dann gescannt und vergrößert ausgedruckt.

Auswertung

Die Goniometeraufnahme mußte bei der amorphen Probe erst herunterkaliert werden, außerdem mußten noch Lorentzfaktor und Polarisationsfaktor berücksichtigt werden. So ergab sich dann folgendes Bild:



Um den Kristallinitätsgrad zu bestimmen bediente ich mich für beide Integrale der Monte-Carlo-Methode (einfach summieren der Werte). Dabei ergab sich für das Gesamtspektrum ein Wert von 21294 und für den amorphen Teil 13339. Damit ist der Kristallinitätsgrad: $w_k = \frac{F_k}{F} = \frac{F - F_a}{F} = 0,415$, also 41,5 %. Der Fehler ist aufgrund der ungenauen numerischen Integration nur schwer abschätzbar. Außerdem gibt es keine verlässlichen Werte für den Einfluß der Untergrundstrahlung. Eine Nullmessung würde das verbessern. Der Fehler sollte insgesamt aber so im 10%-Bereich liegen.

Außerdem kann man aus dem amorphen Bild auf den Abstand der Streuzentren schließen. Das Maximum liegt bei $21,7^\circ \pm 1^\circ$ (doppelter Winkel). Damit folgt der Abstand:

$$R = \frac{\lambda}{4 \cdot 2 \sin(\theta)} = 5,1 \text{ \AA} \quad \Delta R = \frac{\lambda \cos(\theta)}{4 \cdot 2 \sin^2(\theta)} \Delta \theta = 0,23 \text{ \AA}$$

Dies entspricht ungefähr der Breite einer Elementarzelle.

Die Flachkameraaufnahme wurde graphisch ausgewertet. Unter Berücksichtigung des Vergrößerungsfaktors (1,46) berechnet man die Reflexwinkel nach: $a = \arctan\left(\frac{y}{\sqrt{x^2 + d^2}}\right)$, wobei $d=4$ cm.

Die letzten beiden Wert liefert 2 Identitätsperioden.

x	1	1	1,92	1,92	1,3	1,27
y	0,5	0,55	0,7	0,69	1,3	1,3
$\alpha(^{\circ})$	6,9	7,6	9	8,8	17,1	17,2
c(Å)	12,7	11,6	9,8	10	10,3	10,3

Die Identitätsperiode ist dann: $c = \frac{nk}{2 \sin(\frac{\theta}{2})}$. Als Mittelwert ergibt sich für c dann 10,8 Å. Der Fehler dürfte aufgrund der Schwankungen so bei 1 Å liegen. Mit den weiteren Werten aus der Anleitung $a=4,48\text{Å}$, $b=5,85\text{Å}$, $\alpha=99,5^{\circ}$, $\beta=118,4^{\circ}$, $\gamma=111,2^{\circ}$ kann man dann das Volumen der Elementarzelle berechnen:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$$

Aus den Meßwerten ergibt sich dann ein Elementarzellenvolumen von 211,6 Å³. Aus der Dichte der kristallinen Bereiche von 1,515 g/cm³ läßt sich ein Atomgewicht eines Streuzentrums von 192 u berechnen. Da auch die kleinste periodische Einheit ein atomgewicht von 192 u hat, kann man darauf schließen, daß jede Monomereinheit ein Streuzentrum darstellt.

Zwar unterliegt die Ermittlung der Identitätsperiode aufgrund der ungenauen Bestimmung der Reflexe (schlechter Kontrast, große Reflexhalos) recht großer Fehler, jedoch sollten diese sich aufgrund der vielen Meßpunkte ganz gut wegmitteln. Der Fehler von 10 % in der Bestimmung der Identitätsperiode setzt sich linear in Volumen und Atomgewicht der Elementarzelle fort. Diese Ergebnisse sollten also auf 10 % genau sein. Daß je eine Monomereinheit eine Elementarzelle darstellt ist durch diesen Versuch jedoch zweifelsfrei erwiesen.

Es zeigt sich also, daß die Röntgenstrukturanalyse ein vielseitiges Mittel zur Untersuchung von Molekülstrukturen in Kunststoffen ist.