



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Orientierung von mesoporösen Strukturen

angestrebter akademischer Grad

Magistra der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat.)

Verfasserin:	Silvia Pabisch
Matrikel-Nummer:	0202824
Studienrichtung:	411 Physik
Betreuer:	Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Herwig Peterlik

Wien, am 17. Juli 2008

Zusammenfassung

Mesoporöse Strukturen, deren Poren eine Größe zwischen 2 und 50 nm aufweisen, eignen sich in der Anwendung bei größen- und formselektiven Abläufen wie etwa Katalysatoren, Membranen, Beschichtungen oder auch Nanoreaktoren. Ziel dieser Arbeit war die Orientierung der Mesoporen, um mesoporöse Strukturen noch effizienter zur Separation von Flüssigkeiten und Gasen in der Medizin oder Materialforschung einsetzen zu können. Zur Orientierung der Mesoporen wurde die physikalische Methode der Scherung angewendet, wofür eine eigens für dieses Experiment entwickelte Drehapparatur konstruiert wurde, an welcher auch in-situ Untersuchungen zur Beobachtung der Strukturbildung und Entwicklung der Orientierungen durchgeführt werden können. Zur Charakterisierung der Struktur der mesoporösen Materialien im Nanoskalenbereich wurde Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) verwendet.

Es konnten Orientierungen mit einem Anteil der orientierten Phase von ungefähr 50 % an der gesamten Phase erreicht werden.

Abstract

Mesoporous structures with a pore size between 2 and 50 nm are of great interest for applications in size- and shapeselective processes such as catalysis, membranes, coatings or nanoreactors. This work deals with the orientation of the mesopores to apply mesoporous structures efficiently in separating fluids and gases for medical applications or in materials science. An equipment developed within the frame of this thesis allows to impose shear forces on the material. This equipment can additionally be used for in-situ measurements to follow the formation of structure and orientation. Small-angle X-ray scattering (SAXS) was used to characterise the mesoporous structure.

Finally orientations with an amount of the oriented phase of 50 % of the total phase were achieved.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	1
2. Theoretischer Überblick	4
2.1. Sol-Gel Chemie	4
2.1.1. Lyotrope Flüssigkristalle (LLC)	5
2.1.2. Phasenseparation	6
2.1.3. Ethylenglycol-modifizierte Silane (EGMS)	8
2.2. Röntgenbeugung	10
2.2.1. Die Braggsche und Lauesche Theorie der Röntgenbeugung	10
2.2.2. Struktur- und Formfaktor	12
2.2.3. Small Angle X-Ray Scattering	14
3. Experimenteller Teil	19
3.1. Probenherstellung und -präparation	19
3.2. Messapparatur	21
3.2.1. Aufbau	21
3.2.2. Programmierung	24
3.3. Röntgenkleinwinkelstreuanlage	25
3.4. Durchführung	26
3.4.1. Durchführung der ex-situ Versuche	27
3.4.2. Durchführung des in-situ Versuchs	28
3.5. Theorie der Auswertung	29
3.5.1. Kalibrierung	29
3.5.2. Datenreduktion	30
3.5.3. Hintergrundkorrektur	31
3.5.4. Datenauswertung	32
4. Ergebnisse	38
4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen	38
4.1.1. Auswertung der nicht rotierten Proben	38
4.1.2. Proben mit einer Drehzeit von 60 min	40
4.1.3. Proben mit einer Drehzeit von 90 min	47
4.1.4. Proben mit einer Drehzeit von 120 min	53
4.1.5. Proben mit einer Drehzeit von 150 min	59

Inhaltsverzeichnis

4.1.6.	Auswirkungen der Scherbewegung und -dauer auf den Ebenenabstand d_{10}	66
4.1.7.	$I(q)$ -Streukurve in und gegen die Scherrichtung	67
4.1.8.	Orientierung in Abhängigkeit der Parameter Zeit und Geschwindigkeit	68
4.1.9.	Auswirkungen unterschiedlicher Geschwindigkeiten auf den Orientierungsgrad	72
4.1.10.	SEM-Aufnahmen von rotierten Proben	74
4.2.	Ergebnisse aus dem in-situ Versuch	75
4.2.1.	Resultate der in-situ Auswertung	76
4.2.2.	Auswertung des d_{10} Reflexes	78
4.2.3.	Auswertung der Orientierung	78
4.2.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem in-situ Versuch	82
5.	Diskussion	86
5.1.	Schlussfolgerungen	86
5.2.	Ausblick	87
A.	Technische Zeichnungen	89
	Abbildungsverzeichnis	91
	Tabellenverzeichnis	93
	Literaturverzeichnis	95
	Danksagung	97
	Lebenslauf	99

1. Motivation

In den vergangenen Jahren entwickelte sich als eines der großen Gebiete der modernen Chemie die Untersuchung chemisch komplexer Materialien und deren strukturellem Aufbau. Mit Hilfe verbesserter Einflussnahme auf die Mesostruktur ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten in der Herstellung neuer Materialien, welche sich aus der Kombination verschiedener Komponenten ergeben. Die Aussicht, Nanostrukturen über ausgedehnte Längenskalen hin zu organisieren, eröffnet für die Chemie, insbesondere den Zweig der Sol-Gel Chemie, neue Wege mit erweiterten Funktionen. Dadurch wird die Kontrolle über Größe, Oberflächenform, Oberfläche und Grenzflächeneigenschaften wie auch Zusammenstellung und Morphologie von komplett ungeordneten bis hin zu völlig geordneten Zuständen in einem Bereich von 2 bis 500 nm ermöglicht. [1]

Prozesse basierend auf Chemie unter den Bedingungen niedriger Temperatur und Druck, wie sie auch bei molekularen und kolloidalen Precursoren, dem Ausgangsmaterial, verwendet werden, bieten neue Strategien, um maßgeschneiderte, nanostrukturierte Materialien zu erhalten. Die milden Herstellungsbedingungen bei Sol-Gel Chemie ermöglichen eine große Vielfalt von Materialkompositen aus organischen und/oder anorganischen Bestandteilen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bereits geringe Veränderungen der experimentellen Parameter zu entscheidenden Modifikationen in den resultierenden Proben führen. Dennoch hängen die resultierende Nanostruktur, ihr Organisationsgrad und ihre Eigenschaften entschieden von der chemischen Natur ihrer organischen und inorganischen Komponenten ab, ebenso von der Wechselwirkung zwischen ihnen. [2]

Das Zwischenspiel von Struktur, Materialkomponenten und Grenzflächenchemie ist bereits von Stoffen aus der Natur bekannt, wie zum Beispiel Knochen oder Holz. Ihr Aufbau ist für ihre Funktion mit Beschränkung durch die gegebenen Ressourcen optimiert. In diesen Stoffen findet man beispielsweise poröse Strukturen, welche aufgrund des minimalen Materialverbrauchs und einem Maximum an Stabilität auf ihre natürliche Umgebung abgestimmt sind. [3]

Da auch viele physikalische Eigenschaften wie etwa Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Durchlässigkeit, etc. von der Porosität und der Porenstruktur eines Festkörpers abhängen, steigt das Interesse sowohl in der Forschung der Materialphysik als auch in der Industrie. Materialien mit einer konstruierbaren Po-

1. Motivation

renverteilung können in den verschiedensten Gebieten von Nutzen sein (siehe dazu Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1.: Gliederung poröser Materialien und ihre praktische Anwendung.
[4]

Größe	Porosität	Anwendung
< 2 nm	mikroporös	<u>Zeolithe:</u> kristalline Alumosilikate mit Mikroporen; Einsatz als Molekularsieb oder Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung
2-50 nm	mesoporös	<u>Aerogele/Schäume:</u> hochporöse Festkörper mit 95 % Porenvolumen; Einsatz als Dämmstoff oder Auffangmatrix für kleinste Staubpartikel (Raumsonde Stardust) <u>M41S:</u> mesoporöse Silikate mit gleichmäßiger Porenverteilung; Einsatz in der heterogenen Katalyse, elektronischen oder optischen Anwendungen
> 50 nm	makroporös	<u>Inverse Opale:</u> dreidimensionale photonische Strukturen mit einstellbarem Kanaldurchmesser; Einsatz bei photonischen Kristallen

Porosität wird als Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen definiert. Besonderes Augenmerk wird dabei auf Feststoffe mit geordneter Porosität gelegt. In diesen Materialien arrangieren sich die Poren regelmäßig und oft auch in einer engporigen Größenverteilung. [3]

Anwendungsmöglichkeiten für mesoporöse Strukturen ergeben sich bei form- und gröñenselektiven Abläufen und können deshalb bei Katalysatoren, Membranen oder Beschichtungen eingesetzt werden. Elektronische Anwendungen oder Nanoreaktoren zählen ebenso zu den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten mesostrukturierter Materialien. [1]

In dieser Arbeit wird mittels einer physikalischen Methode, der Scherung, auf die Orientierung der Struktur der Proben Einfluss genommen, um eine Vorzugsrichtung im Nanobereich zu schaffen. Somit können Materialien noch gezielter und effizienter zur Separation von Flüssigkeiten und Gasen in der Medizin-, Materialforschung und Industrie eingesetzt werden.

Zur Charakterisierung der Strukturen von Materialien im Nanoskalenbereich ist die Röntgenkleinwinkelstreuung eine sehr gut geeignete Methode, um die Orientierung und Größe der Mesoporen, die zwischen 2 und 50 nm liegt, zu

bestimmen. [5] Sowohl in-situ als auch ex-situ Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

2. Theoretischer Überblick

2.1. Sol-Gel Chemie

Der Sol-Gel Prozess ist ein Verfahren zur Synthese von Gelen auf Basis eines Sols. In diesem Fall handelt es sich bei dem Sol um eine stabile Suspension von festen, kolloidalen Partikeln oder Polymeren in einer Flüssigkeit. Das Gel ist definiert als ein poröses, dreidimensionales, solides Netzwerk, welches eine flüssige Phase umgibt.

In der Anfangsphase der Sol-Gel-Reaktionen bilden sich kleine, dreidimensionale, oligomere Partikel, an deren äußeren Oberfläche sich Si-OH Gruppen befinden. Diese Partikel wachsen zu einer stabilen Suspension oder häufen sich an und bauen ein dreidimensionales Netzwerk auf. Der Zeitpunkt der Gelierung ist dann erreicht, wenn eine konstante Struktur gebildet wird. Zur gleichen Zeit steigt die Viskosität des Gels.

Das endgültige Aussehen des Netzwerkes hängt von vielen Parametern ab, welche zu einem komplexen System führen:

- Art des Precursors
- Verhältnis von Alkoxy-Gruppe zu Wasser
- Art der Lösung
- Art des Katalysators
- pH-Wert und Temperatur
- Relative und absolute Konzentration der Komponenten in der Mixtur

Das Ausgangsmaterial eines Sols wird als Precursor bezeichnet. Meist werden dafür Alkoxy-Verbindungen verschiedener Elemente verwendet, häufig handelt es sich dabei um Si. Amorphes Silica kann somit aus dem molekularen alloxiden Precursor $\text{Si}(\text{OR})_4$ gewonnen werden¹. Alkoxide von Silica werden allgemein als Silane bezeichnet.

Der Sol-Gel Prozess lässt sich vereinfacht in zwei Teilprozesse/-reaktionen unterteilen, welche auch oft gleichzeitig ablaufen.

¹OR steht hier für hydrolysierbare Gruppen, die während der Reaktion als Alkohole abgespalten werden

1. Hydrolyse

Es bilden sich Feststoffpartikel von wenigen Nanometern Größe, die sich in dem Dispersionsmittel kolloidal verteilen.

2. Kondensation

Die festen Partikel vernetzen sich und bilden ein Gel.

Wichtig für die endgültige Struktur des Sol-Gels ist die relative Häufigkeit der Hydrolyse- zu Kondensationsreaktionen. Die Hydrolyse von Silanen läuft unter säurehaltigen Bedingungen um einiges schneller ab als die Kondensation. Darum sind Silane in einem frühen Zustand der Synthese beinahe vollständig hydrolysiert und können so zu kleinen Clustern mit reaktiven Si-OH Gruppen kondensieren. [3]

2.1.1. Lyotrope Flüssigkristalle (LLC)

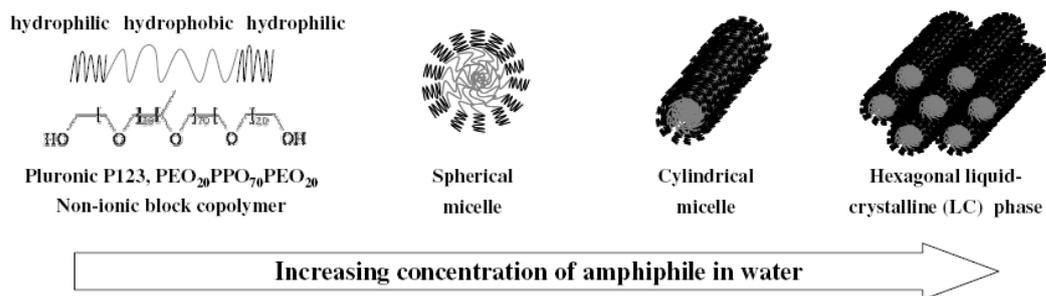


Abbildung 2.1.: Bildung von Mizellen und höheren Ordnungszuständen in Abhängigkeit von der Konzentration amphiphiler Moleküle in Wasser. [2]

Geordnete mesoporöse Materialien verfügen über bevorzugte Eigenschaften wie etwa ihre große innere Oberfläche und ihre enge Porengrößenverteilung. Amphiphile² Moleküle dienen im Netzwerk strukturbildend und ermöglichen somit die Bildung eines mesoskopisch geordneten Materials, da amphiphile Stoffe die Bildung von Mizellen³ und höheren Ordnungszuständen bewirken. [2] Gelangt man über die kritische Mizellkonzentration amphiphiler Moleküle

²Amphiphile Stoffe sind sowohl hydrophil als auch lipophil, d.h. sie lösen sich in Fetten und Ölen ebenso gut wie in Wasser.

³Einheit aus amphiphilen Molekülen, die sich spontan zusammenlagern. Ihre hydrophilen Teile richten sich zu den angrenzenden Wassermolekülen aus, während ihre hydrophoben Teile sich zusammenlagern und eine eigene Phase bilden.

2. Theoretischer Überblick

hinaus, kommt es zur Entstehung lyotroper Flüssigkristallphasen, deutlich dargestellt in Abbildung 2.1 und auch anhand des Phasendiagramms in Abbildung 2.3 zu erkennen.

Diese können kubischer, hexagonaler und lamellarer Form sein, wobei im weiteren besonderes Augenmerk auf die hexagonale Phase gelegt wird. Die Bildung von Mizellen erfolgt spontan und wird bestimmt durch ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Entropie und Enthalpie, worauf in Kapitel 2.1.2 noch näher eingegangen wird.

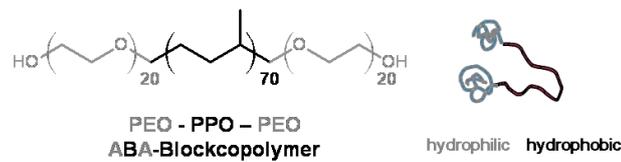


Abbildung 2.2.: Pluronic 123 mit zwei hydrophilen Polyethylenoxid-Anteilen und einem hydrophoben Polypropylenoxid-Anteil dient als strukturweisendes Tensid für das Sol-Gel System. [3]

Um eine periodische Mesoporosität zu bilden, wird in vielen Fällen und im weiteren auch im Rahmen dieser Arbeit als strukturweisendes Tensid das nichtionische ABA Blockcopolymer $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, kurz Pluronic⁴ 123, verwendet werden. [6] Es besteht aus zwei hydrophilen Polyethylenoxid-Anteilen und einem hydrophoben Polypropylenoxid-Anteil (Abbildung 2.2). P123 wird mit H_2O oder HCl vermischt und somit verflüssigt.

Das Phasendiagramm von P123/Wasser/Ethanol in Abbildung 2.3 zeigt die Ausbildung verschiedener Strukturen abhängig von der Konzentration. Bei dem Bereich um L_1 handelt es sich um eine wasserreiche, isotrope Lösung, während in Phase I_1 eine Mischung aus kubischem Gitter oder einem aus hexagonal dichtgepackten Kugeln bestehendes Gitter gebildet werden. In H_1 ordnen sich zylindrische Mizellen in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter an und bei der Region um L_α entstehen plattenförmig angeordnete Mizellen. Unter bestimmten Konzentrationen bilden sich kubische, hexagonale oder lamellare Strukturen. Auf diese Strukturen wird letztendlich der Precursor abgebildet. [3]

2.1.2. Phasenseparation

Für manche Anwendungen ist es von Vorteil, auf verschiedenen Längenskalen eine Porengrößenverteilung zu erreichen, indem man Materialien mit bimodaler

⁴Pluronic® ist eine Marke der BASF AG und bezeichnet Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid.

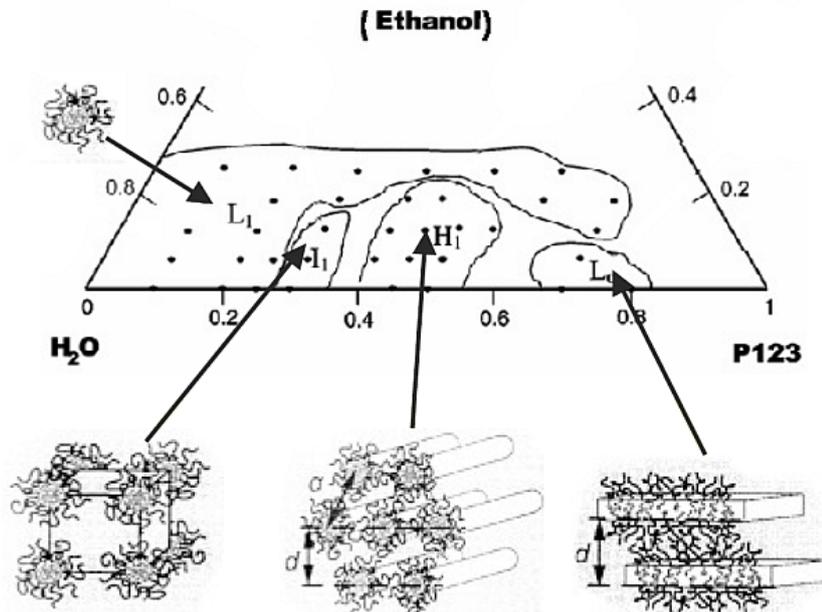


Abbildung 2.3.: Phasendiagramm von $\text{H}_2\text{O}/\text{P123}/\text{Ethanol}$ bei thermischem Gleichgewicht. [3]

Porengrößenverteilung erzeugt, welche entweder Mikro- und Mesoporen oder Meso- und Makroporen bilden. [7] [8]

In einem auf alkoxy-basierenden Sol-Gel System kann eine makroporöse Morphologie durch die Einleitung einer Phasenseparation parallel zum Sol-Gel Übergang erhalten werden. Wasserlösliche organische Polymere wie Polyethylenoxid (PEO) bewirken diesen Effekt. Die simultane Hinzugabe ionischer oder nicht-ionischer Tenside fungiert als strukturweisend für die Mesoporen. Das resultierende Material zeigt Porosität auf verschiedenen Längenskalen. Während der Durchmesser der Mesoporen vom Tensid vorgegeben wird, werden die Makroporen mit Hilfe der PEO-Nanopartikel-Wechselwirkung kontrolliert.

Bei der Phasenseparation bildet sich in Folge einer Polykondensationsreaktion⁵ in säurehaltiger Umgebung eine Molekulargewichtsverteilung von polymerisierenden Makromolekülen, den sogenannten Oligomeren. Das mittlere Molekulargewicht der polymerisierenden Stoffe steigt mit der Zeit in Abhängigkeit von den Polykondensationsreaktionen. Aus der Thermodynamik ist daher zu schließen, dass die Löslichkeit der Bestandteile aufgrund des Gewinns von

⁵Eine Polykondensationsreaktion bezeichnet eine stufenweise über stabile, aber reaktionsfähige Zwischenprodukte ablaufende Kondensationsreaktion, bei der aus vielen niedermolekularen Stoffen (Monomeren) unter Abspaltung einfach gebauter Moleküle (wie Wasser) Makromoleküle gebildet werden.

2. Theoretischer Überblick

Entropie ΔS durch Mischung abnimmt, was wiederum zu einem Anstieg der freien Enthalpie der Mischung gemäß $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ führt, wobei T die Temperatur und ΔH die Enthalpie ist. Wird ΔG positiv, kommt es zur Phasentrennung.

Das Hinzufügen verschiedener Stoffe wie wasserlösliche Polymere oder Tenside kann eine Phasenseparation während dem Sol-Gel Prozess einleiten. Am Beispiel eines Tensids, das Polyoxyethylen-Anteile wie im Fall Pluronic enthält, erkennt man, dass dieses Tensid Wasserstoffbindungen mit den Silanolen der Oligomeren über den Sauerstoff des Ethylen eingeht. Im weiteren Verlauf dieses Prozesses entwickelt sich eine Phase reich an Tensiden/ Polymeren zusammen mit Siloxan oligomeren. Es entsteht eine Zweiphasenregion. [3]

2.1.3. Ethylenglycol-modifizierte Silane (EGMS)

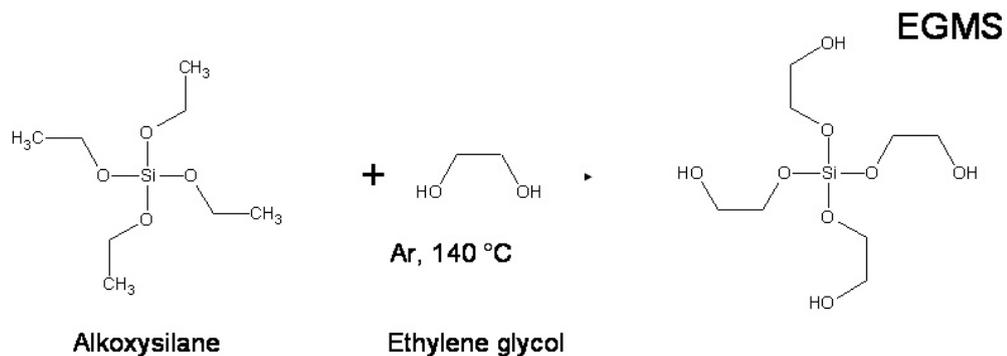


Abbildung 2.4.: Ethylenglycol-modifizierte Silane dienen als Ausgangsmaterial. [3]

Im Rahmen dieser Arbeit werden als Precursor Ethylenglycol-modifizierte Silane verwendet. Hergestellt wird EGMS aus dem konventionellen Silica Precursor Tetraethylorthosilicat (TEOS), wobei dieser mit Ethylenglycol modifiziert wird. Die Ethoxygruppen von TEOS werden in einer Argonatmosphäre bei 140 °C durch Glycol ersetzt, wie in Abbildung 2.4 skizziert. [3]

Die Aufgabe des Precursors ist es, auf dem als Schablone dienenden Tensid aufzuwachsen und dessen Struktur abzubilden. Nachdem das Tensid durch Ausbrennen (Calzinieren) entfernt wird, bleibt das EGMS zurück. [2]

In Abbildung 2.5 sieht man das Schablonieren am Beispiel einer Mischung aus Precursor, Tensid und HCl, wobei die aus dem Tensid und HCl bestehende Lösung in diesem Fall die hexagonale Phase bildet. Nach dem Sol-Gel-Prozess, dem Altern und Calzinieren der Lösung, d.h. nachdem die Lösung physikalisch entfernt wurde, erhält man ein aus dem Precursor aufgebautes Gerüst. [9]

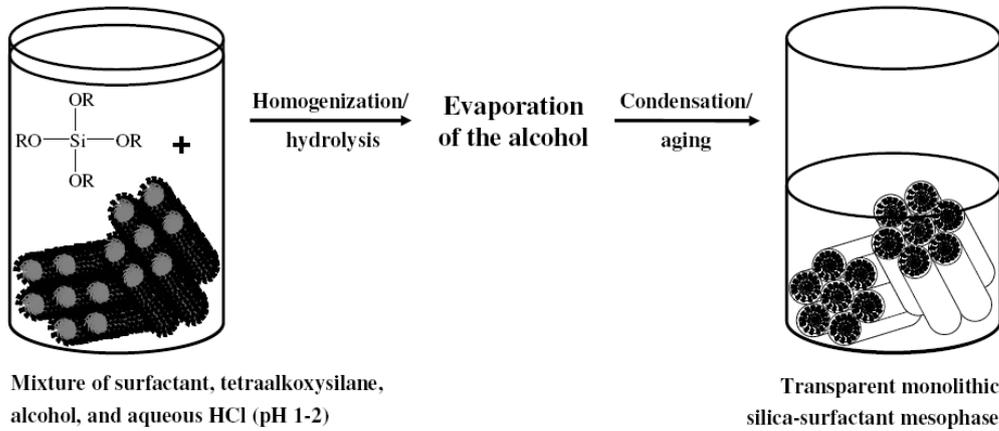


Abbildung 2.5.: Das Schablonieren von Flüssigkristallen am Beispiel eines Monolithen. Nach den Sol-Gel-Reaktionen und dem anschließenden Verdampfen des Alkohols bleibt eine transparente monolithische Silica Mesophase. [2]

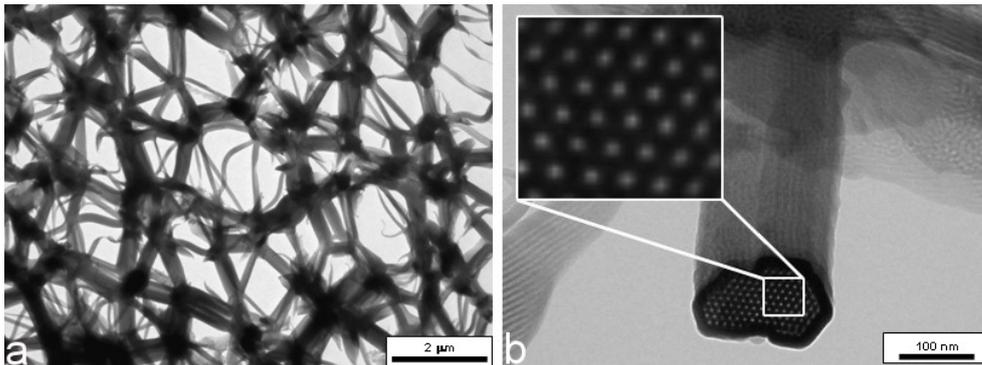


Abbildung 2.6.: Die TEM-Aufnahmen zeigen das dreidimensionale Netzwerk in Ethylenglycol-modifizierten Silanen (a) und bei vergrößertem Maßstab die hexagonal strukturierten Mesoporen in Bündeln angeordnet (b). [3]

Das dreidimensionale Gelnetzwerk von Ethylenglycol-modifizierten Silanen in Abbildung 2.6, deutlich unter dem Transmissionselektronenmikroskop zu erkennen, besteht aus Zylindern mit unterschiedlichen Längen und Durchmessern, welche sich in hexagonal strukturierten, parallel zur langen Achse ausgerichteten Bündeln anordnen. In Abbildung 2.6a sind die Verbindungsstellen der Bündeln als dunkle Knotenpunkte zu sehen, in denen die Poren im Vergleich zu den Bündeln nicht mehr geordnet sind. Abbildung 2.6b zeigt einen Ausschnitt der gebündelten Mesoporen, deren hexagonal strukturierte Zylinder deutlich

2. Theoretischer Überblick

zu erkennen sind.

2.2. Röntgenbeugung

2.2.1. Die Braggsche und Lauesche Theorie der Röntgenbeugung

Methoden zur Strukturbestimmung von Festkörpern beruhen auf der Beugung und Interferenz von Wellen mit Wellenlängen λ , die kleiner sind als die Atomabstände d im Festkörper, welche typischerweise bei einigen Å liegen. [10] Elektromagnetische Strahlung kann als Sonde zur Strukturaufklärung von Festkörpern und Flüssigkeiten dienen. Im Fall von Röntgenweitwinkelstreuung liegt die Wellenlänge in der Dimension der betrachteten Objekte, im Fall von Röntgenkleinwinkelstreuung sind die Abstände ca. 10-1000 mal größer als die Wellenlänge. Typische Energien für Röntgenstrahlung sind

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-10} \text{ m}} \approx 12,3 \text{ keV.} \quad (2.1)$$

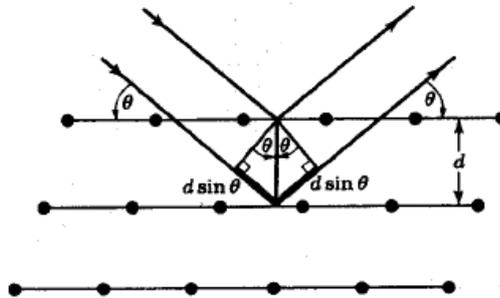


Abbildung 2.7.: Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlen an einer bestimmten Gitterebenenchar mit Abstand d . Der Wegunterschied der Strahlen für positive Interferenz beträgt $2d \sin \theta$. [11]

Eine Methode zur Messung von Netzebenenabständen ist die in Abbildung 2.7 dargestellte Bragg-Reflexion von monochromatischer Röntgenstrahlung an einem Einkristall. Fällt eine ebene Welle mit der Wellenlänge λ unter dem Winkel θ gegen eine Kristallebene mit den Millerschen Indizes (hkl) ⁶ ein, so interferieren die an den einzelnen Atomen benachbarter Ebenen gestreuten Wellen genau dann konstruktiv, wenn die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = m \cdot \lambda \quad (2.2)$$

⁶Die Millerschen Indizes definieren eine Schar paralleler Gitterebenen.

2.2. Röntgenbeugung

erfüllt ist, wobei m die Ordnung der betreffenden Reflexion angibt und d_{hkl} den Ebenenabstand. Der Wegunterschied zwischen benachbarten Teilstrahlen ist in diesem Fall ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ .

Neben der Braggschen Theorie existiert noch ein zweiter äquivalenter Ansatz zur Deutung der Streuung von Röntgenstrahlung an einer perfekt periodischen Struktur. Die Lauesche Theorie unterscheidet sich von der Braggschen dadurch, dass keine spezielle Wahl einer Zerlegung des Kristalls in eine Schar von Gitterebenen zu treffen ist, ebenso benötigt man die Vorstellung spiegelnder Reflexion nicht. Man betrachtet den Kristall als aufgebaut aus identischen, mikroskopischen Objekten, zB Atomen, Gruppen von Atomen oder Molekülen, welche einfallende Röntgenstrahlung in alle Richtungen streuen. Scharf definierte Reflexe erwartet man nur bei Wellenlängen und Richtungen, für welche die reflektierten Strahlen sämtlicher Gitterpunkte konstruktiv interferieren. [11]

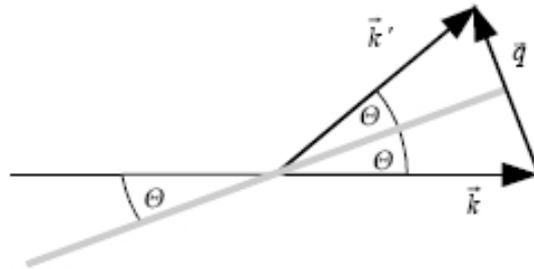


Abbildung 2.8.: Konstruktive Interferenz der gestreuten Teilwellen ist dann gegeben, wenn die Streubedingung $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{q}$ erfüllt ist. Der Bragg-Winkel θ beträgt die Hälfte der gesamten Auslenkung des einfallenden Strahls aus seiner ursprünglichen Richtung.

Abbildung 2.8 zeigt die Streubedingung, welche besagt, dass konstruktive Überlappung der gestreuten Teilwellen dann auftritt, wenn die Änderung

$$\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad (2.3)$$

des Wellenvektors gleich dem Gittervektor G des reziproken Gitters ist. Die durch Streuung verursachte Änderung des Wellenvektors $\Delta \vec{k}$ wird im folgenden als Streuvektor \vec{q} bezeichnet. Aus der Streubedingung lässt sich nun durch geometrische Betrachtung der Betrag des Gittervektors für elastische Streuung⁷ mit

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.4)$$

⁷Hat die Streustrahlung die gleiche Wellenlänge wie der eingehende Röntgenstrahl spricht man von elastischer Streuung.

2. Theoretischer Überblick

bestimmen. Für den Zusammenhang zwischen dem Abstand zweier Gitterebenen eines Kristalls und dem dazugehörigen reziproken Gittervektor gilt

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} \quad (2.5)$$

Dieser Zusammenhang lässt sich aus den Gleichungen 2.2 und 2.4 herleiten. [12]

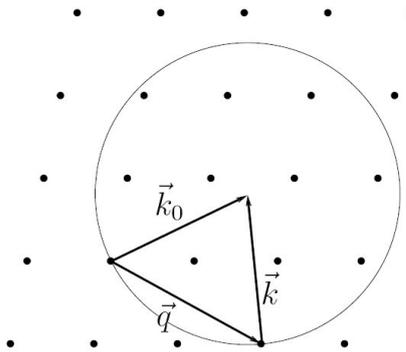


Abbildung 2.9.: Die Ewald-Konstruktion hilft bei der Herleitung der Kristallstruktur aus den beobachtbaren Reflexen. [11]

Die Röntgenstreuung im reziproken Raum lässt sich durch Laue und seine Streubedingung 2.3 in einer einfachen geometrischen Konstruktion der Beugungserscheinungen an periodischen Strukturen, der Ewald-Konstruktion, darstellen. Abbildung 2.9 zeigt eine Kugel mit Radius k_0 ($k_0 = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$) um den durch die Spitze des Wellenvektors \vec{k}_0 bestimmten Punkt, so dass der Ursprung von \vec{k}_0 auf der Kugeloberfläche liegt. Befindet sich außer dem Ursprungspunkt ein zweiter Gitterpunkt nun ebenfalls auf der Kugeloberfläche, so ist die Streubedingung erfüllt. Offensichtlich existiert laut Abbildung 2.9 genau dann ein Wellenvektor \vec{k} , welcher die Laue-Bedingung erfüllt, wenn es einen Punkt des reziproken Gitters gibt, der außer dem Ursprung selbst auf der Oberfläche der Ewald-Kugel liegt. In diesem Fall beobachtet man einen Bragg-Reflex von jener Ebenenschar des direkten Gitters, die senkrecht zum entsprechenden Vektor des reziproken Gitters liegt. [11]

2.2.2. Struktur- und Formfaktor

Die Streubedingung 2.3 besagt nur, wo Reflexe auftreten, jedoch gibt sie keine Auskunft über ihre Intensität. Gestalt und Abmessungen der Elementarzelle können aus der Lage der Reflexe ermittelt werden, der Inhalt der Elementarzelle lässt sich aus ihrer Intensität bestimmen. [13]

2.2. Röntgenbeugung

Die Intensität der in einem bestimmten Bragg-Reflex gestreuten Strahlung ist davon abhängig, wie die von den einzelnen Streuzentren gestreute Strahlung interferiert. Maximale Intensität tritt bei konstruktiver Interferenz auf und im Falle vollständig destruktiver Interferenz verschwindet sie. In welchem Maße die Interferenz der gestreuten Strahlung die Intensität des Bragg-Reflexes vermindert, hängt vom geometrischen Strukturfaktor S_{hkl} ab. Der Strukturfaktor

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} P_{\alpha} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \quad (2.6)$$

beschreibt die Interferenz zwischen Streuwellen von verschiedenen Atomen der Einheitszelle. [11]

Im Ausdruck für den Strukturfaktor ist auch der Formfaktor P_{α} enthalten, der ein Maß für die Streukraft eines beliebigen Atoms in der Einheitszelle ist. Es gehen sowohl die Anzahl und Verteilung der atomaren Elektronen ein als auch die Wellenlänge und der Streuwinkel der Strahlung. Der Formfaktor ist auch als Verhältnis der Strahlungsamplitude, die von der tatsächlichen Elektronenverteilung im Atom gestreut wird, zur Strahlungsamplitude, die von einem einzelnen, punktförmigen Elektron gestreut wird, anzusehen. Die gesamte Elektronenverteilung innerhalb eines Festkörpers ist in der Röntgenbeugung vergleichbar der einer Anordnung freier Atome. Demnach ist die Intensität der Röntgenreflexe sehr gut aus den Formfaktoren der freien Atome abzuleiten. [14]

Im Falle amorpher Stoffe ist der Formfaktor die Fouriertransformierte der Einzelpartikel. Der Strukturfaktor ergibt sich aus der Interpartikel-Interferenz. Es kommt aufgrund der Abstände zwischen den Teilchen in Größenordnung der Teilchengröße zur Interferenz. [15]

Die Reflexe eines amorphen Festkörper werden durch den Struktur- und den Formfaktor gegeben, beziehungsweise durch deren Fouriertransformierte. Laut Faltungssatz

$$F(P \otimes S) = F(P) \times F(S) \quad (2.7)$$

multiplizieren sich aufgrund der Fouriertransformation Struktur- und Formfaktor im reziproken Raum, was an einem Beispiel in Abbildung 2.10 dargestellt wird. Der Strukturfaktor für eine hexagonale Struktur ist eine Gaußverteilung von Abständen im Ortsraum, welche nach der Fouriertransformation ebenfalls eine Gaußverteilung, aber im reziproken Raum, ergibt. Das zylindrische Aussehen geht in den Formfaktor ein, weshalb auch die Besselsche Funktion 1. Ordnung J_1 zur Lösung verwendet wird. Die Fouriertransformierte eines Kreises mit Radius r ist $\propto J_1(q, r)/(qr)$, die Streuintensität proportional zum Quadrat der Streufunktion und im Falle eines ∞ langen Zylinders

$$I \propto \frac{1}{q} \left(\frac{J_1(q, r)}{qr} \right)^2 \quad (2.8)$$

2. Theoretischer Überblick

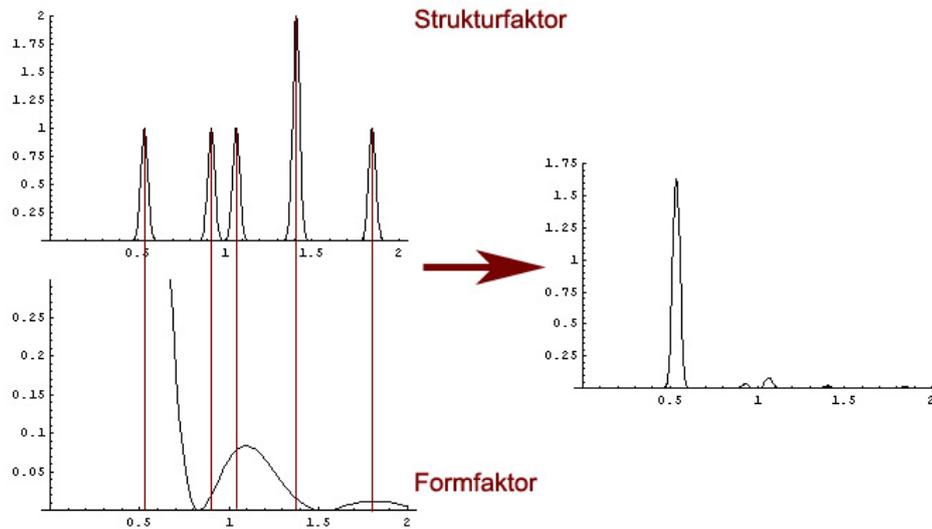


Abbildung 2.10.: Die Multiplikation der Fouriertransformierten von Struktur- und Formfaktor führt zu den in der Streukurve sichtbaren Reflexen.

Für den Formfaktor eines Zylinders lässt sich somit schreiben

$$P(q, r) \propto \frac{1}{q} \left(\frac{J_1(q, r)}{qr} \right)^2 \quad (2.9)$$

wobei in Abbildung 2.10 als Zylinderradius $r = 4,6$ nm angenommen wird. Somit erhält man durch Multiplikation der beiden fouriertransformierten Faktoren eine Streukurve, welche die Reflexe in einem zylindrischen System wiedergibt und es ist zu erkennen, dass bereits bei einem etwas größeren Radius der Formfaktor so liegt, dass ein Reflex kleiner wird oder völlig verschwindet, während ein anderer noch deutlicher hervortritt.

2.2.3. Small Angle X-Ray Scattering

Auch amorphe Festkörper erzeugen ein Beugungsmuster mit Röntgenstrahlung, das von der Molekülanordnung herrührt. Da das Beugungsbild dem reziproken Gitter entspricht, bestimmen kleine Abstände zwischen den Streuzentren das Streuverhalten bei großen Winkeln (Weitwinkelstreuung) und umgekehrt große Abstände das Streuverhalten bei kleinen Winkeln (Kleinwinkelstreuung). [16] Im allgemeinen wird der Winkelbereich $2\theta < 5^\circ$ als Kleinwinkelbereich bezeichnet. [17]

Röntgenkleinwinkelstreuung tritt dann auf, wenn in einem Objekt Bereiche in einer Größenordnung zwischen nm und μm vorliegen, die sich in ihrer middle-

2.2. Röntgenbeugung

ren Elektronendichte unterscheiden. [16] Experimentell beobachtet man nicht die Amplitude A , sondern die Streuintensität $I(q, \chi)$, die durch

$$I(q, \chi) \propto |A|^2 \propto \left| \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (2.10)$$

gegeben ist. [18] Wie man erkennt, ist die Streuintensität das Absolutquadrat der Fouriertransformierten der Streudichte $\rho(\vec{r})$ bezüglich des Streuvektors, was wieder auf den Zusammenhang der Objektgröße und den Winkelbereich hinweist. [11]

Betrachtet man nun ein Zweiphasensystem, das scharfe Abgrenzung zwischen den Komponenten aufweist und dessen beide Phasen durch ihr Volumen und ihre Elektronendichte charakterisiert sind, lässt sich die Streuintensität mit den jeweiligen Elektronendichten ρ_α und ρ_β wie folgt schreiben:

$$I(\vec{q}) = (\rho_\alpha - \rho_\beta)^2 \left| \int_{V_\alpha} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (2.11)$$

Die Streuintensität eines Materials, zusammengesetzt aus Partikeln unterschiedlichster Orientierung, welche unter anderem ein solides Netzwerk bilden, kann auch als

$$I(q) = A \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.12)$$

beschrieben werden. Dabei bezeichnet der Parameter A das Gesamtvolumen der Partikel, $S(q)$ den Strukturfaktor, der die Dichte der Hauptartikel beschreibt, und $P(q)$ den Formfaktor der Partikel. [3] Für kleine q hängt der Formfaktor vom Trägheitsradius R_g der Elektronendichte ab, welcher durch die Guinier-Näherung für verdünnte Systeme beschrieben wird:

$$I(q) = I(0) e^{-\frac{(qR_g)^2}{3}} \quad \text{für } q \rightarrow 0 \quad (2.13)$$

Mit Hilfe der Gleichung 2.14 kann für verschiedene geometrische Figuren wie z.B. Kugeln, Zylinder, Ellipsen etc., der Trägheitsradius berechnet werden. [17]

$$R_g^2 = \frac{\int r^4 \rho(r) dr}{\int r^2 \rho(r) dr} \quad (2.14)$$

Für sphärische Partikel erhält man $R_g^2 = 3/5 \cdot r^2$. Mittels dem sogenannten Guinier-Plot, wobei $\ln I(q)$ gegen q^2 aufgetragen wird, lässt sich R_g bestimmen. [19]

Bei sehr kleinen q kann man aufgrund des Verhaltens der Streukurve Rückschlüsse auf die Partikelform ziehen. Bleibt die Intensität konstant, beinhaltet das Material sphärische Partikel. Bei asymmetrischen Partikeln folgt die Intensität abhängig von ihrer Dimension einem Potenzgesetz, im Falle eindimensionaler, zylindrischer Partikel ist $I \propto q^{-1}$, bei zweidimensionalen Platten $\propto q^{-2}$.

2. Theoretischer Überblick

[5] Analytisch lassen sich für den Formfaktor der jeweiligen Morphologie die folgenden Gleichungen aufstellen:

Sphärische Partikel:

$$P(q) = \left(3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right)^2 \quad (2.15)$$

R ... Radius der sphärischen Partikel

Zylindrische Partikel:

$$P(q) = \frac{4\pi^2 a^2}{q} \left(\frac{J_1(qa)}{qa} \right)^2 \quad (2.16)$$

a ... Radius der zylindrischen Partikel

Plattenförmige Partikel:

$$P(q) = \frac{2\pi}{q^2} H \left(\frac{\sin(qH/2)}{qH/2} \right)^2 \quad (2.17)$$

H ... Dicke einer Platte

Im Bereich von Streuvektoren $q \rightarrow \infty$ kann das Verhalten durch das Porod'sche Gesetz beschrieben werden.

$$I(q) = \frac{P}{q^4} \quad (2.18)$$

Es sagt aus, dass die Streukurve eines Zweiphasensystems für $q \rightarrow \infty$ immer der Beziehung P/q^4 folgt, die Streuintensität fällt demnach mit q^4 ab, wobei P die Porodkonstante ist. Das Porod-Gesetz ist nur für Zweiphasensysteme mit scharfer Grenze zwischen den beiden Phasen gültig, aber nicht von der Struktur abhängig. [3]

Ebenso von der Struktur und Form unabhängig lässt sich aus dem sogenannten Kratky-Plot, bei dem q gegen $q^2 I(q)$ aufgetragen wird, die Invariante Q bestimmen:

$$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq \quad (2.19)$$

Bei T handelt es sich um die Korrelationslänge, welche mittels

$$T = \frac{4Q}{\pi P} \quad (2.20)$$

2.2. Röntgenbeugung

aus der Invariante Q bestimmt werden kann. Sie gibt z.B. die mittlere Dicke der Mineralkristalle im Knochen an. [18] Die Invariante Q ändert sich nur, wenn sich die mittlere Elektronendichte ändert. Somit erhält man den Streukontrast, abhängig von der Elektronendichtedifferenz der beiden Komponenten. [17]

Kommt es in einem Zweiphasensystem nicht zu einer perfekten, scharfen Abgrenzung zwischen den Komponenten, so ist dies in der Streukurve durch einen $\neq q^{-4}$ Abfall zu erkennen. Es können jedoch Rückschlüsse auf die fraktale Dimension n der Probe gemacht werden. Die Streuintensität fraktaler Objekte folgt einem einfachen Potenzgesetz,

$$I(q) = I_0 q^{-n} \quad (2.21)$$

wobei I_0 und n Konstanten sind. Es ist zwischen einem Oberflächen- und Volumsfraktal zu unterscheiden. Bei einem Oberflächenfraktal D_s handelt es sich um einen kompakten Körper mit beliebig großer Oberfläche. Die fraktale Dimension beträgt hierbei

$$n = 6 - D_s \quad (2.22)$$

Erhält man $3 < n < 4$, so ergibt sich für D_s ein Wert zwischen $2 < D_s < 3$. Ist nicht nur die Oberfläche sondern auch das ganze ausgefüllte Volumen eine beliebige Anzahl von Löchern mit beliebig rauer Oberfläche, spricht man von einem Volums- D_p oder Massenfraktal D_m

$$n = D_m \quad \text{oder} \quad D_p \quad (2.23)$$

und man bekommt $1 < n < 3$, wenn $1 < D_m$ oder $D_p < 3$ ergeben. [21] [17] Im Fall der Sol-Gel-Chemie existiert bei Materialien mit $n < 4$ eine ungleichmäßige Porenverteilung.

Aufgrund der statistischen Verteilung der Phasen, d.h. falls keine Vorzugsorientierung im Material vorherrscht, kommt es zu einem um den Primärstrahl rotationssymmetrischem Streubild, deutlich in Abbildung 2.11a zu erkennen. Ein Streubild mit einer anisotropen Intensitätsverteilung, wie es in Abbildung 2.11b zu sehen ist, rührt von einer orientierten Struktur her, welche sich aufgrund von entweder anisometrischen Partikel mit Vorzugsorientierung oder bevorzugten Orientierungen von isometrischen Teilchen zeigt.

2. Theoretischer Überblick

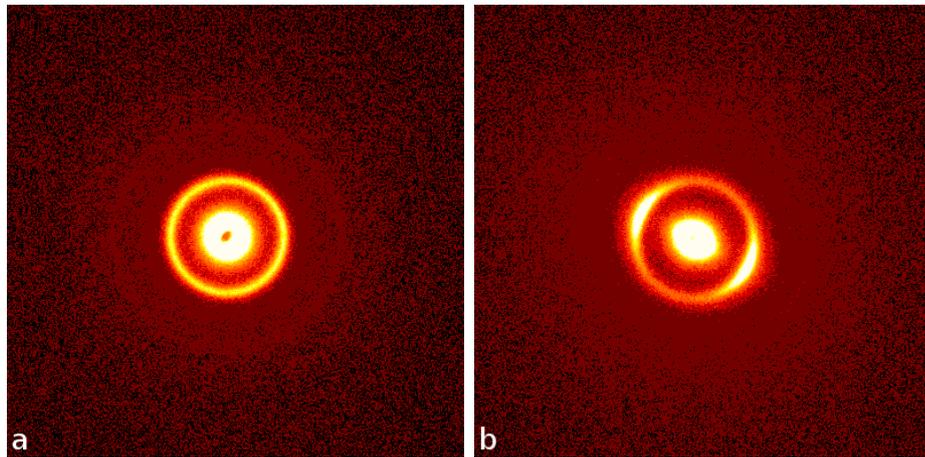


Abbildung 2.11.: Streubild mit a) isotroper und b) anisotroper Intensitätsverteilung am Beispiel EGMS.

3. Experimenteller Teil

Der experimentelle Abschnitt besteht aus einem chemischen Teil, der Probenherstellung und -präparation, sowie aus dem physikalischen Teil, der Beschreibung der im Rahmen der Diplomarbeit entwickelten in-situ Scherapparatur, der Röntgenkleinwinkelanlage und des Aufbaus der Versuche, ihrer Durchführung und ihrer Auswertung.

3.1. Probenherstellung und -präparation

Die Mischung des Precursors und der Lösung erfolgt in einem abgestimmten Mischverhältnis, welches vom SiO_2 -Gehalt des Precursors abhängt. Der SiO_2 -Gehalt des EGMS wird mittels thermogravimetrischer Analyse¹ berechnet. In den meisten Fällen schwankt der tatsächliche Wert bei 20-22 %, da noch etwas Alkohol oder Ethylenglycol enthalten ist. Im folgenden wird das Verhältnis SiO_2 :P123 auf 17:30 gehalten, womit sich mit jedem neuen Precursor und dessen SiO_2 -Gehalt auch ein neues Mischungsverhältnis ergibt, um die Proben mit gleichbleibender Zusammensetzung zu erhalten.

Die für die Versuche verwendete Lösung besteht aus 30 wt% P123 und 70 wt% 1 M HCl, einer Lösung aus Wasser mit einem Mol Salzsäure, und weist demnach einen sehr niedrigen pH-Wert auf. Letztendlich setzt sich die Probe aus dem Mischverhältnis der Komponenten EGMS:P123:HCl zusammen.

Zehn ex-situ Versuche werden mit dem Verhältnis 82:30:70, die restlichen zwei ex-situ Versuche und der in-situ Versuch mit einem neuen Precursor und einem daher veränderten Mischverhältnis von 79,8:30:70, um, wie oben beschrieben, ein gleichbleibendes Siliziumoxid zu Precursor-Verhältnis zu gewährleisten, durchgeführt.

Der Mischvorgang läuft nach dem folgenden Schema ab:

1. Schritt: Die gewünschte EGMS-Menge von etwa $1,75 \text{ g} \pm 0,40 \text{ g}$ wird auf einer Digitalwaage abgewogen und anhand des Gewichts erfolgt die Berechnung der nötigen Menge an Lösung.

¹Die TGA (thermogravimetrische Analyse) ist eine analytische Methode, um die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu bestimmen.

3. Experimenteller Teil

2. Schritt: Die Lösung, welche bei Raumtemperatur fest ist, verflüssigt sich bei niedrigen Temperaturen von ca. 4 °C aufgrund der gesteigerten hydrophilen Eigenschaften bei niedrigeren Temperaturen und wird im flüssigen Zustand abgefüllt und gewogen. Da bei der Vermengung von Lösung und Precursor eine thermochemische Reaktion stattfindet, wird die Lösung erst im erneut verfestigten Zustand mit dem Precursor vermischt, um eine zu hohe Hitzeentwicklung zu vermeiden.
3. Schritt: Lösung und EGMS werden unter Zugabe eines Magnetührstabes mit Hilfe eines Magnetührers vermengt, wobei die Geschwindigkeit des rotierenden Magneten nicht zu hoch eingestellt werden darf, um überflüssige Schaumbildung zu verhindern. Der Zeitpunkt der Vermengung von EGMS und Lösung wird als $t = 0$ notiert und dient zur Bestimmung der charakteristischen Zeitpunkte des Sol-Gels.
4. Schritt: Das Gemisch ist endgültig durchgemengt, wenn keine Festanteile mehr sichtbar sind. Dies ist bei den meisten Proben nach ungefähr zwei Minuten der Fall. Der Großteil der Probe, durchschnittlich 2,2 ml, kommt in die Schervorrichtung, während der Rest der Probe zur späteren Untersuchung in der Röntgenanlage in einen kleinen Probenbehälter abgefüllt und im Heizofen bei 40-50 °C gelagert wird. In der Apparatur ist die nötige Temperatur durch die Erwärmung des Schrittmotors gegeben. Einerseits werden somit die gescherte und nichtgescherte Probe mit identischer Umgebungstemperatur behandelt, andererseits ist eine Temperatur von 40-50 °C für den Sol-Gel-Prozess nötig, um eine optimale Selbstanordnung der Copolymer-Moleküle im Gemisch zu erreichen. [3]

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, existieren für verschiedene Mischverhältnisse auch verschiedene Gelierungszeitpunkte. In Tabelle 3.1 stehen die charakteristischen Zeitpunkte für das im folgenden verwendete Sol-Gel.

Tabelle 3.1.: Zeitablauf im Sol-Gel Prozess

Zeit [min]	Reaktion	Merkmal
60-70	Gelierung	Viskosität steigt
ca. 100	Bildung der Mikrostruktur	Sol-Gel verfestigt sich
120-140	Bildung der Mesostruktur	Sol-Gel wird weißlich trüb

Neben dem Gelierungszeitpunkt sind bei allen Sol-Gelen noch auf zwei weitere Zeitpunkte zu achten, welche ebenfalls angegeben sind. Diese Zeitpunkte gelten jedoch nur für Proben, welche sich während des voranschreitenden Sol-Gel-Prozesses in einer Umgebung mit einer Temperatur von 40 °C befanden. Es ist festzustellen, dass Proben, welche verspätet geheizt werden, eine verzögerte

Gelierzzeit aufweisen, was auch die anderen Zeitpunkte in entsprechender Weise verschiebt, wobei die Zeitspanne zwischen den Zeitpunkten erhalten bleibt.

Das Heizen der Proben bei einer Temperatur von 40 °C wird auch nach dem Versuch für weitere, durchschnittlich fünf Stunden aufrechterhalten. Diesen Vorgang nennt man Alterung, wobei es sich um einen fortwährenden Umbau der Struktur handelt, die zunehmend langsamer vor sich geht.

3.2. Messapparatur

Das Gel wird in einer speziell für diese Versuche angefertigten Apparatur geschert, um eine Orientierung der hexagonalen Partikel zu erreichen. Die gesamte Messapparatur besteht aus einer Hohlwelle, welche mit einem Schrittmotor über den Computer gesteuert wird, und zwei konstruierten Aufsätzen aus einem rotierenden und einem statischen Teil.

Parameter wie Laufzeit und Winkelgeschwindigkeit werden über den PC eingegeben und kontrolliert. Als weiteren Parameter kann die Dicke der Probe über die Montierung der zwei Aufsätze variiert werden. In dieser Arbeit wird die Dicke jedoch annähernd gleich belassen.

Bei der Konstruktion der beiden Aufsätze wird darauf geachtet, die gesamte Messapparatur auch für in-situ Versuche verwenden zu können. Somit kann das Verhalten des Gels bereits während der Bildung der Orientierung sowie die Ausbildung der Struktur in der Röntgenkleinwinkelstreuanlage beobachtet werden.

3.2.1. Aufbau

Hauptziel ist die Orientierung der Struktur mittels Scherung, weshalb ex-situ Versuche zur Verfeinerung der Methode durchgeführt werden, um schließlich einen erfolgreichen in-situ Versuch zu starten. Deshalb wird von Anfang an bei der Konstruktion der Schervorrichtung ein Einsatz in der Röntgenanlage berücksichtigt.

Wie in Abbildung 3.1 zu sehen, befindet sich die Probe senkrecht zwischen einer rotierenden und einer statischen Fläche. Die Löcher für Röntgenstrahlen werden mit einer PET-Folie der Firma Kalle Nalo abgedeckt, wobei die Folie mit Klebstoff auf dem Aluminium fixiert wird. Der Röntgenstrahl kann in unterschiedlichen Abständen zur Rotationsachse durchgefädelt werden.

Die Messapparatur setzt sich zusammen aus der Hohlwelle, dem Hohlwellenaufsatz und dem fixierten Motoraufsatz.

Der Hohlwellenzylinder DG130R-ASAC der Firma Oriental Motors, zu sehen in Abbildung 3.2, wird über eine Verbindung mit der Steuereinheit mit 220 V angetrieben. Die dazugehörige Steuereinheit verbindet den Schrittmotor

3. Experimenteller Teil

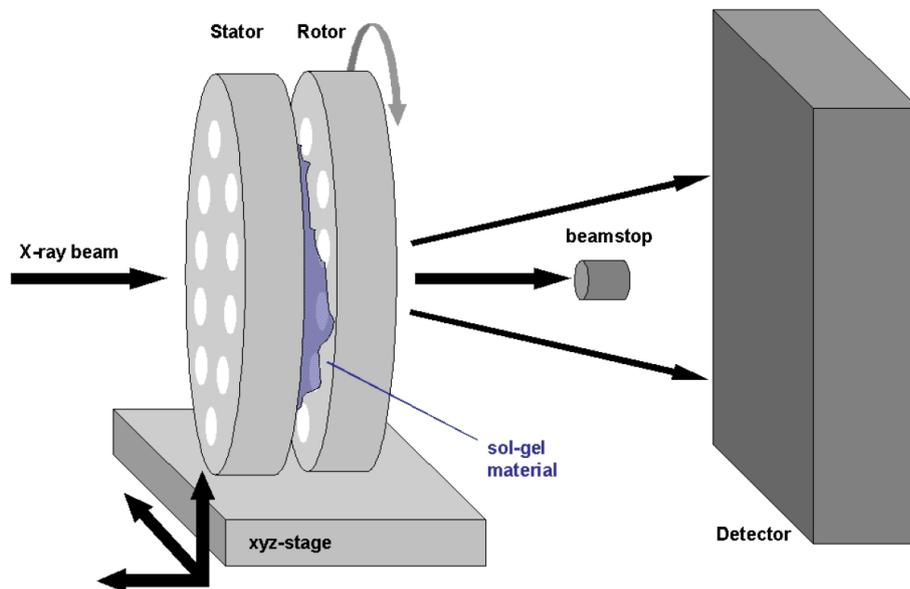


Abbildung 3.1.: Schematischer Messaufbau des in-situ Versuches. Das Gel wird während der Scherung zwischen Stator und Rotor in der Röntgenanlage untersucht.

außerdem mit dem Terminalprogramm des Computers und benötigt für diese Kommunikation eine eigene Spannungsversorgung von 24 V. Der Durchmesser der Hohlwelle beträgt 62 mm, das Gesamtgewicht der Hohlwelle inklusive Schrittmotor liegt bei 2,6 kg.

Der Hohlwellenaufsatz, auch als Rotor bezeichnet, wird mittels sechs Schrauben an der Hohlwelle montiert (Abbildung 3.3, linkes Bild). Er besteht aus Aluminium und wiegt 194 Gramm. Alle 28 kreisförmigen Löcher weisen einen Durchmesser von 5 mm auf. Die innerste Reihe Löcher besteht aus 4, die mittlere aus 8 und die äußerste Reihe aus 16 Löcher. Somit wird bei der in-situ Messung ungefähr die Hälfte der Zeit ein Signal gemessen. Schmierfett wird vor jedem Versuch an der Rotorseitenfläche aufgetragen und vermindert die Reibung zwischen der rotierenden und statischen Fläche. Dabei wird besonders darauf geachtet, dass es nicht zu einer Vermischung von Schmierfett und Probe kommt, was durch den Einsatz von O-Ringen und der Positionierung der Probe mit etwa 10 mm Entfernung vom Schmierfett gewährleistet ist.

Der Motoraufsatz, als Stator bezeichnet, wird mit vier Schrauben am Hohlwellenträger befestigt (Abbildung 3.3, rechtes Bild). Außerdem wird eine Montageplatte am Fuß des Stators montiert, womit die gesamte Konstruktion in die Probenkammer der Röntgenanlage eingebaut werden kann. Wie der Rotor besteht auch der Stator zu einem Großteil aus Aluminium und wiegt insgesamt 1,64 kg. Ein 10 mm breiter Ring aus Bronze befindet sich im Kontakt

3.2. Messapparatur

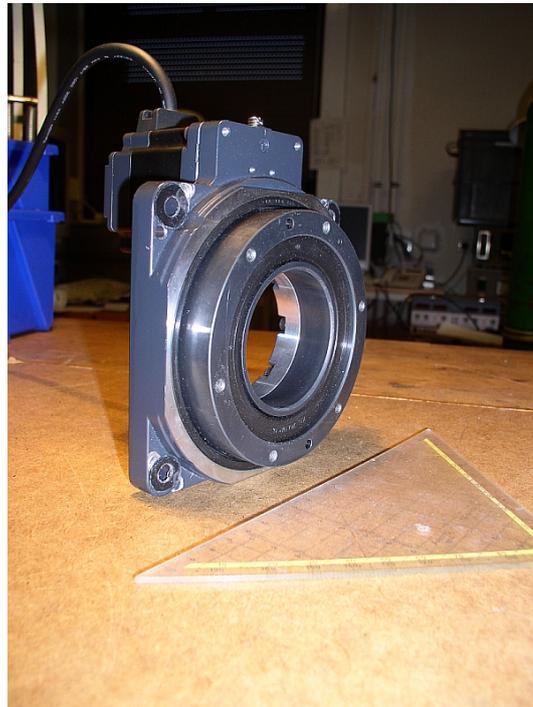


Abbildung 3.2.: Der Hohlwellenzylinder setzt sich aus Hohlwelle und Schrittmotor zusammen.

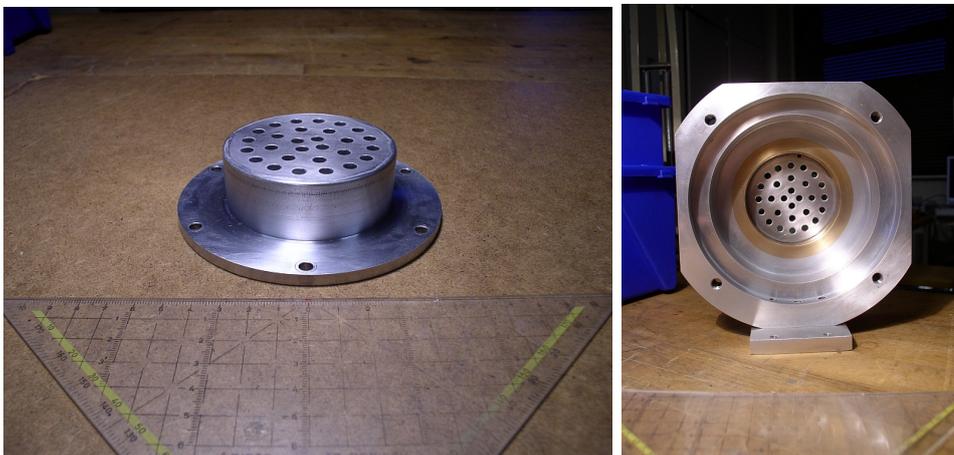


Abbildung 3.3.: Das linke Bild zeigt den auf der Hohlwelle zu montierenden Rotor aus Aluminium. Der Stator im rechten Bild wird an den Ecken des Hohlwellenträgers montiert. Der 10 mm breite Bronzering des Stators mit 2 O-Ringen dient zur Verringerung der Reibung und Abnutzung der Messapparatur.

3. Experimenteller Teil

mit der Rotorseitenfläche, um die Reibung auf ein geringes Maß zu reduzieren. Im Bronzeteil sind Nuten für zwei O-Ring mit $\varnothing = 2$ mm eingebracht. Die O-Ringe wirken einer Verkippung von Rotor und Stator entgegen, damit es nicht zu einer zu großen Reibung zwischen den bewegenden Seitenflächen und somit einem Ausfall der gesamten Messapparatur durch Verschweißen des Rotormaterials mit der Statorfläche kommt. Auch hindern sie das Gel daran, in die Feinmotorik des Hohlwellenzylinders zu gelangen und diesen dabei eventuell zu beschädigen. Eine weitere Vorsichtsmaßnahme gegen Verkippung erfolgt durch das Einlegen von 1,16 mm dicken Gummischeiben zwischen Stator und Hohlwellenträger. Da eine Kippung von Stator und Rotor gegeneinander bei vertikalem Betrieb der Messapparatur wahrscheinlicher ist, dienen die Gummischeiben zur Entlastung eventuell auftretender Verkantungen. Bei der Verteilung der Löcher handelt es sich um die gleiche Anordnung wie bereits beim Rotor, um gute Deckung der beiden Flächen zu gewährleisten. Ein Loch von 2 mm Durchmesser am Rand der Statorebene dient zur Entfernung überschüssiger Probenflüssigkeit und wird nach Befüllung mit einem Klebeband vollständig abgedichtet, um zu verhindern, dass durch die Scherbewegung weitere Flüssigkeit austritt.

Aufgrund der Funktionsweise eines Schrittmotors kommt es nach einer Einsatzzeit von ca. 30 min zu einer Wärmeentwicklung, welche sich vom Schrittmotor auf die gesamte Messapparatur überträgt. An der Außenseite des Stators misst man mit einem Thermoelement eine Temperatur von ca. 45 °C, nachdem sich die Wärmeentwicklung nach einer weiteren halben Stunde stabilisiert hat. Um das Gel in einer Umgebungstemperatur von 40-50 °C zu scheren, reicht demnach die Eigentemperatur des Schrittmotors.

3.2.2. Programmierung

Befehle zur Ansteuerung des Motors oder Programme mit speziellen Anforderungen werden über ein Terminalprogramm eingegeben. Einfache Befehle wie Geschwindigkeit, Laufzeit oder Drehrichtung können direkt eingegeben werden, für eine komplexere Aufgabenstellung bieten sich Programme an, welche in der Steuerbox des Schrittmotors gespeichert und über den Computer aufgerufen werden.

Die Geschwindigkeit wird im Programm in willkürlichen Einheiten angegeben. Für die spätere Berechnung der Winkel- bzw. Bahngeschwindigkeit werden diese geeicht, eine Einstellung von 1000 entspricht einer Umdrehung in 18 sec, was eine Rotationsgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz bzw. eine Bahngeschwindigkeit v in Abhängigkeit vom Abstand r zur Rotationsachse $v = \omega/r$ ergibt.

Bei der Drehzeit wird zwischen Dauerbetrieb und Positionszähler unterschieden.

3.3. Röntgenkleinwinkelstreuanlage

den. Mittels Positionszähler wird die Zahl der Schritte angegeben, wodurch bei bekannter Schrittzahl der Stator und Rotor deckungsgleich übereinandergebracht werden. Sowohl bei den ex-situ als auch in-situ Versuchen wird jedoch der Befehl zum Dauerbetrieb verwendet, sodass sich die Messapparatur ununterbrochen in Rotation befindet. Dabei wird zwischen negativer und positiver Drehrichtung unterschieden. Alle Versuche fanden in negativer Drehrichtung statt, was einer Drehung im Uhrzeigersinn entspricht.

Als Alternative zum Terminalprogramm wurde von Mag. Dr. Stephan Puchegger eine Benutzeroberfläche mit Windows Visual Studio programmiert. Dadurch kann das benötigte Programm im Speicher der Steuerbox direkt vom Messcomputer aus abgespielt werden, ebenso können Befehle wie der Dauerbetrieb in beliebige Drehrichtung und ein Motorstopp auf die Steuerbox des Schrittmotors übertragen werden.

3.3. Röntgenkleinwinkelstreuanlage

Abbildung 3.4 zeigt die verwendete Röntgenkleinwinkelstreuanlage NANO-STAR der Firma Bruker AXS.

Bei der Röntgenquelle handelt es sich um eine Kupfer-Drehanode, deren einfallender Röntgenstrahl die charakteristische Röntgenstrahlung von Cu-K_α mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ aufweist. Gekreuzte Göbel Spiegel erzeugen einen parallelen, monochromatischen Röntgenstrahl hoher Intensität. Der Röntgenstrahl wird durch ein Kollimationssystem aus drei Lochblenden gelenkt, wobei die erste Blende den Strahl verkleinert, die zweite mittels Niob-Filter die Cu-K_β Linie ausblendet und die dritte, etwas größer als die vorangegangene Blende den Strahl von der Streuung der anderen Blenden reinigt. Gespeist wird die Röntgenquelle durch einen Hochspannungsgenerator, welcher mit maximal 50 kV Spannung und 108 mA betrieben werden kann, im Falle der folgenden Versuche jedoch mit 40 kV und 50 mA beziehungsweise 80 mA beim in-situ Versuch betrieben wird, was für die Zeitauflösung ausreicht. Der zweidimensionale, ortsauflösende Detektor vom Typ VANTEC 2000 besitzt eine Auflösung von 2048×2048 Pixel. Ein hochabsorbierender Beamstop ist auf zwei röntgentransparenten Drähten vorm Detektor montiert und blendet den Primärstrahl aus.

Die Distanz zwischen Probe und Detektor ist variabel und kann zwischen 6 und 107 cm liegen. Bei den folgenden Einstellungen beträgt diese 107 cm, das entspricht einem q -Bereich von ca. $0,07$ bis 3 nm^{-1} , was die Detektion kleinster Streuwinkel erlaubt. Eine Turbomolekularpumpe evakuiert sowohl die Probenkammer als auch die Strecke bis zum Detektor, um den Hintergrund durch Luftstreuung auf ein vernachlässigbares Maß zu reduzieren.

Der Detektor übermittelt die Daten an den Messcomputer, ebenso wird die

3. Experimenteller Teil



Abbildung 3.4.: Die Röntgenkleinwinkelstreuanlage NANOSTAR. Links im Bild befindet sich die Kupfer-Drehanode, dahinter der Hochspannungsgenerator. Der Strahl läuft durch ein dreifaches Blendsystem, wird an der Probe in der Probenkammer gestreut und in einstellbarer Entfernung mit einem 2D-Detektor registriert (rechts im Bild).

Anlage über den Messcomputer gesteuert. Die Aufzeichnung der Streubilder erfolgt mit dem Programm SAXS VANTEC. Während einer laufenden Messung kann bereits mit dem Programm SAXS OFF-LINE ausgewertet werden. Die Verzerrung des Streubilds durch den Detektor wird mit einer **spatial**-Korrektur beseitigt.

3.4. Durchführung

Wie in Kapitel 3.1 in Schritt 4 bereits erwähnt, werden ca. $2,3 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ der noch flüssigen Probe in den Stator gefüllt. Da der Schrittmotor eine halbe Stunde zur Erwärmung auf Betriebstemperatur benötigt, wird der Stator vor dem Versuch im Heizofen vorgewärmt, um die für die Probe nötige Temperatur schneller zu gewährleisten. Der Hohlwellenzylinder wird inklusive Rotor am Stator fixiert.

Die ex-situ Versuche unterscheiden sich vom in-situ Versuch in der Durch-

führung sowohl in der Lage der Messapparatur als auch im Aufbau der Röntgenanlage und im Messablauf.

3.4.1. Durchführung der ex-situ Versuche

Insgesamt werden zwölf Versuche durchgeführt, wobei zu drei unterschiedlichen Geschwindigkeiten jeweils vier verschiedene Laufzeiten untersucht werden.

Die Messapparatur dreht sich je nach Messreihe mit einer Winkelgeschwindigkeit ω von 0,175 Hz, 0,35 Hz oder 0,7 Hz. Dabei befindet sich die Messapparatur in der Horizontale, womit das Problem mit etwaiger zu hoher Reibung umgangen wird. Um ein leichteres Auseinandernehmen zu erreichen, wird hier auf die O-Ringe verzichtet, um zu vermeiden, dass bei der Zerlegung der Messapparatur die Probe beschädigt wird. Die Proben müssen für die Messung in der SAXS-Anlage intakt bleiben.

Nach der Herstellung der Proben werden diese ab dem Einschalten des Schrittmotors für 60 min, 90 min, 120 min oder 150 min geschert. Diese Punkte stimmen in etwa mit den charakteristischen Zeitpunkten der Proben überein, da zwischen dem Zeitpunkt der Mischung und dem Einfüllen in die Messapparatur im Durchschnitt zehn Minuten vergehen.

Nach dem Abschalten des Motors wird die Messapparatur vorsichtig auseinandergebaut, wobei besonders darauf zu achten ist, dass die Probe zwischen der Rotor- und Statorfläche durch den Ausbau nicht verrutscht. Die Proben verformen sich durch die Scherung zu einer 0,5-1 mm dicken Scheibe, deren Fläche von Probe zu Probe stark variiert, meistens jedoch einen Kreis mit 25-40 mm Durchmesser bilden. Nach der Freilegung der Probe wird diese mit einer Folie vom Stator oder auch vom Rotor gelöst, je nachdem, an welcher Fläche sich ein Großteil des Gels befindet, wobei es sich in den meisten Fällen um die Statorfolie handelt. Das Gel wird in einem Probenbehälter mit Klebeband verschlossen und zu der Vergleichsprobe in den Heizofen gelegt. An der Vergleichsprobe selbst werden während dem Versuch die Zeitpunkte abgelesen und notiert, da diese an den rotierten Proben während der Scherung nur schwer zu erkennen sind.

Die rotierten Proben verbleiben durchschnittlich acht Tage im verschlossenen Probenbehälter, bevor 3-5 kleine Stücke mit einer Fläche von ca. 1 mm² in unterschiedlichen Abständen zur Rotationsachse entnommen und auf Probenträgern mittels Scotch-Tape befestigt werden. Auf einem Probenhalter werden alle zu messenden Proben angebracht, ebenso ein leerer Probenhalter, lediglich mit Scotch-Tape umwickelt, für die Hintergrundmessung und ein weiterer Probenhalter mit Silberbehenat (AgBeh) zur Kalibrierung der Messung (siehe Kapitel 3.5.1). Der Probenhalter wird in die Probenkammer der SAXS-Anlage eingebaut.

3. Experimenteller Teil

Vor der Messung wird der Generator, welcher im Ruhebetrieb mit 20 kV und 2 mA läuft, auf 40 kV und 50 mA hochgefahren. Danach wird in der Probenkammer mit der Turbomolekularpumpe ein Vakuum von $< 10^{-3}$ mbar aufgebaut.

Mit Hilfe des Messprogramms SAXS-VANTEC werden die genauen Positionen jedes einzelnen Probenträgers bestimmt. Die Messung selbst erfolgt automatisch, wobei neben den Positionen auch die Messzeit für jede Probe angegeben wird. Die Zählrate pro Messung hängt stark von der Beschaffenheit der Probe ab und variiert dementsprechend zwischen 1-4 Mio. Counts. Der Kalibrierungsstandard wird bei jedem ex-situ Versuch 100 sec gemessen, die Proben und der leere Probenträger jeweils 300 sec lang. Ausnahmen bilden die Proben der Messreihen 90 min bei 0,175 Hz und 120 min bei 0,35 Hz, welche mit jeweils 1500 sec gemessen wurden.

3.4.2. Durchführung des in-situ Versuchs

Da der in-situ Versuch unter Luftzufuhr stattfinden muss, um die chemischen Reaktionen des Sol-Gel-Prozesses zu ermöglichen, wird die SAXS-Anlage vor der Messung umgebaut. Die Kollimationsstrecke und das Vakuumrohr der Probenkammer-Detektor-Strecke werden mit einer röntgendurchsichtigen PET-Folie abgeflunzt und jeweils an ein Pumpensystem angeschlossen und evakuiert. Da die Anzeige für das Vakuum über die Probenkammer läuft, ist der Druck in beiden Streckenteilen unbekannt, kann aber in der Kollimationsstrecke auf ca. 10^{-3} mbar durch den Einsatz einer Drehschieberpumpe und auf $< 10^{-5}$ mbar durch ein System aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe in der Probenkammer-Detektor-Strecke geschätzt werden.

Der in-situ Versuch läuft mit einer Geschwindigkeit von 0,35 Hz ab. Nach der Befüllung und dem Fixieren des Stators wird die Messapparatur bereits bei laufendem Motor aufrecht in der Probenkammer befestigt. Ein O-Ring in einem Abstand von ca. 10 mm von der Statorebene hält das Gel zwischen Rotor und Stator und stabilisiert die reibenden Seitenflächen.

Der Generator wird hier mit 40 kV und 80 mA betrieben, um den Intensitätsverlust durch die rotierende Bewegung der Löcher zu kompensieren, da nur die Hälfte der Messzeit ein Signal vorhanden ist. Die eingebaute Messapparatur in der Probenkammer wird mit einer geringeren Leistung des Röntgenstrahls abgetastet, um eine Lochposition zur Messung der Probe zu ermitteln. Die Position wird über den gesamten Messzeitraum nicht verändert, womit von einer Stelle auf der Probe 48 Streubilder mit jeweils 300 sec Laufzeit aufgezeichnet werden. Gestartet wird der in-situ Versuch 40 min nach der Mischung, wenn durch den Motor eine Umgebungstemperatur von ca. 40 °C vorherrscht, womit sich die charakteristischen Zeitpunkte um 40 min verschieben. Insgesamt läuft

3.5. Theorie der Auswertung

der in-situ Versuch über einen Zeitraum von 5 Stunden, mit einer fünfminütigen Unterbrechung nach dem 28. Streubild, um eine neue Messreihe zu starten, und einer 15minütigen Pause nach dem 45. Frame, um drei letzte Messungen zum Abschluss durchzuführen. Die Zählrate pro Messung beträgt anfangs ca. 109.000 Counts und steigt im Laufe der Messung aufgrund der stärkeren Streuung durch die mittlerweile ausgebildete Struktur in der Probe auf ca. 150.000 Counts.

Die Messung der PET-Folie für den Hintergrund erfolgt mit laufender Apparatur an der gleichen Position, jedoch ohne Probe und ebenfalls mit einer Laufzeit von 300 sec.

Der Kalibrierungsstandard AgBeh wird zwischen Stator und Rotor im abgeschalteten Zustand angebracht, um die gleiche Probe-Detektor-Distanz zu gewährleisten und für 100 sec gemessen.

3.5. Theorie der Auswertung

Nach der Messung werden die gewonnenen Daten mittels dem Kalibrierungsstandard Silberbehenat (AgBeh) korrigiert, um die genaue Probe-Detektor-Distanz und die Position des Strahlzentrums zu ermitteln und anschließend im Programm SAXS OFF-LINE nach zwei Parametern integriert. Die daraus folgenden Daten werden im Programm SIGMAPLOT hintergrundkorrigiert. Danach werden Berechnungen über Struktur und Orientierung in den Proben durchgeführt, wobei für die Orientierung das Programm MATHEMATICA hinzugezogen wird.

3.5.1. Kalibrierung

Das Streubild des Kalibrierungsstandards AgBeh in Abbildung 3.5 besteht aus konzentrischen Ringen, welche durch die Streuung der Röntgenstrahlen an periodischen Objekten zustande kommen. Aus der bekannten Gitterkonstante für AgBeh

$$a = 5,838 \text{ nm}$$

wird der tatsächliche Abstand Probe-Detektor und die genaue Position des Primärstrahls ermittelt, um danach eine korrekte Integration der Daten durchzuführen.

Die Kalibrierung erfolgt im Programm SAXS OFF-LINE über den Menübefehl *Process-Calibrate*. Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt, liegen 107 cm zwischen Probenhalter und Detektor, jedoch variiert diese Entfernung aufgrund der Probeninstallation in der Kammer mit ungefähr ± 1 cm, was nun mit

3. Experimenteller Teil

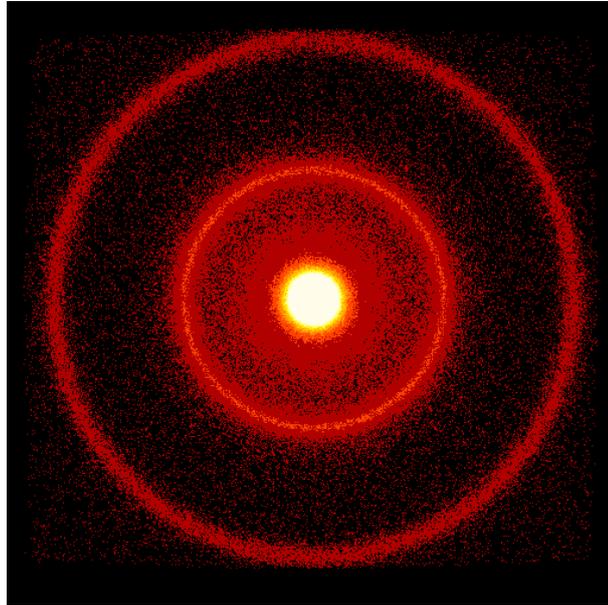


Abbildung 3.5.: Die Kalibrierung der Distanz zwischen Probe und Detektor und der Lage des Primärstrahls erfolgt mit Hilfe des Streubilds von Silberbehenat.

der Kalibrierung nachgebessert wird. Ebenso wird die Lage des Primärstrahls geprüft und notfalls korrigiert.

3.5.2. Datenreduktion

Die Verwendung von 2D-Detektoren erfordert zur besseren und verständlicheren Darstellung eine Datenreduktion der Streubilder von 2D auf 1D. Um die gewünschten Informationen, eindimensionale Streukurven, aus den Streubildern zu erhalten, integriert man diese mit Hilfe des Programms SAXS OFF-LINE. Die Position eines jeden Pixels auf dem Detektor ist in den Polarkoordinaten q und χ angegeben, weshalb die Intensität pro Pixel als $I(q, \chi)$ bezeichnet wird. q beschreibt den reziproken Abstandsvektor vom Mittelpunkt radial nach außen, χ den Winkel zu einer willkürlich gelegten Achse auf der Detektorfläche.

Die relevanten und ausgeführten Integrationswege lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Radial von innen gemittelte Streukurve $I(q)$ zur Gewinnung von Parametern wie Porengröße, Dicke und ähnlichem.

$$I(q) = \int_0^{2\pi} I(q, \chi) d\chi \quad (3.1)$$

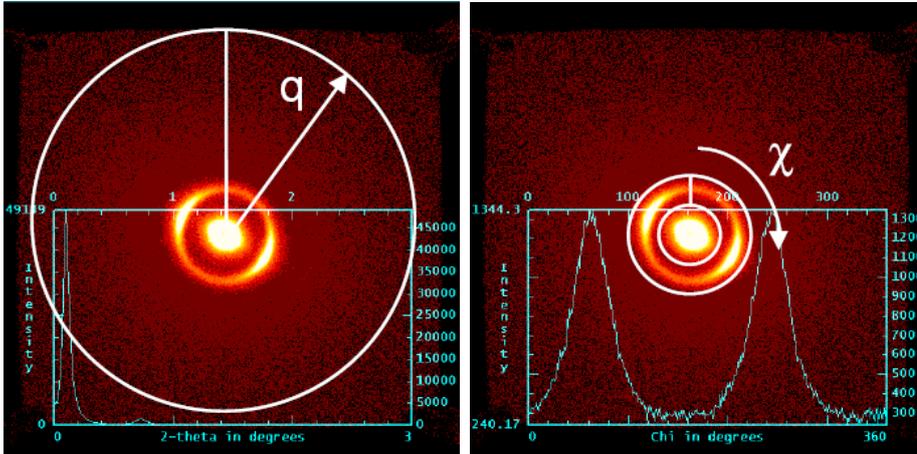


Abbildung 3.6.: Datenreduktion der 2D Streubilder von $I(q, \chi)$ auf $I(q)$ (linkes Bild) und $I(\chi)$ (rechtes Bild).

- Radial gemittelte Streukurve $I(\chi)$ zur Bestimmung der Orientierung.

$$I(\chi) = \int_{q_{min}}^{q_{max}} I(q, \chi) dq \quad (3.2)$$

Abbildung 3.6 zeigt die Integrationswege und daraus resultierenden Streukurven, wie sie im Programm SAXS OFF-LINE ausgegeben werden. Wie im linken Bild zu sehen, werden die Werte für die x-Achse in 2θ ausgegeben, wobei sich q aus der Gleichung 2.4 errechnen lässt. Der Integrationsweg nach $I(q)$ erfolgt zwischen $0 < 2\theta < 3$ über die gesamte Kreisfläche von 360° , beim Integrationsweg nach $I(\chi)$ variieren die Intervalle von $q_{min} = 0,4 - 0,6$ und $q_{max} = 0,9 - 1,1$ über 360° aufgrund der unterschiedlichen Position des Peaks bei verschiedenen Proben, es wird jedoch auf ein Intervall von $0,5$ zwischen q_{min} und q_{max} geachtet.

Auch die Daten des leeren Probenhalters werden kalibriert und nach beiden Wegen integriert.

3.5.3. Hintergrundkorrektur

Bevor die Streukurven ausgewertet werden, muss eine Hintergrundkorrektur vorgenommen werden. Alle erforderlichen Daten werden ins Programm SIG-MAPLOT importiert.

Hintergrundstreuung wird vom Beamstop, von der Luftstreuung wie auch von der Blendenstreuung und weiteren Faktoren verursacht. Dieser Hintergrund muss von den Probenstreukurven abgezogen werden. Handelt es sich um stark streuende Proben mit einer Transmission nahe 1, so reicht es, die

3. Experimenteller Teil

Streuung vom leeren Probenhalter I_{bgr} zu messen und die erhaltene Streuintensität von der Streuintensität der Probe I_s abziehen, womit man auf die korrigierte und bereinigte Streuintensität I_{sc} der Probe

$$I_{sc} = I_s - I_{bgr} \quad (3.3)$$

kommt. Diese Hintergrundkorrektur berücksichtigt sowohl Luftstreuung als auch den durch das Blendensystem verursachten Hintergrund.

Bei Proben mit unbekannter Transmission, muss auch die Transmission T_s der Proben gemessen werden. Das wird mittels Positionierung eines starken Streuers im Strahlengang hinter der Probe, in den meisten Fällen Glassy Carbon, erreicht. Man misst die Streuintensität des starken Streuers mit (I_{gc+s}) und ohne Probe (I_{gc}) im Strahlengang und kann mit

$$T_s = \frac{I_{gc+s}}{I_{gc}} \quad (3.4)$$

die Transmission der Probe abschätzen. Gleichung 3.3 wird um die Transmission T_s erweitert und man erhält:

$$I_{sc} = I_s - I_{bgr}T \quad (3.5)$$

Berücksichtigt man, dass auch das Glassy Carbon eine Absorption aufweist (diese muss gemessen werden), so erweitert sich die Formel 3.4 mit dem Term für die Transmission des Glassy Carbon T_{gc} zu

$$T_s = \frac{I_{gc+s} - T_{gc}I_s}{I_{gc} - T_{gc}I_{bgr}} \quad (3.6)$$

Die Transmission eines Materials ist von seiner chemischen Zusammensetzung und der Dicke abhängig.

3.5.4. Datenauswertung

Die Datenevaluation erfolgt im SIGMAPLOT. In diesem Programm werden sowohl die $I(q)$ - als auch die $I(\chi)$ -Streukurven mit Gaußfunktionen (Gleichung 3.7) gefittet und ausgewertet.

$$f(x) = y_0 + ae^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2} \quad (3.7)$$

Der Hintergrund wird durch y_0 in Gleichung 3.7 angegeben und ist in Abbildung 3.7 eingezeichnet. Die eigentliche Gaußfunktion setzt sich aus der Amplitude a , der Position des Maximums x_0 und der Standardabweichung b zusammen. Die Standardabweichung gilt als Maß für die Halbwertsbreite und wird wie folgt in sie umgerechnet:

$$HWHM = b\sqrt{2\ln 2} \quad (3.8)$$

3.5. Theorie der Auswertung

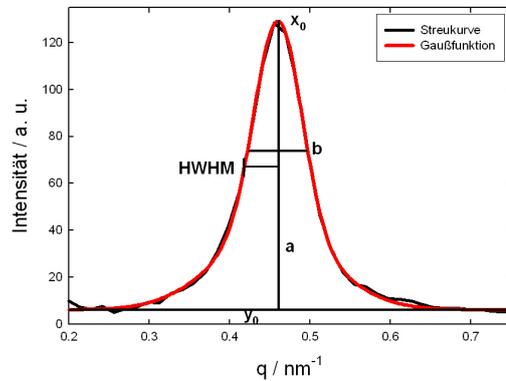


Abbildung 3.7.: Die Gaußfunktion liefert die Parameter für die Amplitude a , die Position des Maximums x_0 und die Standardabweichung b . Aus der Standardabweichung lässt sich die Halbwertsbreite HWHM herleiten.

Bei der Halbwertsbreite einer Gaußfunktion handelt es sich um die Breite der Funktion in halber Höhe des Maximums, wie in Abbildung 3.7 erkennbar ist.

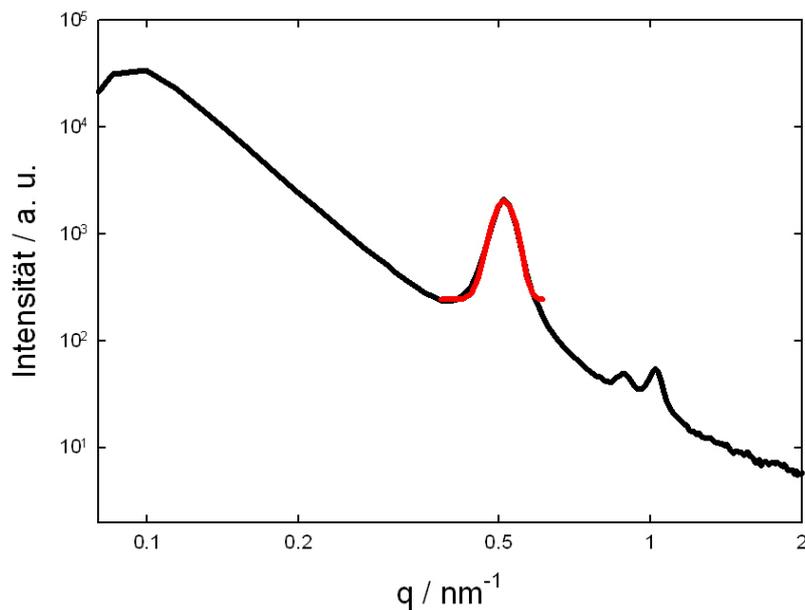


Abbildung 3.8.: In der $I(q)$ -Streucurve ist besonders d_{10} von Bedeutung. Mit einer Gaußfunktion können Position und Halbwertsbreite des Peaks bestimmt werden.

3. Experimenteller Teil

Die Daten aus der $I(q)$ -Integration werden doppellogarithmisch gegeneinander aufgetragen, wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist. Der q^{-4} Abfall ist somit deutlich zu erkennen, ebenso wie die Zahl der erkennbaren Reflexe. Der stärkste Reflex stammt vom Ebenenabstand d_{ebene} und entspricht dem Reflex von d_{10} . Errechnet wird d_{10} durch die Gleichung 2.5, wobei als $|\vec{q}|$ die Position q_{max} des Peaks genommen wird.

$$d_{ebene} = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (3.9)$$

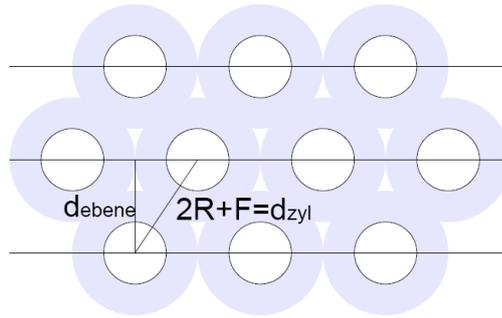


Abbildung 3.9.: Skizze eines zweidimensionalen, hexagonalen Gitters. Der d_{10} Reflex gibt den Ebenenabstand d_{ebene} an. Der Abstand zwischen den Zylindern d_{zyl} hängt nicht nur vom Radius R der Zylinder sondern auch vom Schichtmaterial F (hellblau) dazwischen ab.

Abbildung 3.9 skizziert ein zweidimensionales, hexagonales Gitter, wie es in den Proben vorherrschend ist. Der Abstand zwischen den nächstliegenden, zylindrischen Poren ergibt sich aus den Radien $2R$ und beträgt etwa 10-12 nm und dem Schichtmaterial F zwischen den zylindrischen Poren, welches sich aus dem Silica zusammensetzt und bei 4-5 nm liegt. Auf den genauen Aufbau dieses Materials wird in Kapitel 2.1.3 eingegangen. Es ergibt sich somit für den Zylinderabstand $d_{zyl} = 2R + F$, wobei für den Zusammenhang zwischen Zylinder- und Ebenenabstand gilt:

$$d_{zyl} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{ebene} \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.10 sieht man an einem Beispiel einer Streukurve die noch zu beobachtbaren Reflexe, welche im Bereich hin zu größeren Streuvektoren zusehends verschwinden. Dennoch können die ersten Reflexe ausgewertet und mit Hilfe des Ebenenabstands d_{hkl} für hexagonale Systeme errechnet werden.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \stackrel{2D:c \rightarrow \infty}{=} \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (3.11)$$

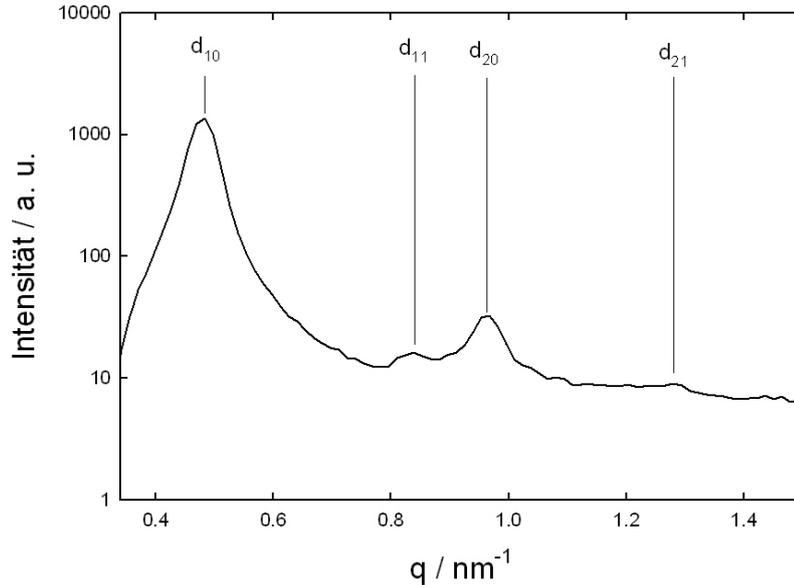


Abbildung 3.10.: Beobachtbare Reflexe der amorphen Struktur am Beispiel eines Materials mit hexagonal angeordneten zylindrischen Poren.

Mit Hilfe der Gaußfunktion aus Gleichung 3.7 werden zwei Werte der $I(q)$ -Streukurven (Abbildung 3.8) untersucht:

- Position von q_{max}
Sie entspricht x_0 in Gleichung 3.7 und gibt den Ebenenabstand d_{10} des hexagonalen Systems.
- Halbwertsbreite Δq_{10} von q_{max}
Die Halbwertsbreite Δq_{10} wird aus der Standardabweichung b bestimmt und lässt sich aus der über den Peak gelegten Gaußverteilung errechnen. Sie gibt Auskunft über die Struktur.

Bei der Auswertung der $I(\chi)$ -Streukurven werden für die Berechnung der Gesamtfläche zwei Gaußfunktionen über die Kurve gefittet, wobei die Fläche mit dem Programm MATHEMATICA ermittelt wird.

$$f(x) = y_0 + a_1 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_{01}}{b_1} \right)^2} + a_2 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-x_{02}}{b_2} \right)^2} \quad (3.12)$$

Im folgenden wird der Begriff Orientierung so interpretiert, dass damit die Orientierung der hexagonal angeordneten Röhren, die die Bragg-Bedingung

3. Experimenteller Teil

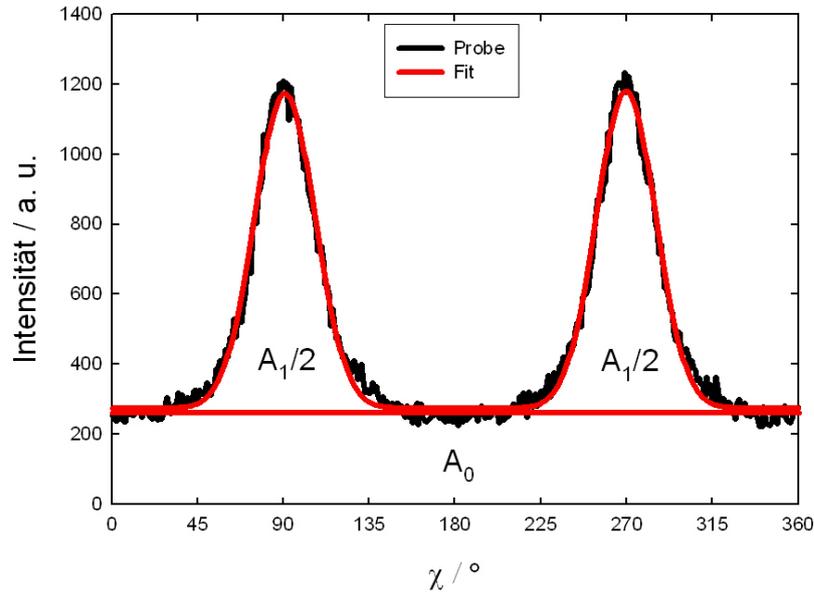


Abbildung 3.11.: Die um 180° zueinander versetzten Peaks geben Auskunft über die Orientierung und den Anteil der orientierten Phase. Das Ausmaß der Orientierung und ihr Anteil werden aus der Halbwertsbreite und der Fläche mit einem Fit mit zwei Gaußfunktionen errechnet.

aus Gleichung 2.2 erfüllen, gemeint ist und wird durch

$$\rho = \frac{A_1}{(A_1 + A_0)} \quad (3.13)$$

errechnet. A_0 steht für den Streuhintergrund und spiegelt den isotropen Anteil der Streuung wider. Erhält man für den Orientierungskoeffizienten $\rho = 0$, liegt keine Orientierung sondern nur isotrope Streuung vor. Bei $\rho = 1$ handelt es sich um eine perfekte, parallele Ausrichtung der orientierbaren Struktur. [16]

Somit können zwei Werte aus den $I(\chi)$ -Streukurven bestimmt werden:

- Flächenverhältnis
Das Verhältnis von orientierter Fläche und Hintergrund gibt den Orientierungskoeffizienten. Es wird der Anteil der orientierten Fläche an der Gesamtfläche errechnet.
- Halbwertsbreite der Orientierungsmaxima
Die Halbwertsbreite, gemittelt aus den beiden über die Peaks gefitteten Halbwertsbreiten der Gaußverteilungen, ergibt den Orientierungsgrad und gibt Auskunft über die Verteilung der orientierten Zylinder.

3.5. Theorie der Auswertung

Bei Proben mit nur geringer Orientierung ist eine starke Streuung der Messwerte um die mittlere Intensität der Streukurve zu sehen. Um die Werte der Parameter für den Gauß-Fit genauer zu bestimmen und somit dem Programm SIGMAPLOT, welches beim Fitten solcher Kurven Schwierigkeiten beim Finden der Maxima aufweist, einen exakten Fit der Kurve vorzugeben, wird die Kurve geglättet:

$$y = \frac{1}{3} \sum_{i=2}^{N-1} \left(f(x_{i-1}) + f(x_i) + f(x_{i+1}) \right) \quad (3.14)$$

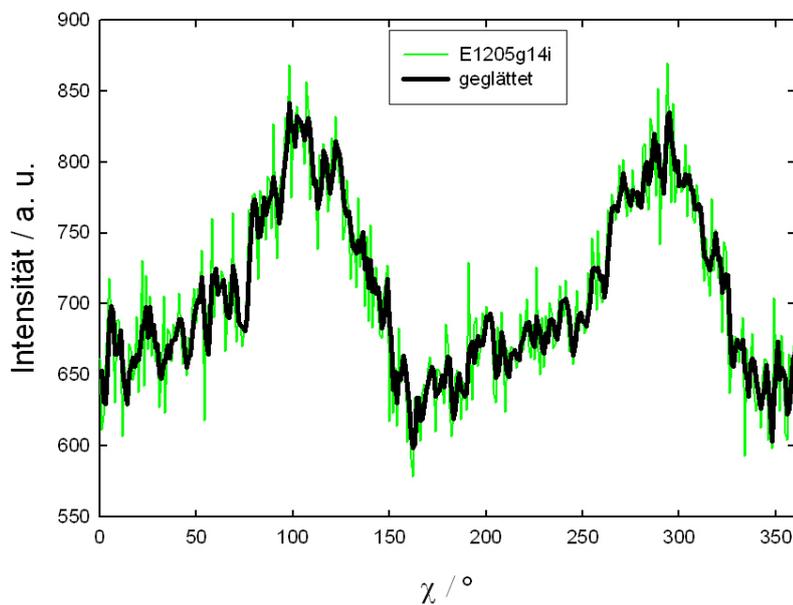


Abbildung 3.12.: Glättung einer Streukurve mit starker Streuung der Messwerte.

Ein Beispiel für eine Streukurve und die dazugehörige, geglättete Kurve ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Nach der Bestimmung der genauen Parameter wird an der ursprünglichen Streukurve mit der Gaußfunktion gefittet.

4. Ergebnisse

Dieser Abschnitt teilt sich in zwei große Kapitel: die Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen in Kapitel 4.1 und dem in-situ Versuch in Kapitel 4.2. Beide Methoden geben Aufschlüsse über den Einfluss der Scherung und die erreichbare Orientierung.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

Zur besseren Übersicht und dem Vergleich der Proben untereinander werden jeweils die Mittelwerte \bar{x} (Gleichung 4.1) und der dazugehörige Standardfehler $(\Delta\bar{x})^2$ (Gleichung 4.2), dem mittleren Fehler des Mittelwertes, aus der Zahl der Proben N gebildet.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (4.1)$$

$$(\Delta\bar{x})^2 = \frac{1}{N-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (4.2)$$

Somit können Aussagen über das Verhalten der Proben unter dem Einfluss der Scherbewegung gemacht werden. Weiterhin wird dadurch ein direkter Vergleich der Proben mit unterschiedlichen Voraussetzungen möglich, indem die Werte der Vergleichsproben den jeweiligen dazugehörigen rotierten Proben in den Unterkapiteln 4.1.2 bis 4.1.5 gegenüber gestellt werden. In den Grafiken dieser Unterkapitel werden die $I(q)$ -Streukurven zur besseren Darstellung der Ordinate entlang verschoben. Die weiteren Unterkapitel dieses Abschnitts enthalten die zusammengefassten Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen und geben einen Überblick über die gewonnenen Informationen.

4.1.1. Auswertung der nicht rotierten Proben

Ungefähr 0,5-1,5 ml Probenflüssigkeit werden als Vergleichsprobe während des laufenden Scherversuchs in kleinen Probenbehältern gefüllt und bei ca. 40-45 °C geheizt. Somit bekommt man zu den 3-5 Proben eines jeden Durchgangs die jeweilige, nicht gescherte Vergleichsprobe, anhand welcher die Werte zu

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

Ebenenabstand, Strukturausbildung und auch Orientierung zur Gegenüberstellung verwendet werden. Alle Werte sind in der Tabelle 4.1 zu finden.

Tabelle 4.1.: Zusammenfassung der charakteristischen Daten aller nicht rotierten Proben

Probe	q_{max} [nm ⁻¹]	Δq_{10} [nm ⁻¹]	d_{10} [nm]	ρ [%]
E0605n	0,4927	0,0332	12,753	3,1
E0610n	0,5215	0,0403	12,048	1,6
E0620n	0,4937	0,0330	12,272	2,3
E0905n	0,5200	0,0431	12,083	3,7
E0910n	0,5252	0,0351	11,963	1,7
E0920n	0,5219	0,0371	12,039	7,5
E1205n	0,5259	0,0366	11,947	3,2
E1210n	0,5332	0,0357	11,784	2,3
E1220n	0,5288	0,0361	11,882	1,0
E1505n	0,4857	0,0341	12,936	12,7
E1510n	0,4871	0,0334	12,899	6,7
E1520n	0,5268	0,0337	11,927	4,2

Der Ebenenabstand d_{10} wird mittels Gleichung 3.9 aus den Werten für q_{max} bestimmt. Für den Ebenenabstand wird als Mittelwert mit einem Fehler von nur 1 %

$$d_{10} = 12,25 \text{ nm} \pm 0,12 \text{ nm}$$

errechnet. Ähnlich verhält es sich bei der Halbwertsbreite von d_{10} mit

$$\Delta q_{10} = 0,0353 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0009 \text{ nm}^{-1},$$

was einem Fehler von 2,5 % entspricht. Dieser Wert wird für alle gescherten Proben als Maßstab für eine gute Strukturausbildung herangezogen. Beide Mittelwerte eignen sich somit als Vergleich für gescherte Proben, um Aussagen über deren Verhalten durchzuführen. Sowohl d_{10} als auch Δq_{10} liegen trotz leichten Unterschieden in den Daten in Tabelle 4.1 relativ nahe beieinander. Diese Unterschiede entstehen durch leichte Schwankungen der Faktoren

- Mengenangaben
- Zeitdauer der Mischung
- und Heizung.

4. Ergebnisse

Bei der Mengenangabe wird auf ein hundertstel Gramm genau gewogen, jedoch können Abweichungen im einstelligen mg-Bereich zu geringen Veränderungen in der Probenstruktur führen und somit leichte Auswirkungen auf den Ebenenabstand und die Strukturbildung haben. Durch die Anwendung eines Magnetrührers werden die Proben geringfügig verschieden lang und schnell gemischt, was ebenfalls einen, wenn auch geringen Einfluss auf das Resultat ausüben kann. Die Heizung unterliegt nur kleinen Temperaturschwankungen, was kaum eine Auswirkung auf die Entwicklung der Proben hat, jedoch kann die Dauer der Temperatureinwirkung die Strukturentwicklung etwas beeinflussen. Die Veränderungen durch diese drei Faktoren liegen jedoch anhand der geringen Fehler im akzeptablen Bereich und hindern nicht den Vergleich der gewonnenen Daten untereinander.

Auch nicht gescherte Proben weisen von sich aus eine geringe Orientierung auf, wobei der Wert hierbei um $\rho = 3,6 \% \pm 0,9 \%$ schwankt. Einzig die Probe E1505n zeigt mit einer Orientierung von 12,7 % einen ungewöhnlich hohen Wert. Ein spezifischer Grund für diese ungewöhnliche Orientierung dieser Probe konnte nicht gefunden werden.

4.1.2. Proben mit einer Drehzeit von 60 min

Die Proben mit einer Laufzeit von 60 min werden in diesem Kapitel verglichen und sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der Wert für die höchste Orientierung der drei Messreihen, jeweils geschert mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0,175 Hz, 0,35 Hz und 0,7 Hz, ist bei der Probe E0605g14 zu finden, welche mit der niedrigsten Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz geschert wurde. Die Orientierungsgrade sämtlicher Proben weisen Werte um durchschnittlich 35-40° auf, weshalb Aussagen über die Verteilung der orientierten Zylinder noch nicht explizit möglich sind. Für die rotierten Proben werden im Vergleich zu den nicht rotierten in Tabelle 4.1 durchwegs höhere Ebenenabstände d_{10} und breitere Δq_{10} errechnet. Das Kürzel a oder i am Ende des Probennamens steht für den Ort der Entnahme des Probenstücks, ob außen am Stator oder innen am Rotor.

In Abbildung 4.1 werden die drei Proben, welche mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz rotierten wurden, mit ihrer Vergleichsprobe (schwarze Kurve) aufgetragen. Der d_{20} Reflex tritt außer bei der nicht gedrehten Probe noch bei der Probe E0605g02 (rote Kurve) auf, welche in 2 mm Entfernung zur Rotationsachse lag, ebenso ist der d_{21} Reflex noch sichtbar. Die Probe E0605g14 (gelb) mit 14 mm Abstand zeigt einen bereits breiteren d_{20} Reflex, während der Reflex bei der Probe E0605g11 (grün) mit 11 mm Abstand nur mehr angedeutet ist. Die unterschiedlich starken Reflexe rühren von den unterschiedlichen Ebenenabständen d_{10} der einzelnen Proben her. Dieser beträgt

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

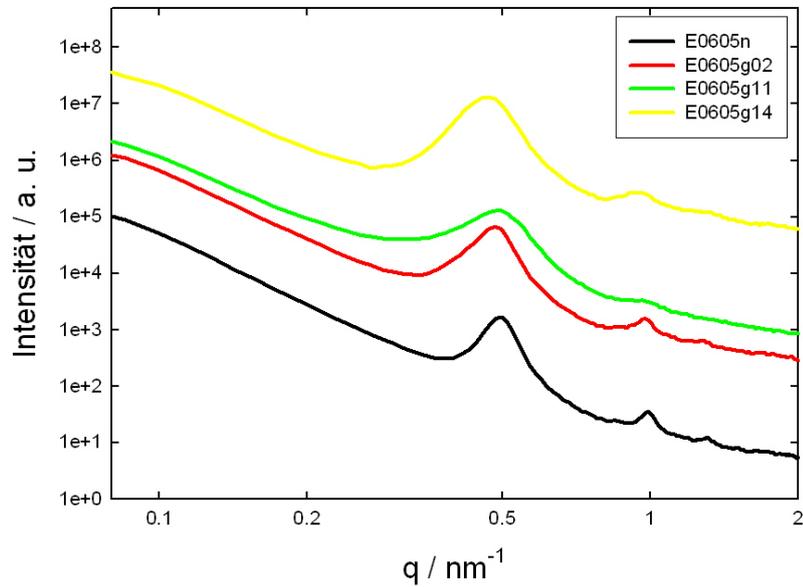


Abbildung 4.1.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0605 mit einer Laufzeit von 60 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175 \text{ Hz}$.

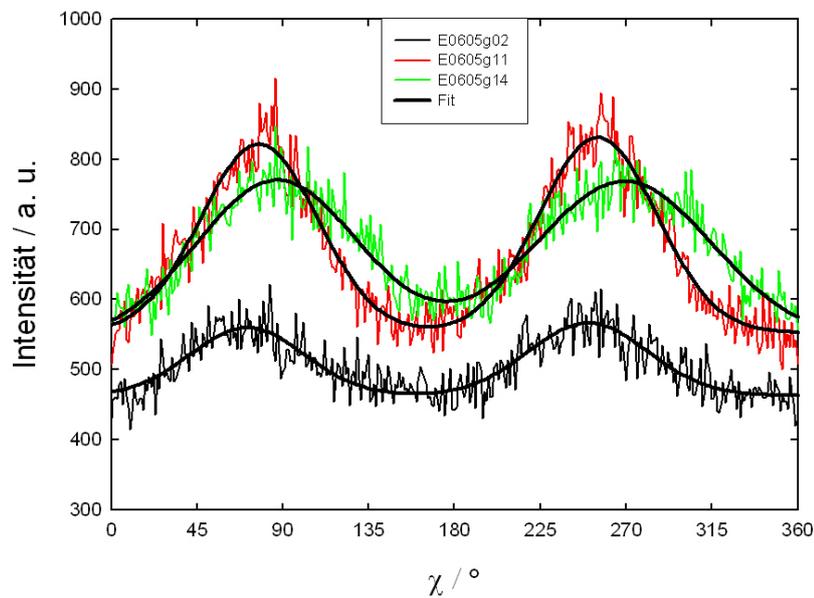


Abbildung 4.2.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0605 mit einer Laufzeit von 60 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175 \text{ Hz}$.

4. Ergebnisse

Tabelle 4.2.: Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 60 min

Probe	q_{max} [nm ⁻¹]	Δq_{10} [nm ⁻¹]	d_{10} [nm]	ρ [%]	Orientierungsgrad [°]
E0605g02	0,4797	0,0393	13,098	8,5	36,1
E0605g11	0,4828	0,0526	13,014	17,5	36,3
E0605g14	0,4648	0,0511	13,518	20,0	52,0
E0610g08a	0,4557	0,0489	13,788	17,7	35,4
E0610g25a	0,4510	0,0489	13,931	12,2	21,5
E0610g00i	0,4785	0,1055	13,131	11,5	47,4
E0610g16i	0,4330	0,0547	14,511	4,8	36,4
E0610g23i	0,4715	0,0814	13,326	9,5	39,4
E0620g11a	0,5163	0,0465	12,170	7,0	42,3
E0620g20a	0,4711	0,0484	13,337	8,9	49,5
E0620g00i	0,4418	0,0477	14,222	17,4	40,5
E0620g05i	0,4739	0,0458	13,258	4,7	–
E0620g20i	0,5057	0,0431	12,425	8,9	34,3

im Mittel

$$d_{10} = 13,21 \text{ nm} \pm 0,16 \text{ nm},$$

was einem Standardfehler von 1,2 % entspricht. Im Vergleich zu dem Wert der nicht rotierten Probe von $d_{10} = 12,75 \text{ nm}$ ergibt dies für die rotierten Proben einen um 0,5 nm größeren Ebenenabstand. Auch bei den Werten für Δq_{10} zeigt sich für die rotierten Proben ein Wert von

$$\Delta q_{10} = 0,0477 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0042 \text{ nm}^{-1}$$

im Vergleich zu der nicht rotierten mit $0,0332 \text{ nm}^{-1}$. Sowohl der hohe mittlere Ebenenabstand d_{10} als auch Δq_{10} geben einen Hinweis auf die Auswirkungen der Scherbewegung auf die Proben.

Die $I(\chi)$ -Streukurven der gescherten Proben der Messreihe E0605 werden in Abbildung 4.2 dargestellt und die Ergebnisse aus den Berechnungen in Tabelle 4.2 eingetragen. Insgesamt ergibt sich für den Mittelwert ihrer Orientierungen

$$\rho = 15,3 \% \pm 3,5 \%$$

und des Orientierungsgrades

$$41,5^\circ \pm 5,3^\circ.$$

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

Demnach liegt eine klar messbare Orientierung der Zylinder mit einem breiten Orientierungsgrad vor. Der Standardfehler der mittleren Orientierung wird mit 22,9 % bestimmt, was auf die teils großen Unterschiede der Orientierung zwischen den Positionen in der Probe hinweist.

Deutlich sind in Abbildung 4.3 die sehr viel größeren Ebenenabstände der rotierten Probe im Vergleich zur nicht rotierten anhand der Position der q_{max} zu erkennen, welche auch zu unterschiedlich stark ausgeprägten Reflexen führt. Die Winkelgeschwindigkeit beträgt hier $\omega = 0,35$ Hz. Der d_{20} Reflex, welcher in der nicht gescherten Probe etwas breiter bei $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ zu erkennen ist, tritt noch genauer bei den Proben E0610g08a (rot) mit 8 mm Abstand während des Versuchs zur Rotationsachse und E0610g25a (grün) mit 25 mm Abstand hervor. Die restlichen Proben zeigen kaum bis keinen Reflex in diesem Bereich. Für den Mittelwert der Ebenenabstände ergibt sich

$$d_{10} = 13,74 \text{ nm} \pm 0,24 \text{ nm},$$

welcher um mehr als 1,7 nm höher liegt als der Wert 12,05 nm der Vergleichsprobe. Ebenso ist Δq_{10} mit einem Mittelwert von

$$\Delta q_{10} = 0,0679 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0112 \text{ nm}^{-1}$$

breiter als der Wert $0,0403 \text{ nm}^{-1}$ der Vergleichsprobe. Weiterhin ist in Abbildung 4.3 ein deutlicher $\neq q^{-4}$ Abfall zu sehen, der auf eine nicht vollständige Phasenseparation bzw. Dichtefluktuationen oder Dichteverteilungen aufgrund eines Oberflächen- oder Volumsfraktals hinweist. Dies tritt besonders bei den Proben E0610g08a (rot) und E0610g25a (grün) auf. All diese Entwicklungen sind demnach auf die Krafteinwirkung durch die Scherbewegung zu erklären.

Die Orientierungen der Messreihe E0610, dargestellt in Abbildung 4.4, variieren zwischen kaum vorhanden bei $\rho = 4,8 \%$ und $17,7 \%$. Der Mittelwert beträgt

$$\rho = 11,1 \% \pm 2,1 \%$$

und ist somit niedriger als der Wert der Messreihe E0605 mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz. Trotz der unterschiedlichen Orientierungen errechnet sich ein niedrigerer Fehler von 18,9 % für diese Messreihe gegenüber der vorangegangenen Messreihe E0605. Die Probe E0610g25a mit einem Abstand von 25 mm zur Rotationsachse (rot in Abbildung 4.4) weist als einzige einen ungewöhnlich schmalen Orientierungsgrad von $21,5^\circ$ auf und liegt damit beträchtlich unter dem Mittel von

$$36,1^\circ \pm 4,2^\circ.$$

4. Ergebnisse

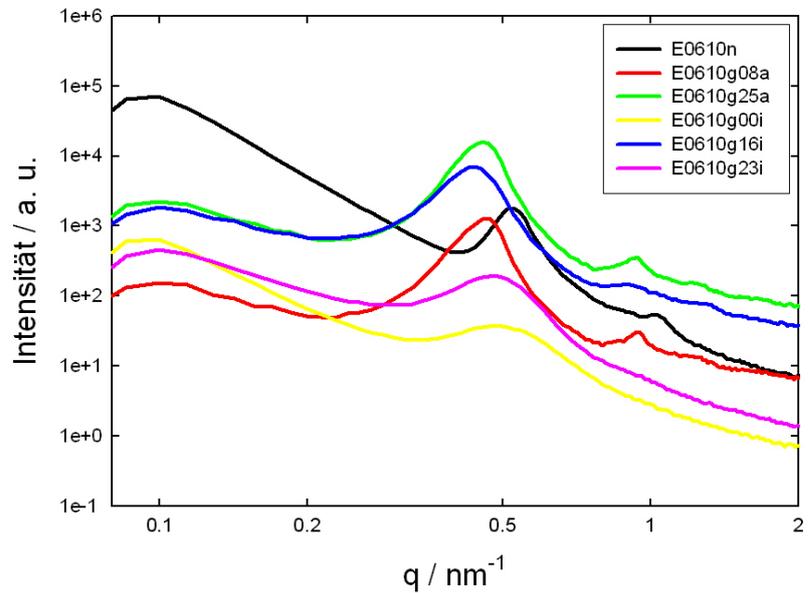


Abbildung 4.3.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0610 mit einer Laufzeit von 60 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

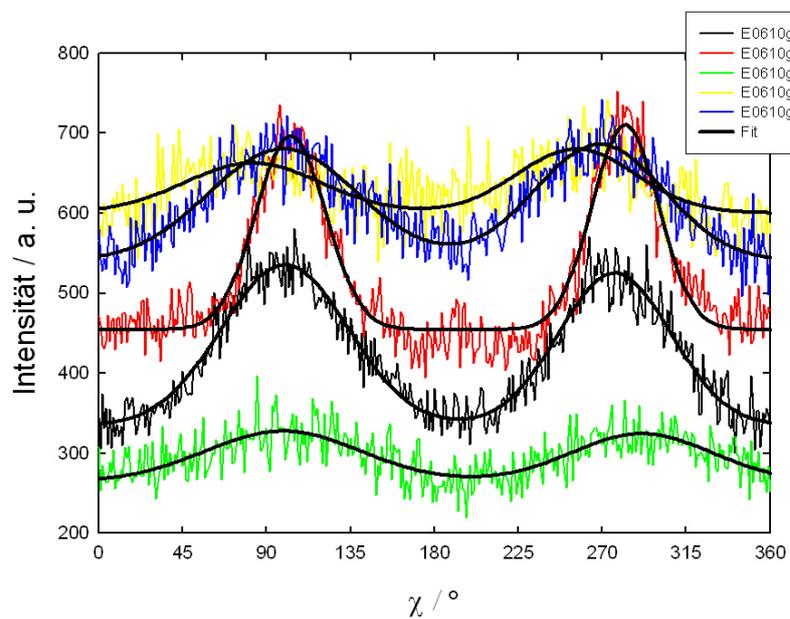


Abbildung 4.4.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0610 mit einer Laufzeit von 60 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

Es stellt sich die Frage, ob und in wie fern der schmale Orientierungsgrad dieser Probe mit der Position zur Rotationsachse zu tun hat.

Die Messreihe E0620 in Abbildung 4.5 wurde mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz durchgeführt. Alle $I(q)$ -Streukurven weisen bei etwa $q \approx 1 \text{ nm}^{-1}$ den d_{20} Reflex auf, wobei dieser bei der nicht rotierten Probe am deutlichsten hervortritt. Bis auf die Proben E0620g20a (grün), welche 20 mm von der Rotationsachse entfernt geschert wurde, und E0620g00i (gelb), direkt aus dem Zentrum entnommen, zeigen alle Proben näherungsweise einen q^{-4} Abfall. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Positionen der Proben in der Drehapparatur lässt sich für das $\neq q^{-4}$ Verhalten der genannten Proben kein Zusammenhang von Ort der Scherung und vollständiger Phasenseparation finden. Die Ebenenabstände der rotierten Proben variieren hier jedoch in einem großen Bereich, ihr Mittelwert beträgt

$$d_{10} = 13,08 \text{ nm} \pm 0,36 \text{ nm}.$$

Dieser liegt somit ca. 0,8 nm über dem Wert 12,27 nm der Vergleichsprobe aus Tabelle 4.1. Auch die Ergebnisse aus den Berechnungen zu Δq_{10} sind mit

$$\Delta q_{10} = 0,0463 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0009 \text{ nm}^{-1}$$

höher als $0,033 \text{ nm}^{-1}$. Somit zeigt diese Messreihe ein ähnliches Verhalten wie auch schon die beiden Messreihen E0605 und E0610 zuvor, welche alle mit einer Dauer von 60 min geschert wurden.

Die Ergebnisse der Messreihe E0620 für die Orientierungen, aufgetragen in Abbildung 4.6, ergeben einen Mittelwert von

$$\rho = 8,6 \% \pm 2,3 \%$$

und weisen somit von allen mit 60 min gedrehten Proben die niedrigste Orientierung auf. Wie bereits bei der vorherigen Messreihe E0610 variiert die Orientierung in einem breiten Bereich, was zu einem Fehler von 26,7 % führt. Der Orientierungsgrad mit

$$41,6^\circ \pm 3,1^\circ$$

unterscheidet sich kaum von den vorangegangenen, bis auf eine Ausnahme der Probe E0620g05i (gelb in Abbildung 4.6). Die Orientierung ρ dieser Probe liegt bei einem niedrigen Wert von 4,7 % und die $I(\chi)$ -Streukurve liefert beim Fit mittels Gaußkurve (Gleichung 3.12) keine eindeutigen Werte für den Orientierungsgrad.

Für alle drei Messreihen konnte durchgehend und in etwa unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit eine Orientierung von durchschnittlich $\rho = 10$ % und ein großer Ebenenabstand im Vergleich zur nicht rotierten Probe festgestellt werden. Eine Drehzeit von 60 min reicht demnach nicht für eine gute Orientierung aus, zeigt jedoch bereits einen Einfluss auf die Strukturbildung.

4. Ergebnisse

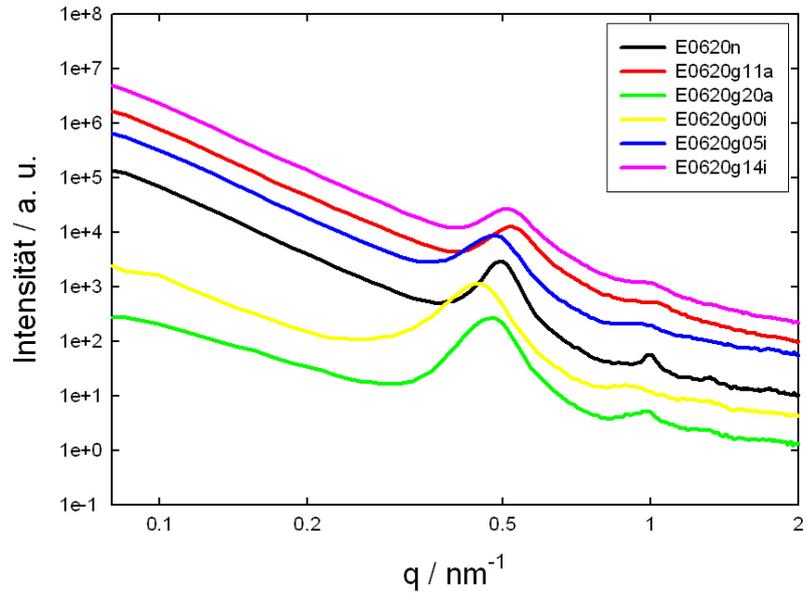


Abbildung 4.5.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0620 mit einer Laufzeit von 60 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

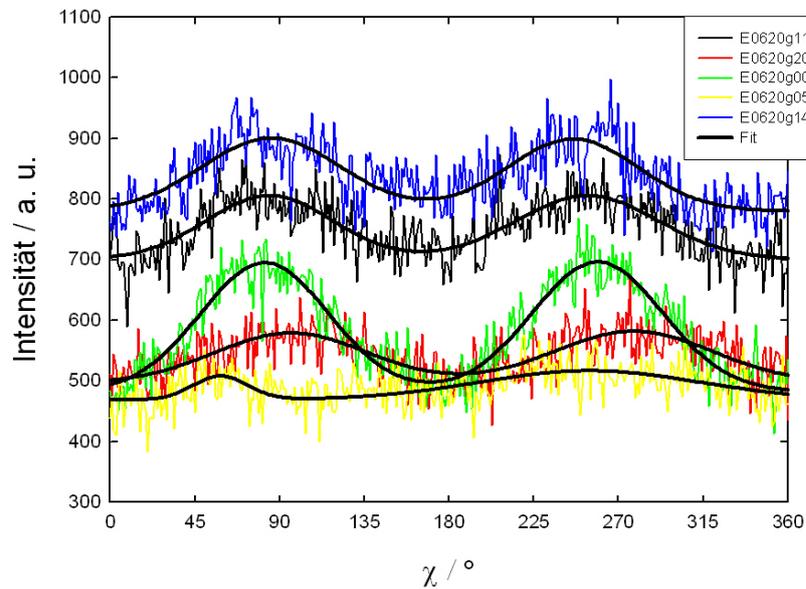


Abbildung 4.6.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0620 mit einer Laufzeit von 60 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

4.1.3. Proben mit einer Drehzeit von 90 min

Die Proben mit einer Drehzeit von 90 min werden in Tabelle 4.3 gegenübergestellt. Alle drei Messreihen weisen niedrige Orientierungen (d.h. Anteile der orientierten Phase) und hohe Orientierungsgrade (d.h. die mittleren Breiten der orientierten Phasen) auf. Die höchste Orientierung mit $\rho = 12,4\%$ ist auch hier bei der Messreihe mit der niedrigsten Winkelgeschwindigkeit zu finden. Die Ebenenabstände liegen bereits zum Großteil unter denen der Messreihen bei 60 min, im Vergleich mit den dazugehörigen nicht rotierten Proben jedoch über den Ebenenabständen nicht rotierter Gele. Der Orientierungsgrad variiert zwischen ca. 32° und 65° und liegt im Mittel um 40° , zeigt demnach keine wesentliche Veränderung zu den Ergebnissen für die Proben mit einer Drehzeit von 60 min in Kapitel 4.1.2.

Tabelle 4.3.: Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 90 min

Probe	q_{max} [nm ⁻¹]	Δq_{10} [nm ⁻¹]	d_{10} [nm]	ρ [%]	Orientierungsgrad [°]
E0905g00	0,5005	0,0505	12,554	12,4	51,8
E0905g09	0,4724	0,0507	13,301	-, -	–
E0905g12	0,4794	0,0540	13,106	3,6	51,9
E0910g07a	0,4779	0,0731	13,147	5,2	33,6
E0910g16a	0,4672	0,1134	13,449	2,8	38,7
E0910g00i	0,5037	0,0505	12,474	2,8	65,1
E0910g15i	0,5034	0,0472	12,481	5,3	42,3
E0910g20i	0,4947	0,0490	12,701	6,9	45,1
E0920g10a	0,4922	0,0612	12,765	6,3	41,3
E0920g17a	0,4924	0,0686	12,760	12,0	32,7
E0920g21a	0,4557	0,0476	13,788	3,8	40,1
E0920g19i	0,4819	0,0745	13,038	2,6	40,9

Die mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz rotierten Proben in Abbildung 4.7 weisen im Vergleich zu der nicht rotierten Probe einen $\neq q^{-4}$ Abfall auf. Der d_{20} Reflex ist selbst bei der nicht rotierten Probe breit, jedoch bei allen rotierten Proben ansatzweise auszumachen. Der Mittelwert der Ebenenabstände liegt mit

$$d_{10} = 12,99 \text{ nm} \pm 0,22 \text{ nm}$$

um 0,9 nm über dem Wert der Vergleichsprobe mit 12,08 nm. Auch bei den Ergebnissen zu Δq_{10} ergibt sich für das Mittel

$$\Delta q_{10} = 0,0518 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0011 \text{ nm}^{-1}$$

4. Ergebnisse

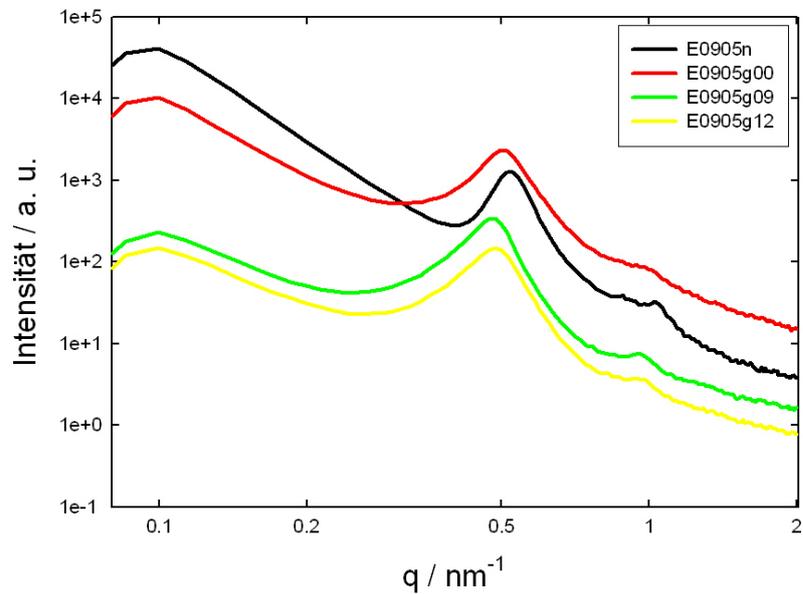


Abbildung 4.7.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0905 mit einer Laufzeit von 90 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz.

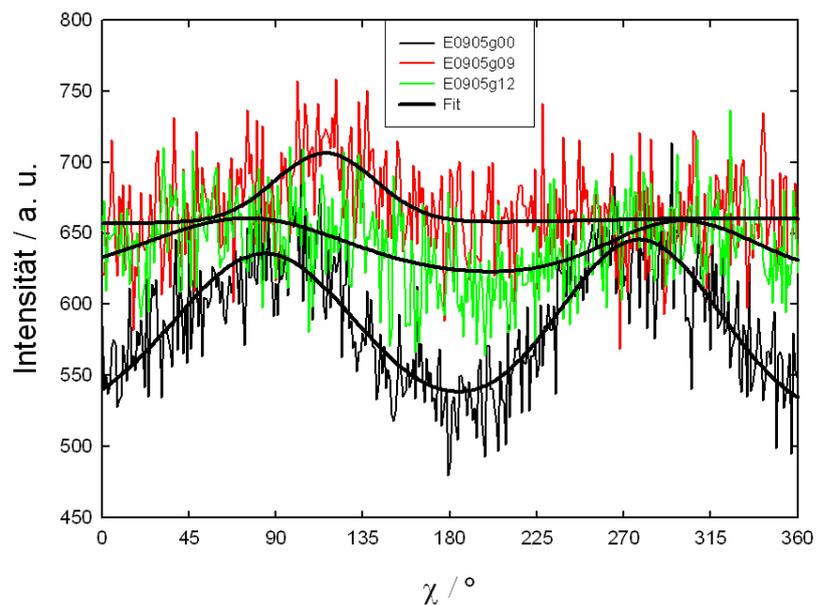


Abbildung 4.8.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0905 mit einer Laufzeit von 90 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

im Vergleich zu $0,0431 \text{ nm}^{-1}$ der nicht rotierten Probe. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 ausgewertet, ist auch in diesem Kapitel aufgrund des abweichenden Verhaltens der Ebenenabstände, der Werte für Δq_{10} und des $\neq q^{-4}$ Abfalls ein eindeutiger Einfluss der Drehapparatur zu erkennen.

Für die $I(\chi)$ -Streu曲ven der Messreihe E0905 in Abbildung 4.8 ergeben sich mit einem Mittelwert von

$$\rho = 5,8 \% \pm 3,3 \%$$

sehr niedrige Orientierungen. Der Fehler für den Mittelwert macht 56,9 % aus, weist somit auf die Schwankungen der einzelnen Orientierungen, zu finden in Tabelle 4.3, hin. Auch das Mittel für den Orientierungsgrad zeigt mit

$$51,9^\circ \pm 0,1^\circ$$

eine sehr breite Orientierung der inneren Struktur. Besonders auf die Orientierung der Probe E0905g09 (rot) mit einem Abstand von 9 mm zur Rotationsachse während der Scherung ist hinzuweisen, welche nicht gefittet werden kann und deshalb nicht auszuwerten ist.

In Abbildung 4.9 weist einzig die nicht rotierte Probe (schwarz) einen gut ausgebildeten d_{20} Reflex auf. Bei den mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0,35 Hz gescherten Proben ist dieser Reflex kaum noch auszumachen, besonders bei den Proben E0910g07a (rot), 7 mm Abstand zur Rotationsachse, und E0910g16a (grün), 16 mm Abstand. Weitere Reflexe tauchen in der Messreihe E0910 nicht auf. Die beiden letztgenannten Proben zeigen auch ein deutlicheres $\neq q^{-4}$ Verhalten gegenüber den anderen Proben, die Position am Stator scheint hier eine negative Auswirkung auf die Phasenseparation gehabt zu haben. Der Mittelwert für den Ebenenabstand ist

$$d_{10} = 12,85 \text{ nm} \pm 0,19 \text{ nm},$$

welcher auch hier um 0,9 nm höher liegt als der Ebenenabstand der Vergleichsprobe in Tabelle 4.1. Der hohe Mittelwert für

$$\Delta q_{10} = 0,0666 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0126 \text{ nm}^{-1}$$

beträgt etwa den doppelten Wert Δq_{10} der Vergleichsprobe mit $0,0351 \text{ nm}^{-1}$. Der Grund für diese großen Abweichungen der gescherten von der nicht gescherten Probe liegt in den auf die Proben wirkenden Scherkräften, die durchaus zu einer Zerstörung der Struktur auf Nanometerebene führen können.

Ebenso wie bei den Proben der Messreihe E0905 mit $\omega = 0,175 \text{ Hz}$ bekommt man bei der Messreihe E0910 mit Winkelgeschwindigkeit $\omega = 0,35 \text{ Hz}$ sehr niedrige Orientierungen mit einem Mittelwert von

$$\rho = 4,6 \% \pm 0,8 \%,$$

4. Ergebnisse

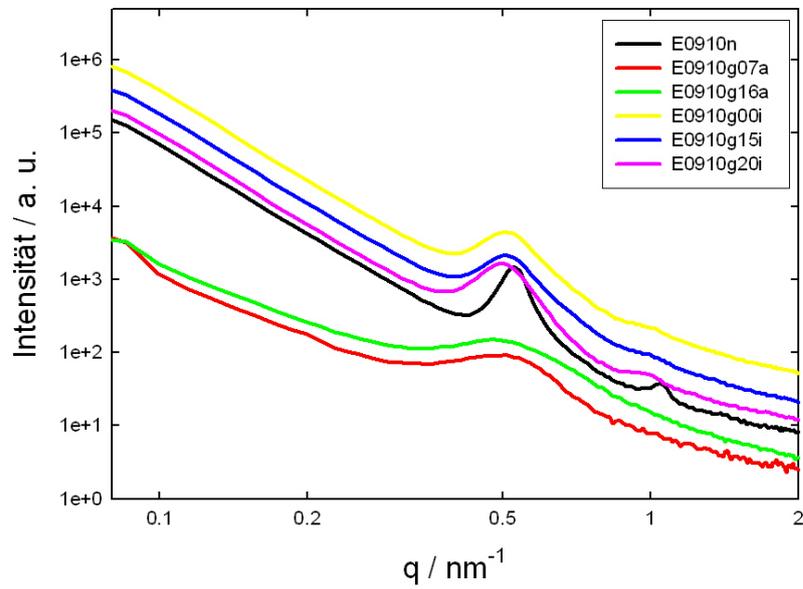


Abbildung 4.9.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0910 mit einer Laufzeit von 90 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

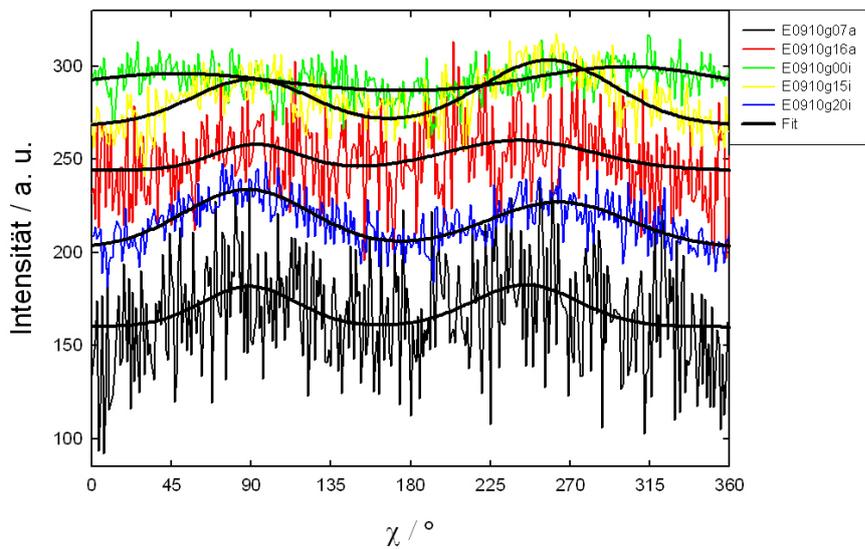


Abbildung 4.10.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0910 mit einer Laufzeit von 90 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

womit der Mittelwert noch geringer als im Vergleich zu der vorangegangenen Messreihe E0905 ist. Abbildung 4.10 zeigt eine Darstellung aller berechneter Orientierungen. Der mittlere Orientierungsgrad liegt mit

$$45,0^\circ \pm 5,4^\circ$$

etwas unter den Werten der Proben mit niedrigster Winkelgeschwindigkeit, aber weist auf die weiterhin breite Verteilung der orientierten Zylinder hin.

Die $I(q)$ -Streu曲ven der mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz gescherten Proben in Abbildung 4.11 verhalten sich annähernd wie die Streukurve der Vergleichsprobe und zeigen auch einen q^{-4} Abfall. Die beiden gut erkennbaren d_{11} und d_{20} Reflexe der nicht gescherten Probe treten nur bei dieser deutlich auf. Bei den gescherten Proben verbreitert sich der d_{20} Reflex, während der d_{11} Reflex aufgrund der geringeren Werte für q_{max} gänzlich verschwindet. Auch in der Messreihe E0920 liegt der mittlere Ebenenabstand mit

$$d_{10} = 13,09 \text{ nm} \pm 0,24 \text{ nm}$$

fast 1 nm über den Wert der dazugehörigen nicht gescherten Probe (Tabelle 4.1). Dieses Verhalten ist bei allen Messreihen mit 90 min Drehzeit zu beobachten und ähnelt den Werten der 60 min Messreihen. Der Mittelwert für Δq_{10} beträgt

$$\Delta q_{10} = 0,0630 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0058 \text{ nm}^{-1}$$

und wie schon bei den vorangegangenen Proben hat sich der Wert der Vergleichsprobe mit $\Delta q_{10} = 0,0371 \text{ nm}^{-1}$ gegenüber den gescherten Proben beinahe verdoppelt.

Die Orientierung der mit $\omega = 0,7$ Hz gescherten Proben, zu betrachten in Abbildung 4.12, ist im Vergleich zu den Proben bei 0,175 Hz und 0,35 Hz Winkelgeschwindigkeit im Mittel etwas gestiegen und beträgt somit

$$\rho = 6,2 \% \pm 2,1 \%$$

Besonders die Probe E0920g17a (rot), geschert in 17 mm Entfernung zur Rotationsachse, zeigt eine für diese Verhältnisse hohe Orientierung von 12 %. Eine spezifische Erklärung für die hohe Orientierung an dieser Position und die teils schlechten Orientierungen an den anderen Positionen konnte nicht gefunden werden. Alle Werte sind in Tabelle 4.3 nachzulesen. Der mittlere Orientierungsgrad ist mit

$$38,8^\circ \pm 2,1^\circ$$

4. Ergebnisse

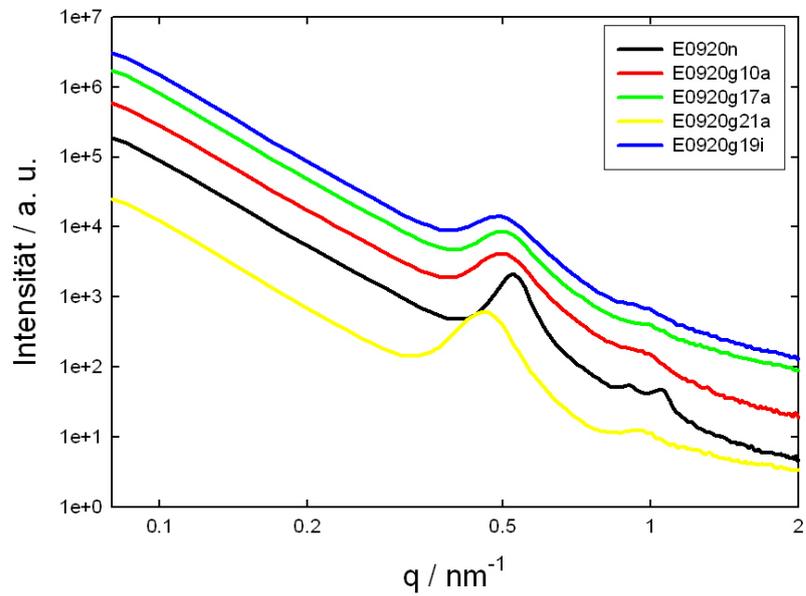


Abbildung 4.11.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0920 mit einer Laufzeit von 90 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

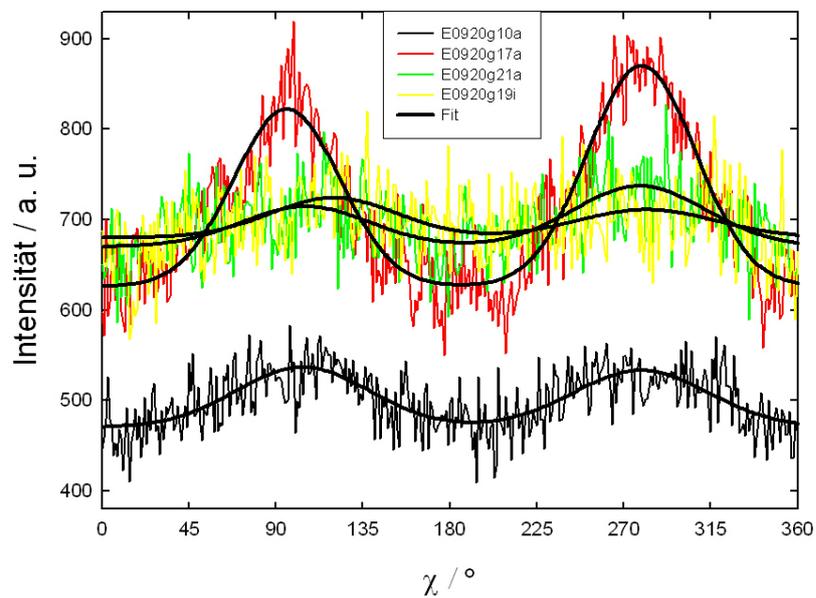


Abbildung 4.12.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0920 mit einer Laufzeit von 90 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

etwas schmaler als bei den anderen beiden Messreihen E0905 und E0910.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle drei Messreihen mit 90 min eine sehr schlechte Orientierung aufweisen und auch unter den Werten der 60 min Messreihen liegen. Bei den Ebenenabständen d_{10} und Δq_{10} verhält es sich ähnlich wie schon im vorangegangenen Kapitel 4.1.2, sie liegen noch deutlich über den Ebenenabständen der Vergleichsprobe.

4.1.4. Proben mit einer Drehzeit von 120 min

In diesem Kapitel werden alle drei Messreihen mit 120 min Laufzeit zusammengefasst und in Tabelle 4.4 aufgelistet. Sowohl die Werte für die Ebenenabstände als auch Δq_{10} nähern sich allmählich den Ergebnissen ihrer Vergleichsproben an, sie weisen demnach niedrigere Werte auf als in Kapitel 4.1.2 und 4.1.3. Bis auf die Messreihe E1220 mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz sind in Tabelle 4.4 fast ausschließlich hohe Werte für Orientierungen zu finden. Die höchste Orientierung ließ sich dieses Mal bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz mit $\rho = 47,7$ % ausmachen. Jedoch findet man die niedrigsten und somit schärfsten Orientierungsgrade bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz.

Tabelle 4.4.: Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 120 min

Probe	q_{max} [nm ⁻¹]	Δq_{10} [nm ⁻¹]	d_{10} [nm]	ρ [%]	Orientierungsgrad [°]
E1205g07a	0,5200	0,0399	12,083	45,7	21,9
E1205g10a	0,5177	0,0409	12,137	39,5	24,6
E1205g12a	0,5154	0,0380	12,191	41,9	18,4
E1205g14i	0,4579	0,0462	13,722	7,1	27,7
E1210g00	0,4794	0,0284	13,106	33,2	48,7
E1210g10	0,4804	0,0293	13,079	44,4	36,7
E1210g20	0,5238	0,0361	11,993	47,7	31,9
E1220g02	0,5238	0,0604	11,995	15,4	33,3
E1220g11	0,4650	0,0493	13,512	7,8	31,3
E1220g15	0,5185	0,0629	12,118	26,0	27,8

Die $I(q)$ -Streu曲ven in Abbildung 4.13 folgen einem parallel zur Vergleichsprobe verlaufenden q^{-4} Abfall, was auf keine vorhandenen Oberflächen- oder Volumsfraktale schließen lässt. Die mit einer Winkelgeschwindigkeit ω von 0,175 Hz gescherten Proben zeigen ebenso wie die nicht gescherte Probe einen deutlichen d_{20} Reflex, der bei den gescherten Proben einen breiteren Verlauf aufweist. Der mittlere Ebenenabstand wird mit

$$d_{10} = 12,53 \text{ nm} \pm 0,39 \text{ nm}$$

4. Ergebnisse

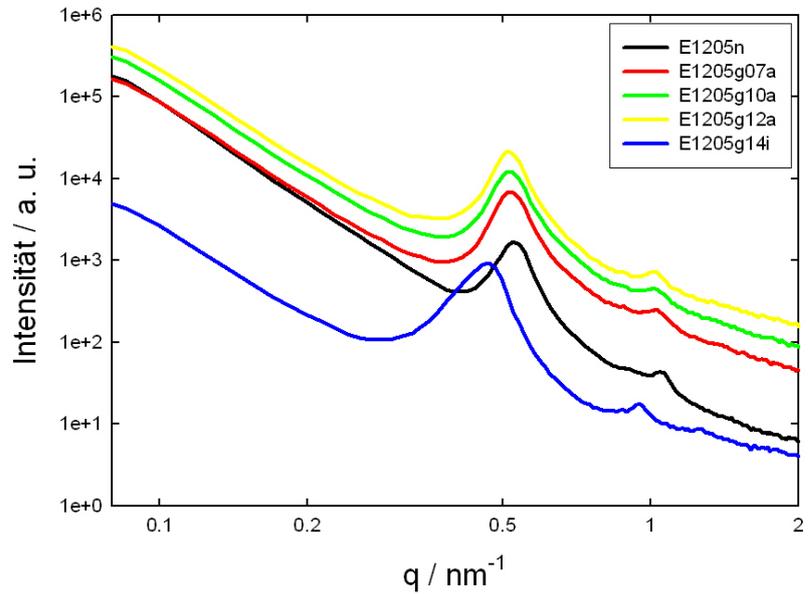


Abbildung 4.13.: $I(q)$ -Streu曲ven der Messreihe E1205 mit einer Laufzeit von 120 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175 \text{ Hz}$.

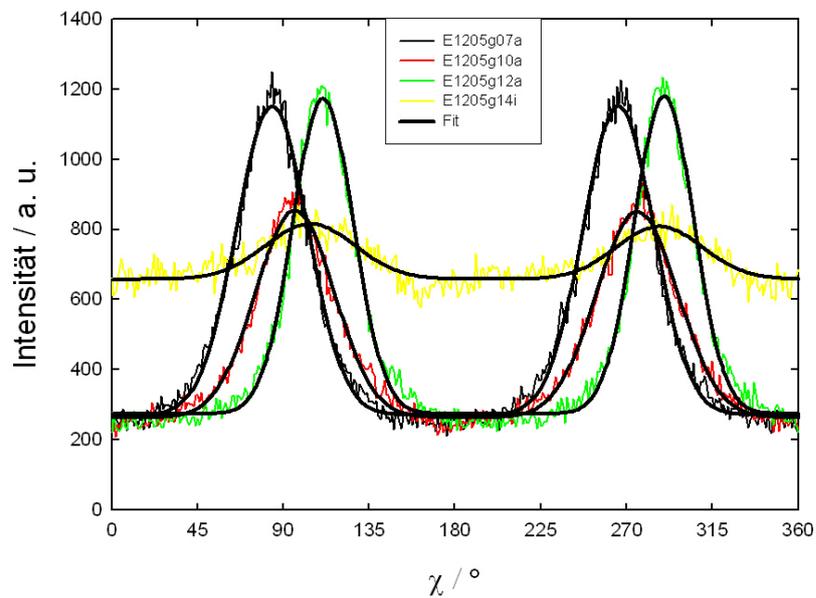


Abbildung 4.14.: $I(\chi)$ -Streu曲ven der Messreihe E1205 mit einer Laufzeit von 120 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175 \text{ Hz}$.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

bestimmt und liegt damit noch über dem Wert d_{10} der Vergleichsprobe von 11,97 nm. Das Ergebnis der Vergleichsprobe für Δq_{10} wurde mit $0,0366 \text{ nm}^{-1}$ bestimmt und es zeigt sich bei einem Vergleich mit den gescherten Proben und deren Mittelwert

$$\Delta q_{10} = 0,0412 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0017 \text{ nm}^{-1},$$

dass die Werte nahe beieinander liegen. Die Strukturbildung dieser Proben scheint durch die Scherung nach 120 min keiner so großen Beeinflussung zu unterstehen, wie es bei den vorangegangenen Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 der Fall war. Eine Erklärung dafür könnte das Stoppen der Drehbewegung während einer sensiblen Phase des Sol-Gel Prozesses sein, weshalb sich der Wechsel von geschert auf nicht geschert negativ auf den Prozess auswirkt.

Sehr hohe Orientierungen sind bei der Messreihe E1205 in Abbildung 4.14 erkennbar. Bis auf die Probe E1205g14i (gelb), geschert in 14 mm Entfernung zur Rotationsachse, welche eine ungewöhnlich niedrige Orientierung von 7,1 % für diese Messreihe aufweist, liegen alle Proben laut Tabelle 4.4 bei einer Orientierung um 40 %. Der Mittelwert beträgt

$$\rho = 33,6 \% \pm 8,9 \%,$$

womit sich die bis jetzt höchsten gemessenen Orientierungen ergeben. Auch der Orientierungsgrad weist mit einem Mittelwert von

$$23,2^\circ \pm 2,0^\circ$$

den bisher niedrigsten Wert auf und ist auf die schmale Verteilung der Intensitätsmaxima zurückzuführen. Damit steht fest, dass erst eine Scherung der Probe über einen Zeitraum von 120 min zu einer hohen Orientierung führt. Die niedrige Orientierung der Probe E1205g14i (gelb) stellt einen Ausreißer dar, welcher auf die Position der Probe und auf eine damit verbundene geringe Einwirkung von Scherkräften zurückzuführen sein könnte.

In Abbildung 4.15 sind die $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1210 mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35 \text{ Hz}$ aufgetragen. Deutlich zeichnet sich bei allen Proben der d_{20} Reflex ab, besonders bei den Proben E1210g00 (rot), direkt im Rotationszentrum geschert, und E1210g10 (grün) mit 10 mm Abstand. Eben diese beiden Proben weisen auch im Vergleich zur nicht gescherten Probe und der Probe E1210g20 (gelb) mit 20 mm Abstand zur Rotationsachse keinen exakten q^{-4} Abfall auf und laut Tabelle 4.4 auch einen deutlich größeren Ebenenabstand. Der auffällige Unterschied zur Streukurve der Probe E1210g20 kann nicht zufriedenstellend geklärt werden. In allen vier $I(q)$ -Streukurven ist auch der d_{11} Reflex mehr oder weniger ausgeprägt zu erkennen. Es kann auch im Bereich um $q \approx 1,3 \text{ nm}^{-1}$ ansatzweise der d_{21} Reflex ausgemacht werden, dies ist jedoch aufgrund des Hintergrundes nicht mehr genau festzustellen. Der mittlere Ebenenabstand ergibt

4. Ergebnisse

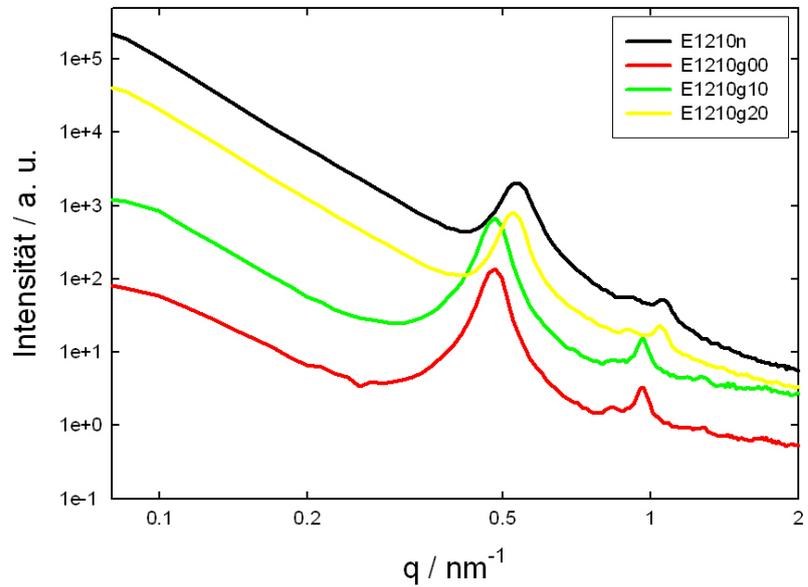


Abbildung 4.15.: $I(q)$ -Streu曲ven der Messreihe E1210 mit einer Laufzeit von 120 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

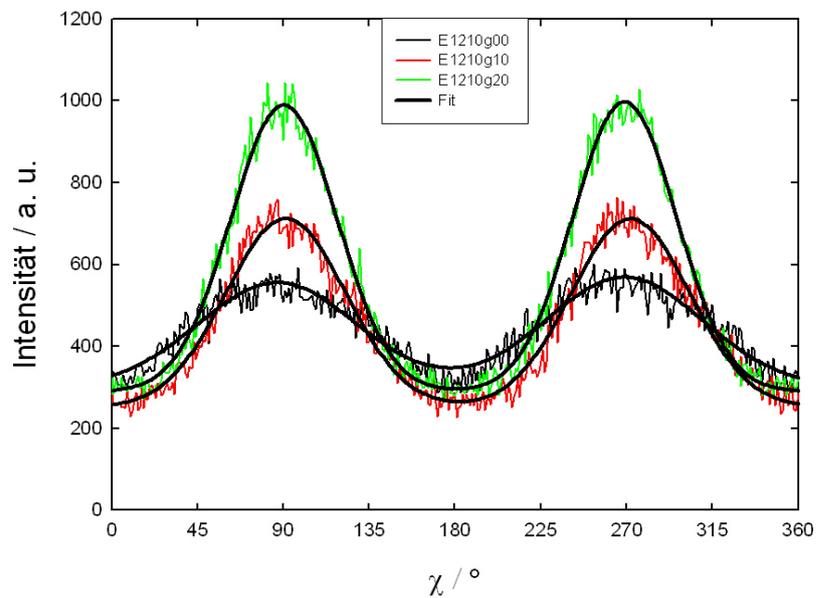


Abbildung 4.16.: $I(\chi)$ -Streu曲ven der Messreihe E1210 mit einer Laufzeit von 120 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

$$d_{10} = 12,73 \text{ nm} \pm 0,37 \text{ nm}$$

und liegt somit beinahe 1 nm über den Wert d_{10} der Vergleichsprobe mit 11,78 nm aus Tabelle 4.1. Beim Mittelwert für Δq_{10} erhält man

$$\Delta q_{10} = 0,0290 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0003 \text{ nm}^{-1},$$

womit der Wert unter dem Ergebnis der Vergleichsprobe mit $0,0357 \text{ nm}^{-1}$ liegt. Dies kann ebenso wie bei der vorherigen Messreihe darauf zurückzuführen sein, dass sich eine Drehzeit von 120 min aufgrund ihrer Dauer nicht mehr störend auf die Strukturbildung auswirkt, was an sich ein verblüffendes Ergebnis ist.

Die Ergebnisse der Orientierungen dieser Messreihe in Abbildung 4.16 liegen im Mittel bei

$$\rho = 41,7 \% \pm 4,3 \%,$$

was einen höheren Wert als für die Messreihe E1205 der Proben mit Winkelgeschwindigkeit $\omega = 0,175 \text{ Hz}$ ergibt. Bei einem Fehler von nur 10,3 % zeigen die gesicherten Proben dieser Messreihe keine großen Unterschiede in den Orientierungen. Im Vergleich zu diesen Proben zeigt sich jedoch ein weit breiterer Orientierungsgrad von

$$39,1^\circ \pm 5,0^\circ.$$

Obwohl die Proben höhere Orientierungen als die vorangegangene Messreihe E1205 aufweisen, weist der breitere Orientierungsgrad auf eine schlechtere parallele Ausrichtung der zylindrischen Mesoporen zur Scherrichtung hin. Es stellt sich die Frage, ob dieser Umstand auf die verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten zurückzuführen ist.

Bei der Messreihe E1220 in Abbildung 4.17 ist besonders der $\neq q^{-4}$ Abfall der mit $\omega = 0,7 \text{ Hz}$ gesicherten Proben im Vergleich zur nicht gesicherten Probe auffällig. Dies könnte auf den Einfluss der Scherkräfte auf den Sol-Gel Prozess durch die hohe Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7 \text{ Hz}$ zurückzuführen sein. Der d_{20} Reflex, bei der nicht gesicherten Probe (schwarz) noch deutlich zu erkennen, tritt nur bei der Probe E1220g11 (grün), in 11 mm zur Achse gesichert, ausgeprägt auf, die anderen Proben zeigen nur noch einen breiten, kaum erkennbaren Reflex. Weitere Reflexe sind nicht auszumachen. Für den Mittelwert des Ebenenabstandes ergibt sich

$$d_{10} = 12,54 \text{ nm} \pm 0,49 \text{ nm}.$$

Im Vergleich zum Ebenenabstand der Vergleichsprobe mit $d_{10} = 11,88 \text{ nm}$ besitzen die gesicherten Proben demnach einen größeren Ebenenabstand, wie es auch bei allen anderen Messreihen E1205 und E1210 der Fall war. Das Ergebnis für den Mittelwert von Δq_{10} beträgt

4. Ergebnisse

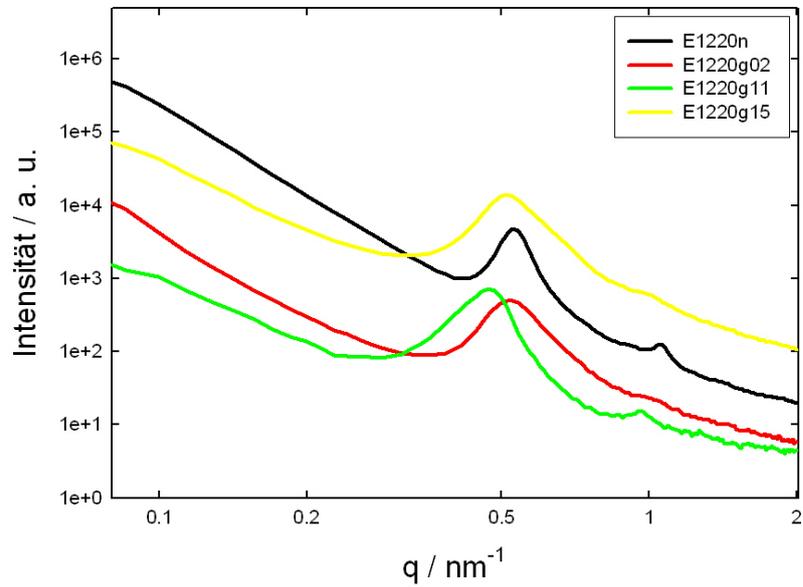


Abbildung 4.17.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1220 mit einer Laufzeit von 120 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

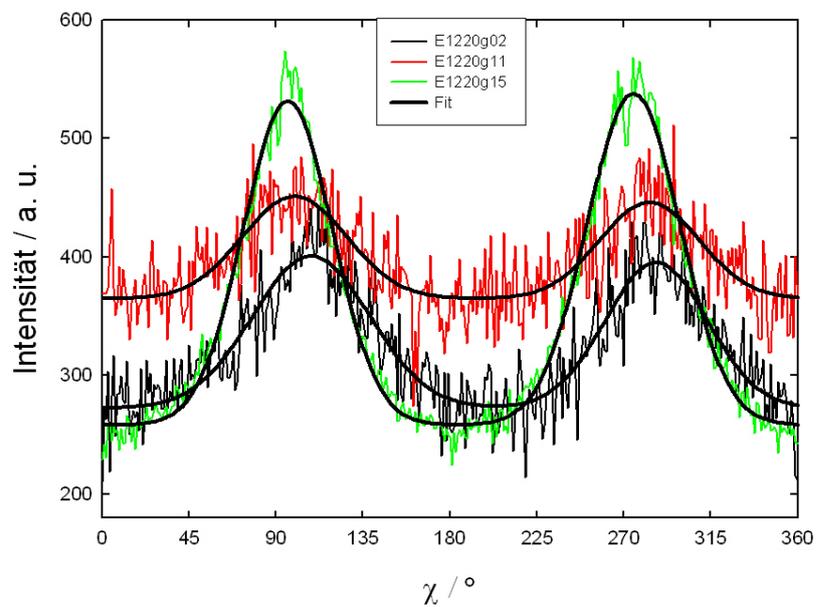


Abbildung 4.18.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1220 mit einer Laufzeit von 120 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

$$\Delta q_{10} = 0,0575 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0003 \text{ nm}^{-1},$$

welcher im Vergleich zur nicht gescherten Probe mit $\Delta q_{10} = 0,0361 \text{ nm}^{-1}$ höher liegt. Ein Einfluss durch die hohe Winkelgeschwindigkeit auf diese Entwicklung kann nicht ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu den vorherigen Messreihen E1205 und E1210 bilden sich bei dieser Messreihe keine hohen Orientierungen (Abbildung 4.18). Der Mittelwert liegt bei

$$\rho = 16,4 \% \pm 5,3 \%$$

und damit weit hinter den Mittelwerten der beiden anderen Messreihen dieses Kapitels. Die Probe E1220g15 (grün) weist laut Tabelle 4.4 mit $\rho = 26 \%$ die höchste Orientierung auf. Eine Erklärung für die niedrigen Orientierungen liegt mit ziemlicher Sicherheit bei der hohen Winkelgeschwindigkeit von 0,7 Hz. Die hohe Scherbewegung stört demnach die Bildung einer hohen Orientierung. Für den mittleren Orientierungsgrad bekommt man

$$30,8^\circ \pm 1,6^\circ.$$

Dieser Wert lässt sich mit den Werten der Messreihe E1205 und E1210 aufgrund der niedrigen Orientierung nicht vergleichen.

In diesem Kapitel liegt der mittlere Ebenenabstand wie auch in Kapitel 4.1.2 und 4.1.3 über dem Wert der Vergleichsprobe. Auch bei Δq_{10} ist dies bis auf die Messreihe E1210 der Fall, welche erstmals einen niedrigeren, mittleren Δq_{10} Wert aufweist. Auf die weitere Entwicklung sowohl des Ebenenabstands als auch Δq_{10} wird im nächsten Kapitel genau eingegangen. Die $I(\chi)$ -Streukurven der Abbildungen 4.14 und 4.16 zeigen deutlich die hohen, durch die Scherung erreichbaren Orientierungen.

4.1.5. Proben mit einer Drehzeit von 150 min

Alle drei Messreihen mit einer Laufzeit von 150 min sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die Ebenenabstände und ihre Halbwertsbreiten zeigen kaum noch Abweichungen von den Vergleichsproben. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel sind nur mehr wenige Orientierungen höher als 40 % gemessen worden, die Werte für ρ liegen somit deutlich unter den Werten aus den Messreihen mit 120 min Drehzeit. Auch in diesem Kapitel wird die höchste Orientierung von $\rho = 43,8 \%$ bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35 \text{ Hz}$ erreicht. Die Orientierungsgrade betragen durchschnittlich 30° und variieren von ca. 20° bis 50° .

Abbildung 4.19 zeigt die $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1505 mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175 \text{ Hz}$. Bis auf die Probe E1505g03 (rot)

4. Ergebnisse

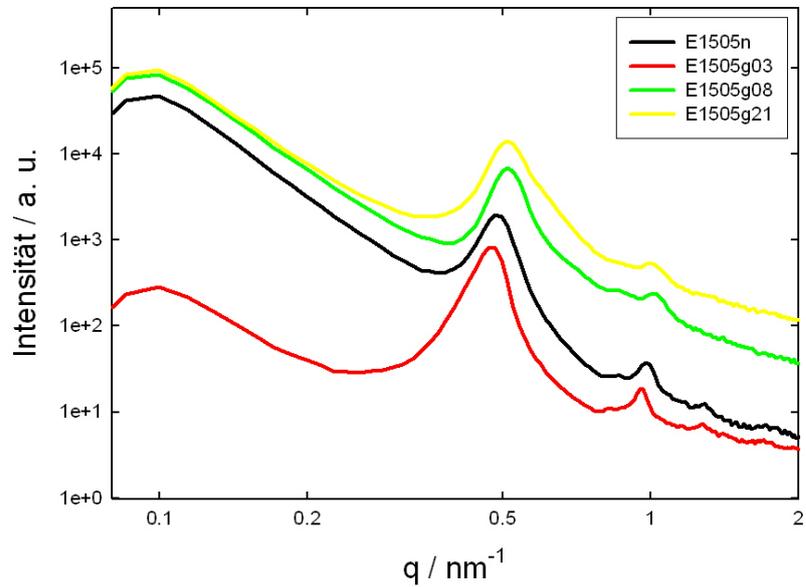


Abbildung 4.19.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1505 mit einer Laufzeit von 150 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz.

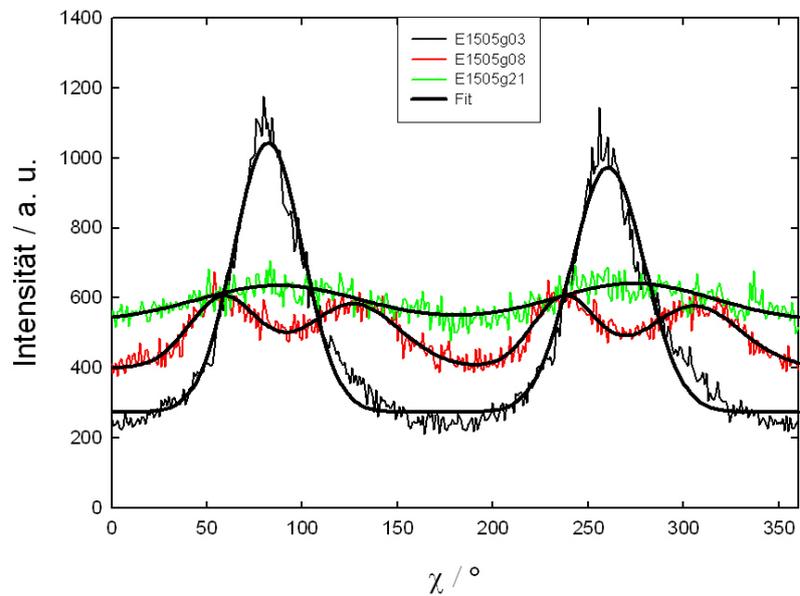


Abbildung 4.20.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1505 mit einer Laufzeit von 150 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

Tabelle 4.5.: Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 150 min

Probe	q_{max} [nm ⁻¹]	Δq_{10} [nm ⁻¹]	d_{10} [nm]	ρ [%]	Orientierungsgrad [°]
E1505g03	0,4712	0,0359	13,334	40,9	21,9
E1505g08	0,5124	0,0372	12,262	10,8 13,3	20,3 29,0
E1505g21	0,5132	0,0434	12,243	10,5	50,4
E1510g00	0,5126	0,0298	12,257	28,4	39,0
E1510g10	0,4990	0,0324	12,592	43,8	32,5
E1510g15	0,5140	0,0313	12,224	20,0	33,8
E1520g02a	0,5213	0,0332	12,503	3,2 5,4	21,9 28,7
E1520g12a	0,5162	0,0340	12,172	23,8	30,4
E1520g22a	0,5199	0,0354	12,085	23,8	42,3
E1520g20i	0,4582	0,0318	13,713	15,0	32,8

mit 3 mm Abstand zur Rotationsachse weisen alle anderen gescherten Proben einen annähernden q^{-4} Abfall wie die Vergleichsprobe auf. Der d_{20} Reflex ist bei allen Proben ausgeprägt, während der d_{11} nur angedeutet ist. Erstmals ist bei der nicht gescherten Probe (schwarz) und der Probe E1505g03 (rot) deutlich der d_{21} Reflex zu erkennen. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich im Formfaktor, welcher durch die unterschiedlichen Größen der Zylinder gegeben ist. Vergleicht man nun den Ebenenabstand $d_{10} = 12,94$ nm der nicht rotierten Probe mit dem Mittelwert der Messreihe von

$$d_{10} = 12,61 \text{ nm} \pm 0,36 \text{ nm},$$

so stellt man einen geringeren Ebenenabstand der gescherten Proben gegenüber der nicht gescherten Probe fest. Es stellt sich die Frage, ob die andauernde Scherbewegung zu einem geringeren Ebenenabstand geführt hat. Die Werte für Δq_{10} der Vergleichsprobe mit $0,0341 \text{ nm}^{-1}$ und des Mittelwerts mit

$$\Delta q_{10} = 0,0389 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0023 \text{ nm}^{-1},$$

liegen dicht beieinander, die Drehzeit scheint keinen Einfluss zu haben.

In Abbildung 4.20 sind die $I(\chi)$ -Streu曲ven der Messreihe E1505 aufgetragen. Besonders auffällig ist die Streukurve der Probe E1505g08 (rot), geschert in einem Abstand von 8 mm zur Achse, welche augenscheinlich zwei Orientierungen aufweist. Die offensichtlichste Erklärung dafür ist eine Überlagerung zweier Probenstücke, womit man ein Streusignal mit doppeltem Hintergrund und zwei unterschiedlichen Orientierungen erhält. Eine zweite, eher unwahrscheinliche Erklärung ist die Messung der Probe in exakt jenem μm großen

4. Ergebnisse

Bereich, in welchem aufgrund der Scherung eine Überschneidung zweier Orientierungen auftritt. Die Streukurve wurde mittels vier Gaußfunktionen ausgewertet, wobei Gleichung 3.12 um zwei weitere Gaußfunktionen ergänzt wurde, und anschließend wurden die erhaltenen Werte für zwei mal zwei Gaußfunktionen getrennt und zur Berechnung verwendet, womit man zwei verschiedene Orientierungen als Ergebnis bekommt, wie in Tabelle 4.5 zu sehen ist. Der Mittelwert der Orientierungen dieser Messreihe wurde mit dem Mittel $\rho = 12,1 \%$ aus den beiden Orientierungen errechnet und lautet

$$\rho = 21,9 \% \pm 9,9 \%$$

Dieser Wert liegt deutlich unter dem Ergebnis der Messreihe E1205 mit 120 min Drehzeit und gleicher Geschwindigkeit. Die Orientierung wird durch die fortlaufende Drehung zerstört. Dennoch übertrifft dieser Wert die mittlere Orientierung der Messreihe E1220 mit hoher Winkelgeschwindigkeit. Auch der Orientierungsgrad mit einem Mittelwert von

$$32,3^\circ \pm 9,1^\circ$$

zeigt eine breitere Verteilung als bei 120 min.

Die $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1510 mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz in Abbildung 4.21 sind von der Vergleichsprobe kaum zu unterscheiden. Alle vier Streukurven zeigen einen ausgeprägten d_{20} Reflex, jedoch weisen nur die gescherten Proben einen deutlichen d_{11} Reflex auf, welcher bei der nicht rotierten Probe (schwarz) aufgrund des geringeren q_{max} angedeutet wird. Der d_{21} Reflex ist in der Streukurve der nicht rotierten Probe nicht eindeutig zu identifizieren. Genau wie bei der vorherigen Messreihe E1505 weist auch diese Messreihe im Vergleich zu der nicht rotierten Probe und deren Ebenenabstand $d_{10} = 12,90$ nm einen geringen mittleren Ebenenabstand von

$$d_{10} = 12,36 \text{ nm} \pm 0,12 \text{ nm}$$

auf. Demnach kann der Grund für die geringeren Ebenenabstände der rotierten Proben in der Dauer der Scherung liegen. Der Mittelwert für Δq_{10} beträgt

$$\Delta q_{10} = 0,0312 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0008 \text{ nm}^{-1},$$

und ist somit kleiner als $\Delta q_{10} = 0,0334 \text{ nm}^{-1}$ der Vergleichsprobe. Beide Messreihen, sowohl E1505 als auch E1510, weisen keinen Einfluss der Scherbewegung auf die Strukturbildung auf.

Die Orientierungen, aufgetragen in Abbildung 4.22, sind im Vergleich zur Messreihe E1210 mit 120 min Laufzeit und gleicher Winkelgeschwindigkeit zurückgegangen. Der Mittelwert beträgt

$$\rho = 30,7 \% \pm 7,0 \%,$$

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

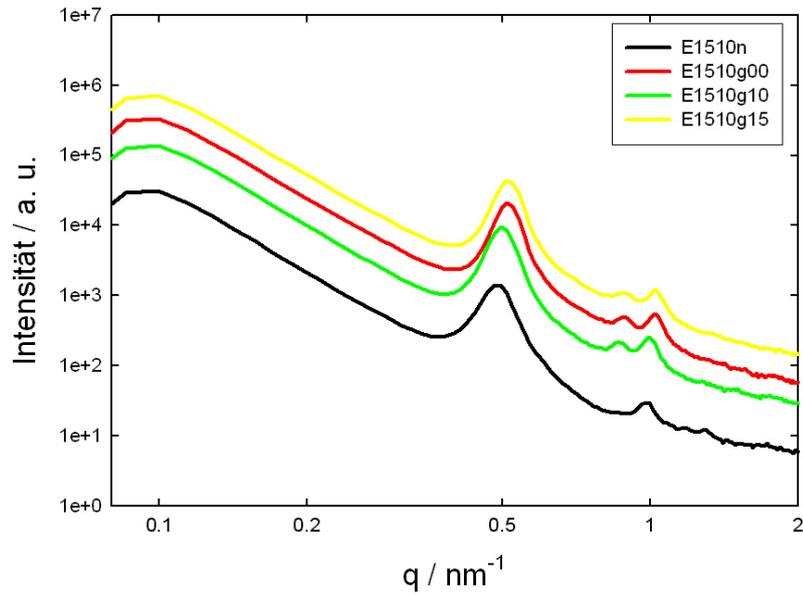


Abbildung 4.21.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1510 mit einer Laufzeit von 150 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

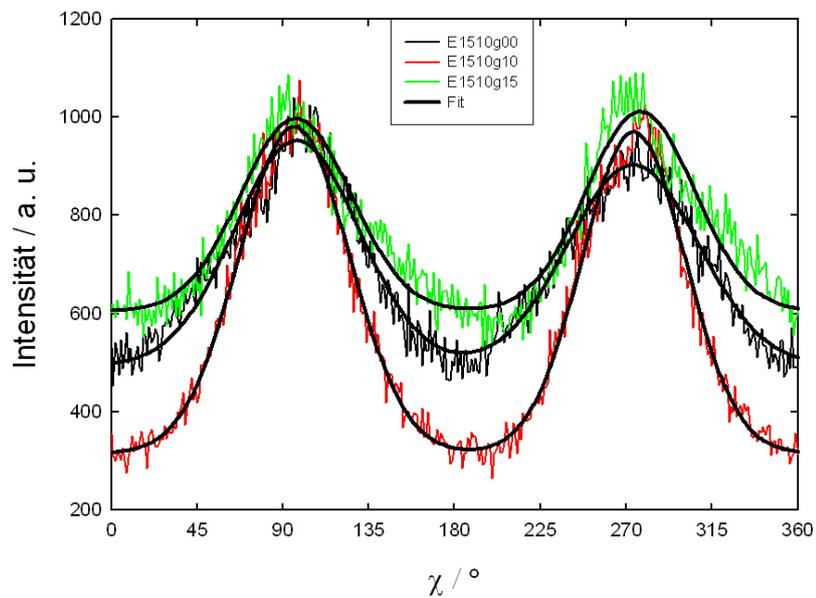


Abbildung 4.22.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1510 mit einer Laufzeit von 150 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,35$ Hz.

4. Ergebnisse

was einen höheren Wert im Vergleich zur vorherigen Messreihe E1505 bedeutet. Im Falle des Orientierungsgrades ergibt sich ein ähnlicher Mittelwert wie schon zuvor mit

$$35,1^\circ \pm 2,0^\circ.$$

Die Winkelgeschwindigkeit zeigt nach 150 min laut den mittleren Orientierungsgraden der Messreihen E1505 und E1510 keinen erkennbaren Einfluss auf den Orientierungsgrad.

Abbildung 4.23 zeigt die Messreihe E1520, geschert mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz. Bis auf die Probe E1520g20i (blau), in einem Abstand von 20 mm zur Rotationsachse geschert, weisen alle anderen rotierten Proben einen vergleichsweise ähnlichen Verlauf der $I(q)$ -Streukurve wie die nicht rotierte Probe (schwarz) auf. Der d_{20} Reflex ist bei jeder Streukurve auszumachen, während der d_{11} Reflex einzig bei der Probe E1520g12a (grün) mit 12 mm Abstand angedeutet wird. Bei den Proben E1520g22a (gelb), geschert in 22 mm Entfernung, und E1520g20i (blau) deutet eine breite Erhebung den d_{21} Reflex an. Der Mittelwert für den Ebenenabstand lautet

$$d_{10} = 12,51 \text{ nm} \pm 0,40 \text{ nm}$$

und ist somit im Gegensatz zu den geringeren mittleren Ebenenabständen der Messreihen E1505 und E1510 höher als der Ebenenabstand $d_{10} = 11,93$ nm der Vergleichsprobe. Betrachtet man die Werte für Δq_{10} , so sind Δq_{10} der Vergleichsprobe mit $0,0337 \text{ nm}^{-1}$ und der Mittelwert

$$\Delta q_{10} = 0,0336 \text{ nm}^{-1} \pm 0,0008 \text{ nm}^{-1}$$

annähernd gleich. Es gilt die gleiche Annahme wie auch schon zuvor bei den Messreihen E1505 und E1510, dass der Stopp der Scherbewegung nach 150 min keine nachträgliche Auswirkung auf den Ebenenabstand hat.

Abbildung 4.24 der $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1520 weist ebenso wie Abbildung 4.20 der Messreihe E1505 eine Probe mit doppelter Orientierung. Wie in Tabelle 4.5 zu sehen, wurden zwei Orientierungen für die Probe E1520g02 (schwarz), 2 mm Abstand zur Rotationsachse, errechnet und deren Mittel von 4,3 % für die mittlere Orientierung von

$$\rho = 16,7 \% \pm 4,6 \%$$

verwendet. Damit weist die Messreihe E1520 mit der höchsten Winkelgeschwindigkeit genau wie in Kapitel 4.1.4 die niedrigste mittlere Orientierung auf. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass eine hohe Winkelgeschwindigkeit wie $\omega = 0,7$ Hz hohe Orientierungen über 30 % nicht zulässt. Der mittlere Orientierungsgrad verhält sich mit

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

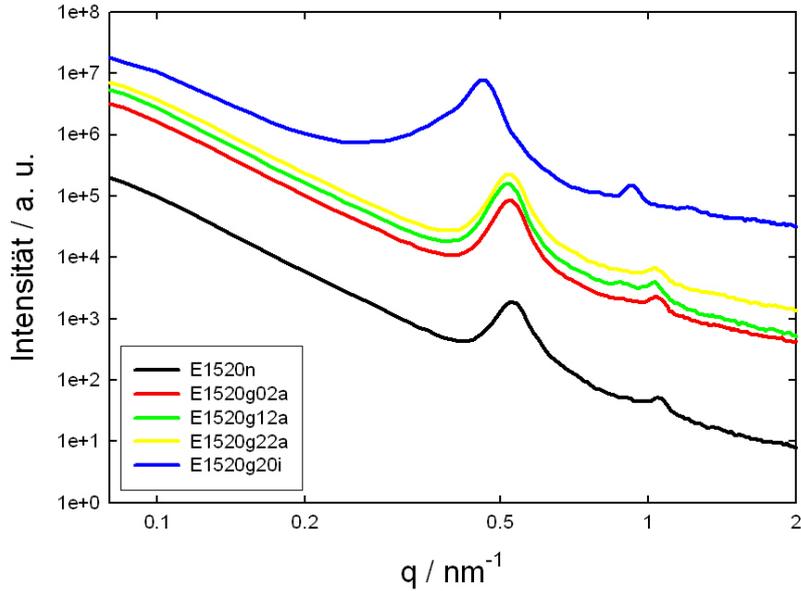


Abbildung 4.23.: $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1520 mit einer Laufzeit von 150 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

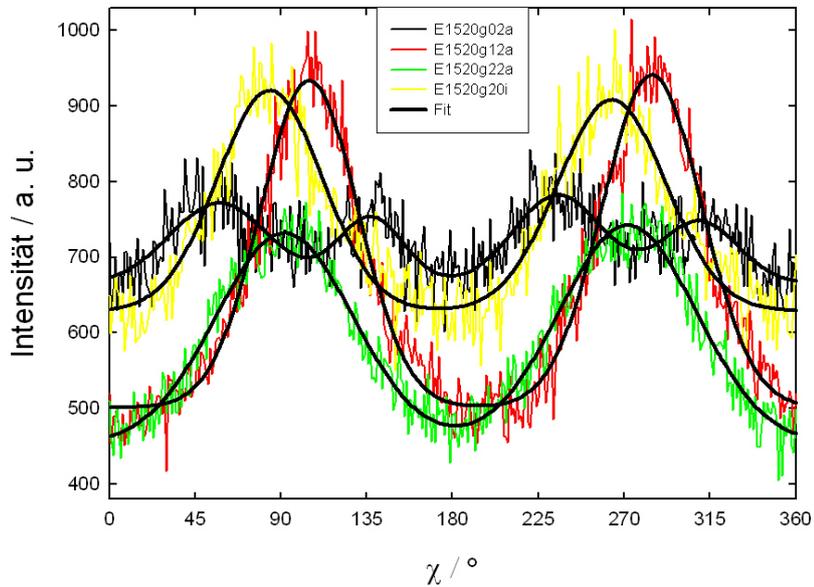


Abbildung 4.24.: $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1520 mit einer Laufzeit von 150 min bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz.

4. Ergebnisse

$$32,7^\circ \pm 3,6^\circ$$

ebenso wie die beiden anderen Messreihen E1505 und E1510 dieses Kapitels.

Letztendlich lässt sich feststellen, dass Ebenenabstände nach 150 min Drehzeit mit den Ebenenabständen der nicht rotierten Vergleichsproben gut übereinstimmen. Weiterhin ist kaum noch ein Unterschied zwischen dem Δq_{10} einer nicht rotierten Probe und dem mittleren Δq_{10} einer rotierten zu bemerken. Ebenso kann die Aussage getroffen werden, dass eine zu lange Drehzeit die Orientierung wieder zerstört.

4.1.6. Auswirkungen der Scherbewegung und -dauer auf den Ebenenabstand d_{10}

Beim Vergleich der Ebenenabstände d_{10} der nicht rotierten Proben mit den bearbeiteten Proben war in den vorangegangenen Kapiteln bereits ein Einfluss der Drehapparatur und besonders der Drehzeit auf den Ebenenabstand erkennbar. Die Ebenenabstände d_{10} der rotierten Proben näherten sich bei längeren Laufzeiten den d_{10} Werten der nicht rotierten Proben an.

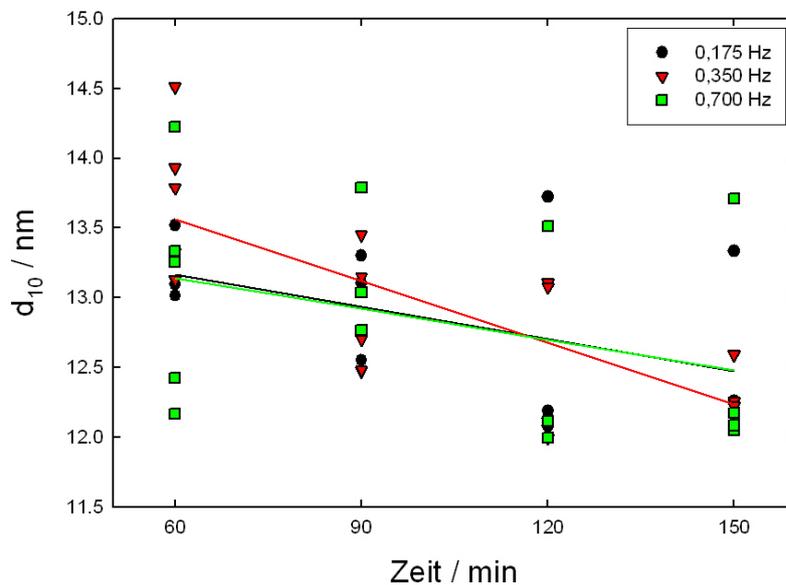


Abbildung 4.25.: Einfluss der Drehzeit auf den d_{10} Reflex.

In Abbildung 4.25 sind sämtliche Werte für d_{10} in Abhängigkeit der Drehzeit eingetragen und werden zur besseren Interpretation mit einem linearen Fit

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

unterlegt, um auch einen Zusammenhang zwischen Größe des Abstandes und der Winkelgeschwindigkeit entdecken zu können.

In der Literatur wurde das Schrumpfen des Ebenenabstandes im Laufe der Zeit, der sogenannte Alterungsprozess, bereits beschrieben.[17] [3] Aus Abbildung 4.25 lässt sich interpretieren, dass ein frühzeitiges Stoppen der Drehbewegung im Gegensatz zur längeren Scherung das Schrumpfen des Ebenenabstandes verringert, wie die lineare Fitkurve in Abbildung 4.25 zeigt. Eine Verbindung zwischen der Winkelgeschwindigkeit und dem veränderten Schrumpfverhalten scheint nicht zu bestehen, da die niedrigste und höchste Geschwindigkeit beinahe deckungsgleiche Fits aufweisen. Lediglich die lineare Fitkurve der mittleren Geschwindigkeit zeigt einen steileren Abfall, was jedoch keine Aussage über einen Einfluss der Geschwindigkeit auf den Ebenenabstand aufgrund der Streuung der Messergebnisse ermöglicht.

Im Unterschied dazu verhält es sich laut Abbildung 4.25 bei der Drehzeit und ihre Auswirkungen auf die Strukturausbildung in Hinblick auf den Ebenenabstand d_{10} deutlich anders. Wird die Drehung im Zeitraum der Gelierung und Bildung der Mikrostruktur gestoppt, so führt dies zu größeren d_{10} als bei den Vergleichsproben und den länger rotierten Proben.

4.1.7. $I(q)$ -Streucurve in und gegen die Scherrichtung

Um einen Einfluss der Drehbewegung auf den Ebenenabstand d_{10} feststellen zu können, wurde bei vier Proben der Streuvektor q nicht um 360° integriert, sondern im 20° breiten Bereich um das Intensitätsmaximum beziehungsweise -minimum des Rings, wie in Abbildung 4.26 skizziert.

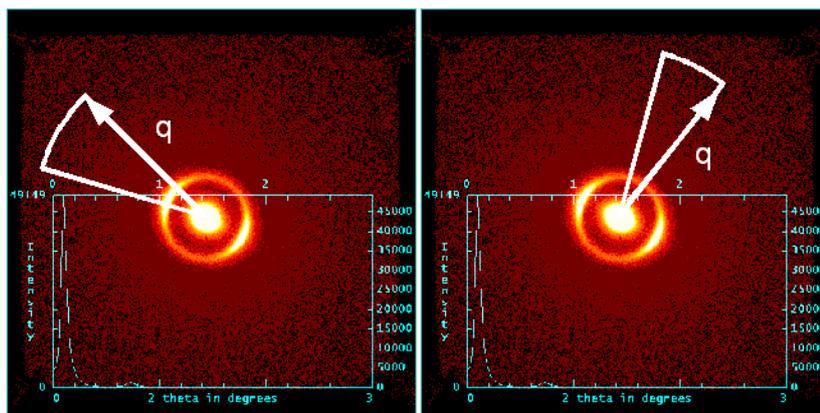


Abbildung 4.26.: Zur Bestimmung des Einflusses der Scherung auf den Ebenenabstand d_{10} wird die $I(q)$ -Streucurve im Intensitätsmaximum und -minimum integriert.

4. Ergebnisse

Das Ergebnis der Integration über das Intensitätsmaximum gibt Auskunft über den Ebenenabstand der Zylinder, welche in Scherrichtung liegen. Der Ebenenabstand der Stäbchen quer zur Scherrichtung wird aus dem Intensitätsminimum ermittelt. Dies ermöglicht eine Aussage darüber, ob die Scherung eine Kraft auf die Mesoporen ausübt und somit den Ebenenabstand verändert.

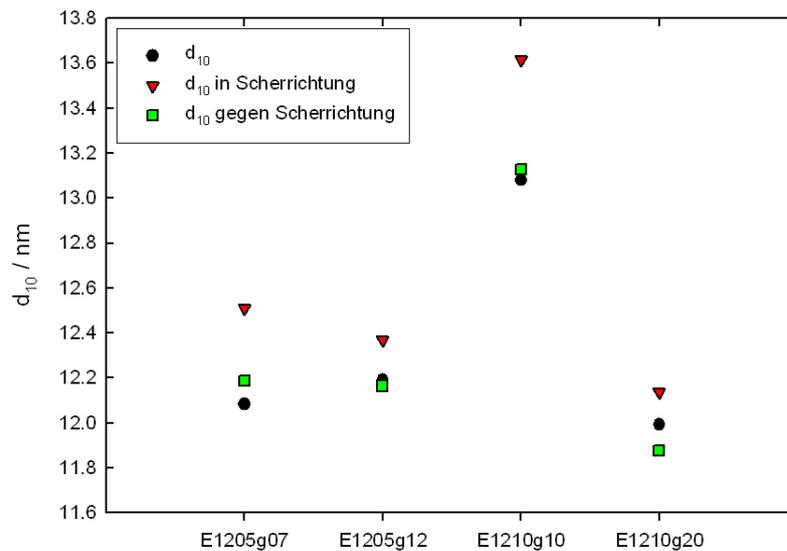


Abbildung 4.27.: Der Ebenenabstand d_{10} der Proben im Vergleich zu den Ebenenabständen in und gegen die Scherrichtung.

In Abbildung 4.27 sind die Ergebnisse anhand vier Beispielen aus den verschiedenen Integrationen der $I(q)$ -Streu曲ven aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass der Ebenenabstand d_{10} gegen die Scherrichtung niedrigere Werte annimmt als in Scherrichtung. Eine Erklärung dafür könnte die Krafteinwirkung der Scherung auf die Zylinder und somit die innere hexagonale Struktur der Mesoporen sein, in dem diese näher aneinander geschoben werden. Es kann jedoch nicht geklärt werden, ob eine starke Verzerrung der hexagonalen Struktur vorliegt.

4.1.8. Orientierung in Abhängigkeit der Parameter Zeit und Geschwindigkeit

Es wird untersucht und zusammengefasst, ob und in wie fern sich die Winkelgeschwindigkeit und Laufzeit auf die Orientierung der einzelnen Proben auswirken.

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

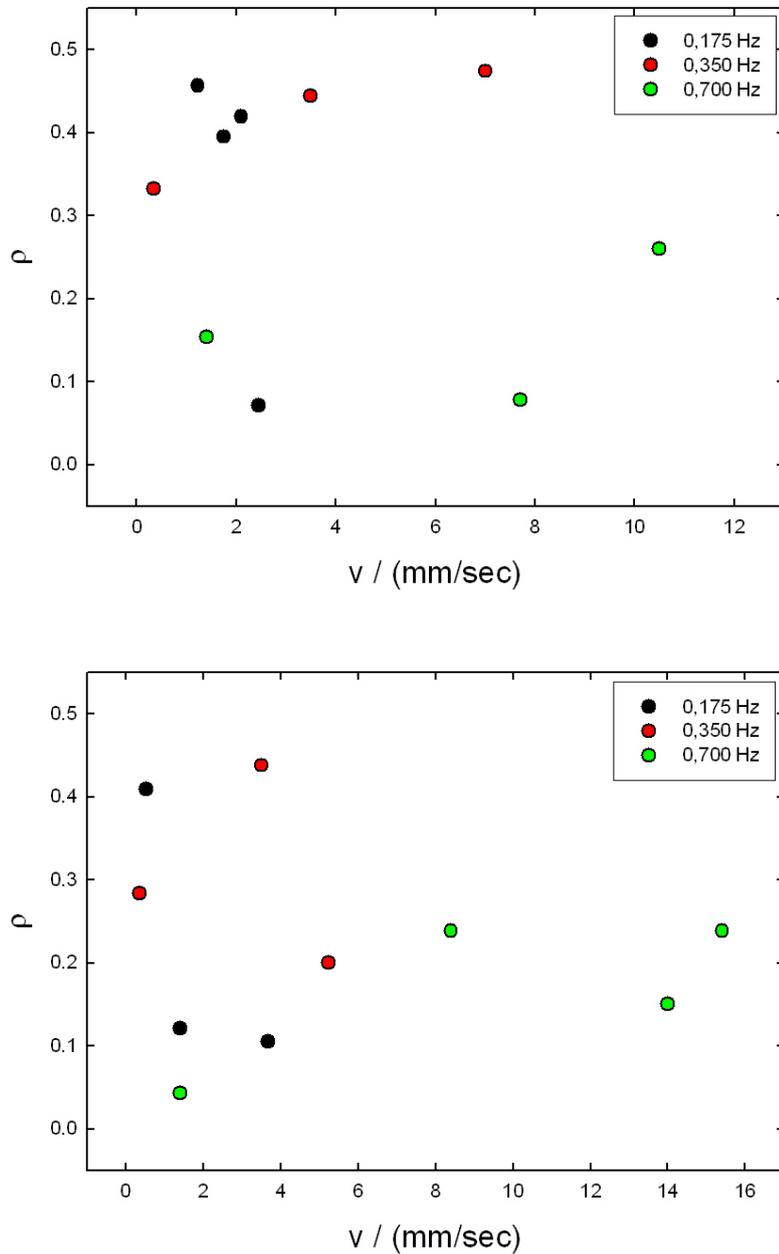


Abbildung 4.28.: Abhängigkeit der Orientierung ρ von der Bahngeschwindigkeit am Beispiel der Proben mit 120 min (obere Grafik) und 150 min (untere Grafik) Drehzeit. Die Proben gleicher Messdurchgänge werden farblich zusammengefasst.

4. Ergebnisse

Um den Einfluss der Winkelgeschwindigkeit noch besser verfolgen zu können, werden die Winkelgeschwindigkeiten ω mit Hilfe der Gleichung 4.3 für die Bahngeschwindigkeit v

$$v = r \times \omega \quad (4.3)$$

umgerechnet. Angenommen wird eine geringere Orientierung zu höheren Bahngeschwindigkeiten hin, da in Kapitel 4.1.6 ein Einfluss der Winkelgeschwindigkeit auf die Struktur erkennbar war und somit ein Grund für die Untersuchung eines Zusammenhangs zwischen der Position der Probe und seiner Orientierung vorliegt. In Abbildung 4.28 wird das Ergebnis am Beispiel der Proben mit 120 min und 150 min Drehzeit wiedergegeben. Die Grafik oben in Abbildung 4.28 mit den Werten bei 120 min zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Bahngeschwindigkeit v und Orientierung ρ , obwohl die Winkelgeschwindigkeit ω sehr wohl eine Rolle zu spielen scheint. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine hohe Winkelgeschwindigkeit stärker zur geringeren Ausbildung einer Orientierung beiträgt als eine hohe Bahngeschwindigkeit. Diese Vermutung wird von den Ergebnissen der Proben mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,7$ Hz gestützt, welche keine hohen Orientierungen aufweisen. Betrachtet man die untere Grafik, so fallen die niederen Orientierungen der Proben mit der höchsten Winkelgeschwindigkeit gegenüber den beiden anderen Winkelgeschwindigkeiten auf, die die Vermutung bestätigen. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass sowohl bei der geringen als auch bei der mittleren Winkelgeschwindigkeit entsprechende Vergleichswerte im Bereich hoher Bahngeschwindigkeiten fehlen, wodurch eine genaue Interpretation der Daten erschwert wird.

Aus Abbildung 4.29 ist ersichtlich, dass sich eine größere Entfernung zur Rotationsachse für das Gel als ungünstig erweist, wobei der Einfluss durch die Drehzeit völlig außer Acht gelassen und nur die Bahngeschwindigkeit berücksichtigt wird. Die Abnahme der Orientierung bei steigender Bahngeschwindigkeit ist in der Abbildung deutlich erkennbar, was die Schlussfolgerung zulässt, dass sich die Bahngeschwindigkeit durchaus auf die Höhe der Orientierung auswirkt.

Berücksichtigt man nur die Abhängigkeit der Orientierung vom Parameter Zeit, so ist ein deutlicher Effekt in Abbildung 4.30 zu erkennen. Bei den Proben mit 60 min Drehzeit wird nur eine geringe Orientierung erreicht. Es ist anzunehmen, dass der Drehstopp mit dem Einsetzen der Gelierung zusammenfällt und somit noch kein ausgebildetes, dreidimensionales Netzwerk zur Bildung einer Vorzugsrichtung vorhanden ist. Eventuell könnte jedoch schon eine tendenzielle Vorzugsrichtung vorherrschen, auf welcher die Orientierung aufbaut, da ein ρ von ca. 10 % doppelt so hoch gegenüber dem Mittelwert der nicht rotierten Proben ist. Interessant ist der geringe Mittelwert für die 90 min Proben, der nur mehr die Hälfte des Wertes bei 60 min beträgt. Die

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

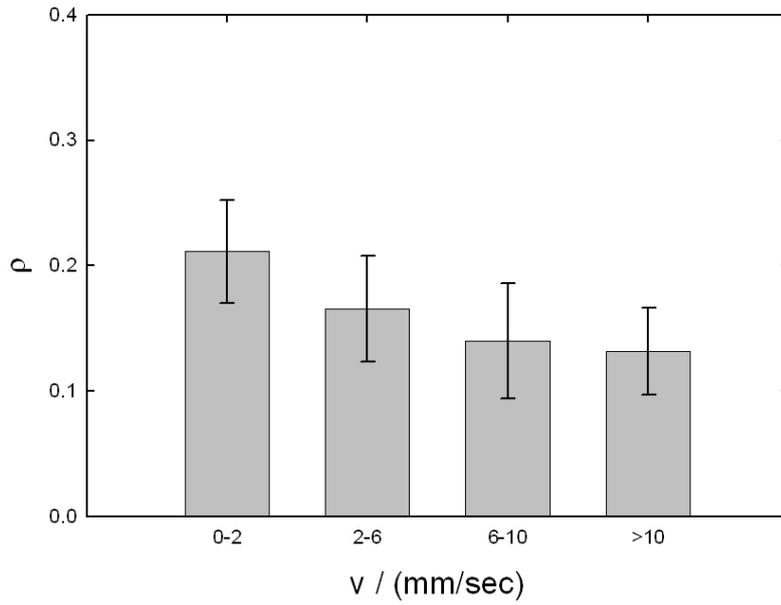


Abbildung 4.29.: Orientierung ρ in Abhängigkeit vom Parameter Bahngeschwindigkeit.

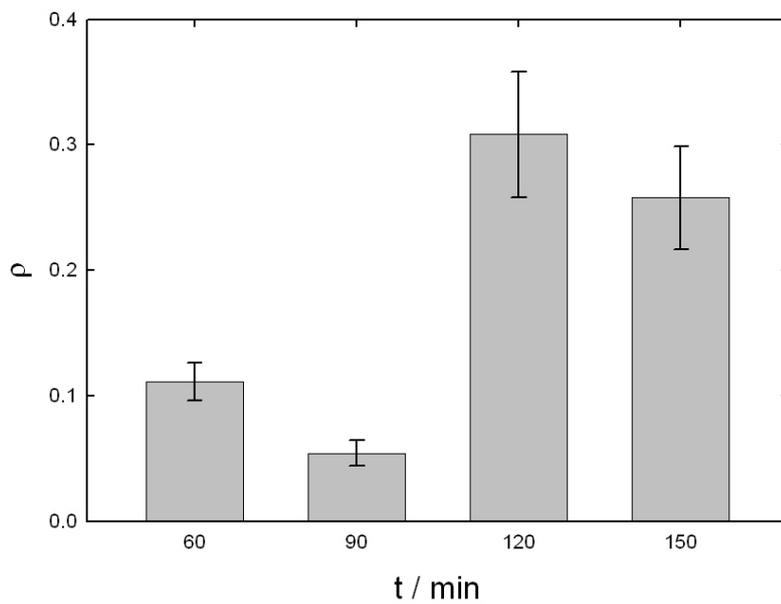


Abbildung 4.30.: Orientierung ρ in Abhängigkeit vom Parameter Zeit.

4. Ergebnisse

Probe dürfte sich mitten im Gelierprozess befinden. Eine mögliche Erklärung für diese besonders niedrige, kaum vorhandene Orientierung könnte darin liegen, dass der Stopp der Scherbewegung zu einem Zeitpunkt stattfindet, in dem selbst eine tendenzielle Vorzugsrichtung nicht mehr vorhanden ist, da es sich bei der Scherbewegung doch um einen kontinuierlichen Einfluss von außen auf die Probe handelt. Demnach gebe es kein Templat, nach der sich eine mögliche Orientierung bilden könnte. Der Sachverhalt ändert sich nach 120 min radikal, wenn die nach dieser Methode maximal mögliche Orientierung erreicht wird. Der Gelierprozess sollte bereits abgeschlossen und die Bildung der Mikrostruktur eingesetzt haben. Es stellt sich die Frage, ob die Orientierung tatsächlich ihren maximalen Wert erreicht hat beziehungsweise ob sie noch steigen kann oder bereits im Fallen ist. Betrachtet man den letzten Wert bei 150 min in Abbildung 4.30, so ist eindeutig festzustellen, dass der Wert für die Orientierung wieder rückläufig wird. Demnach erreicht die Orientierung bei 120 min ein Maximum und wird danach durch die kontinuierliche Scherbewegung wieder zerstört. Einzig die Frage bleibt zu klären, ob die maximal mögliche Orientierung vor oder nach 120 min Drehzeit erreicht wird.

Sowohl Abbildung 4.30 als auch 4.29 lassen den Schluss zu, dass es sich bei der Drehzeit beziehungsweise dem Drehzeitpunkt um den einflussreichsten Faktor in der Entstehung der Orientierung handelt.

4.1.9. Auswirkungen unterschiedlicher Geschwindigkeiten auf den Orientierungsgrad

Der Orientierungsgrad ist besonders bei Proben mit hoher Orientierung von Interesse, da hier eindeutige Aussagen über einen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Orientierungsgrad zu treffen sind. Abbildung 4.31 stellt mehrere Proben mit hoher Orientierung dar, welche bei unterschiedlicher Geschwindigkeit geschert wurden, und vergleicht ihre Streukurven und zwei ihrer Streubilder. Das linke Streubild oben zeigt die Probe E1205g12a mit einer Orientierung von $\rho = 41,9$ und einem Orientierungsgrad von $18,5^\circ$. Im Vergleich dazu ist der Orientierungsgrad der Probe E1210g20, welche eine Orientierung von $\rho = 47,7$ mit einem Orientierungsgrad von $31,9^\circ$ aufweist, höher als im linken Streubild. Die Intensitätsmaxima, gegeben durch die Orientierung, sind im rechten Streubild deutlich breiter aufgrund des höheren Orientierungsgrades. In den Grafiken darunter sieht man anhand der Streukurven der Proben geringerer und höherer Geschwindigkeit einen signifikanten Unterschied in den Halbwertsbreiten und somit in ihren Orientierungsgraden. Je niedriger der Orientierungsgrad, desto genauer hat sich die Struktur des Gels orientiert, indem die orientierte Struktur exakter parallel zur Scherrichtung liegt.

Eine Erklärung für den Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Win-

4.1. Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen

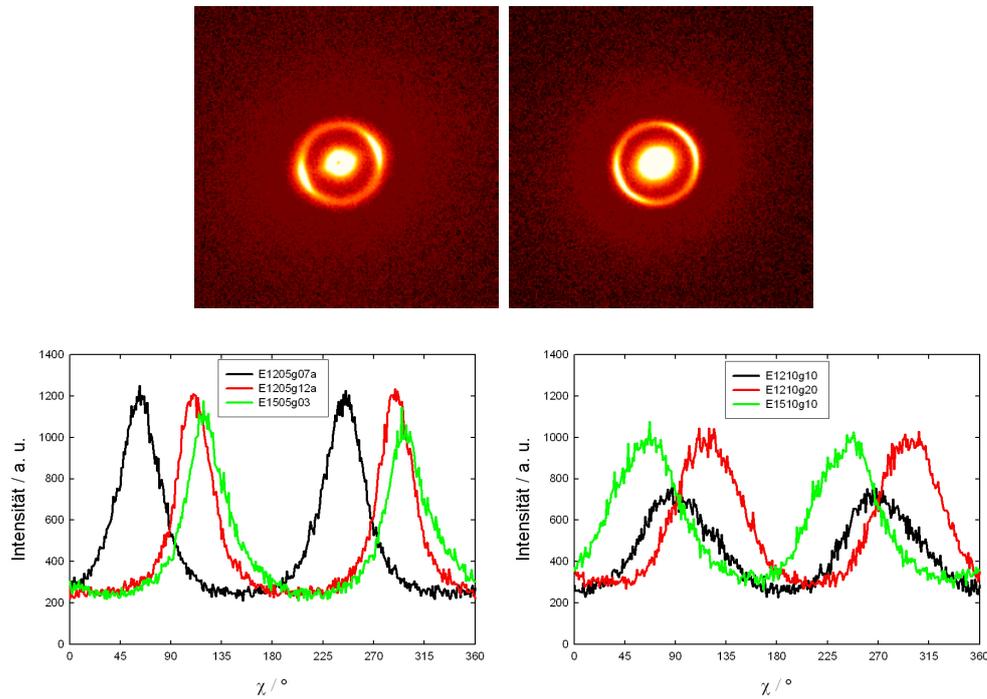


Abbildung 4.31.: Vergleich mehrerer Proben ähnlich hoher Orientierung ρ bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 0,175$ Hz (linke Grafik) und $0,35$ Hz (rechte Grafik) und einer Drehzeit von 120 min (jeweils rote und schwarze Kurve) und 150 min (jeweils grüne Kurve). Links oben sieht man das Streubild der Probe E1205g12a mit einer Winkelgeschwindigkeit von $0,175$ Hz, rechts das Streubild der Probe E1210g20 mit $0,35$ Hz.

Tabelle 4.6.: Auflistung der am stärksten orientierten Proben und Vergleich ihres Orientierungsgrades

Name	Geschwindigkeit [Hz]	Drehzeit [min]	ρ [%]	Orientierungsgrad [°]
E1205g07a	0,175	120	45,7	21,9
E1205g12a	0,175	120	41,9	18,4
E1505g03	0,175	150	40,9	21,9
E1210g10	0,350	120	44,4	36,7
E1210g20	0,350	120	47,7	31,9
E1510g10	0,350	150	43,8	32,5

kelgeschwindigkeiten liegt in der Wirkung der Scherbewegung auf das Sol-Gel. Eine zu hohe Geschwindigkeit wirkt sich nachteilig auf die Struktur und seine

4. Ergebnisse

Orientierung aus, indem das Netzwerk durch die Scherkräfte gestört wird. In Tabelle 4.6 finden sich alle verwendeten Werte aufgelistet.

Bei allen erwähnten Proben lässt sich außerdem feststellen, dass die Intensität des Strehintergrunds in etwa gleich ist. Demnach bleibt immer ein ähnlich großer Hintergrund bei allen hoch orientierten Proben zurück, der nicht unterschritten wird. Es stellt sich die Frage, ob dieser Anteil an nicht orientierbaren Zylindern noch minimiert werden kann.

4.1.10. SEM-Aufnahmen von rotierten Proben

Zur Oberflächenbetrachtung mit einem Rasterelektronenmikroskop werden sechs Proben mit unterschiedlichen Parametern, welche bereits zuvor in der Röntgenkleinwinkelstreuung gemessen wurden, untersucht. Wie in Tabelle 4.7 zu lesen, werden bei der Auswahl der Proben auf unterschiedliche Drehzeiten, Geschwindigkeiten und ihre Orientierung geachtet, wobei eine nicht gescherte Probe ebenfalls zum Vergleich betrachtet wird.

Tabelle 4.7.: Parameter aller Proben für SEM-Untersuchung

Nr.	Name	Geschwindigkeit [Hz]	Drehzeit [min]	ρ [%]
1	E1520n	–	–	4,2
2	E0610g25a	0,350	60	12,2
3	E0905g12	0,175	90	3,6
4	E1205g12a	0,175	120	41,9
5	E1210g20	0,350	120	47,7
6	E1520g12a	0,700	150	23,8

Abbildung 4.32 stellt als linkes Bild die nicht rotierte und als rechtes Bild die hoch orientierte Probe Nr.4 gegenüber. Deutlich sind bei der nicht rotierten Probe die Knotenpunkte zu erkennen, welche bei der rotierten Probe nicht so häufig auftreten. Die zylindrische Struktur scheint jedoch im Vergleich zur unbehandelten Probe an Länge gewonnen zu haben. Es kann angenommen werden, dass die durch die Scherbewegung verursachte Kraft die Stäbchen verlängert und Knotenpunkte verringert hat, was zur Orientierung beiträgt.

In Abbildung 4.33 wird anhand der Probe Nr.6 (rechtes Bild) im Vergleich zu der nicht orientierten Probe im linken Bild aufgezeigt, wie sich eine zu hohe Geschwindigkeit auf die Struktur auswirkt. Die Knotenpunkte sind nicht mehr auszumachen, es bleiben lediglich lange Stäbchen zurück. Im Inneren der Stäbchen bleibt die hexagonale Struktur aufrecht, was an den Werten aus Tabelle 4.5 für diese Probe nachzuweisen ist. Die hohe Geschwindigkeit führt

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

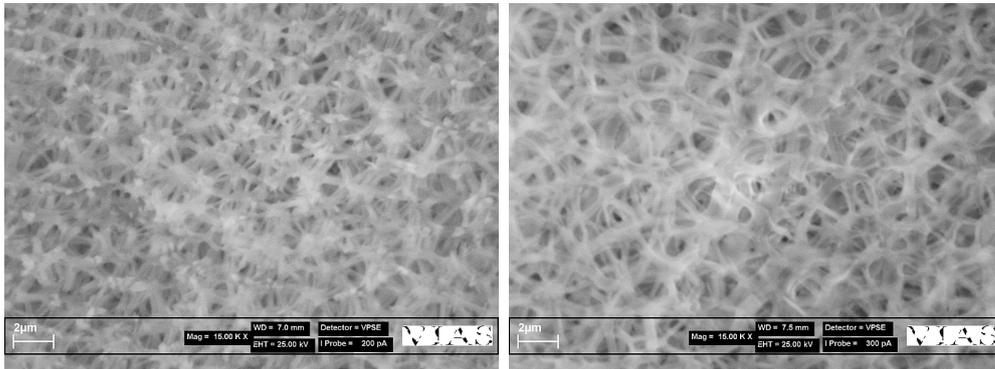


Abbildung 4.32.: SEM-Aufnahmen einer nicht rotierten (linkes Bild) und rotierten (rechtes Bild) Probe mit hoher Orientierung in 15.000-facher Vergrößerung.

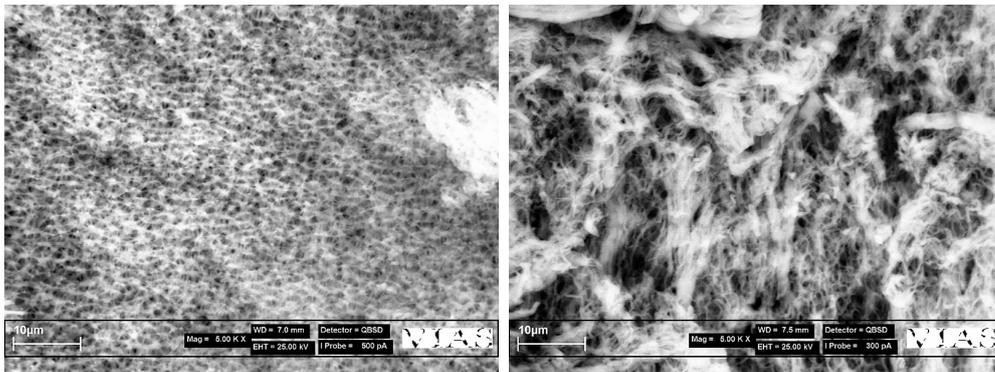


Abbildung 4.33.: SEM-Aufnahmen einer nicht gescherten (linkes Bild) und mittels hoher Geschwindigkeit gescherten Probe (rechtes Bild) in 5.000-facher Vergrößerung.

demnach zu einer Zerstörung der Struktur auf Mikrometerebene und lässt die Mesoebene intakt.

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

Bei der Wahl der Positionierung des Röntgenstrahls wurde auf eine Position in der unteren Hälfte der Mittelreihe geachtet, da in diesem Bereich eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht, dass stets genug Probenmaterial für ein genügend hohes Messsignal vorhanden sei. In Abbildung 4.34 ist die Messposition und die Drehrichtung aus Sicht des kollimierten Strahls skizziert. An der Vorzugsrichtung des Streusignals erkennt man bereits die Orientierung der zylindrischen Poren in der Probe. Da die maximale Streuintensität bei Zylindern normal zur

4. Ergebnisse

Zylinderlängsachse auftritt, kann man direkt aus dem Streubild schließen, dass sich die Zylinder parallel zur Scherrichtung ausrichten.

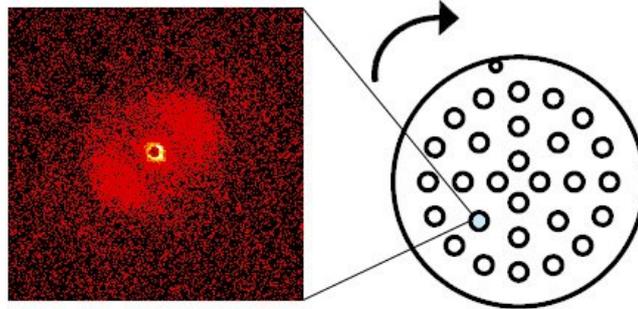


Abbildung 4.34.: Position der Messung während des in-situ Versuchs und das Streubild bei dieser Position.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse aus dem Versuch grafisch dargestellt und ausgewertet.

4.2.1. Resultate der in-situ Auswertung

Auch beim in-situ Versuch wird eine nicht orientierte Probe als Vergleich und zur ungefähren Bestimmung der charakteristischen Zeitpunkte herangezogen. Die für diese Probe erhaltenen Vergleichsparameter sind in Tabelle 4.8 zu finden.

Tabelle 4.8.: Werte für die nicht rotierte Vergleichsprobe zum in-situ Versuch.

	q_{max} [nm ⁻¹]	Δq_{10} [nm ⁻¹]	d_{10} [nm]	ρ [%]
E(insitu)	0,4915	0,0325	12,784	0,4

Um sich einen ersten Überblick über die Entwicklung des Sol-Gels während des Versuches zu verschaffen, werden die $I(q)$ -Streukurven dreidimensional in Abbildung 4.35 aufgetragen, wobei die Intensität und der Streuvektor doppellogarithmisch eingezeichnet sind und nur der Bereich um den d_{10} Reflex zu sehen ist. An diesem lassen sich die Vorgänge während des Sol-Gels Prozesses ablesen. Die Entwicklung des Reflexes, von anfangs sehr breit bis später deutlich schmaler und stärker ausgeprägt, ist in Abbildung 4.35 zu verfolgen. Die Beobachtung dieser Entwicklung hilft bei der Bestimmung der charakteristischen Zeitpunkte der rotierten Probe.

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

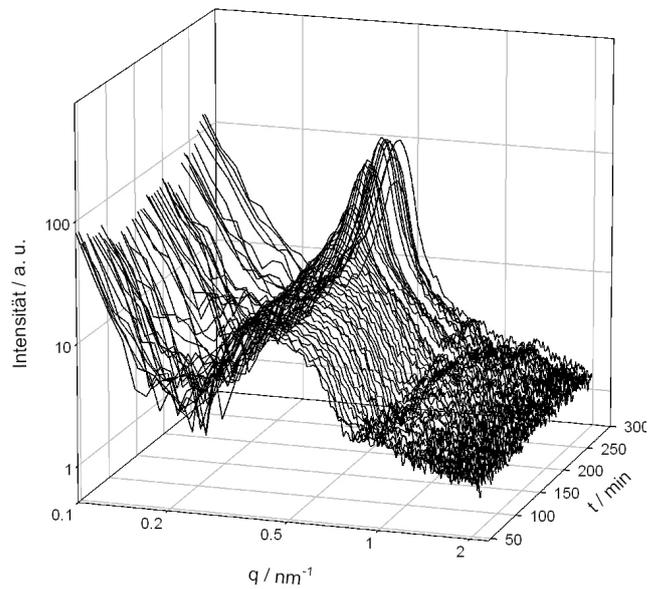


Abbildung 4.35.: Die $I(q)$ -Streukurven werden als erster Überblick dreidimensional dargestellt. Diese Abbildung zeigt Messwerte im Bereich um den d_{10} Reflex.

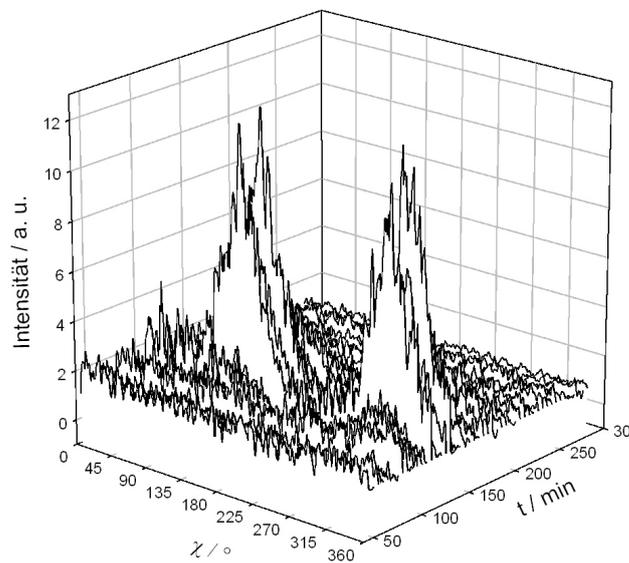


Abbildung 4.36.: Für den ersten Überblick über den Verlauf der Orientierungen werden die $I(\chi)$ -Streukurven dreidimensional aufgetragen.

4. Ergebnisse

Auch die $I(\chi)$ -Streu曲ven werden dreidimensional in Abbildung 4.36 dargestellt, nachdem sie zur besseren Übersicht normiert und geglättet (Gleichung 3.14) wurden. Eindeutig ist die hohe Orientierung ρ im Zeitraum um 150 min herum zu erkennen, welche auch wieder völlig verschwindet. Dies stützt bereits die Vermutung der Entstehung und anschließenden Zerstörung der Orientierung während des Scherverfahrens. Vor und nach der Entwicklung der Orientierung liegt der Wert bei $\rho = 0$, es liegt nur isotrope Streuung und keine erkennbare Vorzugsrichtung vor.

4.2.2. Auswertung des d_{10} Reflexes

Die Auswertung des d_{10} Reflexes mit einer Gaußfunktion (Gleichung 3.7) gestaltet sich in so fern schwierig, da der Reflex besonders anfangs eine sehr breite, asymmetrische Verteilung aufweist. Dennoch lassen sich die Ergebnisse für die Halbwertsbreite aus Gleichung 3.7 für Aussagen über die Strukturentwicklung heranziehen und werden auch im nächsten Kapitel 4.2.3 behandelt. Korrekte Anfangswerte für die Position des Maximums können aus dieser Methode aufgrund der asymmetrischen Kurve nicht ermittelt werden. Im Verlauf der Strukturausbildung und der Annäherung des Peaks an eine Gaußkurve werden korrekte Werte der Position ab der 220. Minute geliefert.

Um nun konkrete Aussagen über das Verhalten des Sol-Gels während der ablaufenden Reaktionen treffen zu können, werden als neue Methode zur Auswertung des d_{10} Reflexes anstatt einer zwei Gaußfunktionen über den Peak gelegt. Dabei handelt es sich um die gleiche Funktion 3.12 wie auch bei der Auswertung der Orientierung. Das Verfahren wird in Abbildung 4.37 anhand drei verschiedener Zeitpunkte des Sol-Gel Prozesses dargestellt. Dazu wird die erste Streukurve bei 45 min, eine weitere bei 190 min und eine der späteren Streukurven bei 265 min herangezogen. Wie deutlich zu erkennen ist, gelingt mittels zwei Gaußfunktionen ein gut angenäherter Fit der Kurve, außerdem lassen sich aus dem Verhalten der einzelnen Gaußfunktionen Schlussfolgerungen über die Vorgänge im Sol-Gel ziehen. Das Schrumpfen der einen und Wachsen der anderen Funktion geben Auskunft über die charakteristischen Zeitpunkte, die aufgrund der verzögerten Heizung durch den Motor um etwa 40 min verschoben sind. Auf die Ergebnisse wird im Zusammenhang mit der Orientierung in den nächsten beiden Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 eingegangen.

4.2.3. Auswertung der Orientierung

Die Entwicklung der Struktur und der einhergehenden Orientierung sind in Abbildung 4.38 anhand vier markanter Zeitpunkte und den dazugehörigen Streubildern dargestellt. Der erste gewählte Zeitpunkt nach 70 min zeigt die noch nicht orientierte Struktur, welche auch noch nicht geliert ist, was an der

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

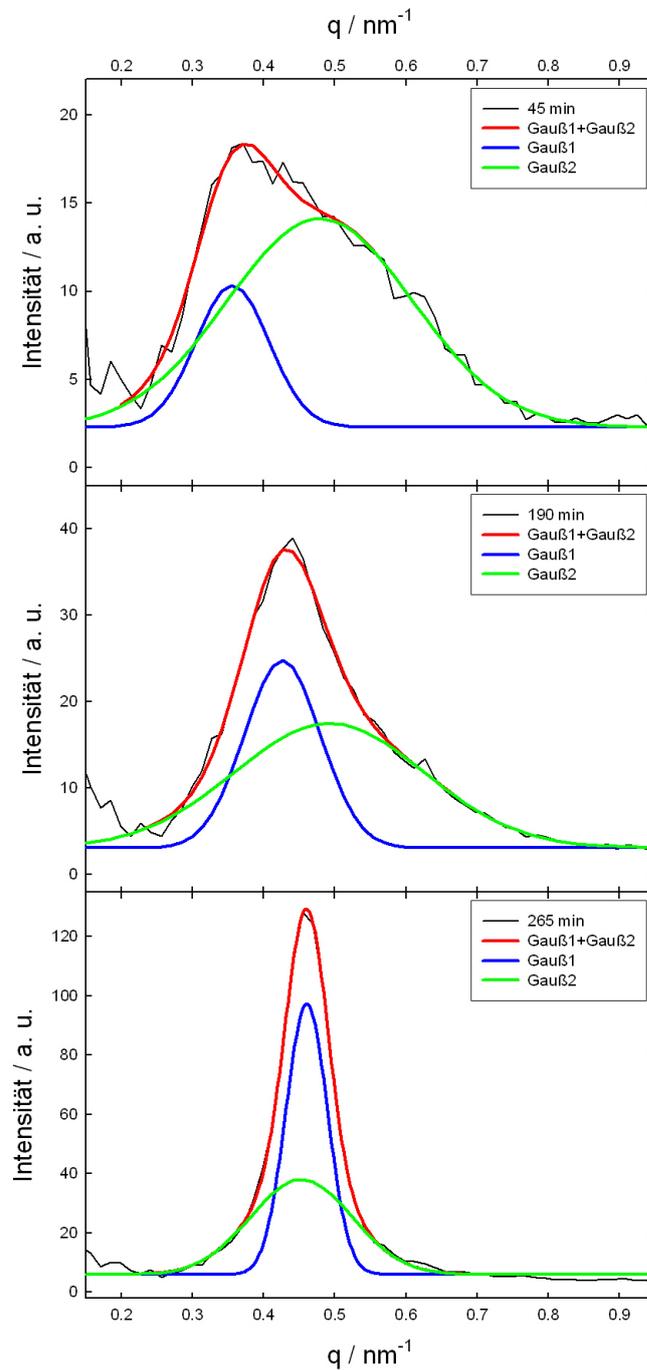


Abbildung 4.37.: Zur Auswertung des d_{10} Reflexes werden zwei Gaußfunktionen an die Kurve gefittet. Ihre Summe ergibt den roten Fit, während die einzelnen Gaußfunktionen zum besseren Überblick in blau und grün eingezeichnet sind.

4. Ergebnisse

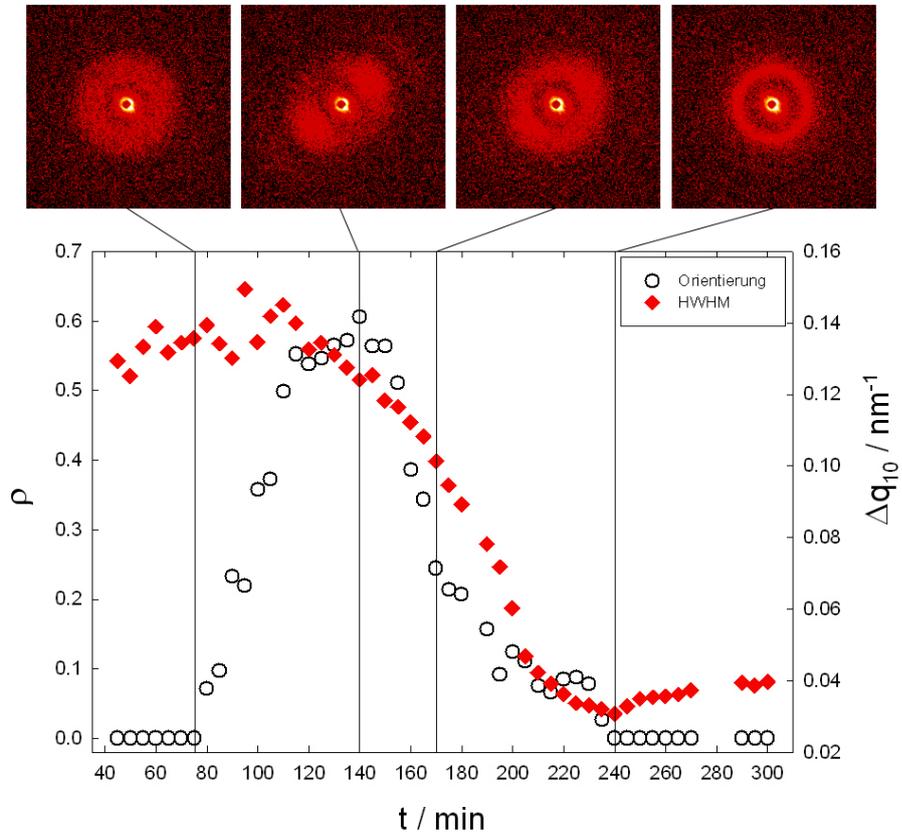


Abbildung 4.38.: Anhand vier charakteristischer Zeitpunkte und den dazugehörigen Streubildern wird die Entwicklung der Struktur und der Orientierung aufgezeigt.

noch völlig unveränderten Halbwertsbreite von d_{10} zu erkennen ist. Auf dem dazugehörigen Streubild erscheint das reziproke Bild des d_{10} als diffuser Ring. Danach setzt die Orientierung ein und steigt binnen 40 min auf einen Wert von über $\rho = 0,5$. Während dieser Zeit streut die Halbwertsbreite weiterhin um einen Höchstwert und beginnt schließlich zu sinken, was auf die einsetzende Bildung der Mikrostruktur hinweist. Somit läuft die Orientierung der Struktur parallel zur Gelierung des Sol-Gels ab. In einem Zeitraum von 40 min bleibt die Orientierung auf einem Wert über $\rho = 0,5$ und erreicht bei 140 min den Maximalwert von 60,5 %. Im Streubild ist deutlich die hohe Orientierung der Struktur auszumachen. Während nun die Halbwertsbreite weiter gegen einen stabilen Endwert sinkt, nimmt auch die Orientierung in einem Zeitraum von 90 min kontinuierlich ab. Zum Zeitpunkt 170 min erkennt man auf dem Streubild bereits die Bildung der Mesostruktur aufgrund des schmaler werdenden Ringes. In Abbildung 4.38 ist dies als steiler Abfall der Halbwertsbreite deut-

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

lich erkennbar. Die Orientierung verschwindet, wenn die Halbwertsbreite auf einem konstanten Wert angelangt und die Strukturentwicklung somit abgeschlossen ist. Das Streubild zur 240. Minute zeigt einen scharfen Ring, was auf die ausgebildete Mesostruktur hinweist.

Aus diesen Kenntnissen lässt sich folgern, dass eine Orientierung der Struktur noch vor der Ausbildung der Mikrostruktur und somit während der Gellierung, wenn ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird, am sinnvollsten erscheint.

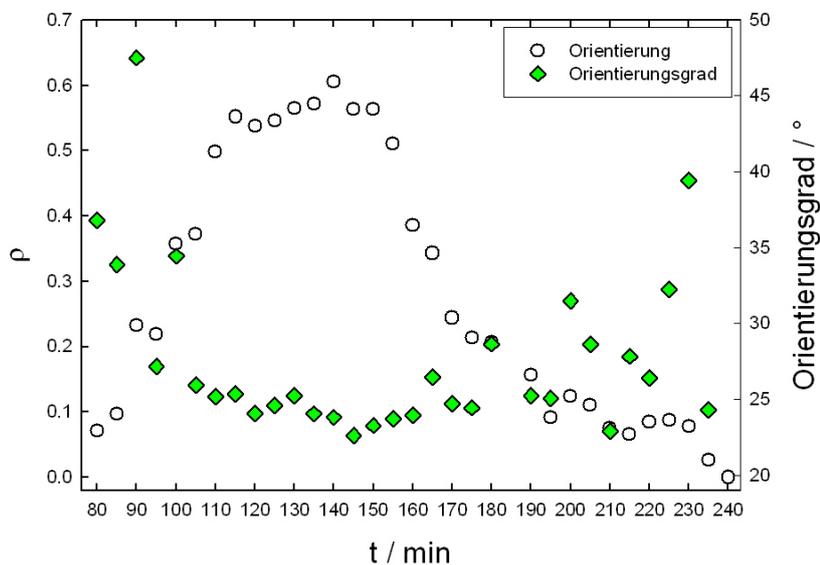


Abbildung 4.39.: Sowohl die Orientierung ρ und ihre mittlere Halbwertsbreite sind zum Vergleich gegen die Zeit aufgetragen.

Das Verhalten des Orientierungsgrades während des in-situ Versuchs wird in Abbildung 4.39 grafisch dargestellt. Demnach fällt der Orientierungsgrad bei steigender Orientierung, was auf eine höhere Ausrichtung der Zylinder parallel zur Scherrichtung hinweist. Mit einem Orientierungsgrad von $22,6^\circ$ wird kurz nach der höchsten Orientierung das Minimum erreicht, welcher bei fortlaufender Zerstörung der Orientierung im Steigen inbegriffen ist und bei Erreichen einer Orientierung ρ von nur mehr 10 % stark zu streuen beginnt. Dies gibt einen klaren Hinweis darauf, dass die gute parallele Ausrichtung der Zylinder ebenfalls gestört wird.

4. Ergebnisse

4.2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

Alle wichtigen Werte des Kapitels 4.2 werden in Abbildung 4.40 zusammengefasst und übersichtlich dargestellt. Darunter befinden sich alle Zahlen aus der Auswertung mittels einer einzigen und mittels zwei Gaußfunktionen, welche in drei Grafen miteinander aufgetragen werden, um somit genaue Aussagen über die Entwicklung der Probe während des Versuchs treffen zu können. In der Grafik d_{10} steht die Bezeichnung *Position* für das Ergebnis aus der Auswertung mit nur einer Gaußfunktion, während x_{01} und x_{02} die Ebenenabstände aus der Anwendung von zwei Gaußfunktionen darstellen. Ebenso verhält es sich bei der Grafik für Δq_{10} , wo *hwhm1* und *hwhm2* von zwei Gaußfunktionen herrühren und auch in der Grafik der Werte für die Amplitude ergeben sich *Amplitude1* und *Amplitude2* aus der Berechnung mit zwei Gaußfunktionen. Es wird in vier Bereiche unterteilt und diese einzeln besprochen und durchgegangen.

Während sich im ersten Abschnitt der Abbildung 4.40 bis zur 140. Minute bei den Werten für d_{10} , Δq_{10} und die Amplitude kaum etwas ändert, setzt die Orientierung in der 80. Minute ein und steigt bei 140 min auf ihren Maximalwert. Bei den Werten für d_{10} ist zu erkennen, dass die Ergebnisse aus der Auswertung der einzelnen Gaußfunktion zwischen den zwei Gaußfunktionen liegen und bei 14,5 nm beginnen. Die Zahlen für x_{01} und x_{02} der beiden Gaußfunktionen starten bei jeweils etwa 13,1 und 17,8 nm. Alle drei zusammen zeigen einen leichten Abfall und spiegeln somit das normale Schrumpfen des Ebenenabstands während des Sol-Gel Prozesses wider. Die Zahlen für Δq_{10} der beiden Gaußfunktionen streuen in diesem Bereich um einen konstanten Wert, zeigen jedoch kein eindeutiges Verhalten. In diesem Zeitraum fallen die Werte der einzelnen Gaußfunktion in etwa mit den Ergebnissen aus *hwhm2* zusammen. Sie geben somit einen Hinweis auf den stattfindenden Prozess der Strukturentwicklung im Inneren der Probe, welche bei den stabileren Werten ab der 100. Minute den Gelierprozess andeuten. Es kann daraus geschlossen werden, dass Orientierung dann stattfindet, wenn die Gelierung beginnt. Bei den Zahlen für die Amplitude lässt sich erkennen, dass die Ergebnisse der einzelnen Gaußfunktion in etwa der Summe der Amplituden *Amplitude1* und *Amplitude2* der zwei Gaußfunktionen entsprechen. Alle drei Zahlenreihen in dieser Grafik bleiben im ersten Abschnitt annähernd konstant.

Der zweite Abschnitt in Abbildung 4.40 spiegelt die Bildung der Mikrostruktur wider. Bei der Orientierung ist bereits ein deutlicher Abfall festzustellen. Die interessanten Entwicklungen sind bei den drei weiteren Grafen zu entdecken. Die Werte aus der einzelnen Gaußfunktion für die Position des Reflexes zeigen einen leichten Anstieg, während x_{01} einen deutlichen Abfall auf-

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

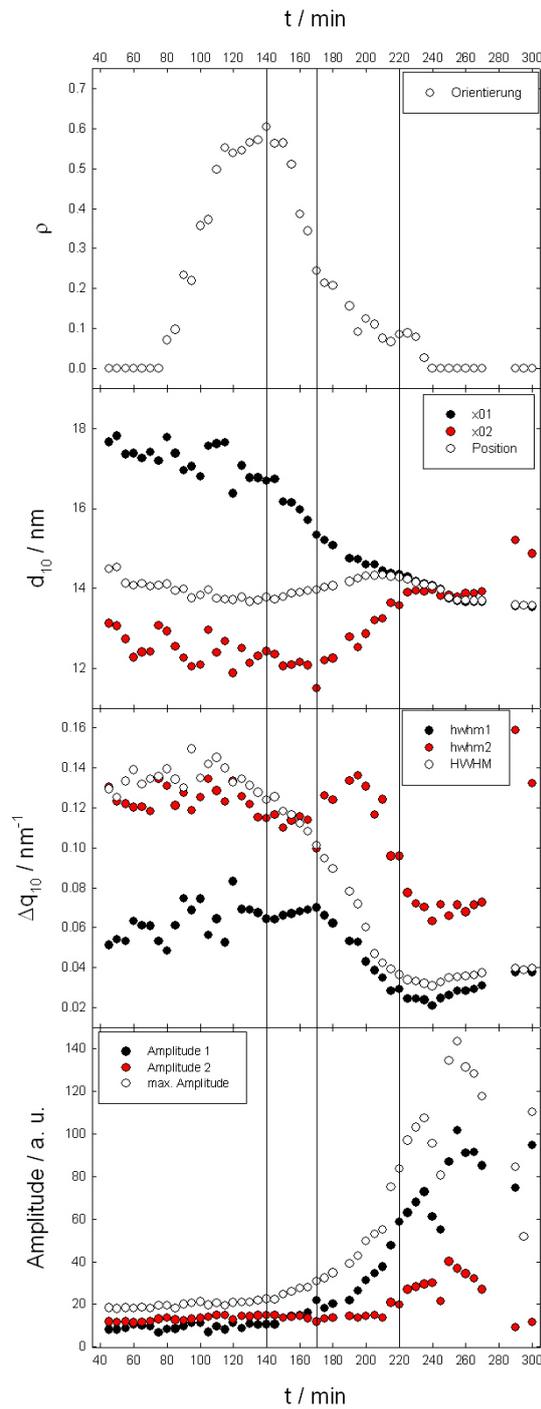


Abbildung 4.40.: In den Grafiken d_{10} , Δq_{10} und Amplitude stehen die hellen Messwerte für Ergebnisse aus der Auswertung mit nur einer Gaußfunktion. Sie werden verglichen mit den Messwerten der Ergebnisse aus der Anwendung zweier Gaußfunktionen, welche durch schwarze und rote Punkte wiedergegeben werden.

4. Ergebnisse

weist. Konstant hingegen verhalten sich die x_{02} Werte. Die Entwicklung der Mikrostruktur ist an dem einsetzenden Abfall von x_{01} und den konstanten x_{02} gut abzulesen. Auch bei den Werten der Δq_{10} zeigen sich Veränderungen. Während $hwhm1$ und $hwhm2$ kaum noch streuen und stabil bleiben, sinkt die Halbwertsbreite der einzelnen Gaußfunktion deutlich und weist somit auf die einsetzende Strukturentstehung. Die Werte der zwei Gaußfunktion der Amplitude verhalten sich ebenso konstant, wobei die Ergebnisse zur einzelnen Gaußfunktion einen leichten Anstieg andeuten, was genau wie in der Grafik der Δq_{10} die Entstehung der Struktur anzeigt.

Im dritten Abschnitt der Abbildung 4.40 liegt die Orientierung anfangs bereits nur mehr bei einem Drittel ihres Maximalwertes und sinkt weiter. Die drei Grafiken darunter geben nun konkrete Aufschlüsse über die Bildung der Mesostruktur im Inneren der Probe. Die davor konstanten Werte für x_{02} folgen einem steilen Anstieg und nähern sich den Werten der einzelnen Gaußfunktion und x_{01} , welche bereits am Ende des Abschnitts zusammengefallen sind. Somit nähern sich die Ergebnisse aus allen drei Gaußfunktionen einem aussagekräftigen Wert für den Ebenenabstand d_{10} . Bei den Werten für Δq_{10} beginnen die Zahlen der beiden Gaußfunktionen zu fallen, wie bereits zuvor Δq_{10} der einzelnen Gaußfunktion, wobei bei $hwhm2$ vor dem Abfall der Werte ein ungeklärter Anstieg auszumachen ist. Besonders hervorzuheben ist die Annäherung der Werte der einzelnen Gaußfunktion an $hwhm1$. Ein letzter Hinweis auf die Bildung der Mesostruktur ist der starke Anstieg der Amplitude der einzelnen Gaußfunktion und ebenso von $a1$, wobei $a2$ weiterhin konstant bleibt. Aufgrund der Bildung der Mikrostruktur und der anschließenden Bildung der Mesostruktur steigt die Intensität der Streustrahlung um ein Vielfaches.

Im letzten Abschnitt der Abbildung 4.40 pendeln sich die Werte des Ebenenabstandes d_{10} und Δq_{10} auf konstante Zahlen ein, während die Orientierung völlig auf Null zurückfällt und die Amplitude weiterhin steigt. Daraus lässt sich die schlussendliche Ausbildung der inneren Struktur im Gel rückschließen. Die Werte für *Position* und x_{01} liegen dicht beieinander, während x_{02} aus der Auswertung von Gauß2 wenig aussagekräftige Zahlen liefert: Die Streuung einzelner Werte in den letzten Messungen ist darauf zurückzuschließen, dass ein Fit mittels SIGMAPLOT nicht mehr stabil ist, da Gauß2 eine untergeordnete Rolle spielt und Gauß1 das Signal dominiert. Daher sind diese Fitwerte für Gauß2 und somit x_{02} sehr instabil, denn Veränderungen der Parameter haben kaum Auswirkungen auf die Fit-Kurve.

Für den letztendlichen Ebenenabstand ergibt sich nun

$$d_{10} = 13,56 \text{ nm.}$$

Für Δq_{10} ergibt sich ein Endwert von

$$\Delta q_{10} = 0,0397 \text{ nm}^{-1}$$

4.2. Ergebnisse aus dem in-situ Versuch

welcher mit den letzten Ergebnisse von *hwhm1* vergleichbar ist. Für die Ausreißer der letzten Werte von *hwhm2* gilt der gleiche Grund wie auch schon für die Position von x_{02} , jedoch bleibt *hwhm2* deutlich über den Zahlen der beiden anderen Zahlenreihen, da Gauß2 am Ende eine immer kleinere Rolle in der Auswertung mittels zwei Gaußfunktionen spielt. Die Ergebnisse aus der Auswertung mit nur einer Gaußfunktion haben sich letztendlich an die Ergebnisse der Gauß1 angepasst. Alle drei Zahlenreihen der Grafik Δq_{10} verhalten sich die letzten 60 min annähernd konstant. Verglichen mit den Werten der nicht rotierten Probe zu diesem Versuch in Tabelle 4.8 weist Δq_{10} einen etwas höheren Wert auf, ebenso liegt der Ebenenabstand um mehr als 1 nm höher, was durch den Einfluss der Scherbewegung in einem Zeitraum von etwa 4 Stunden erklärt werden kann. Die Zahlen für die Amplituden steigen weiterhin, wobei die Streuung am Ende durch das schwankende Messsignal der nicht mehr scheibenförmigen, sondern partikelartigen Probe zu erklären ist. Auch die Werte der *Amplitude2* folgen einem leichten Anstieg.

Aus den Ergebnissen des in-situ Versuches können weitere Rückschlüsse auf die Behandlung der Sol-Gel Proben und den exakteren Einsatz der Schermethode gemacht werden.

5. Diskussion

Die eigens für diesen Versuch konstruierte Drehapparatur eignet sich gut für in-situ Versuche und ihre Fehleranfälligkeit konnte auf ein geringes Maß reduziert werden. Allerdings ist bei der Versuchstemperatur zu beobachten, dass durch die Nutzung der Eigentemperatur des Schrittmotors eine verzögerte Heizung der Probe von 30-40 min zu erwarten ist, während die Vergleichsprobe sofort in den vorgeheizten Wärmeschrank gestellt wird. Im selben Ausmaß verschieben sich die charakteristischen Zeitpunkte der Messprobe in Relation zur Vergleichsprobe, weshalb dieser Unterschied einigermaßen kontrolliert werden kann. Weiterhin wird eine ortsunabhängig auftretende Orientierung aufgrund der unterschiedlichen Bahngeschwindigkeiten innerhalb der Probe erschwert.

Der Versuch, das Sol-Gel während der Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerkes mittels Scherung zu orientieren, erwies sich als durchführbar. Es wurden hohe Orientierung von über 50 % nachgewiesen. Außerdem konnte der Einfluss dieser Methodik auf den Sol-Gel Prozess untersucht werden. In Kapitel 5.1 werden die Ergebnisse aus den ex-situ Versuchen mit drei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten und vier Drehzeiten und dem in-situ Versuch nochmals zusammengefasst. Die weitere Vorgehensweise in der Orientierung mesoporöser Strukturen wird in Kapitel 5.2 genau erläutert.

5.1. Schlussfolgerungen

Die Orientierung mesoporöser Strukturen ist mit der verwendeten Methode der Scherung sehr erfolgsversprechend. Beim ex-situ Versuch mit vorgegebener Drehzeit beträgt der Wert für die maximal erreichte Orientierung

$$\rho = 47,4 \%,$$

beim in-situ Versuch werden für den Höchstwert

$$\rho = 60,5 \%$$

errechnet. Bei fortschreitender Drehung wird die Orientierung nachweislich zerstört, wobei die mesoporöse Struktur intakt bleibt. Wird die Drehung bis über einen Zeitraum von mehr als 100 min durchgeführt, demnach bis die Bildung der Mikrostruktur einsetzt, so ist aus den Ergebnissen der ex-situ Versuche zu folgern, dass kaum noch Unterschiede zwischen den Ebenenabständen

der gescherten Proben und ihrer Vergleichsproben auftreten. Davor zeigen die $I(q)$ -Streukurven der Proben mit 60 min und 90 min durchgehend größere Ebenenabstände, gelegentlich bis zu über 1 nm. Selbiges ist auch aus den Δq_{10} dieser Proben zu entnehmen, welche ebenfalls deutlich über den Werten der Vergleichsproben liegen.

Es hat sich herausgestellt, dass die Drehzeit der wichtigste Parameter für die Bildung einer hohen Orientierung ist, wobei die Winkelgeschwindigkeit einen geringeren Einfluss aufweist. Jedoch ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Winkelgeschwindigkeit und dem Orientierungsgrad zu erkennen, der bei niedrigerem ω zu kleinen Graden und somit schärferer Orientierung führt.

Aus dem in-situ Versuch konnte der Verlauf der Strukturbildung und die Entstehung der Orientierung genau verfolgt werden. Es war festzustellen, dass die Drehzeit auf einen bestimmten Zeitraum minimiert werden könnte, in welchem eine optimale Orientierung forciert wird. Ebenso wurde herausgefunden, dass die Orientierung während der Gelierung eintritt und das Einsetzen der Bildung der Mikrostruktur bei fortlaufender Scherung zu einem Sinken und dem Verschwinden der Orientierung führt. Alle Bemühungen zur Orientierung mesoporöser Strukturen sollten sich demnach auf die Drehung während des Gelierprozesses richten.

5.2. Ausblick

Für zukünftige Experimente sind besonders zwei Faktoren ausschlaggebend:

- die Optimierung der Methodik
- und die Maximierung der Orientierung.

Aufgrund der unterschiedlichen Bahngeschwindigkeiten bilden sich in der Probe in Abhängigkeit zur Rotationsachse verschieden hohe Orientierungen. Eignet sich die derzeitige Konstruktion am besten für in-situ Versuche, so entsteht doch keine gleichmäßige Orientierung innerhalb einer Probenscheibe. Zur Herstellung von Proben mit ortsunabhängiger Orientierung bieten sich Überlegungen zu anderen vorteilhafteren Konstruktionen an.

Die Erreichung der maximalen Orientierung hängt von vielen Parametern ab, sowohl aus physikalischer als auch chemischer Sicht.

Aus physikalischer Sicht lässt sich auf die Schergeschwindigkeit und die Drehzeit Einfluss nehmen. Versuche mit noch geringeren Schergeschwindigkeiten könnten über die erreichbare Schärfe des Orientierungsgrades Auskunft geben. Ebenso könnte eine Scherung, die nur in einer kurzen Zeitspanne vor

5. Diskussion

der Ausbildung der Mesostruktur stattfindet, die Orientierung bzw. den Orientierungsgrad noch deutlich erhöhen. Diese zeitaufwändigen Versuche würden allerdings den Rahmen dieser Diplomarbeit sprengen. Weiters könnte untersucht werden, ob die Drehzeit in einem durch den Sol-Gel Prozess festgelegten Zeitraum auf ein Minimum reduziert werden kann, um gleiche oder noch höhere Orientierungen zu erreichen und wie lange eine Drehung nötig ist. Somit könnte bereits durch eine kurze Scherung die nötige Orientierung erreicht werden, ohne dabei einen zu großen Einfluss auf den eigentlichen Sol-Gel Prozess auszuüben. Ebenso muss herausgefunden werden, ob die maximale Orientierung und der beginnende Abfall von Δq_{10} und dem damit verbundenen Ausbilden der Struktur so aufeinander abgestimmt werden können, damit eine optimale Orientierung in der Struktur erreicht wird. Ein weiterer physikalischer, variierbarer Parameter ist die Dicke der gescherten Scheibe, welche in dieser Arbeit konstant gehalten wurde. Es stellt sich die Frage, ob und wie sich die Menge der gescherten Probe auf die Orientierung auswirkt.

Im Hinblick der chemischen Parameter ist insbesondere der Einfluss des richtigen Precursors auf die Orientierung von großer Bedeutung. Als Precursor bieten sich hierbei noch Ethylenglycol-modifizierte Phenylen-gebrückte Silane (bPhEGMS) an. Die Struktur einer Probe mit bPhEGMS besteht im Gegensatz zum EGMS aus kürzeren, ebenfalls über Knotenpunkte dreidimensional verbundenen Stäbchen. Es stellt sich die Frage, ob aufgrund der kürzeren Zylinder eine bessere Orientierung möglich ist oder ob diese Struktur überhaupt genau so gut orientierbar ist. Eine veränderte Struktur ist auch über eine Änderung des pH-Wertes möglich. Hierbei wird das strukturgebende Tensid P123 mit mehr oder weniger molarem HCl vermengt und somit Einfluss auf den pH-Wert des Lösungsmittels genommen. Auswirkungen auf die Struktur durch Ändern der Zusammensetzung sind in der Literatur bekannt. [3] Jegliche Veränderungen in der Struktur und somit dem Precursor oder dem Lösungsmittel bewirken auch längere oder kürzere charakteristische Zeitpunkte als bei der hier verwendeten Probe. Es ergeben sich hinsichtlich des Einflusses der chemischen Parameter zahlreiche Möglichkeiten der Maximierung der Orientierung und der Minimierung des Orientierungsgrades, das heißt einer möglichst engen makroskopischen Verteilung der Mesophase.

A. Technische Zeichnungen

Zur Entwicklung der Drehapparatur aus Kapitel 3.2.1 wurde eine technische Zeichnung für jede Komponente angefertigt. Rotor (Abbildung A.1) und Stator (Abbildung A.2) wurden jeweils als Seiten- und Rückansicht skizziert. Der blaue Ring in Abbildung A.2 steht für den Bronzering des Stators. Die Einheiten sind in beiden Zeichnungen in Millimeter angegeben.

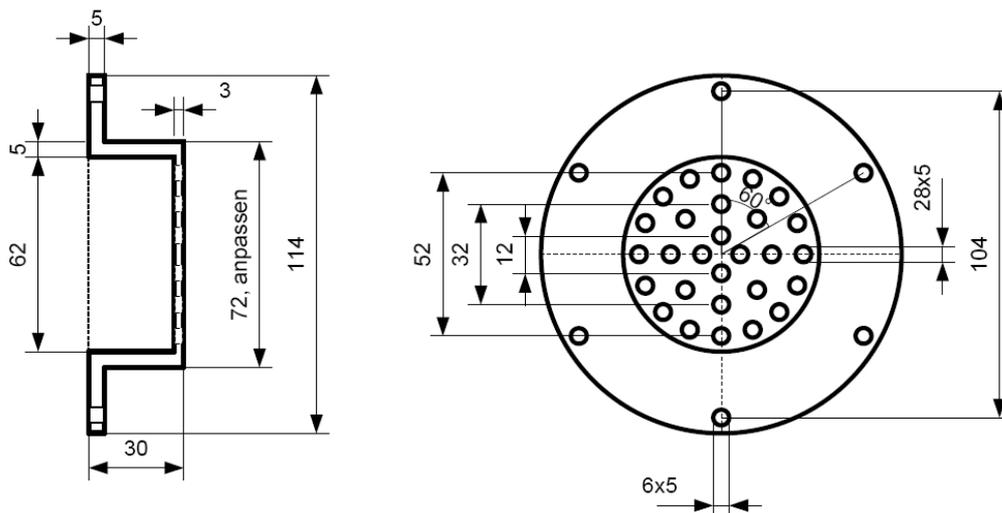


Abbildung A.1.: Technische Zeichnung des Rotors

A. Technische Zeichnungen

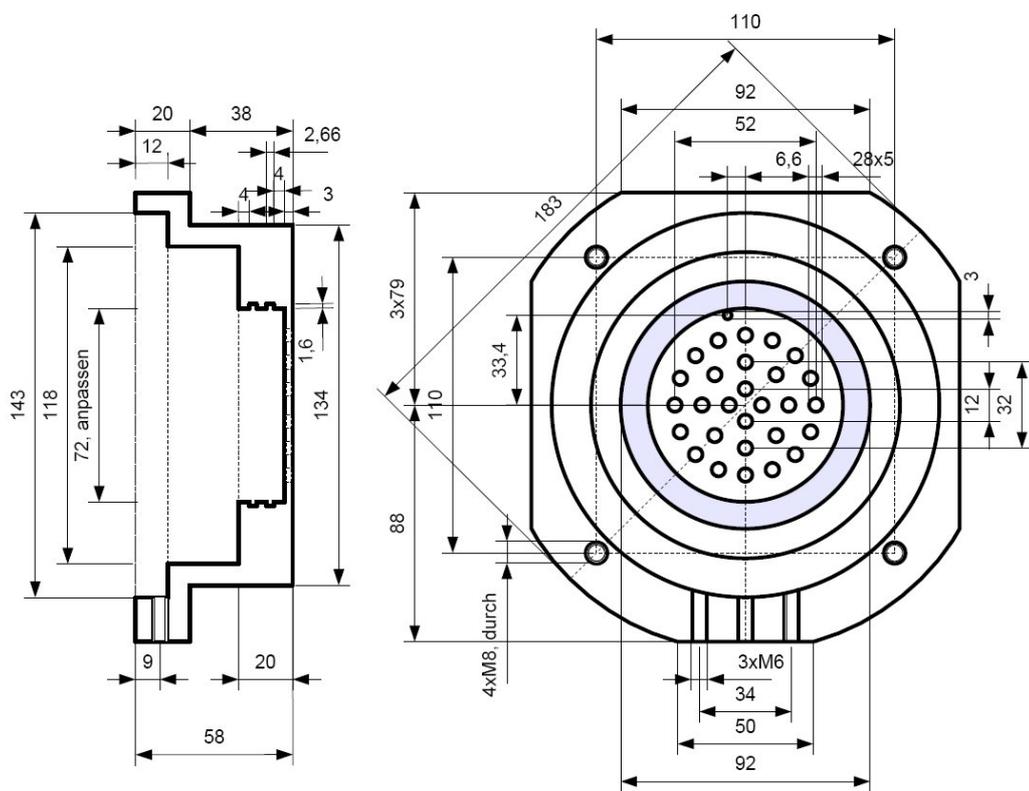


Abbildung A.2.: Technische Zeichnung des Stators

Abbildungsverzeichnis

2.1. Mizellen und höhere Ordnungszustände	5
2.2. Das strukturweisende Tensid Pluronic 123	6
2.3. Phasendiagramm von H ₂ O/P123/Ethanol	7
2.4. Precursor mit Ethylenglycol-modifizierte Silane	8
2.5. Beispiel des Schablonierens von Flüssigkristallen	9
2.6. TEM-Aufnahme einer EGMS-Probe	9
2.7. Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlen	10
2.8. Die Streubedingung $\vec{k}-\vec{k}_0=\vec{q}$	11
2.9. Die Ewald-Konstruktion	12
2.10. Struktur- und Formfaktor von amorphen Stoffen	14
2.11. Isotrope und anisotrope Intensitätsverteilung	18
3.1. Skizze des in-situ Versuchs	22
3.2. Der Hohlwellenzylinder	23
3.3. Rotor und Stator	23
3.4. Die Röntgenkleinwinkelstreuanlage NANOSTAR	26
3.5. Das Streubild des Kalibrierungsstandards Silberbehenat	30
3.6. Datenreduktion der Streubilder von 2D auf 1D	31
3.7. Skizze einer Gaußfunktion	33
3.8. Auswertung der $I(q)$ -Streukurve	33
3.9. Skizze eines zweidimensionalen, hexagonalen Gitters	34
3.10. Beobachtbare Reflexe der amorphen Struktur	35
3.11. Auswertung der $I(\chi)$ -Streukurve	36
3.12. Glättung einer Streukurve mit starker Streuung der Messwerte.	37
4.1. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0605	41
4.2. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0605	41
4.3. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0610	44
4.4. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0610	44
4.5. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0620	46
4.6. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0620	46
4.7. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0905	48
4.8. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0905	48
4.9. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0910	50

Abbildungsverzeichnis

4.10. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0910	50
4.11. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E0920	52
4.12. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E0920	52
4.13. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1205	54
4.14. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1205	54
4.15. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1210	56
4.16. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1210	56
4.17. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1220	58
4.18. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1220	58
4.19. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1505	60
4.20. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1505	60
4.21. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1510	63
4.22. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1510	63
4.23. $I(q)$ -Streukurven der Messreihe E1520	65
4.24. $I(\chi)$ -Streukurven der Messreihe E1520	65
4.25. Auswirkung der Scherung auf den d_{10} Reflex	66
4.26. Integration der $I(q)$ -Streukurve im Intensitätsmaximum und - minimum.	67
4.27. Auswirkung der Scherung auf Stäbchen in und gegen die Scher- richtung	68
4.28. Beispiel für den Einfluss der Bahngeschwindigkeit auf ρ	69
4.29. ρ in Abhängigkeit der Bahngeschwindigkeit	71
4.30. ρ in Abhängigkeit der Drehzeit	71
4.31. Vergleich von Proben langer Drehzeit bei unterschiedlichen Ge- schwindigkeiten	73
4.32. SEM-Aufnahmen einer hoch orientierten und nicht orientierten Probe	75
4.33. SEM-Aufnahmen einer zu schnell gescherten und nicht gescher- ten Probe	75
4.34. Skizze der Position der Messung im in-situ Versuch	76
4.35. 3D Darstellung der $I(q)$ -Streukurven	77
4.36. 3D Darstellung der $I(\chi)$ -Streukurven	77
4.37. Auswertung von d_{10} mittels zwei Gaußfunktionen	79
4.38. Entwicklung der Orientierung und der Halbwertsbreite von d_{10}	80
4.39. Verhalten der mittleren Halbwertsbreite der Orientierung	81
4.40. Die Ergebnisse des in-situ Versuchs im Überblick	83
A.1. Technische Zeichnung des Rotors	89
A.2. Technische Zeichnung des Stators	90

Tabellenverzeichnis

1.1. Gliederung poröser Materialien und ihre praktische Anwendung. [4]	2
3.1. Zeitablauf im Sol-Gel Prozess	20
4.1. Zusammenfassung der charakteristischen Daten aller nicht ro- tierten Proben	39
4.2. Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 60 min . .	42
4.3. Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 90 min . .	47
4.4. Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 120 min .	53
4.5. Zusammenfassung der Proben mit einer Drehzeit von 150 min .	61
4.6. Auflistung der am stärksten orientierten Proben und Vergleich ihres Orientierungsgrades	73
4.7. Parameter aller Proben für SEM-Untersuchung	74
4.8. Werte für die nicht rotierte Vergleichsprobe zum in-situ Versuch.	76

Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] M. Antonietti, G. A. Ozin, *Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso?*, Chemistry - A European Journal **10**, 28-41, 2004
- [2] D. Brandhuber, *Hierarchically structured (organo-)silica monoliths*, Dissertation, Technische Universität Wien, 2005
- [3] C. Fritscher, *Self-Assembly, Hierarchical Structure and Mechanical Properties of (Organo-)Silica Monoliths*, Dissertation, Technische Universität Wien, 2008
- [4] N. Hüsing, *2nd European Organosilicon Days 2003*
- [5] H. Peterlik, P. Fratzl, *Small-Angle X-Ray Scattering to Characterize Nanostructures in Inorganic and Hybrid Materials Chemistry*, Chemical Monthly **137**, 529-543, 2006
- [6] N. Hüsing, et al., *Periodically Mesostructured Silica Monoliths from Diol-Modified Silanes*, Chemistry of Materials **15**, 2690-2692, 2003
- [7] D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *Facile Self-Assembly Processes to Phenylene-Bridged Silica Monoliths with Four Levels of Hierarchy*, Small **2(4)**, 503-506, 2006
- [8] D. Brandhuber, et al., *Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity*, Chemistry of Materials **17**, 4262-4271, 2005
- [9] D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *Simultaneous drying and chemical modification of hierarchically organized silica monoliths with organofunctional silanes*, Journal of Materials Chemistry **15**, 3896-3902, 2005
- [10] W. Demtröder, *Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004, Band III
- [11] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH 2001

Literaturverzeichnis

- [12] H. B. Rennhofer, *Kriechfestigkeit keramischer Fasern bei hohen Temperaturen, Mechanik und Struktur*, Diplomarbeit, Universität Wien, 2003
- [13] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2002
- [14] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH 2006
- [15] Arbeitsgruppe Dr. Martin Müller, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, *Röntgenstreuung an Collagen*, URL <http://www.physik.uni-kiel.de/solid/ag-mueller/Archiv/190606.pdf>, 2006
- [16] G. Maier, *Strukturuntersuchungen an polymeren Materialien und Knochen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung*, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2005
- [17] B. A. Schmidt, *Aufbau einer Röntgenkleinwinkelstreuungsanlage und Untersuchung von ZrO₂-Solen und weiterer Systeme*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2005
- [18] J. Stoll, *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Knochen, in-situ mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) gemessen*, Diplomarbeit, Universität Wien, 2005
- [19] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Ray*, John Wiley & Sons Inc. 1955
- [20] K. Kölln, *Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern, Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstreuung*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2004
- [21] L. Pajak, B. Bierska-Piech et al., *SAXS from Particle and Disordered Systems*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **13**, 69-74, 2005

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herwig Peterlik für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit in Angriff nehmen zu können, für seine große Unterstützung und seine Geduld, jede meiner Fragen bereitwillig zu beantworten und zu klären, ebenso für seine mitreißende Begeisterung für dieses Thema und seine zahlreichen Hilfestellungen bei der Interpretation und Auswertung.

Auch gebührt jedem weiteren Mitglied der Arbeitsgruppe ein großes Dankeschön.

Stephan Puchegger, für seine tatkräftige Unterstützung bei Computerangelegenheiten und seine Erklärungen über die komplexe Welt des objektorientierten Programmierens. Harald Rennhofer, für seine Hilfestellungen bei der SAXS-Anlage, sowie die interessanten Diskussionen über Bücher und Filme. Manuel Weinberger, der mir in Fragen der Messung und der Chemie unter die Arme gegriffen und für Nachschub in Sachen Chemikalien gesorgt hat. Daniel Gitschthaler, für den unermüdlichen Einsatz bei der Entwicklung der Drehapparatur und den darauf folgenden Problemfindungen. Martina Rohrer, für die Hilfe bei Fragen über Probenlagerungen, sowie die kleinen Unterhaltungen in der Mittagspause. Natürlich möchte ich auch der Werkstatt für ihre schnelle Bearbeitung bei den anfangs auftretenden Materialproblemen ein herzliches Dankeschön aussprechen.

Ebenso danke ich Christina Fritscher von der TU Wien für die Erklärung des Mischvorgangs und die Bereitstellung eines Vorrats an Chemikalien.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinen Freunden und meiner Familie. Danke meinen lieben Freunden Barbara, Claudia, Daniela, Fabienne und Gabriele ($\varphi\alpha\kappa$), für den Zusammenhalt sowie fröhliche Abende und erheiternde Unterhaltungen seit Beginn dieses Studiums und darüber hinaus.

Meiner Mutter, für ihr Verständnis, ihre Geduld und die persönliche Unterstützung während meines Studiums und meinem Bruder Harald, für die Ablenkungen jeden Abend nach den Vorlesungen.

Zu guter Letzt möchte ich Christian von Herzen für seinen Beistand und seine aufmunternden Worte, die mich durch das Studium begleitet haben, danken sowie für seinen unerschütterlichen Glauben an mich.

Lebenslauf

Name: Pabisch Silvia
Geburtsdatum: 1. März 1983
Geburtsort: Waidhofen an der Thaya, Österreich
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: ledig

Ausbildung

1989-1993: Volksschule Waidhofen an der Thaya
1993-1997: Hauptschule I Waidhofen an der Thaya
1997-2002: Bundeshandelsakademie Waidhofen an der Thaya mit
Schwerpunkt Informationsmanagement und Multimedia
07. 06. 2002: Abschluss der Reifeprüfung
Oktober 2002: Studentin der Astronomie an der Universität Wien
Oktober 2003: Studentin der Physik an der Universität Wien
11. 04. 2005: Abschluss des Bakkalaureatsstudiums Astronomie
März 2007: Beginn der Diplomarbeit in Physik

Wissenschaftliche Tätigkeit

März-Juni 2006: Projektarbeit bei Prof. Viktor Schlosser für
Kaczek Visuals Trading GesmbH

