

Grenzflächenspannung und Morphologie fließender zweiphasiger Polymermischungen

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Verena Elisabeth Ziegler

geb. in Frankfurt a.M.

Mainz 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 02.10.2003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Morphologie von zweiphasigen Polymermischungen unter Scherung in situ mit Hilfe einer Kombination aus optischer Scherzelle, Durchlichtmikroskop und computergestützten CCD-Kamera untersucht. Als Modellblends dienten die unverträglichen, bei Raumtemperatur flüssigen Polymersysteme Polyisobutylen (PIB)/Polydimethylsiloxan (PDMS) (I) und Poly(dimethyl-co-methylphenyl)siloxan/PDMS (II). Alle Komponenten verhalten sich bei den verwendeten Scherraten newtonisch.

Eine der wichtigsten Einflussgrößen für die Blendmorphologie ist die Grenzflächenspannung γ_{12} . Sie wurde für I und II mit Hilfe der Methode der Tropfenrelaxation (dynamisch) als Funktion der Zeit bestimmt. Diese Methode erlaubt die Messung von γ_{12} für Tropfen der Phase A in B sowie von Tropfen B in A. Bei der Methode des hängenden Tropfens (statisch) muss der Tropfen aus der Phase mit der höheren Dichte bestehen. Wo der Vergleich der beiden Methoden möglich ist, stimmen die Ergebnisse für beide Systeme sehr gut überein. Bei II sind die aus der Tropfenrelaxation erhaltenen γ_{12} -Werte der beiden komplementären Zusammensetzungen im Rahmen des Fehlers gleich, bei I zeigt ein PIB-Tropfen in PDMS einen um 40 % niedrigeren Wert als ein PDMS-Tropfen in PIB, dies wird auf die Diffusion von kurzkettigen Anteilen des PDMS in die Grenzschicht zurückgeführt. Die Grenzflächenspannung hängt also unter Umständen auch bei binären Systemen deutlich von der Zusammensetzung ab.

Für II wurde die Blendmorphologie über den gesamten Zusammensetzungsbereich untersucht. Die häufig beobachteten kokontinuierlichen Strukturen treten bei keiner Zusammensetzung auf. Die Phaseninversion erkennt man in einer sprunghaften Änderung der Tropfengröße zwischen $\phi_{\text{PDMS}} = 0,400$ und $0,500$; zudem lässt sich die Zeitabhängigkeit der Radien durch Auftragung gegen das Produkt aus der Deformation und dem Quadrat des Volumenbruchs der Tropfenphase für $0 < \phi_{\text{PDMS}} \leq 0,400$ sowie $0,500 \leq \phi_{\text{PDMS}} < 1$ normieren.

Für I und II wurde die Morphologieentwicklung bei 25 °C nach Vorscherung bei 100 bzw. 50 s⁻¹ und anschließendem Sprung der Scherrate auf deutlich niedrigere Werte als Funktion der Zeit verfolgt. Hierbei erhält man bei genügend langer Messdauer (mindestens 200 000-300 000 Schereinheiten) konstante Tropfengrößen. Zum einen handelt es sich dabei um pseudo-stationäre Werte, die nur durch Koaleszenz bestimmt sind, zum anderen um echte stationäre Radien, die durch gleichzeitig ablaufende Koaleszenz und Zerteilung entstehen. Für I liegen die stationären Mittelwerte auf der Zerteilungskurve, für II hingegen auf der Koaleszenzkurve.

Der Einfluss eines grenzflächenwirksamen Additivs wurde anhand von I durch Zugabe des Blockcopolymer PIB-b-PDMS zu PIB untersucht. Der Vergleich des zeitlichen Verlaufs von γ_{12} mit der Morphologieentwicklung zeigt, dass das Additiv eine Stabilisierung der feinen Tropfen/Matrix-Struktur des Blends durch Hinderung der Koaleszenz und nicht durch Reduktion der Grenzflächenspannung bewirkt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	2
2.1	Deformation.....	3
2.2	Tropfenzerteilung (breakup).....	7
	Tropfenzerteilung (breakup) bei $Ca \approx Ca^{krit}$	7
	Tropfenzerteilung (breakup) bei $Ca \gg Ca^{krit}$	10
2.3	Koaleszenz.....	15
2.4	Phaseninversion.....	27
2.5	Grenzflächenspannung.....	29
3	Substanzen und Charakterisierung	35
3.1	Polymere.....	35
3.2	Systemsuche.....	36
3.3	Molekulargewichte.....	38
3.4	Dichten.....	39
3.5	Viskositäten.....	40
3.6	NMR-Messungen.....	42
4	Apparaturen und Methoden.....	44
4.1	Pendant-drop-Apparatur.....	44
	Apparatur.....	44
	Theoretischer Hintergrund.....	47
4.2	Optische Scherzelle.....	50
	Apparatur.....	50
	Untersuchungen zur Morphologie.....	52
	Grenzflächenspannungsmessungen.....	56
5	Ergebnisse und Diskussion.....	60

5.1	Grenzflächenspannung	60
	Statisch (Pendant-drop-Methode)	60
	Dynamisch (Optische Scherzelle)	65
	Vergleich zwischen statischer und dynamischer Methode	86
	Anmerkungen zur Tropfenrelaxation	86
5.2	Morphologie unter Scherung.....	88
	Tropfendeformation und äquivalente Radien.....	88
	Radien nach dem Ende des Vorscherens (zu Beginn der Koaleszenz)	93
	Koaleszenzexperimente CoP 26*/PDMS 48.....	95
	Koaleszenzexperimente PIB 3/PDMS 152	127
	Koaleszenzexperimente (PIB 3+PIB-b-PDMS)/PDMS 152.....	149
6	Ausblick	154
7	Anhang.....	155
7.1	Symbolverzeichnis	155
7.2	Eichung der Objektive.....	158
7.3	Messdaten	158
8	Literatur.....	168

1 Einleitung

Zur Herstellung neuer polymerer Werkstoffe lassen sich zwei Wege beschreiten: Der eine besteht in der Entwicklung neuartiger Monomere mit anschließender Polymerisation bzw. die Copolymerisation unterschiedlicher Monomere, dies führt zu Polymeren mit andersartiger chemischer Struktur. Die zweite Möglichkeit liegt im Mischen bereits bekannter Polymere. Allerdings sind die meisten Polymere aufgrund der geringen Mischungsentropie der Makromoleküle nur bei sehr niedrigen Molekulargewichten homogen mischbar, beim Mischen werden deshalb häufig mehrphasige Blends erhalten. Die mechanischen Eigenschaften eines solchen Blends hängen sehr stark von seiner Morphologie ab, beispielsweise zeigt die Schlagzähigkeit eines Polystyrol/Polybutadien-Blends ein Maximum bei einem ganz bestimmten Tropfendurchmesser der dispergierten Phase [Maul (1992)]. Für die Verarbeitung von Polymermischungen ist also die dabei entstehende Blendmorphologie von herausragender Bedeutung.

Industriell werden Polymere meist mit Hilfe von Extrudern gemischt, die Morphologie der entstehenden Blends ist dann ein Produkt mehrerer nebeneinander ablaufender Prozesse: Deformation, Zerteilung der dispergierten Phase und Koaleszenz. Diese werden von der Blendzusammensetzung, den Viskositäten der Phasen, den elastischen Eigenschaften, der Grenzflächenspannung, der Scherrate und dem zeitlichen Verlauf bestimmt. Die Kenntnis über den genauen Einfluss dieser Größen ist deshalb von großem Interesse.

In dieser Arbeit wurden die Strukturen von zweiphasigen Polymerblends unter Scherung in situ mit Hilfe einer optischen Scherzelle untersucht, die in Kombination mit einem Durchlichtmikroskop und einer computergestützten CCD-Kamera die direkte Beobachtung der Vorgänge in der Scherzelle erlaubt. Als Modellsysteme wurden die beiden zweiphasigen Polymerblends Polydimethyl-co-methylphenylsiloxan/Polydimethylsiloxan und Polyisobutylen/Polydimethylsiloxan gewählt, die sich beide im verwendeten Scherratenbereich newtonisch verhalten. Die Arbeit konzentriert sich auf die durch scherinduzierte Koaleszenz hervorgerufenen Strukturen, da sich dieser Prozess durch die geeignete Wahl der Scherratenabfolge gut von der Tropfenzerteilung separieren lässt und so die ungestörte Untersuchung des Einflusses der Koaleszenz ermöglicht.

Durch die Literatur ist bekannt, dass aus der Relaxation deformierter Tropfen die Grenzflächenspannung bestimmt werden kann, diese Methode besitzt den Vorteil, dass sich damit direkt nach einer Koaleszenzmessung die Möglichkeit zur Messung der Grenzflächenspannung bietet. Hierbei bestehen keine Einschränkungen bezüglich der Wahl von Tropfen- bzw. Matrixphase, daher lassen sich mit dieser Methode auch eventuelle Einflüsse der Blendzusammensetzung untersuchen. Die Methode der Tropfenrelaxation gehört zu den dynamischen Methoden der Grenzflächenspannungsmessung, bisher ist noch kein direkter Vergleich dieser Methode mit einer statischen Methode bekannt; da in dieser Arbeitsgruppe eine Pendant-Drop-Apparatur zur Verfügung steht, wurde überprüft, ob sich aus beiden Methoden gleiche Werte für die Grenzflächenspannung ergeben.

2 Grundlagen

In einer inhomogenen Mischung aus zwei flüssigen Phasen, in der die eine Phase als Tropfen dispergiert in der zweiten Phase (Matrix) vorliegt, können unter Scherung folgende Phänomene auftreten: Die Tropfen können deformiert werden, sie können sich teilen und sie können koaleszieren. Zahlreiche theoretische und experimentelle Arbeiten haben sich mit den Bedingungen und Gesetzmäßigkeiten der einzelnen Vorgänge beschäftigt, wobei sich die meisten Autoren auf die Betrachtung eines newtonischen Tropfens (bzw. zweier Tropfen bei der Koaleszenz) in einer newtonischen Matrix beschränken. In den folgenden drei Unterkapiteln wird eine Übersicht über die Deformation, die Tropfenzerteilung und die Koaleszenz in reinen Scherfeldern gegeben. Doch zunächst sollen die zur Beschreibung wichtigen Parameter vorgestellt werden.

In einem homogenen Scherfeld wird ein kugelförmiger Tropfen mit dem Radius R_0 zu einem Ellipsoid deformiert, er besitzt dann in der Ebene des Schergradienten (in Abb. 1 entspricht dies der Papierebene) einen elliptischen Querschnitt mit der Hauptachse L (Länge) und der Nebenachse B (Breite). Senkrecht dazu liegt die zweite Nebenachse C (in Abb. 1 senkrecht zur Papierebene), im Idealfall sind B und C gleich groß, so dass der Tropfen in dieser Ebene einen kreisförmigen Querschnitt aufweist. Die Hauptachse L schließt mit der Fließrichtung den Winkel θ ein, der als Orientierungswinkel bezeichnet wird.

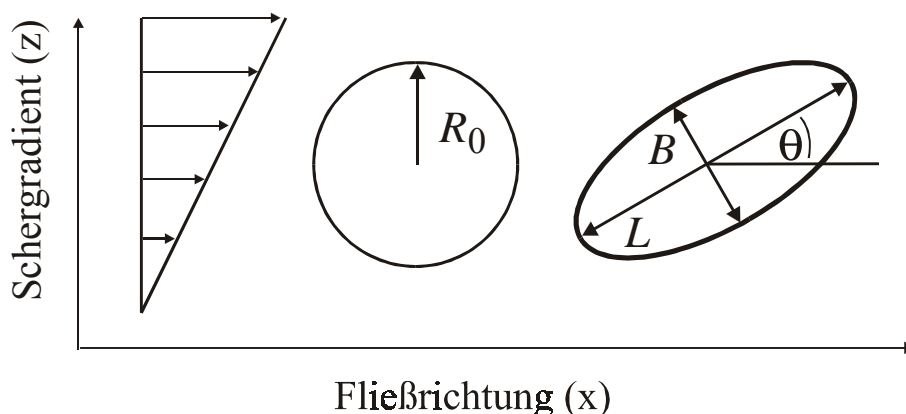


Abb. 1. Geometrische Parameter eines Tropfens in einem homogenen Scherfeld

Die Deformation D eines Tropfens wird folgendermaßen definiert:

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (1)$$

Das Verhalten von Tropfen in einem Scherfeld wird von zwei dimensionslosen Größen bestimmt, dem Viskositätsverhältnis λ

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2)$$

mit η_m : Matrixviskosität
 η_d : Tropfenviskosität

und der Kapillarzahl Ca

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m R_0}{\gamma_{12}} \quad (3)$$

mit $\dot{\gamma}$: Scherrate
 γ_{12} : Grenzflächenspannung

Wenn es sich um scherverdünnende Substanzen handelt, müssen in Gl. 2 und 3 die scherratenabhängigen Viskositäten $\eta(\dot{\gamma})$ eingesetzt werden.

2.1 Deformation

In einer der ersten theoretischen und experimentellen Arbeiten erweiterte Taylor [Taylor (1934); Taylor (1932)] den Ansatz von Einstein [Einstein (1906); Einstein (1911)] über die Viskosität einer Suspension harter Kugeln in einer newtonischen Flüssigkeit auf einen in einer newtonischen Matrix dispergierten newtonischen Tropfen. Im Falle der harten Kugeln existieren nur die Strömungslinien um die Kugel, während beim Tropfen im Inneren des Tropfens ein zweites Flussfeld induziert wird, wobei die äußeren Strömungslinien weniger stark ausgeprägt sind. Die Schemazeichnung in Abb. 2 veranschaulicht dies, die gestrichelte Linie zeigt die externen Strömungslinien für eine harte Kugel ($\eta_d = \infty$), die durchgezogene Linie gilt für eine Gasblase ($\eta_d = 0$).

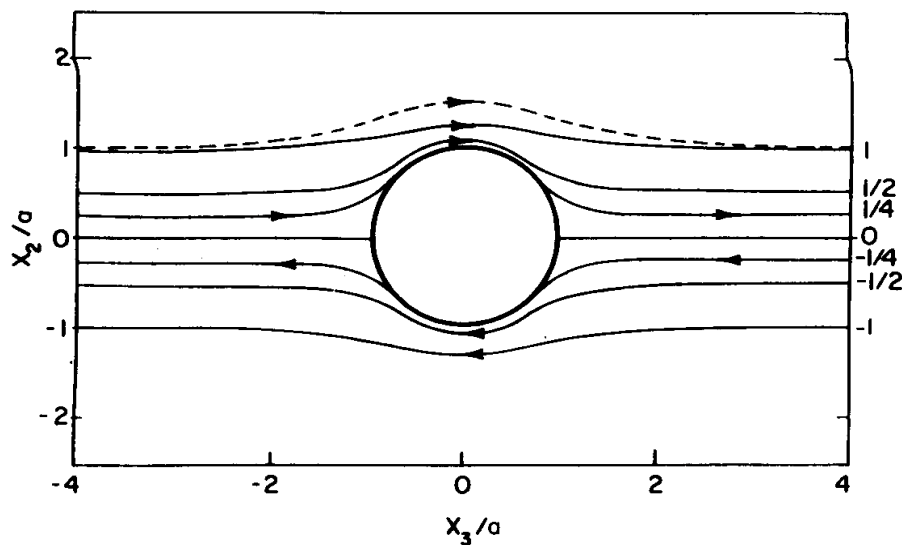


Abb. 2. Externe Strömungslinien um eine Kugel in einem Scherfeld, die durchgezogene Linie gilt für $\eta_d = 0$ (Gasblase), die unterbrochene Linie für $\eta_d = \infty$ (harte Kugel) [Macosko, Christopher W. (1994)].

Wenn sich der Flüssigkeitstropfen im Ursprung eines Scherfeldes befindet, wirken Kräfte auf seine Oberfläche, die sich in tangentialen und normale (senkrechte) Komponenten zerlegen lassen [Rumscheidt und Mason (1961)]. Ist die Grenzfläche frei von grenzflächenaktiven Substanzen, so ist die tangentialen Spannung durch die Grenzfläche hindurch kontinuierlich und im Innern des Tropfens wird ein Scherfeld aufgebaut. Die Normalkräfte senkrecht zur Grenzfläche sind in diesem Fall diskontinuierlich und verursachen eine Druckdifferenz Δp zwischen der Innen- und Außenseite der Grenzfläche. In einem homogenen Scherfeld (in der älteren Literatur Couettefluss genannt) wird die Druckdifferenz durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta p = 4\dot{\gamma}\eta_m \frac{(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)} \sin(2\alpha) \quad (4)$$

mit α : Winkel zwischen Richtung des Schergradienten (z-Achse in Abb. 3) und der Verbindungslinie eines Punktes auf der Oberfläche des Tropfens mit dem Mittelpunkt

Für $0 < \alpha < \pi/2$ und $\pi < \alpha < 3\pi/2$ wird die Differenz Δp positiv, der Tropfen wird bei diesen Winkeln Dehnkräften ausgesetzt, für $\pi/2 < \alpha < \pi$ und $3\pi/2 < \alpha < 2\pi$ ist die Differenz negativ und der Tropfen wird gestaucht. Im linken Teil von Abb. 3 sind die resultierenden Kräfte durch dicke Pfeile verdeutlicht.

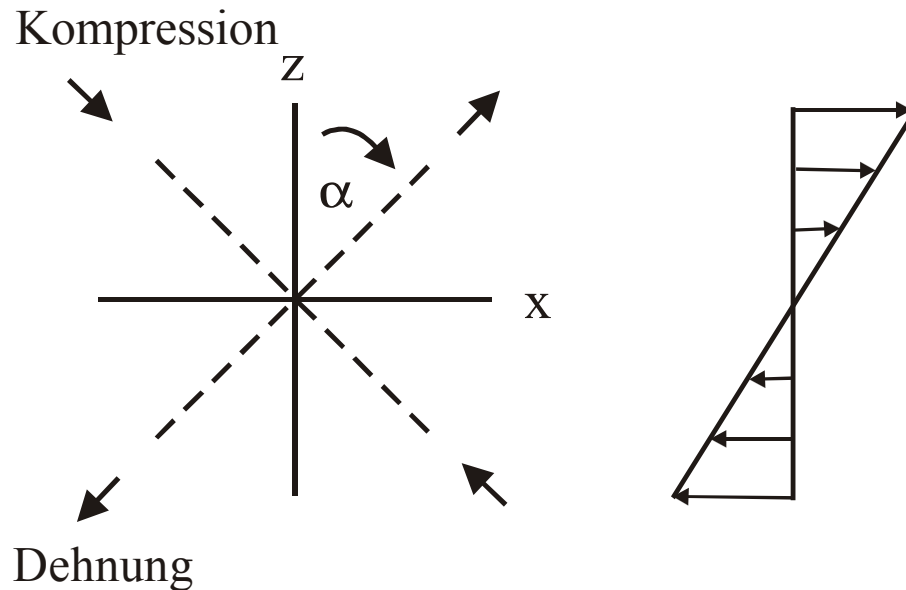


Abb. 3. Normalkräfte auf einen Tropfen in einem Scherfeld

Taylor zeigte, dass sich ein Gleichgewicht dieser Kräfte mit der Grenzflächenspannung einstellt, indem der Tropfen seine kugelförmige Gestalt in eine ellipsoide Form ändert. Durch die veränderten Krümmungsradien erhöht sich der Druck im Innern des Tropfens, dies wirkt einer weiteren Verformung entgegen. Die Abhängigkeit von Δp von den Krümmungsradien wird durch die Gleichung von Laplace beschrieben:

$$\Delta p = \gamma_{12} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

r_1, r_2 : Hauptkrümmungsradien

Für den Fall kleiner Deformationen gibt Taylor [Taylor (1934)] die folgende Gleichung für die Deformation an, sie ist eine Funktion der Kapillarzahl und des Viskositätsverhältnisses:

$$D = \frac{\dot{\gamma}_m R_0}{\gamma_{12}} \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \right) \quad (6)$$

Wenn die Grenzflächenspannung die viskosen Kräfte überwiegt, nimmt der Tropfen einen Winkel von 45° zur Fließrichtung ein. Wenn der Einfluss der Grenzflächenspannung im Vergleich zu den viskosen Kräften vernachlässigbar ist, orientiert sich der Tropfen in Fließrichtung ($\theta = 0$) und die Deformation nimmt den folgenden Grenzwert [Taylor (1934)] an:

$$D = \frac{5\lambda}{4} \quad (7)$$

Cox erweiterte (ebenfalls unter der Voraussetzung kleiner Deformationen) Taylors Gleichung zu einer zeitabhängigen Beschreibung der Tropfendeformation ohne Restriktionen bezüglich der Größe von Ca und λ . Für die stationäre Deformation und Orientierung eines Tropfens in einem Scherfeld erhielt er folgende Gleichungen [Cox (1969)]:

$$D = \left[\frac{5(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)\sqrt{((20/Ca)^2 + (19\lambda)^2)}} \right] \quad (8)$$

$$\theta = \pi/4 - 1/2 \arctan\left(\frac{19\lambda Ca}{20}\right) \quad (9)$$

Für die beiden Grenzfälle, in denen entweder die Grenzflächenspannung dominiert oder die viskosen Kräfte, ergeben sich die beiden Gleichungen 6 und 7 von Taylor.

Cerf [Cerf (1951)] sowie Chaffey und Brenner [Chaffey und Brenner (1967)] entwickelten unabhängig voneinander einen weiteren Ausdruck für θ :

$$\theta = \pi/4 - Ca \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \right) \left(\frac{2\lambda + 3}{5} \right) \quad (10)$$

Für D zeigt der Vergleich der theoretischen Vorhersagen [Taylor (1934); Torza et al. (1972); Rumscheidt und Mason (1961); Grace (1982)] mit experimentellen Ergebnissen, dass Gl. 6 von Taylor die Daten für alle λ -Werte bei kleinen Kapillarzahlen bis $D < 0,2$ gut beschreibt, ebenso Gl. 8 von Cox. Bei großen Ca und großen λ gibt Gl. 7, bei mittleren Kapillarzahlen und mittleren bis hohen λ gibt Gl. 8 die Daten am besten wieder.

In Bezug auf den Orientierungswinkel ergibt der Vergleich mit der Theorie [Torza et al. (1972)], dass Gl. 9 von Cox für $\lambda > 1$ gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, für $\lambda < 1$ jedoch unterschätzt. Für diesen Fall ist Gl. 10 von Cerf bzw. Chaffey und Brenner gut geeignet.

2.2 Tropfenzerteilung (breakup)

1.1.1 Tropfenzerteilung (breakup) bei $Ca \approx Ca^{krit}$

Wenn der Tropfen in einem Scherfeld immer stärker deformiert wird und die Kapillarzahl einen kritischen Wert überschreitet, kann sich der Tropfen zerteilen. Der Gedanke einer kritischen Kapillarzahl Ca^{krit} wurde von Taylor eingeführt, er schlug auch eine Möglichkeit vor, diesen Wert zu berechnen: In dem Moment, in dem die Grenzflächen­spannung nicht mehr in der Lage ist, den Tropfen gegen den Widerstand der viskosen Kräfte in einer stabilen Form zu halten, wird der Tropfen beginnen, sich zu zerteilen. Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies, dass Δp aufgrund der Scherung (s. Gl. 4) größer wird als die aus der Grenzflächen­spannung resultierende Druckdifferenz (s. Gl. 5). Dabei wird angenommen, dass die Deformation vernachlässigbar gering ist und der Orientierungswinkel bei 45° liegt:

$$4\dot{\gamma}\eta_m \frac{(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)} > \frac{2\gamma_{12}}{R_0} \quad (11)$$

Mit Gl. 6 ergibt sich für die kritische Deformation und die kritische Kapillarzahl:

$$\begin{aligned} D^{krit} &= 0,5 \\ Ca^{krit} &= 0,5 \frac{16\lambda + 16}{19\lambda + 16} \end{aligned} \quad (12)$$

In den Arbeiten von Taylor [Taylor (1934)], Rumscheidt und Mason [Rumscheidt und Mason (1961)], Torza [Torza et al. (1972)] und Grace [Grace (1982)] konnte experimentell bestätigt werden, dass dies für $0,1 > \lambda > 1$ gilt.

Rumscheidt und Mason [Rumscheidt und Mason (1961)] führten eine systematische Studie über die Deformation und die Zerteilung von Tropfen in einem Scherfeld durch. Eine schematische Zusammenfassung ihrer Ergebnisse ist in Abb. 4 zu sehen.

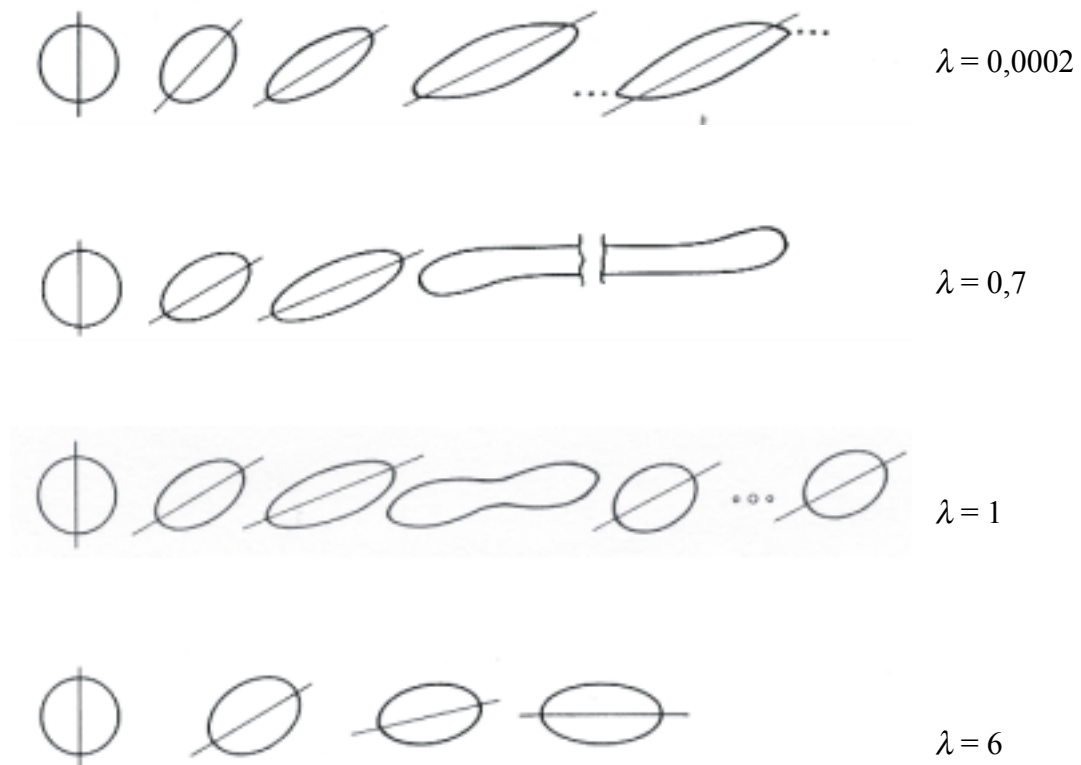


Abb. 4. Prinzipielle Arten der Deformation und der Tropfenzerteilung in einem Scherfeld bei $\lambda = 0,0002$, $0,7$, 1 und 6 mit (von links nach rechts) steigender Kapillargahl, bis $Ca \approx Ca^{\text{krit}}$ (Nach Rumscheidt und Mason [Rumscheidt und Mason (1961)])

Zu Beginn wird der Tropfen nur leicht deformiert und nimmt einen Winkel von 45° zur Fließrichtung ein. Mit steigender Kapillargahl (und zunehmender Deformation) lassen sich 4 Arten der Deformation und der Tropfenzerteilung unterscheiden:

- $\lambda \ll 1$: Der Tropfen nimmt eine sigmoidale Form mit spitzen Enden ein und kleine Tropfen werden von diesen Enden abgeschieden („tip-streaming“), bis das Volumen und damit Ca soweit erniedrigt wird, dass er zu einer kugeligen Gestalt zurückfindet.
- $0,1 < \lambda < 4$: Hier muss zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Wenn $Ca \approx Ca^{\text{krit}}$ ist, dann wird der mittlere Teil des deformierten Tropfens im Laufe der Zeit immer dünner, bis der Tropfen in 2 gleich große und mehrere kleine Satellitentropfen zerfällt. Bei $Ca > Ca^{\text{krit}}$ verformt sich der Tropfen zu einem langen zylindrischen Faden, der dann aufgrund von Rayleigh-Instabilitäten in sehr viele kleine Tropfen zerfällt. In der obigen Abbildung wurde der Tropfen mit $\lambda = 0,7$ stufenweise deformiert, weshalb die Kapillargahl nach einem der Sprünge größer als Ca^{krit} wird und der Tropfen zu einem langen Faden verformt wird; wenn Ca allmählich erhöht wird, dem Tropfen also immer die Möglichkeit gegeben wird, seine Gleichgewichtsform einzunehmen, wird er (wie der oben gezeigte mit $\lambda = 1$) in 2 große und mehrere kleine Tropfen zerfallen.

- $\lambda > 4$: Man erhält einen ellipsoiden Tropfen, der sich in der Fließrichtung orientiert und durch keine Scherrate zerteilt werden kann.

Eine sehr umfassende systematische Studie über die Tropfenzerteilung für Systeme mit Viskositätsverhältnissen von $10^{-6} - 10^3$ stammt von Grace [Grace (1982)]. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse in Form einer Auftragung von Ca^{krit} gegen λ .

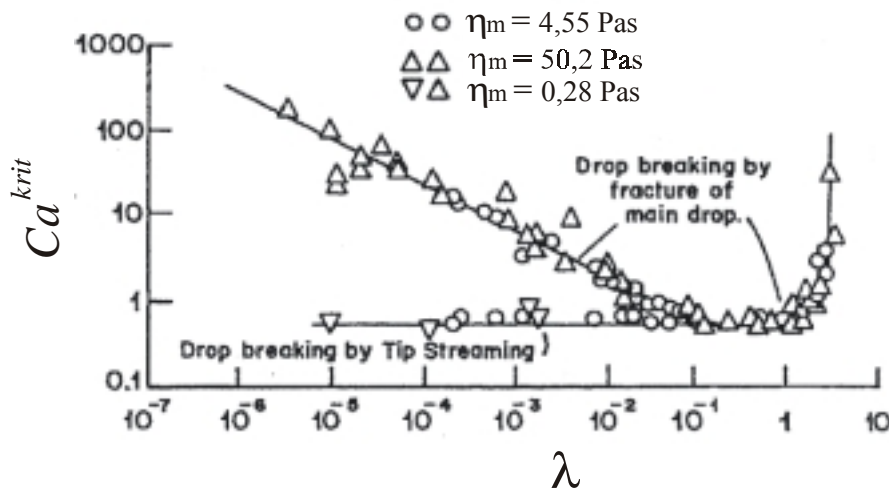


Abb. 5. Kritische Kapillarzahl in Abhängigkeit von λ im Falle reiner Scherung, dargestellt sind die Ergebnisse von Grace [Grace (1982)].

Die Ergebnisse von Grace zeigen deutlich, dass Ca^{krit} zwischen $\lambda = 0,1$ und 1 ein Minimum durchläuft, dessen Wert mit den Befunden von Taylor [Taylor (1934)], Rumscheidt und Mason [Rumscheidt und Mason (1961)] und Torza et al. [Torza et al. (1972)] übereinstimmt. Für $\lambda > 1$ steigt Ca^{krit} sehr stark an und bei λ über 4 ist keine Tropfenzerteilung mehr möglich. Für den Grenzwert für λ werden von den verschiedenen Autoren unterschiedliche Zahlen angegeben, sie liegen alle zwischen 3 und 4. Bei sehr kleinen λ nimmt Ca^{krit} ebenfalls zu, Tropfenzerteilung ist jedoch bei allen untersuchten Viskositätsverhältnissen möglich. Der linke Ast bei kleinen λ stammt von den kleinen Tropfen, die sich durch „tip-streaming“ an den Enden der deformierten Tropfen abscheiden.

Das oben Gesagte gilt nur für reine Scherströmung, im Falle von Dehnströmung gibt es keine Grenze für λ , oberhalb derer die Tropfenzerteilung unmöglich ist, die kritischen Kapillarzahlen sind niedriger und hängen in viel geringerem Maß vom Viskositätsverhältnis ab [Grace (1982)].

DeBruijn [DeBruijn (1989)] erhielt durch Anfitzen der experimentellen Daten von Grace die folgende empirische Gleichung für die kritische Kapillarzahl in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis bei reiner Scherströmung:

$$\log Ca^{krit} = -0,506 - 0,0994 \log \lambda + 0,124 (\log \lambda)^2 - \frac{0,115}{\log \lambda - \log \lambda^{krit}} \quad (13)$$

mit $\lambda^{krit} = 4,08$

Die kleinstmöglichen Radien der entstehenden Tropfen lassen sich unter der Annahme abschätzen, dass der kleinste noch zerteilbare Tropfen mit dem Radius R^{krit} in zwei Tochtertropfen und einige vernachlässigbare Satellitentropfen zerfällt. R^{krit} kann aus Gl. 12 bzw. 13 berechnet werden, aus der Volumenerhaltung folgt für den Radius $R_{Tropfen}$ der entstanden Tropfen [Janssen (1993)]:

$$R_{Tropfen} = \frac{Ca^{krit} \gamma_{12}}{\eta_m \dot{\gamma}} 2^{-1/3} \quad (14)$$

2.2.2 Tropfenzerteilung (breakup) bei $Ca \gg Ca^{krit}$

Wenn die Kapillarzahl mindestens zweimal so groß wie Ca^{krit} ist, wird der Tropfen affin mit der Matrix deformiert, d. h., D wird nur von der makroskopisch angelegten Deformation γ (Schерung) bestimmt und die Grenzfläche besitzt keinen Einfluss darauf [Elemans et al. (1993)]. Gleichungen, die die Tropfendimensionen bei affiner Deformation basierend auf unterschiedlichen Tropfenformen (z. B. ellipsoid oder zylindrisch) beschreiben, sind bei Jansseune et al. [Jansseune et al. (2001)] zu finden. Der Tropfen verformt sich zu einem langen Faden, auf dessen Oberfläche bei Beendigung der Schерung sinuidale Störungen auftreten, bis diese groß genug werden und der Faden dann in viele kleine Tropfen zerfällt. Dieser Mechanismus wird Rayleighinstabilität genannt und soll im Folgenden erläutert werden. In Abb. 6 ist ein Schema einer sich entwickelnden Rayleighinstabilität mit den dazugehörigen Definitionen der geometrischen Parameter skizziert:

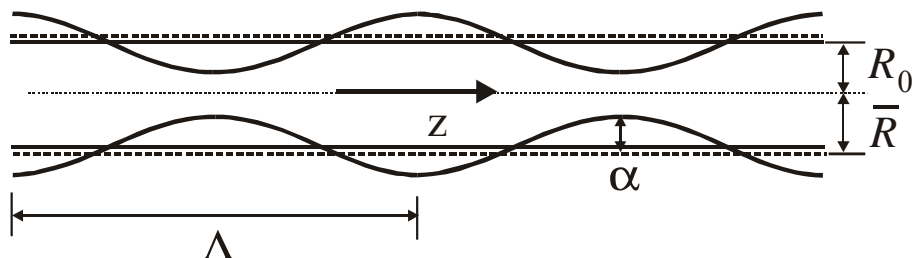


Abb. 6. Schema einer Rayleighinstabilität an einem langen Faden mit dazugehörigen Definitionen der geometrischen Parameter

- mit Λ : Wellenlänge der sinuidalen Störung
 α : Amplitude der Störung
 R_0 : Radius des Fadens zu Beginn der Störung
 \bar{R} : mittlerer Radius des Fadens
 z : Hauptachse des Fadens

Das Wachstum der Instabilitäten in Ruhe wurde theoretisch von Tomotika [Tomotika (1936); Tomotika (1935)] unter den folgenden Annahmen untersucht:

- Der Faden ist unendlich lang.
- Der Faden und die Matrixphase verhalten sich newtonisch und sind inkompressibel.
- Die Trägheitskräfte sind vernachlässigbar im Vergleich zu den viskosen Kräften.
- Die Störungen sind klein, sinuidal und symmetrisch zur Hauptachse des Fadens.
- Der Unterschied in den Normalspannungskräften inner- und außerhalb des Fadens wird nur durch die Grenzflächenspannung verursacht.

Der Radius entlang der z-Achse wird dann folgendermaßen beschrieben:

$$R(z) = \bar{R} + \alpha \sin\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad (15)$$

Aus der Volumenerhaltung folgt der mittlere Radius:

$$\bar{R}^2 = R_0^2 - \alpha^2 / 2 \quad (16)$$

Aus der Berechnung der Oberfläche des sinuidal gestörten Fadens ergibt sich, dass diese bei weiterem Wachstum der Störung kleiner wird, wenn $\Lambda > 2\pi R$, die Wellenlänge also größer als der anfängliche Umfang des Fadens ist. Tomotika zeigte, dass unter dieser Bedingung die Amplitude exponentiell zunimmt:

$$\alpha = \alpha_0 e^{qt} \quad (17)$$

- mit α_0 : Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$
 q : Wachstumsgeschwindigkeit

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$q = \frac{\gamma_{12} \Omega(x, \lambda)}{2\eta_m R_0} \quad (18)$$

Ω ist eine dimensionslose Wachstumsfunktion in Abhängigkeit von λ und der Wellenzahl x , die wie folgt definiert ist:

$$x = \frac{2\pi R_0}{\Lambda} \quad (19)$$

$\Omega(x, \lambda)$ kann aus Tomotikas [Tomotika (1935)] Originalgleichungen berechnet werden, sie ist in der Literatur auch tabelliert [Chappelear (1964)] oder graphisch [Elmendorp (1986)] zu finden. Diese Funktion zeigt ein Maximum bei einer bestimmten Wellenlänge Λ_{\max} , welches von λ abhängt. Zu Beginn der Störungen sind noch alle Wellenlängen mit gleich großer Amplitude enthalten, schließlich wird die Störung mit Λ_{\max} zum Zerfall führen, da sie am schnellsten wächst.

Aus Gl. 15 ist ersichtlich, dass die Tropfenzerteilung stattfindet, wenn α die Größe des mittleren Radius erreicht, nach Gl. 16 ist das bei $\alpha_b = \sqrt{2/3} R_0$ der Fall. Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit q der Störung bekannt ist, lässt sich mit Hilfe von Gl. 17 die Zeit t_b berechnen, die der Tropfen zur Zerteilung braucht:

$$t_b = \frac{1}{q} \ln \left(\frac{\alpha_b}{\alpha_0} \right) = \frac{1}{q} \ln \left(\frac{0,81 R_0}{\alpha_0} \right) \quad (20)$$

Aus dem Anfangsradius des Fadens lässt sich der Radius der entstehenden Tropfen aus der dominierenden Wellenlänge abschätzen, wobei die zwischen den größeren Tropfen entstehenden Satellitentröpfchen vernachlässigt werden [Mikami et al. (1975)]:

$$R_{\text{Tropfen}} = R_0 \sqrt[3]{\frac{3\pi}{2\chi_m}} \quad (21)$$

mit χ_m : Wellenzahl der Wellenlänge Λ_m

Das bisher Gesagte gilt für einen langen Faden in Ruhe. Scher- und Dehnströmungen wirken jedoch stabilisierend auf einen zu einem langen Faden deformierten Tropfen, da das Wachstum der sinuidalen Störung behindert wird. Das externe Scherfeld dämpft die Störungen, so dass der Zerfall später eintritt und der Tropfen in der Zwischenzeit zu einem noch längeren Faden deformiert wird. Unter Umständen werden die Störungen auf der Oberfläche des Fadens so stark unterdrückt, dass der Tropfenzerfall verhindert wird. Erst nach Beendigung der Scherung werden die Rayleighinstabilitäten in solchen Fällen wirksam. Die Ursache liegt in der ständig wachsenden Deformation des Tropfens, dadurch ändert sich die Wellenlänge der entstehenden Störung laufend, bei Scherung wird der Tropfen zudem aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten an der Grenzfläche asymmetrisch

verformt, wie in Abb. 7 dargestellt ist. Dies führt zu einer nicht achsensymmetrischen Phasenverschiebung der Störung.

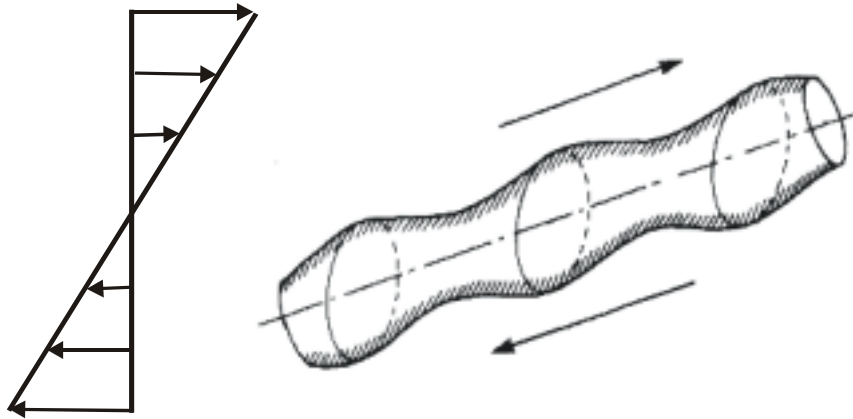


Abb. 7. Entwicklung von Rayleighinstabilitäten an einem deformierten Tropfen unter Scherung [Khakhar und Ottino (1987)]

Khakhar und Ottino [Khakhar und Ottino (1987)] entwickelten ein Modell zur Beschreibung der Tropfenzerteilung unter Scher- und Dehnströmung, die die Asymmetrie vernachlässigt. Mit diesem Modell lassen sich qualitative Aussagen über den Einfluss von Materialparametern auf die Zerfallskinetik machen, z. B. gilt folgende Relation für die Zerfallszeit t_b :

$$(1 + ct_b) \propto (cCa)^{0,65} \quad (22)$$

mit $c = 2 \tan \theta_0$; θ_0 ist der Winkel zu Beginn der Instabilität zwischen der Hauptachse des Fadens und der Fließrichtung.

Die Radien der entstehenden Tropfen nehmen mit zunehmender Deformationsgeschwindigkeit ab und können durch die folgende Relation wiedergegeben werden:

$$\frac{R_{\text{Tropfen}}}{R_0} \propto (cCa)^{-0,32} \quad (23)$$

Die Anzahl der entstehenden Tropfen wird beschrieben durch:

$$N \propto (cCa)^{-0,96} \quad (24)$$

Die große Schwierigkeit in der genauen Berechnung liegt in der Bestimmung der anfänglichen Parameter R_0 und θ_0 , da hier als Zeitpunkt $t = 0$ der Beginn der Störung definiert ist. Experimentell sind diese Werte nur äußerst schwer zu erhalten.

Die Zerfallszeit wird z.T. auch definiert als die Zeit zwischen Start der Scherung und vollendetem breakup. Hier werden 3 verschiedene Vorgänge mit 3 unterschiedlichen Zeitskalen in einem zusammengefasst [Janssen (1993)]:

- Deformation des ursprünglichen Tropfens mit $t \propto \eta_m R / \gamma_{12}$.
- Im zweiten Schritt wird der instabile Tropfen affin deformiert mit $t \propto 1 / \dot{\gamma}$.
- Der dritte Schritt umfasst die Entwicklung der Rayleighinstabilitäten mit Zerfall des Fadens, hier ist $t \propto \eta_m R_{Faden} / \gamma_{12}$.

Zusammenfassend lassen sich 2 Grenzfälle für die Tropfenzerteilung unterscheiden:

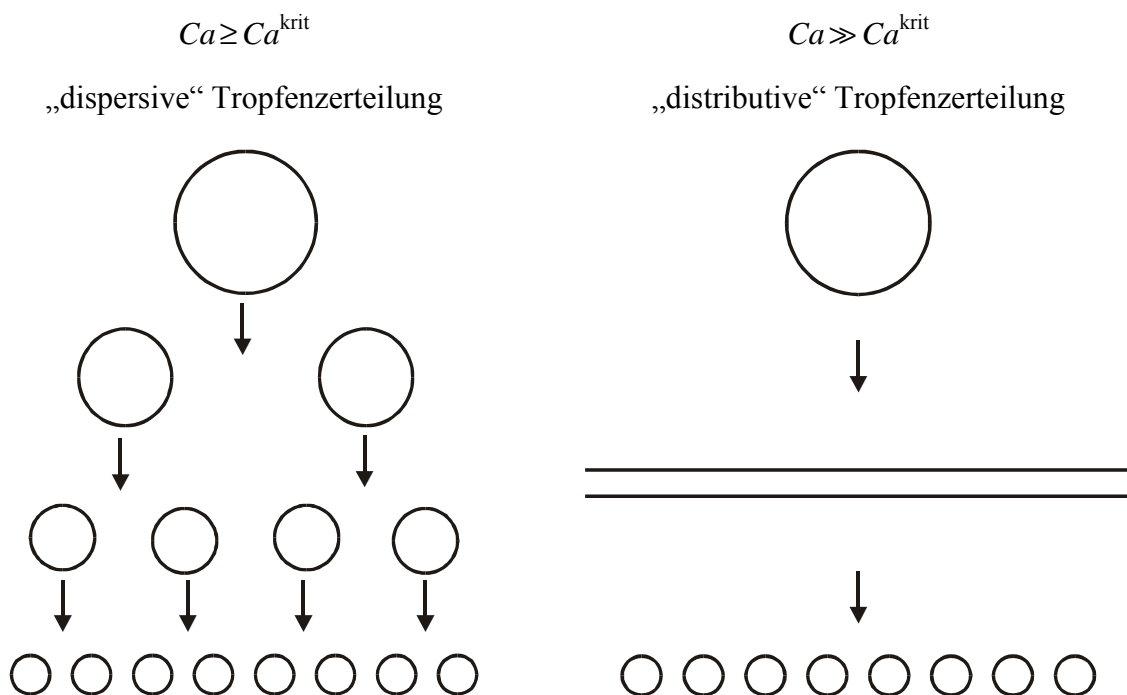


Abb. 8. Schemata der Dispersionsprozesse in Abhängigkeit von der Kapillarzahl

Wenn die Kapillarzahl die Größe des kritischen Wertes erreicht, wird beim „dispersiven“ Mechanismus ein großer Tropfen stufenweise immer kleiner. Beim „distributiven“ Mechanismus muss die Kapillarzahl mindestens zweimal so groß wie Ca^{krit} sein, der Tropfen wird dann affin mit der Matrix deformiert und zerfällt aufgrund von Rayleighinstabilitäten in viele kleine Tropfen.

Wenn die Scherung ausgeschaltet wird, bevor der Faden zerfallen ist, treten nur bei einem Verhältnis von $L/R_0 > 15$ reine Rayleighinstabilitäten auf [Stone et al. (1986); Stone und Leal (1988)], für $6 < L/R_0 < 15$ formen sich die Enden des Fadens schneller wieder zu kugelförmigen Tropfen als der gesamte Faden, deshalb werden die Enden als einzelne

Tropfen abgeschieden. Der restliche Faden relaxiert weiter und der Vorgang wiederholt sich. Dieser Prozess wird „end-pinching“ genannt.

2.3 Koaleszenz

Mit Koaleszenz wird das Zusammenwachsen von einzelnen Tropfen in einem inhomogenen System zu größeren Tropfen bezeichnet. Koaleszenz in Zweiphasensystemen kann schon bei sehr niedrigen Konzentrationen einer Komponente auftreten. Elmendorp [Elmendorp (1986)] stellte z. B. schon bei 0,5 vol-% Polypropylen in Polystyrol Koaleszenz fest. Sie kann durch verschiedene Kräfte hervorgerufen werden, z. B. Schwerkraft, Diffusion (Ostwaldreifung), Brown'sche Bewegung oder Scherung. In der vorliegenden Arbeit wurde nur die scherinduzierte Koaleszenz untersucht, deshalb wird hier nur diese vorgestellt. Zunächst folgt eine qualitative Beschreibung, an die sich dann ein Überblick über die in der Literatur vertretenen Theorien anschließt.

Die scherinduzierte Koaleszenz lässt sich in vier einzelne Schritte unterteilen:

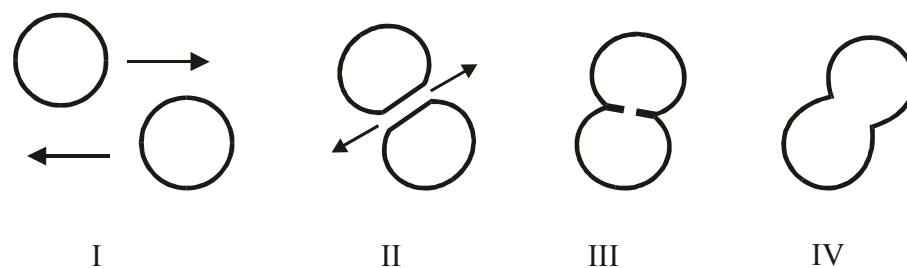


Abb. 9. Ablauf der Koaleszenz zweier kugelförmiger Tropfen in einem reinen Scherfeld

- I. Kollision der Tropfen
- II. Abfließen des aus Matrixphase bestehenden Films („film drainage“), der die beiden Tropfen trennt
- III. Riss des Films zwischen den beiden Tropfen
- IV. Zusammenfließen der beiden Tropfen und Formrelaxation

Damit zwei Tropfen koaleszieren können, müssen sie sich zunächst einmal treffen. Zwei wichtige Größen sind deshalb die Kollisionswahrscheinlichkeit P_{coll} , die die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision innerhalb eines gegebenen Zeitintervalls angibt, und die

Kollisionsfrequenz C , die als Anzahl der auftretenden Kollisionen pro Zeitintervall definiert ist ($1/C$ entspricht der Zeit, bis eine Kollision stattgefunden hat). Wenn der Abstand zwischen zwei Tropfen einen bestimmten Wert h_0 unterschreitet, nähern sie sich aufgrund der nun wirksam werdenden hydrodynamischen Kräfte weiter an und flachen an der Kontaktstelle ab. Gleichzeitig fließt die Matrixphase, die nur noch einen Film zwischen den beiden Tropfen bildet, aus dem Zwischenraum heraus. Wenn der Film eine kritische Dicke h_{krit} erreicht hat, lassen ihn die Van der Waals-Kräfte instabil werden und er reißt. Dies kann allerdings nur dann eintreten, wenn die Kontaktzeit t_{con} länger als die für den „film drainage“ benötigte Zeit t_{drain} ist. Ansonsten drehen sich die beiden Tropfen nur umeinander herum und trennen sich wieder. Das Herausfließen der Matrixphase aus dem Zwischenraum ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, für den in der Literatur (Elmendorp [Elmendorp und Van der Vegt (1986)], Chesters [Chesters (1991)], Janssen [Janssen (1993)]) unterschiedliche Modelle je nach Eigenschaften der Kontaktkraft und der Grenzfläche aufgestellt wurden. Auch für das Abfließen des Films kann eine Wahrscheinlichkeit angegeben werden. Die beiden letzten Schritte sind für den Ablauf der Koaleszenz nicht mehr von Bedeutung, solange die Kapillarzahl nicht über dem kritischen Wert liegt und sich der Tropfen wieder teilt.

Teilchenkollision

Aus einem rein ballistischen Ansatz (alle hydrodynamischen Wechselwirkungen wurden ignoriert) erhielt Smoluchowki [Smoluchowski (1917)] für die Kollisionsfrequenz zweier Teilchen:

$$J_{ik}^S = \frac{1}{6} n_i n_k (D_i + D_k)^3 \dot{\gamma} \quad (25)$$

mit J_{ik}^S : Koaleszenzhäufigkeit

n_i : Teilchenzahl pro Volumen mit dem Durchmesser D_i

n_i ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$n_i = \frac{6\varphi}{\pi D_i^3} \quad (26)$$

mit φ : Phasenvolumenbruch

Mit dieser Definition gilt für ein monodisperses System aus Teilchen mit dem Durchmesser D bei einem Phasenvolumenbruch φ der folgende Ausdruck für die Koaleszenzgeschwindigkeit C . Die rechte Seite der Gleichung wurde mit $\frac{1}{2}$ multipliziert, da immer zwei Tropfen an einem Koaleszenzereignis teilnehmen.

$$C = \frac{2}{3} \dot{\gamma} n^2 D^3 = \frac{24 \dot{\gamma} \phi^2}{\pi^2 D^3} \quad (27)$$

Dieser Ausdruck gibt jedoch ein sehr idealisiertes Bild wieder, da weder unterschiedliche Kollisionswinkel, noch unterschiedliche Tropfenformen oder die Polydispersität der Tropfengrößen berücksichtigt wurden. Das Verhältnis zwischen der benötigten Kollisionszeit t_{coll} und der verfügbaren Zeit t bestimmt, ob eine Kollision stattfindet oder nicht. Die Kollisionswahrscheinlichkeit P_{coll} ist durch die nächste Gleichung gegeben:

$$P_{\text{coll}} = \exp\left(\frac{-t_{\text{coll}}}{t}\right) \quad (28)$$

Für $t_{\text{coll}} \ll t$ beträgt die Wahrscheinlichkeit 1, für $t \gg t_{\text{coll}}$ findet keine Kollision statt ($P_{\text{coll}} = 0$). Sie nimmt mit steigender Scherrate und Volumenbruch zu, ist jedoch unabhängig von der Tropfengröße.

Abfließen des Filmes (film drainage)

Wenn sich zwei Tropfen weiter als den Abstand h_0 angenähert haben, ziehen sie sich aufgrund der hydrodynamischen Kraft F gegenseitig an. Für das nun erfolgende Abfließen des Matrixfilmes aus dem Raum zwischen den beiden Tropfen existieren mehrere Theorien, die sich in der Beschreibung der Grenzflächenmobilität unterscheiden. Einen sehr guten Überblick geben ein Artikel von Chesters [Chesters (1991)] sowie die Doktorarbeit von Janssen [Janssen (1993)]. Die Theorien gliedern sich in folgender Weise:

- **Immobilie Grenzfläche (IMI):** Die Grenzfläche deformiert sich unter dem Einfluss der Scherkräfte im Film nicht und bewegt sich somit nicht senkrecht zur Annäherungsrichtung; dieses Modell ist für Blends mit $\lambda \gg 1$ [Minale et al. (1997)] oder wenn ein grenzflächenaktives Additiv zugegeben wurde.
- **Teilweise mobile Grenzfläche (PMI):** Der Hauptwiderstand gegen das Abfließen des Films stammt von der viskosen Kraft im Inneren des Tropfens, hier ist $\lambda \approx 1$ [Minale et al. (1997)]. Dieses Modell berücksichtigt als einziges den Fluss innerhalb des Tropfens.
- **Völlig mobile Grenzfläche (FMI):** Die Tropfenphase setzt dem Abfließen des Films keinen Widerstand entgegen, die Grenzfläche des Teilchens bewegt sich mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Film aus Matrixphase; diese Beschreibung eignet sich für Systeme mit $\lambda \ll 1$ [Minale et al. (1997)].

Zur besseren Vorstellung der oben beschriebenen Modelle sind unten Schemazeichnungen zu sehen, die die Mitwirkung der Grenzflächen und die daraus resultierenden unterschiedlichen Scherfelder zwischen den beiden kollidierenden Tropfen veranschaulichen:

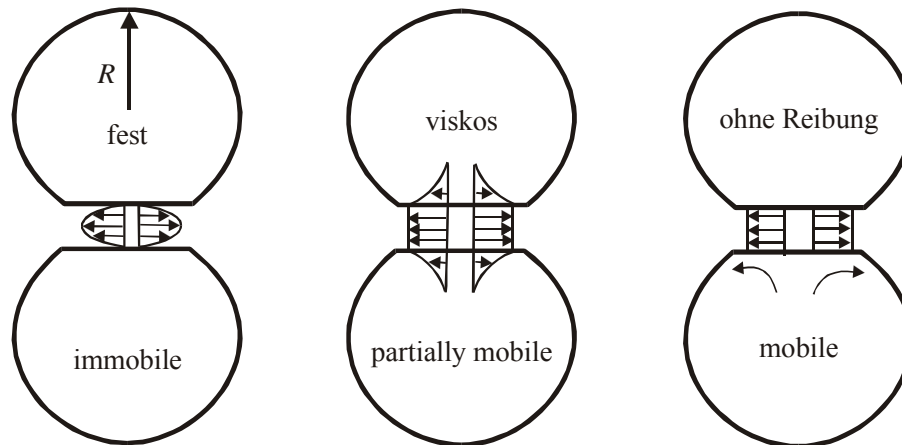


Abb. 10. Modelle für die Mobilität des Films, der die beiden koaleszierenden Tropfen trennt (Nach Janssen [Janssen (1993)]).

Wenn die im Folgenden aufgelisteten Voraussetzungen gelten, wird die Geschwindigkeit des Abfließens des Films je nach Modell durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

- Es handelt sich um deformierbare Tropfen,
- die Kollision findet achsensymmetrisch statt,
- der die Tropfen an der Kontaktstelle trennende Film wird von zwei parallel liegenden Flächen begrenzt,
- F ist konstant,
- es handelt sich um viskoses Fließen.
-

IMI [MacKay und Mason (1963)]:

$$-\frac{dh}{dt} \approx \frac{8\pi\gamma_{12}^2 h^3}{3\eta_m R^2 F} \quad (29 \text{ a})$$

PMI [Chesters (1988)]:

$$-\frac{dh}{dt} \approx \frac{2(2\pi\gamma_{12} / R)^{3/2} h^2}{\pi\eta_d R^2 F^{1/2}} \quad (29 \text{ b})$$

FMI [Chesters (1975)]:

$$-\frac{dh}{dt} \sim \frac{2\gamma_{12} h}{3\eta_m R} \quad (29 \text{ c})$$

Durch Integrieren der Gleichungen 29 a-c von h_0 (Beginn des Abfließens) bis h_{krit} (Reißen des Films) erhält man die für das Abfließen des Films benötigte Zeit:

IMI:

$$t_{\text{drain}} \approx \frac{3\eta_m R^2 F}{16\pi\gamma_{12}^2} \left(\frac{1}{h_{\text{krit}}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (30 \text{ a})$$

PMI:

$$t_{\text{drain}} \approx \frac{\pi\eta_d F^{1/2}}{2(2\pi\gamma_{12} / R)^{3/2}} \left(\frac{1}{h_{\text{krit}}} - \frac{1}{h_0} \right) \quad (30 \text{ b})$$

FMI:

$$t_{\text{drain}} \approx \frac{3\eta_m R}{2\gamma_{12}} \ln \frac{h_0}{h_{\text{krit}}} \quad (30 \text{ c})$$

Die Kontaktkraft F entspricht dem Stoke'schen Widerstand der Teilchen, sie kann aus dem externen Scherfeld abgeschätzt werden:

$$F \sim 6\pi\eta_m \dot{\gamma} R^2 \quad (31)$$

Der Abstand h zwischen den beiden Tropfen nimmt mit der Zeit ab, h_0 entspricht per Definition dem Abstand, in dem $\frac{-dh}{dt} = \dot{\gamma} R$ gilt, mit Hilfe von Gl. 29 a-c lässt sich für jedes Modell ein Ausdruck für h_0 in Abhängigkeit von Ca , R und λ gewinnen.

h_{krit} wird durch die Van der Waals-Kräfte bestimmt. Chesters [Chesters (1991)] schlug dafür die folgende Annäherung vor:

$$h_{\text{krit}} \approx \left(\frac{AR}{8\pi\gamma_{12}} \right)^{1/3} \quad (32)$$

A ist die materialabhängige Hamakerkonstante, sie liegt häufig bei etwa 10^{-20} J. Für einen Tropfen mit $R = 10 \mu\text{m}$ und $\gamma_{12} = 2 \text{ mN/m}$ ergibt sich aus Gl. 32 $h_{\text{krit}} = 10^{-8} \text{ m}$. Häufig wird h_{krit} jedoch als anpassbarer Parameter verwendet, in dem Abweichungen vom theoretisch vorhergesagten Verhalten oder nicht berücksichtigte Umstände wie z. B. Konzentrationseffekte zusammengefasst werden [Minale et al. (1998)].

Aus den Gleichungen 30a-c wird deutlich, dass alle drei Modelle für größere Tropfen eine längere Zeit für das Abfließen des Films vorhersagen. Dies liegt zum einen an einem niedrigeren Maximum (peak) des Druckunterschiedes in der Mitte des Films bei größeren Radien der Teilchen, zum anderen wird die abgeflachte Kontaktstelle bei größeren Tropfen größer und eine größere Menge an Matrixphase muss aus dem Zwischenraum abfließen, was

mehr Zeit in Anspruch nimmt. Deshalb ist zu erwarten, dass kleinere Tropfen besser miteinander koaleszieren als große. Weiterhin lässt sich daraus die Schlussfolgerung ziehen, dass ab einer gewissen Tropfengröße die Kontaktfläche zu groß wird, als dass alles Matrixmaterial in der zur Verfügung stehenden Zeit aus dem Spalt befördert werden kann. Oberhalb einer bestimmten Tropfengröße kann Koaleszenz deshalb nicht mehr stattfinden.

Sowohl aus dem IMI- als auch dem PMI-Modell folgt eine Verlängerung von t_{drain} mit zunehmender hydrodynamischer Anziehungskraft. Je stärker die beiden Tropfen aneinander gedrängt werden, desto größer werden die Kontaktfläche und die Substanzmenge, die aus dem Zwischenraum über eine größere Strecke transportiert werden muss. Deshalb sollten schwächere Stöße (kleinere Scherraten, die allerdings auch durch eine längere Kontaktzeit in die gleiche Richtung wirken) die Koaleszenz erleichtern.

Wenn die zwei kollidierenden Tropfen nicht die gleiche Größe besitzen, sind die obigen Gleichungen trotzdem gültig, wenn für R der äquivalente Tropfenradius verwendet wird:

$$R_{\text{äq}}^{-1} = (R_1^{-1} + R_2^{-1}) / 2 \quad (33)$$

Wie bei der Kollisionswahrscheinlichkeit lässt sich aus der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit t_{con} und der benötigten Zeit t_{drain} die Wahrscheinlichkeit P_{drain} für das vollständige Abfließen des Films bilden:

$$P_{\text{drain}} = e^{-\frac{t_{\text{drain}}}{t_{\text{con}}}} \quad (34)$$

Auch hier variiert die Wahrscheinlichkeit zwischen dem Wert 1 für $t_{\text{drain}} \ll t_{\text{con}}$ und 0 für $t_{\text{drain}} \gg t_{\text{con}}$. Die Kontaktzeit t_{con} kann aus der externen Scherrate abgeschätzt werden:

$$t_{\text{con}} \sim 1/\dot{\gamma} \quad (35)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung und Gleichungen 30 a-c in Gl. 34 werden Ausdrücke für die Filmabfließwahrscheinlichkeiten nach den einzelnen Modellen erhalten. Die Koaleszenzwahrscheinlichkeit setzt sich aus der Kollisionswahrscheinlichkeit und der Wahrscheinlichkeit für das Herausfließen des Films zusammen:

$$P_{\text{coal}} = P_{\text{coll}} P_{\text{drain}} = e^{-\frac{t_{\text{coll}}}{t}} e^{-\frac{t_{\text{drain}}}{t_{\text{con}}}} \quad (36)$$

Unter der Voraussetzung, dass lange genug geschert wird sowie $t \gg t_{\text{coll}}$, kann $P_{\text{coll}} = 1$ gesetzt werden. Als Kriterium für das Eintreten eines Koaleszenzereignisses wird die folgende Bedingung gewählt: Ist die zur Verfügung stehende Zeit t_{con} größer als die benötigte Zeit t_{drain} , so findet Koaleszenz mit der Wahrscheinlichkeit 1 statt, bei $t_{\text{con}} < t_{\text{drain}}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür gleich 0. Für den Fall $t_{\text{con}} = t_{\text{drain}}$ kann durch Einsetzen von Gl.31 und 35 in Gl. 30 a-c eine kritische Tropfengröße berechnet werden, unterhalb derer

Koaleszenz möglich ist. Oberhalb ist Koaleszenz jedoch nicht möglich. Wenn die Terme $1/h_0^2$ und $1/h_0$ in Gl. 30 a und b vernachlässigt werden, da $h_0 \gg h_{krit}$ sowie in Gl. 30 c h_0 durch R angenähert wird, gelten die folgenden Gleichungen für R [Janssen und Meijer (1995); Janssen (1993)]:

IMI

$$R = \left(\frac{8}{9}\right)^{1/4} h_{krit}^{1/2} \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}}\right)^{-1/2} \quad (37 \text{ a})$$

PMI:

$$R = \left(\frac{16}{3}\right)^{1/5} \left(\frac{h_{krit}}{\lambda}\right)^{2/5} \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}}\right)^{-3/5} \quad (37 \text{ b})$$

FMI:

$$R \ln\left(\frac{R}{h_{krit}}\right) = \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{21}}\right)^{-1} \quad (37 \text{ c})$$

Diese drei Gleichungen sagen die größtmögliche Tropfengröße voraus, die durch Koaleszenz erreicht werden kann, wenn h_{krit} bekannt ist. Häufig wird h_{krit} jedoch aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der bei Koaleszenzexperimenten erhaltenen stationären Radien gegen $\dot{\gamma}$ und anschließender Anpassung einer der drei obigen Gleichungen bestimmt. In experimentellen Arbeiten hat sich herausgestellt, dass bei binären Mischungen aus reinen Polymeren die Ergebnisse am besten durch das Modell der teilweise mobilen Grenzschicht beschrieben werden [Minale et al. (1998); Minale et al. (1997)]. Häufig liegt der angepasste Wert für h_{krit} deutlich über dem nach Gl. 32 theoretisch berechneten. Minale et al. [Minale et al. (1998)] erhalten Werte zwischen 10^{-7} m und $3 \cdot 10^{-6}$ m für das IMI- und das PMI-Modell, nur für das ungeeigneter FMI-Modell werden bei der niedrigsten untersuchten Konzentration Werte im Bereich des theoretisch erwarteten gefunden. h_{krit} erweist sich als stark konzentrationsabhängig, bei höheren Volumenbrüchen an Tropfenphase nimmt auch h_{krit} zu, der dann als anpassbarer Parameter seine physikalische Bedeutung verliert.

Bei der Herleitung der Gleichungen 37 a-c wurde immer nur von zwei Teilchen ausgegangen, der Einfluss der Konzentration auf die Tropfengröße blieb also völlig außer Acht. Deshalb sollte unabhängig von der Konzentration der Tropfenphase bei Koaleszenz immer der gleiche Radius erreicht werden, was sich im Experiment als nicht korrekt herausgestellt hat, wie z. B. in den Arbeiten von Sundararaj und Macosko [Sundararaj und Macosko (1995)], Lyu et al. [Lyu et al. (2002)], Minale et al. [Minale et al. (1998)] oder Vinkier et al. [Vinckier et al. (1998)] sehen ist, die eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der durch Koaleszenz erzielten Tropfenradien zeigen. Diese Diskrepanz dürfte an der

vorausgesetzten Kollisionswahrscheinlichkeit liegen, die bei niedrigen Konzentrationen nach längerem Scheren nicht mehr gleich 1 gesetzt werden darf, da dann in der Probe nur einige wenige große Tropfen in großer Entfernung von einander vorliegen, deren Kollisionswahrscheinlichkeit gegen null geht.

Für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Teilchengröße bei Koaleszenz schlug Chesters vor, die zeitliche Änderung der spezifischen Grenzfläche Q (Grenzfläche pro Volumen) zu betrachten [Chesters (1991)], und gibt dafür die folgende Gleichung an:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \Delta F(t)C(t)P_{coal}(t) \quad (38)$$

mit $\Delta F(t)$: Änderung der Grenzfläche pro Koaleszenzereignis,

$C(t)$: Kollisionshäufigkeit pro Volumen,

$P_{coal}(t)$: Koaleszenzwahrscheinlichkeit.

Die spezifische Grenzfläche Q lässt sich aus der Oberfläche eines Tropfen multipliziert mit der Teilchenzahl pro Volumen, n , berechnen. Mit Gl. 26 für n erhält man durch Umformen:

$$Q(t) = n(t)\pi D(t)^2 = \frac{6\varphi}{D(t)} \quad (39)$$

$\Delta S(t)$ ist definiert als Differenz der Oberfläche des entstandenen neuen Tropfens und der Oberfläche der beiden koaleszierenden Tropfen, wobei das Volumen konstant bleibt:

$$\Delta F = -\pi D(t)^2 (2 - 2^{2/3}) \quad (40)$$

Durch Kombination von Gl. 27 ($C(t)$ nach Smoluchowski [Smoluchowski (1917)]) mit Gleichungen 38 - 40 erhält man die folgende Gleichung für die Zeitabhängigkeit des Tropfendurchmessers bei Koaleszenz:

$$\frac{dD(t)}{dt} = (2 - 2^{2/3}) \frac{4\dot{\gamma}\varphi}{\pi} D(t)P_{coal}(t) \quad (41)$$

Ramic et al. [Ramic et al. (2000b)] schlugen für den einfachsten Fall der Koaleszenz unter Vernachlässigung der hydrodynamischen Wechselwirkungen (bzw. Gleichsetzen der Koaleszenzwahrscheinlichkeit mit 1) eine Gleichung für die Deformationsabhängigkeit des Durchmessers vor, die in der zeitabhängigen Form identisch ist mit Gl. 41, wenn dort $P(t)$ gleich 1 gesetzt wird.

Vinckier et al. [Vinckier et al. (1998)] machten sich den gleichen Ansatz zu Nutze, sie verwendeten für die Koaleszenzwahrscheinlichkeit jedoch das Modell der teilweise mobilen

Grenzschicht (Einsetzen von Gl. 31 und 35 in Gl. 30 b unter Verwendung der vor Gl. 37 beschriebenen Vereinfachung):

$$P_{coal}(t) = \exp \left[- \left(\frac{3}{2^9} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{h_{crit}} \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} \right)^{3/2} D(t)^{5/2} \right] \quad (42)$$

Vinkier et. al. [Vinckier et al. (1998)] sowie Tucker und Moldenaers [Tucker und Moldenaers (2002)] legen für $P(t)$ nicht das scharfe Kriterium des völligen Verbots der Koaleszenz bei $t_{con} < t_{drain}$ an, sondern verstehen die Koaleszenz als ständig fortlaufenden Prozess (die Wachstumsgeschwindigkeit wird niemals null), der sich jedoch aufgrund der starken Abnahme der Koaleszenzwahrscheinlichkeit bei wachsendem Durchmesser (Gl. 42) sehr stark verlangsamt, so dass die Tropfengröße D_G als pseudo-Grenzwert betrachtet wird, wenn ihr relativer Anstieg über einen langen Zeitraum bzw. hohe Deformation vernachlässigbar gering ist. Wenn D_G mit Hilfe von Gl. 37 b unter Einführung der Konstanten c definiert wird als

$$D_G = c \left(\frac{2^9}{3} \right)^{1/5} \left(\frac{h_{crit}}{\lambda} \right)^{2/5} \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} \right)^{-3/5} \quad (43)$$

und zusammen mit Gl. 42 in Gl. 41 eingesetzt wird, erhält man den folgenden Ausdruck für die Zeitabhängigkeit des Durchmessers:

$$\frac{dD(t)}{dt} = (2 - 2^{2/3}) \frac{4\dot{\gamma}\varphi}{\pi} D(t) \exp \left[- \left(\frac{cD(t)}{D_G(\dot{\gamma})} \right)^{5/2} \right] \quad (44)$$

Als Kriterium für das Erreichen des stationären Zustandes wird typischerweise der Wert 10^{-4} für $P(t)$ für den Fall festgesetzt, in dem $D(t)$ den Wert D_G erreicht. Daraus folgt für c der Wert 2,43 [Tucker und Moldenaers (2002)]. Je nach experimentellem Vorgehen kann auch ein anderer Wert als Grenze verwendet werden. Wird für D_G in Gl. 44 seine Definitionsgleichung eingesetzt, kürzt sich c wieder heraus.

Huneault et al. [Huneault et al. (1995)] stellen empirisch eine andere Gesetzmäßigkeit für die Koaleszenzkinetik auf, die auf Arbeiten von Utracki [Utracki (1973)] über die Koagulation von Polyvinylchlorid-Latices beruht. Sie wurde aus der Kombination verschiedener Theorien und experimenteller Beobachtungen gewonnen und benötigt eine Koaleszenzkonstante k_{koal} als anpassbaren Parameter:

$$\frac{dD(t)}{dt} = k_{koal} D(t)^{-1} \varphi^{8/3} \dot{\gamma} \quad (45)$$

Alle oben vorgestellten Modelle zur Beschreibung der Koaleszenz arbeiten mit einem mittleren Tropfenradius, d.h. mit der Annahme, dass es sich um ein monodisperses System handelt, oder Einführung eines äquivalenten Tropfenradius. Demgegenüber gibt es in der Literatur auch Modelle, die die Tropfenverteilung explizit miteinbeziehen, wie z.B. das von Patlazhan und Lindt [Patlazhan und Lindt (1996)] oder von Lyu et al. [Lyu et al. (2002)]. Hierbei müssen allerdings für jeden Fall eine größere Anzahl an Gleichungen numerisch gelöst werden. Deshalb sollen hier nur die Ergebnisse von Lyu et al. qualitativ beschrieben werden.

Die Teilchenzahl n_i entwickelt sich folgendermaßen:

$$\frac{dn_i}{dt} = \left(\frac{1}{2} \sum_{V_l+V_k=V_i} J_{lk} - \sum_{V_j=0} J_{ij} \right) + (B_{2V_i} - B_{V_i}) \quad (46)$$

mit J_{lk} als Geschwindigkeit, mit der zwei Tropfen mit R_l und ein R_k einen Tropfen R_i ergeben und J_{ij} als Geschwindigkeit, mit der ein Tropfen mit R_i durch Koaleszenz mit R_j wieder verloren geht. Der Term in der zweiten Klammer beschreibt Entstehen und Verlust von Tropfen mit R_i durch Zerteilung mit den Zerteilungsgeschwindigkeiten B_{2V_i} (2 Tropfen mit R_i entstehen) und B_{V_i} (ein Tropfen mit R_i wird zerteilt). Wenn die Tropfengröße zu klein für eine Zerteilung ist, kann die zweite Klammer unbeachtet bleiben.

Die Koaleszenzgeschwindigkeit wird wie folgt definiert:

$$J_{lk} = k E_{lk} J_{lk}^S \quad (47)$$

wobei J_{ik}^S die „ideale“ Kollisionsgeschwindigkeit nach Smoluchowski [Smoluchowski (1917)] (s. Gl. 25) ist, E_{lk} die Koaleszenzeffizienz und k ein anpassbarer Parameter, um die experimentellen Daten anzufitten. Lyu et al. verwenden für E_{lk} drei unterschiedliche Modelle:

- nach Smoluchowski: Hydrodynamische Wechselwirkungen werden vernachlässigt, die Bedeutung dessen ist in Abb. 11 bildlich erklärt: Die Strömungslinien um ein Teilchen sind gerade Linien (gestrichelt), Tropfen a trifft auf Tropfen d, solange sich der eine Tropfen innerhalb des Zylinders mit dem Radius $R_a + R_d$ auf den anderen zubewegt. Bei jedem Zusammenstoß tritt Koaleszenz ein, $E_{lk} = 1$.
- Trajektorien-Modell: Hydrodynamische Wechselwirkungen werden berücksichtigt, es kann also passieren, dass sich ein Tropfen zwar im „Windschatten“ eines anderen bewegt, aber aufgrund der Strömungslinien an diesem vorbeifließt ohne ihn tatsächlich zu berühren, wie z. B. Tropfen c in Abb. 11, während Tropfen b auf Tropfen d trifft. Der Abstand zwischen den beiden Tropfenmittelpunkten senkrecht zur Fließrichtung darf also

nicht größer sein als y_c , wenn es zu einem Aufeinandertreffen der beiden Tropfen kommen soll [Zhang und Davis (1991)]. Die Koaleszenzeffizienz wird hier als das Verhältnis zwischen korrigierter Koaleszenzgeschwindigkeit und der nach Smoluchowski berechneten definiert und ist proportional zu:

$$E_{ij} = \frac{J_{ij}}{J_{ij}^S} \sim \frac{y_c^2}{(R_a + R_d)^2} \quad (48)$$

Wang et al. [Wang et al. (1994)] {Tomotika 1935 #50} haben diese Koaleszenzeffizienz berechnet. Ihre Theorie sagt abnehmendes E_{ij} voraus, wenn das Viskositätsverhältnis steigt und das Teilchengrößenverhältnis kleiner wird; wenn es gegen null geht, wird E_{ij} ebenfalls null, d.h., Koaleszenz findet nicht statt, wenn die Teilchengrößen zu unterschiedlich sind.

- „Film drainage“-Modell: Für E_{ij} wird die Koaleszenzwahrscheinlichkeit P nach Chesters [Chesters (1991)] und Janssen [Janssen (1993)] verwendet (s. Gl. 42).

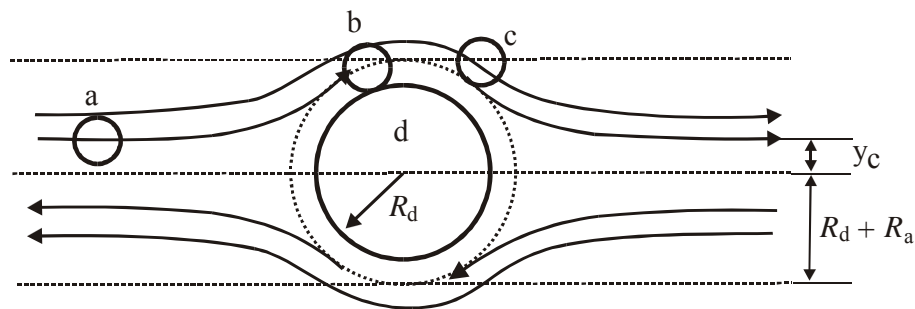


Abb. 11. Trajektorien und „Einfanggradienten“ zweier sich aufeinander zu bewegender Tropfen in einem homogenen Scherfeld. Gezeichnet nach S-P. Lyu, F.S. Bates und C.W. Macosko [Lyu et al. (2000); Lyu et al. (2002)].

Für die Überprüfung der oben vorgestellten Theorien werteten Lyu et al. eigene Koaleszenzversuche [Lyu et al. (2000)] von High Density Polyethylen (HDPE) in Polystyrol (PS) aus, in denen sie für unterschiedliche Volumenbrüche HDPE, verschiedene Scherraten und Viskositätsverhältnisse den auf das Tropfenvolumen bezogenen mittleren Radius R_V und den auf die Anzahl bezogenen mittleren Radius R_N experimentell mittels Elektronenmikroskopie bestimmt hatten. R_V zeigt mit fortschreitender Zeit einen sigmoidalen Verlauf. Bei R_N ist hingegen kaum ein Anstieg zu erkennen, was auf eine sehr große Polydispersität der Tropfengröße hinweist. Alle drei Ansätze beschreiben die zeitliche Entwicklung von R_V korrekt, R_N wird jedoch nur durch das Trajektorien-Modell korrekt wiedergegeben, die beiden anderen sagen für R_N ebenfalls einen s-förmigen Verlauf voraus

und damit eine viel geringere Polydispersität der Tropfengröße als Lyu et al. tatsächlich beobachteten.

Zusammenfassung von Zerteilung und Koaleszenz von Tropfen in einer Matrix

Bisher wurden die Tropfenzerteilung und die Koaleszenz als einzelne Prozesse betrachtet. In einem realen System können beide gemeinsam oder allein stattfinden. Ein nützlicher Weg, die wahrscheinlich ablaufenden Vorgänge in Abhängigkeit von Größe und Scherrate darzustellen, wurde als erstes von Elmendorp [Elmendorp und Van der Vegt (1986)] vorgeschlagen. Er kombinierte das Kriterium der gegen Zerteilung gerade noch stabilen kritischen Tropfengröße (Gl. 13 von DeBruijn nach experimentellen Daten von Grace) mit dem Kriterium für den bei einer Scherrate gerade noch durch Koaleszenz erreichbaren Tropfenradius (Gleichungen 37a-c) zu einer Art „Landkarte“ (in dieser Arbeit Elmendorp-Diagramm genannt), aus der sich ablesen lässt, ob in einem System eher Koaleszenz oder Zerteilung stattfindet und welche Tropfengröße zu erwarten ist:

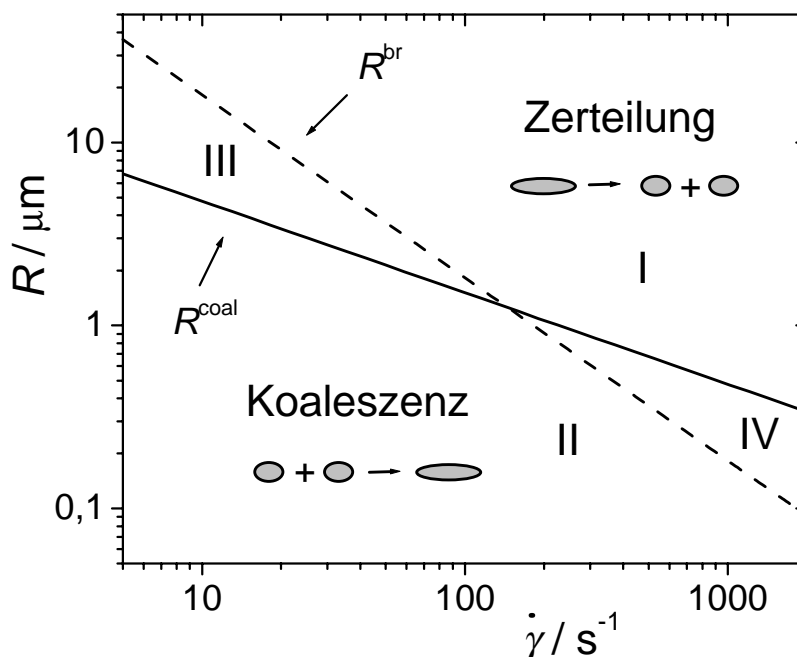


Abb. 12. Schematisches Elmendorp-Diagramm: die gestrichelte Linie entspricht dem Zerteilungskriterium von DeBruijn (Gl. 13), die durchgezogene Linie dem durch Koaleszenz erreichbaren Radius nach dem PMI-Modell (Gl. 37 b).

Die Zerteilungskurve nach DeBruijn ist gestrichelt dargestellt, Tropfenradien, die oberhalb dieser Gerade liegen, sind instabil und werden zerteilt. Die durchgezogene Linie kennzeichnet Koaleszenz, Tropfen mit Radien unterhalb dieser Kurve können koaleszieren,

oberhalb davon wachsen sie nicht mehr. Aufgrund der unterschiedlichen Steigungen der beiden Kurven schneiden sie sich und teilen das Diagramm in 4 Zonen:

- I. Die Tropfen können sich nur deformieren und zerteilen, wobei der Zerteilungsmechanismus durch das Viskositätsverhältnis und die Vorgeschichte bestimmt wird.
- II. Die Tropfen können nur koaleszieren, da sie zu klein sind, um sich zu zerteilen.
- III. Hier ändert sich die Größe der Tropfen nicht, da sie zu groß sind, um koaleszieren zu können und zu klein, um zerteilt zu werden. Je nach Erreichen dieser Zone (z.B. durch allmähliches Annähern oder durch Scherratenprung) können unterschiedliche Tropfengrößen bei der gleichen Scherrate existieren, ohne sich zu ändern.
- IV. In diesem Bereich können die Tropfen koaleszieren und zerteilt werden, die Tropfengröße ist durch das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Mechanismen bestimmt.

2.4 Phaseninversion

In einer Dispersion liegt bei niedrigen Konzentrationen die eine Phase in der zweiten mehr oder weniger fein verteilt vor, wobei die kontinuierliche Phase die Matrix bildet. Wenn nun die Konzentration an disperser Phase erhöht wird, wird irgendwann ein Mengenverhältnis erreicht, bei dem die disperse Phase die Matrix bildet, und die vorher durchgängige Phase diskrete Domänen ausbildet. Dieses Phänomen wird als Phaseninversion bezeichnet. Bei Emulsionen [Becher, P. (1983)] wie z. B. Wasser-in-Öl-Emulsionen geschieht dies bei einer ganz bestimmten Konzentration, dem Phaseninversionsvolumenbruch ϕ_{iI} . Bei Polymerblends erstreckt sich der Wechsel über einen weiten Bereich. Lyngaae-Jørgensen und Utracki [Lyngaae-Jørgensen und Utracki (1991)] haben in Extraktionsversuchen festgestellt, daß bei Polymerblends die Ausbildung kokontinuierlicher Strukturen schon bei relativ niedrigen Konzentrationen einsetzt, die vergleichsweise weit vom Phaseninversionsvolumenbruch entfernt sind. Schon ab einem kritischen Volumenbruch $\phi_{ic} \cong 0,16$ werden von der dispersen Phase sowohl kontinuierliche als auch diskrete Bereiche gebildet. Dieser kritische Volumenbruch wird auch als "percolation threshold" bezeichnet und ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Art der verwendeten Polymeren. Der kritische Volumenbruch ϕ_{ic} wird auch bei anderen Phänomenen, bei denen die Ausbildung kokontinuierlicher Phasen eine Rolle spielt, gefunden. So leitet z. B. eine Suspension [Lagourette et al. (1979)] leitfähiger Teilchen in einer nichtleitenden Flüssigkeiten ab ϕ_{ic} suspendierter Teilchen Strom, wobei ϕ_{ic} in der gleichen Größenordnung liegt wie die bei der Blendextraktion ermittelten.

In Abb. 13 sind die Ergebnisse von Lyngaae-Jørgensen und Utracki schematisch wiedergegeben. Verschiedene Blends (z. B. HDPE/PS, PS/PMMA) unterschiedlicher Zusammensetzungen wurden selektiv extrahiert. Die Angabe „% Cokontinuität“ bedeutet den prozentualen Anteil cokontinuierlicher Bereiche am gesamten Volumenbruch der betreffenden Phase im Blend.

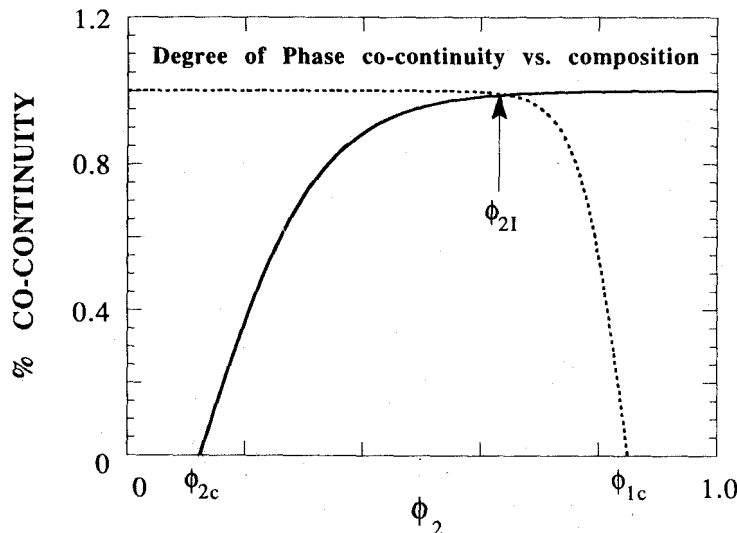


Abb. 13. Schematische Darstellung typischer Meßdaten (HDPE/PS) von Lyngaae-Jørgensen und Utracki [Lyngaae-Jørgensen und Utracki (1991)].

Als Phaseninversionskonzentration ϕ_{I} wird diejenige Konzentration bezeichnet, bei der beide Phasen gleichzeitig maximale Cokontinuität zeigen, bei höheren bzw. niedrigeren Konzentrationen bildet eine Phase die Matrix. Die bei Polymerblends entstandenen cokontinuierlichen Strukturen am Phaseninversionspunkt werden bei Vernetzung innerhalb der beiden Komponenten "interpenetrating network" genannt.

Es hat sich gezeigt, dass das Viskositätsverhältnis λ der beiden Phasen bei Polymerblends einen sehr großen Einfluß auf die Lage von ϕ_{I} besitzt. Folgende Gleichungen werden zur Bestimmung von ϕ_{I} aufgestellt:

Paul und Barlow (1980) [Paul und Barlow (1980)] (empirisch):

$$\frac{\phi_{1I}}{\phi_{2I}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \lambda \quad \Rightarrow \quad \phi_{2I} = \frac{1}{1 + \lambda} \quad (49)$$

Metelkin und Blekht (1984) [Metelkin und Blekht (1984)] (aus Filamentinstabilitätsberechnungen):

$$\phi_{2I} = \frac{1}{1 + \lambda F(\lambda)}; \quad F(\lambda) = 1 + 2,25 \log \lambda + 1,81(\log \lambda)^2 \quad (50)$$

Utracki [Utracki (1991b)] für $\lambda \neq 1$:

$$\phi_{2I} = \frac{\lambda^{\frac{1}{k_E \phi_m}} - \phi_m \lambda^{\frac{1}{k_E \phi_m}} + \phi_m}{(1 + \lambda^{\frac{1}{k_E \phi_m}})} \quad (51)$$

Hierbei werden ϕ_m (entspricht dem maximalen Packungsvolumen) und k_E (entspricht dem Staudingerindex) als anpassbare Parameter betrachtet. Für $\phi_m = 0,84$ (entspricht $1 - \phi_c$) und $k_E = 1,9$ gilt diese Gleichung für eine ganze Reihe verschiedener Dispersionen [Utracki (1991a)].

2.5 Grenzflächenspannung

Im Inneren einer Phase besitzen alle Moleküle die gleiche Energie, da sie von allen Seiten gleichmäßig von Molekülen gleicher Sorte umgeben sind. An der Phasengrenze jedoch erfahren sie eine Kraft, die ins Innere der Phase gerichtet ist. Deshalb muss Arbeit verrichtet werden, um Moleküle vom Inneren der Phase an die Grenzfläche zu transportieren. Das Verhältnis von der zur Flächenänderung ΔA benötigten Arbeit Δw nennt man Grenzflächenspannung:

$$\gamma_{12} = \frac{\Delta w}{\Delta A} \quad (52)$$

γ_{12} wird an der Phasengrenze flüssig/gasförmig als Oberflächenspannung und im Falle der Phasengrenze flüssig/flüssig als Grenzflächenspannung bezeichnet. Sie wird in mN m^{-1} angegeben, dies entspricht Energie pro Fläche oder Kraft pro Länge. Anschaulich betrachtet ist dies die Kraft, die notwendig ist, um die an der Grenzfläche befindlichen Moleküle entlang der Grenzfläche ein Stück zur Seite zu schieben, damit das Molekül aus dem Inneren Platz an der Grenzfläche bekommt, die Grenzflächenspannung wird aus diesem Blickwinkel zu einem zweidimensionalen Analogon des Drucks mit umgekehrten Vorzeichen. Die veraltete Angabe von γ_{12} in dyn/cm besitzt den identischen Zahlenwert. Senkrecht zur Grenzfläche ändern sich einige physikalische Eigenschaften wie z.B. Dichte, Konzentration und Druck kontinuierlich.

Die Grenzflächenspannung ist auch durch die Änderung der Gibbsschen Freien Energie G bei Flächenänderung definiert und kann als Gibbssche Freie Exzessenthalpie aufgefasst werden:

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} = G^s \quad (53)$$

Das vollständige Differential der Gibbsschen Freien Enthalpie lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} dA + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,A} dn_i \quad (54)$$

wobei mit T die Temperatur bezeichnet wird. An dieser Gleichung erkennt man, daß es sich bei der Grenzflächenspannung bei konstantem Druck und Temperatur um die Gibbssche Freie Exzessenthalpie pro Flächeneinheit eines Systems mit Grenzfläche im Unterschied zu einem gleichen (hypothetischen) System ohne Grenzfläche handelt.

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung gibt die Grenzflächenexzessentropie pro Einheitsfläche des Systems an:

$$\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial T} = -S^s \quad (55)$$

Für Systeme mit einer oberen Mischungslücke nimmt γ_{12} mit steigender Temperatur zu, bei einer unteren Mischungslücke wird γ_{12} niedriger. Die Temperaturabhängigkeit ist bei niedermolekularen Substanzen stärker ausgeprägt als bei Polymeren, was in den konformationellen Einschränkungen der langen Ketten an der Grenzfläche begründet ist: Mit steigender Grenzflächenspannung nimmt die Oberflächenentropie ab.

Temperaturabhängigkeit

Guggenheim [Guggenheim (1945)] entwickelte für niedermolekulare Substanzen die folgende Gleichung für die Temperaturabhängigkeit, die sich auch für Polymere als geeignet erwies:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12}^{0K} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{11/9} \quad (56)$$

mit γ_{12}^{0K} : Grenzflächenspannung bei theoretisch 0 K

T_c : kritische Temperatur

Die Ableitung nach der Temperatur ergibt:

$$-\frac{d\gamma_{12}}{dT} = \frac{11\gamma_{12}^0}{9T_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9} \quad (57)$$

Die kritischen Temperaturen von Polymeren liegen typischerweise bei 600-900 °C, Gl. 57 wird deshalb für Polymere bei den normalen Verwendungstemperaturen von 0-200 °C annähernd konstant, die Grenzflächenspannung von Polymeren ändert sich somit linear mit der Temperatur, was den experimentellen Ergebnissen entspricht [Wu, Souheng (1982)]. Bei einer lineare Extrapolation auf $\gamma_{12} = 0$ (am kritischen Punkt werden die beiden Phasen identisch und die Grenzflächenspannung deshalb gleich 0) erhält man jedoch zu niedrige Werte für T_c , da sich in der Nähe des kritischen Punktes die Temperaturabhängigkeit verringert.

Molekulargewichtsabhängigkeit

Mit steigendem Molekulargewicht erhöht sich die Grenzflächenspannung, während die Exzessentropie abnimmt. Allgemein lässt sich die Molekulargewichtsabhängigkeit der Grenzflächenspannung folgendermaßen beschreiben [LeGrand und Gaines (1975); Fleischer et al. (1993)]:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12}^{\infty} - \frac{C_1}{M_{n1}^z} - \frac{C_2}{M_{n2}^z} \quad (58)$$

mit γ_{12}^{∞} : Grenzflächenspannung bei theoretisch unendlichem Molekulargewicht

C_1, C_2 : systemspezifische Parameter

z : scaling Parameter

Für z existiert kein exakter Wert, ein in Experimenten häufig gefundener Wert liegt bei $2/3$ [Gaines und Gaines (1978); LeGrand und Gaines (1975); Fleischer et al. (1993)]. Aus Messungen von γ_{12} zwischen PMMA und PS stammt der Wert $z = 0,73$ von Ellingson et al. [Ellingson et al. (1994)]; Anastasiadis et al. [Anastasiadis et al. (1988)] erhielten für drei unterschiedliche Systeme für z die Werte 0,54, 0,68 und 0,9, wobei der niedrigste Wert für das System mit dem niedrigsten Molekulargewicht und der höchsten Polydispersität gilt, der dritte Wert für das System mit dem höchsten Molekulargewicht. Dies entspricht den theoretischen Vorhersagen von Kumar et al., nach denen z von $2/3$ nach 1 übergeht, wenn das Molekulargewicht erhöht wird. In der Nähe des kritischen Punktes wird für z der Wert $1/2$ vorhergesagt [Nose (1976)].

Polydispersität

Die meisten technisch verwendeten Polymere bestehen aufgrund ihrer Herstellung aus einer Mischung verschieden langer Moleküle. Da die Grenzflächenspannung molekulargewichtsabhängig ist, sollten die unterschiedlich langen Ketten jeweils andere γ_{12} -Werte zeigen. So könnte es einen Unterschied geben, wenn die Grenzflächenspannung eines engverteilten Polymers mit der einer breitverteilten Probe mit gleichen mittleren Molekulargewichten verglichen wird, wobei die zweite Komponente gleich bleibt. Dies wurde theoretisch von Broseta et al. [Broseta et al. (1990)] vorhergesagt. Dabei reichern sich die kurzen Ketten an der Grenzfläche an und erniedrigen so die Grenzflächenspannung, dabei handelt es sich laut Broseta et al. um einen rein entropischen Effekt.

Nam und Jo [Nam und Jo (1995)] haben den Einfluss der Uneinheitlichkeit experimentell an dem System Polybutadien/PS untersucht, indem sie aus drei engverteilten Polystyrolen drei Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen aber gleichem M_n wie das des mittleren Polystyrol mischten. Dabei zeigte sich, dass γ_{12} mit steigender Polydispersität abnimmt und die Temperaturabhängigkeit größer wird, also die Exzessentropie zunimmt. Dies kann durch die geringeren konformationellen Einschränkungen an der Grenzfläche erklärt werden, denen die kurzen Ketten im Vergleich zu den langen Ketten unterliegen, woraus eine größere Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung resultiert. Nach den Ergebnissen von Nam und Jo müssen allerdings größere Mengen an kurz-kettigen Molekülen in der Probe vorhanden sein, um einen Effekt auf die Grenzflächenspannung zu haben; eine Probe, die 25 % des niedrigsten M_n enthielt, zeigte im Rahmen des Messfehlers die gleiche Grenzflächenspannung wie das engverteilte Polystyrol gleichen Molekulargewichts.

Eine breite Molekulargewichtsverteilung kann sich auch durch Diffusion der kurzen Ketten der einen Phase in die andere Phase bemerkbar machen, wenn die beiden Komponenten bei niedrigen Molekulargewichten etwas besser verträglich sind als bei hohen. Guido et al. [Guido et al. (1999)] untersuchten zeitabhängig die Grenzflächenspannung von Polyisobutylen-Tropfen (PIB) in PDMS, γ_{12} nahm dabei mit der Zeit um mehr als 50 % zu, die PIB-Tropfen verloren in der Zeit über die Hälfte ihres Volumens und das Viskositätsverhältnis stieg auf das 4-fache. Sie erklären diese Befunde mit der Diffusion der kurzen PIB-Moleküle über die Grenzschicht hinaus in die PDMS-Matrix: Der PIB-Tropfen sowie die Grenzschicht verarmen an kurzen Ketten (daher auch die Zunahme des Viskositätsverhältnisses), es findet eine Fraktionierung nach dem Molekulargewicht statt und am Ende des Experiments wird zwischen dem nun höhermolekularen PIB und der PDMS-Phase eine deutlich höhere Grenzflächenspannung gemessen als zu Beginn.

Zugabe eines Additivs

Bis auf einige Ausnahmen sind Polymere nicht mischbar, da die Mischungsentropie aufgrund der langen Ketten so stark herabgesetzt wird, dass die Gibbssche Freie Mischungsenthalpie positiv wird. Da für die industrielle Nutzung häufig zwei oder mehr Polymere gemischt werden, um eine Kombination von gewünschten Eigenschaften zu erhalten, werden diesen Mischungen häufig Verträglichkeitsmacher zugesetzt. Die „Verträglichmachung“ besteht vielfach darin, die Grenzflächenspannung zwischen Komponenten herabzusetzen und die Koaleszenz zu verhindern, so dass feinere Strukturen erhalten werden, sowie die Haftung der beiden Phasen zu verbessern, um zu besseren mechanischen Eigenschaften zu gelangen. Dabei gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Man kann die beiden Phasen thermodynamisch ähnlicher machen, indem man z.B. niedermolekulare Komponente zusetzt, die mit beiden Phasen mischbar ist. Hierfür werden größere Mengen gebraucht, die dann unerwünschte Nebenwirkungen zeigen können wie z. B. das Ausschwitzen des Weichmachers bei PVC. Die andere Möglichkeit besteht in der Zugabe eines grenzflächenaktiven Additivs, das sich bevorzugt an der Grenzfläche der beiden Phasen anreichert und dort seine Wirkung entfaltet. Hierbei werden nur geringe Mengen benötigt, wenn das Additiv gut gewählt wird.

Als Additive kommen insbesondere Copolymere in Form von Diblock-, Triblock-, statistischen oder alternierenden Copolymeren aus den beiden Komponenten in Frage. Es können auch Additive aus einem Homopolymer und einem dritten sowie in seltenen Fällen aus zwei völlig anderen Homopolymeren eingesetzt werden, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Copolymerbestandteilen günstiger sind als die der beiden Homopolymere. Blockcopolymere ordnen sich in der Grenzschicht an, so dass die ungünstigen A-B-Kontakte zwischen den Homopolymeren gelöst und durch A-A- bzw. B-B-Kontakte mit den jeweiligen Blöcken des Additivs ersetzt werden, es handelt sich hierbei um einen enthalpischen Effekt, der hier überwiegt; die Entropie erniedrigt sich im Gegenzug, da die Anordnungsmöglichkeiten für das Copolymer herabgesetzt werden. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Länge der einzelnen Blöcke, je länger diese sind, desto stärker senken sie die Grenzflächenspannung, bei sehr langen Blöcken kann die Grenzflächenspannung allerdings auch wieder steigen, sie durchläuft dann in Abhängigkeit der Kettenlänge ein Minimum. Die Blöcke können auch weiter in die jeweilige Phase hineinragen und die Adhäsion der Phasen verbessern. Der Nachteil von sehr langen Blockcopolymeren liegt in ihrer Neigung zur Mizellenbildung, die die Diffusion der Additive an die Grenzschicht behindert. Die Effektivität verschiedener Blockarchitekturen war Gegenstand verschiedener Untersuchungen, z. B. am System PDMS/PEO [Jorzik und Wolf (1997)] und PEO/PPO [Welge (2003)].

Statistische Copolymere trennen die beiden Polymere nicht so klar voneinander, sondern verbreitern die Grenzfläche und können sie verstärken, da das Copolymer die Grenzfläche mehrmals durchqueren und damit Verschlaufungen mit den Homopolymeren bilden kann (im Gegensatz zu den Di- bzw. Triblocken, welche die Grenzschicht einmal bzw.

zweimal durchlaufen). Mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen von Polymerblends, die ein statistisches Copolymer enthielten, konnte gezeigt werden, dass sich auch ein statistisches Copolymer speziell an der Grenzschicht anreichert [Hellmann et al. (1996); Lee et al. (1997)]. Hellmann et al. demonstrierten an dem System PS/PVC, dass es auch bei Tempern dort verblieb, sich also wie ein Tensid verhielt. Es war jedoch nicht so effektiv bei der Teilchengrößenreduktion wie das analoge Diblockcopolymer. Welge [Welge (2003)] fand im Gegensatz zu der oben beschriebenen tensidartigen Wirkung statistischer Copolymere bei dem System PEO/PPO mit den entsprechenden Copolymeren unterschiedlicher Architekturen, dass hier die statistischen nur in höheren Konzentrationen wirksam sind und eher als Verträglichkeitsmacher wirken.

Ein weiteres Kriterium für die Effektivität eines Additivs kann der Ort der Zugabe sein, also ob es der Matrix- oder der Tropfenphase zugegeben wird [Welge und Wolf (2001); Welge (2003)]. Dabei scheint der Grund in der unterschiedlichen Löslichkeit des Copolymers in den beiden Phasen zu liegen. Wenn es der Phase zugegeben wird, mit der es weniger gut mischbar ist, ist seine Neigung, an die Grenzfläche zu wandern, größer als wenn es sich in der anderen Phase befindet, seine Wirkung entfaltet sich dann schon bei niedrigeren Konzentrationen. Der größte Effekt wird allerdings erzielt, wenn es beiden Phasen zugegeben wird, dies spricht für eine Art kinetischer Falle, in der sich das Copolymer an der Grenzfläche befindet.

3 Substanzen und Charakterisierung

3.1 Polymere

Die Strukturformeln der verwendeten Polymere sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

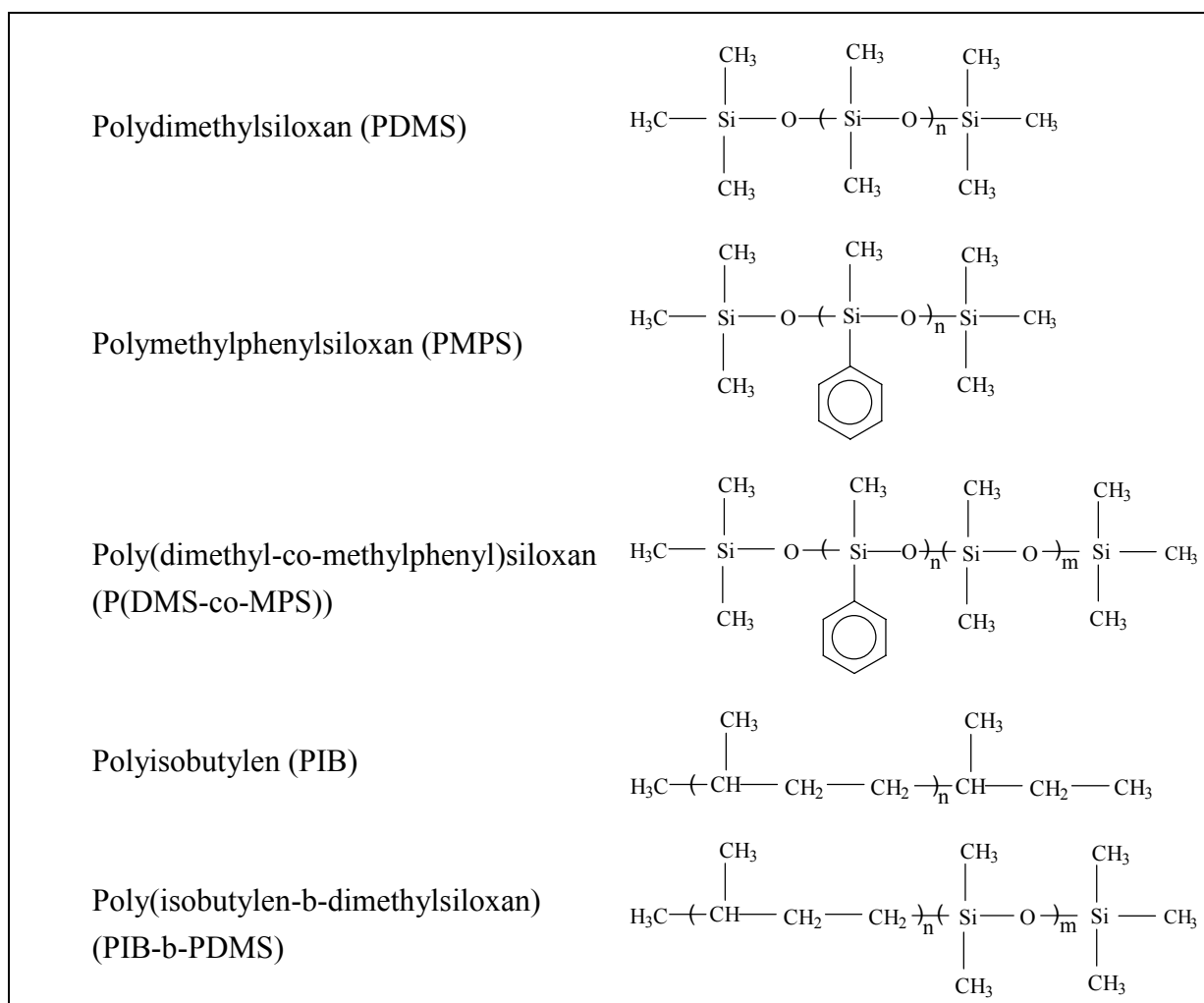


Abb. 14. Strukturformeln der verwendeten Polymere

Alle verwendeten Polymere sind kommerziell erhältlich. Die benutzen Abkürzungen, Hersteller und Typenbezeichnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Die an die Abkürzung angehängte Zahl ist das Gewichtsmittel des entsprechenden Polymers in kg/mol.

Tab. 1. Verwendete Polymere, Abkürzungen, Typenbezeichnungen und Hersteller

Polymer	Abkürzung	Typenbezeichnung	Hersteller
Polydimethylsiloxan	PDMS 37	AK 1 000	Wacker / München
	PDMS 48	AK 2 000	
	PDMS 63	AK 5 000	
	PDMS 82	AK 12 500	
	PDMS 152	AK 60 000	
Poly(dimethyl-co-methylphenyl)siloxan	CoP 26*	PN 1 000	Roth / Karlsruhe
	P(DMS-ran-MPS) 28*	DC fluid 510 500cst	Dow Corning / Midland, USA
Polymethylphenylsiloxan	PMPS 3	DC fluid 710	
Polyisobutylen	PIB 3	Oppanol B 3	BASF / Ludwigs- hafen
Polyisobutylen-b-Polydimethylsiloxan	PIB-b-PDMS		Polymer Source Inc. / Canada

*appararentes M_w

3.2 Systemsuche

Bei der Auswahl der Polymere gab es einige Kriterien, die diese erfüllen mussten. Da es sich bei den meisten verwendeten Methoden um optische handelt, musste die Differenz der Brechungsindices zwischen den beiden Blendkomponenten groß genug sein, um einen guten Kontrast zu gewährleisten. Beide Komponenten sollten bei Raumtemperatur flüssig sein, um Beschädigung an den Quarzgläsern der optischen Scherzelle durch Kristallisation zu vermeiden sowie die Blendpräparation zu vereinfachen und reproduzierbar zu machen. Die Dichten durften nicht zu stark differieren, da sonst die Koaleszenz durch die Gravitation beeinflusst würde. Die Viskositätsverhältnisse für den Fall, indem das dickerflüssige Polymer die Tropfenphase bildet, sollten unterhalb von 3,5 liegen, damit Tropfenzerteilung im Scherfeld möglich ist und die inversen Blends untersucht werden konnten. Die Polymere sollten sich im untersuchten Scherratenbereich newtonisch verhalten, um Effekte aufgrund von speicherbarer Energie auszuschließen. Weder sollten die Tropfen bei der Tropfenzerteilung zu groß sein noch durch Koaleszenz zu groß werden, da der Abstand

zwischen den beiden Platten entsprechend der erwarteten Tropfenradien eingestellt werden muss. Wenn sich die Größe während einer Messung sehr stark ändert und entsprechend ein großer Spalt nötig ist, sind die kleinen Tropfen zu Beginn derart zahlreich, dass aufgrund der Lichtstreuung die Konturen zu undeutlich sind, um eine quantitative Auswertung zuzulassen. Bei zu großen Tropfen reichen die Schärfentiefe des Mikroskops sowie der mögliche Bildausschnitt nicht aus, um eine genügend große Anzahl Tropfen, die sich im Fokus befinden, aufzunehmen. Die Tropfen durften auch nicht kleiner als 1-2 μm sein, da dies die untere Grenze des Lichtmikroskops darstellt. Des Weiteren sollte zumindest für ein System die Grenzflächenspannung durch ein geeignetes Copolymer deutlich herabgesetzt werden können, um auch diesen Einfluss untersuchen zu können.

Als mögliche Systeme wurden PMPS 4/PDMS 37 mit P(DMS-co-MPS) 28* (Stammer [Stammer (1997)] zeigte, dass P(DMS-co-MPS) 28* die Grenzflächenspannung zwischen PMPS 4/PDMS 24 herabsetzt), PIB 3/PDMS 152 mit PIB-b-PDMS als grenzflächenaktives Additiv sowie das binäre System CoP 26*/PDMS 48 gewählt. P(DMS-co-MPS) 28* erwies sich zwar als sehr wirksames Additiv, allerdings stellte sich heraus, dass die Viskositäten der beiden Komponenten PMPS 4 und PDMS 37 bei der auftretenden Grenzflächenspannung von etwa $2,2 \text{ mNm}^{-1}$ zu niedrig sind, um bei den angewendeten Scherraten die erforderlichen kleinen Tropfen zu erzeugen. Es war leider nicht möglich, ein höhermolekulares PMPS zu erwerben. Das System PIB 3/PDMS 152 besitzt etwa die gleiche Grenzflächenspannung wie das oben erwähnte, die Viskositäten liegen jedoch etwa um den Faktor 60 höher, so dass die bei den Arbeiten auftretenden Tropfenradien alle im experimentell erwünschten Fenster lagen. Das untersuchte Copolymer PIB-b-PDMS setzt die Grenzflächenspannung deutlich herab, indes ist es nur in sehr kleinen Mengen mit PIB 3 mischbar und in PDMS 152 völlig unlöslich. Das System CoP 26*/PDMS 48 besitzt mit $0,49 \text{ mNm}^{-1}$ eine niedrige Grenzflächenspannung, deshalb reichen die ebenfalls eher niedrigen Viskositäten aus, um die benötigten Tropfenradien zu erzielen. Da hier eine Komponente schon ein Copolymer ist (wenn auch bei Raumtemperatur praktisch nicht mit PDMS mischbar), ist es nicht möglich, ein weiteres Copolymer zu finden, das die Grenzflächenspannung weiter herabsetzt, ohne das Phasendiagramm (und damit die Konzentrationsverhältnisse) zu verändern. Deshalb wurden hierbei nur die binären Blends untersucht. Um eine gewisse Auswahl hinsichtlich der Viskositäten zu erhalten, wurden zu Beginn der Arbeit mehrere Polysiloxane unterschiedlicher Molekulargewichte eingesetzt.

3.3 Molekulargewichte

Die Molekulargewichte der verwendeten Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Als Eluent dienten Tetrahydrofuran (THF) und Toluol, ersteres wurde für PIB verwendet, da PDMS mit THF jedoch isorefraktiv ist, wurde hierfür Toluol benutzt. Die Eichung erfolgte mit PS-Standards, die mittels universeller Kalibrierung in die substanzspezifische Eichkurve umgerechnet wurde. Die dafür benötigten K- und a-Werte der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tab. 2. K- und a-Werte für die universelle Kalibrierung der GPC

Polymer	Eluent	T / °C	10^3 K/gm L^{-1}	a
PS [Brandrup, J., Immergut, E. H., and Grulke, E. A. (1999)]	Toluol	25	7,5	0,75
PDMS [Brandrup, J., Immergut, E. H., and Grulke, E. A. (1999)]	Toluol	25	8,28	0,72
PS [Brandrup, J., Immergut, E. H., and Grulke, E. A. (1999)]	THF	25	13,6	0,714
PIB	THF	25	36,04	0,629

Die beiden Copolymere CoP 26* und Poly(dimethyl-co-methylphenyl)siloxan 28* wurden in Toluol vermessen und mit der für PDMS berechneten Eichkurve ausgewertet, da hierfür keine K- und a-Werte existieren. Deshalb sind die für diese beiden angegebenen Molekulargewichte nur scheinbare und mit * gekennzeichnet.

Tab. 3. Molekulargewichte

Polymer	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	$M_w / \text{kg mol}^{-1}$	Polydispersität
PDMS 152	80,9	152,1	1,88
PDMS 82	52,8	82,1	1,56
PDMS 63	36,0	63,4	1,76
PDMS 48	29,5	48,5	1,57
PDMS 37	23,6	37,0	1,57
CoP 26*	5,18*	26,4*	5,10
P(DMS-ran-MPS) 28* ¹	10,5*	28,2*	1,69
PMPS 4 ¹	2,2	3,7	1,63
PIB 3	1,3	2,6	2,16
PIB-b-PDMS ²	PIB(6,5)- PDMS(5,5)		1,15

¹ [Stammer (1997)] ² Herstellerangabe

3.4 Dichten

Die Dichten der verwendeten Substanzen wurden mit Hilfe des Dichtemessgeräts DMA 48 der Firma Paar Physica, Stuttgart bestimmt. Als eigentliche Messvorrichtung dient ein u-förmig gebogenes, mit der Probe blasenfrei gefülltes Glasrohr. Dieses wird auf elektronischem Wege permanent zu ungedämpften Schwingungen angeregt. Die Eigenfrequenz des Rohres wird von der Masse und damit von der Dichte der enthaltenen Probe beeinflusst. Zwischen der Schwingungsdauer T und der Dichte ρ des Präparates besteht die Beziehung $\rho = A(T^2 - B)$. A und B sind Apparatkonstanten, deren Wert mit Hilfe von Eichmessungen von Substanzen bekannter Dichten ermittelt wird, hierfür wurden destilliertes Wasser und Luft benutzt. Die Messungen wurden über einen Temperaturbereich von 20-70 °C durchgeführt, die Temperaturabhängigkeit der Dichte ergibt sich der linearen Regression der Messwerte. Die erhaltenen Temperaturkoeffizienten sind in der untenstehenden Tabelle aufgeführt.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Dichten, T in °C

$$\rho / gcm^{-3} = a + bT / ^\circ C$$

Substanz	a	b
PDMS 37 ¹	0,99057	-8,8*10 ⁻⁴
PDMS 48	0,99182	-8,8*10 ⁻⁴
PDMS 63 ¹	0,99176	-8,8*10 ⁻⁴
PDMS 82 ¹	0,99075	-8,5*10 ⁻⁴
PDMS 152 ²	0,99345	-8,8*10 ⁻⁴
CoP 26* ¹	1,04770	-6,7*10 ⁻⁴
P(DMS-ran-MPS) 28*	1,01442	-8,5*10 ⁻⁴
PMPS 3	1,11838	-7,5*10 ⁻⁴
PIB 3 ²	0,90583	-5,5*10 ⁻⁴

¹ [Ziegler (1997)] ² [Shi et al. (2003)]

3.5 Viskositäten

Die Viskositäten wurden mit dem deformationsgesteuerten Rheometer CV 100 der Fa. Haake, Karlsruhe und dem schubspannungskontrollierten Rheometer AR 1000 der Fa. TA Instruments, USA jeweils mit Kegel/Platte-Geometrien gemessen. Alle verwendeten Substanzen verhalten sich im für diese Arbeit relevanten Scherratenbereich newtonisch, wie dies am Beispiel der Fließkurven für die beiden höchstmolekularen Polymere, PDMS 152 und PIB 3 in der folgenden Abbildung zu sehen ist:

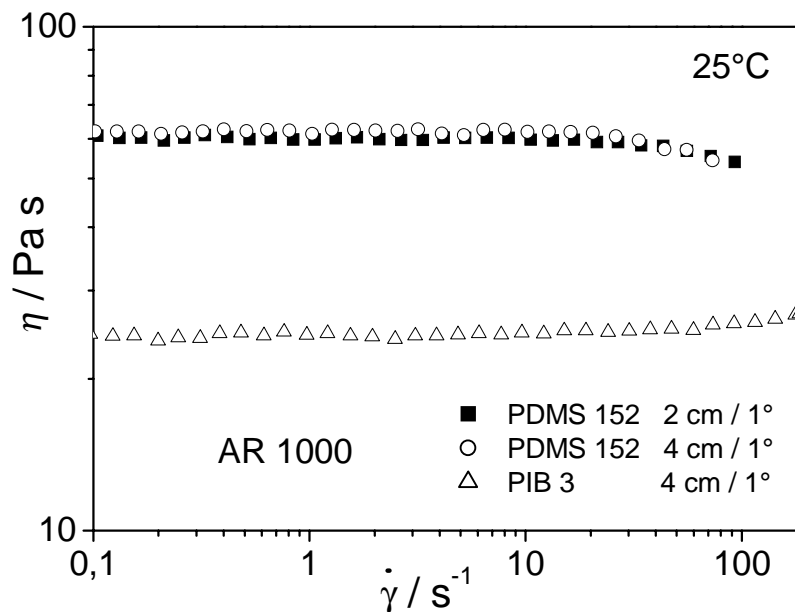


Abb. 15. Scherratenabhängigkeit von PDMS 152 und PIB 3 bei 25°C. Die Angaben in cm bzw. ° beziehen sich auf den Durchmesser und Öffnungswinkel des jeweils verwendeten Kegels.

Das für PDMS 152 erkennbare Absinken der Viskosität bei Scherraten oberhalb von 20 s^{-1} ist in diesem Fall kein Zeichen für nicht-newtonisches Fließen, sondern ist auf Randversagen („edge failure“) zurückzuführen, d. h., der von dem Polymer mit der Luft gebildete äußere Rand zwischen Kegel und Platte reißt in Richtung der Kegelspitze ein und wenig später tritt Substanz aus dem Spalt. Der Spalt ist deshalb unterfüllt und die gemessene Geschwindigkeit zu hoch, was zu einer niedrigeren Viskosität als der tatsächlichen führt (Bei einem deformationsgesteuerten Rheometer wäre die gemessene Kraft zu niedrig). Aus experimentellen Daten folgt, dass nicht die Scherrate als solche die hierfür bestimmende Größe ist, sondern die Randgeschwindigkeit, für die es materialabhängig kritische Werte gibt, oberhalb derer dieses Phänomen auftritt [Macosko, Christopher W. (1994)]. Durch Verwendung von Kegeln mit kleineren Durchmessern und kleineren Winkeln bzw. kleinen Spaltabständen bei Platte/Platte-Geometrien lässt sich der Messbereich zu höheren Scherraten hin ausdehnen. Die Verwendung des kleinsten zur Verfügung stehenden Kegels hatte jedoch nur einen kleinen Effekt, das Einreißen der Füllung bei höheren Scherraten konnte nicht verhindert werden, oberhalb von etwa 20 s^{-1} war es bei den Messungen des PDMS 152 mit dem Auge deutlich zu erkennen.

Die für die theoretischen Berechnungen und für die Auswertung der Tropfenrelaxation verwendeten Viskositäten bei 25 °C wurden mit dem CV 100 mit einer 2cm/4° Kegel/Platte-Geometrie (ausgenommen P(DMS-co-MPS) 28*, hier wurde die konzentrische Zylinder-Geometrie ZA 15 benutzt) bestimmt und sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tab. 5. Nullscherviskositäten bei 25 °C

Substanz	$\eta_0^{25^\circ\text{C}} / \text{Pa s}$
PDMS 37	1,114
PDMS 48	2,182
PDMS 63	5,573
PDMS 82	13,44
PDMS 152	69,65
CoP 26	1,205
P(DMS-co-MPS) 28*	0,583
PMPS 4	0,591
PIB 3	26,89

3.6 NMR-Messungen

In dieser Arbeit wurden zwei Copolymere aus Dimethyl- und Methylphenylsiloxy-Gruppen verwendet. Der Anteil an MPS-Einheiten bestimmt die Verträglichkeit der Copolymere mit reinem PDMS, da PDMS und PMPS völlig unverträglich sind. Der jeweilige Gehalt an DMS- und MPS-Gruppen lässt sich mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ bestimmen. Die Messungen wurden mit einem AC-200-NMR-Spektrometer, 200 MHz durchgeführt, als Lösungsmittel diente CDCl_3 . Die Protonen am Phenylring sind als Multipletts bei $\delta = 7,5$ und $7,3$ ppm zu sehen, die Protonen der CH_3 -Gruppen zeigen bei $\delta = 0,05$ ppm ein sehr starkes Signal. Aus dem Verhältnis der Intensitäten lässt sich das Verhältnis von Methyl- zu Phenyl-Gruppen berechnen. Laut Hersteller sind beide Substanzen Trimethylsilyl-terminiert, die CH_3 -Protonen am Kettenende können jedoch nicht von denen an der Hauptkette unterschieden werden. Wenn der Polymerisationsgrad nicht aus einer anderen Methode bekannt ist, müssen deshalb die Endgruppen vernachlässigt werden, um das Verhältnis von DMS- zu MPS-Gruppen bzw. den Molenbruch x ($x = m/(m+n)$, s. Abb. 14) zu berechnen. Die Zusammensetzungen der beiden Copolymere sowie das Ergebnis der $^1\text{H-NMR}$ -Messung für PMPS 4 sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

Tab. 6. Ergebnisse der ^1H -NMR-Messungen für die DMS-MPS-Copolymere und PMPS, $x = m/(m+n)$

Polymer	Methyl- / Phenylgruppen	DMS- / MPS- Einheiten	x_{MPS}
P(DMS-co-MPS) 28* [Stammer (1997)]	17,4 / 1	8,2 / 1	0,11
CoP 26* [Ziegler (1997)]	5,7 / 1	2,3 / 1	0,30
PMPS 4	1,4 / 1	0 / 1	1

Das P(DMS-co-MPS) 28* wurde anhand von ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht [Stammer (1997)], wobei bestätigt wurde, dass die Endgruppen aus Trimethylsilan bestehen, außerdem ergab sich, dass es sich um ein statistisches Copolymer handelt.

Das PMPS 4 besitzt ein relativ niedriges Molekulargewicht und ist ebenfalls Trimethylsilyl-terminiert, hier liefert die Endgruppe einen messbaren Beitrag zum CH_3 -Signal, was die Möglichkeit bietet, den Polymerisationsgrad aus dem ^1H -NMR-Spektrum zu bestimmen. Aus dem Vergleich der erwarteten Signalintensität für die Methyl-Wasserstoffatome mit der tatsächlich gemessenen erhält man die Anzahl der Trimethylsilyl-Endgruppen, daraus wird ein mittlerer Polymerisationsgrad von 15,3 berechnet. Dies ergibt für $M_n = 2,24 \text{ kg/mol}$, was genau mit dem Ergebnis der GPC übereinstimmt.

4 Apparaturen und Methoden

4.1 Pendant-drop-Apparatur

Die Methode des hängenden Tropfens ist eine statische Methode zur Messung von Grenz- und Oberflächenspannungen, die auf der Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Schwerkraft, die den hängenden Tropfen nach unten zieht, und der Grenz- bzw. Oberflächenspannung, die den Tropfen in eine möglichst kugelförmige Gestalt bringen möchte, beruht. Der hängende Tropfen nimmt dabei eine charakteristische Form an, aus der mit Hilfe des Dichteunterschiedes die Grenz- bzw. Oberflächenspannung berechnet werden kann. Sie wird häufig angewandt, da nur relativ kleine Probenmengen gebraucht werden und das Gleichgewicht relativ schnell erreicht wird, da der Tropfen nur wenig Berührungspunkte mit dem Probenträger hat, was sonst die Gleichgewichtsform stören kann. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode sind genügend große Unterschiede in den Refraktionsindices und Dichten der beiden Komponenten, als praktische Bedingung kommt hinzu, dass die Viskositäten nicht zu hoch sein dürfen, da sich sonst keine Tropfen bilden lassen.

4.1.1 Apparatur

Die hier verwendete Pendant-drop-Apparatur wurde schon an anderer Stelle ausführlich dargestellt [Jorzik und Wolf (1997); Stammer (1997)], doch soll hier eine kurze Beschreibung gegeben werden. Abb. 16 zeigt schematisch den Aufbau der gesamten Apparatur. Sie besteht aus einer temperierbaren Messzelle, in der auf zwei gegenüberliegenden Seiten Fenster eingelassen sind. In diese Zelle wird eine mit der spezifisch leichteren Matrixphase gefüllte Quarzglasküvette gestellt. Ein temperierbarer Spritzenhalter nimmt die Glasspritze mit aufgesetzter Edelstahlkanüle auf, die die dichtere Tropfenphase enthält. Der Tropfen wird mittels der in die Matrixphase tauchenden Kanüle in die Probe gehängt. Eine Videokamera nimmt Bilder des mit Kaltlichtquelle und Streuscheibe gleichmäßig ausgeleuchteten Tropfens auf und leitet diese über einen Framegrabber an einen Computer weiter. Zur Illustration ist in Abb. 17 ein solches Bild eines PDMS-Tropfens in einer PMPS-Matrix gezeigt:

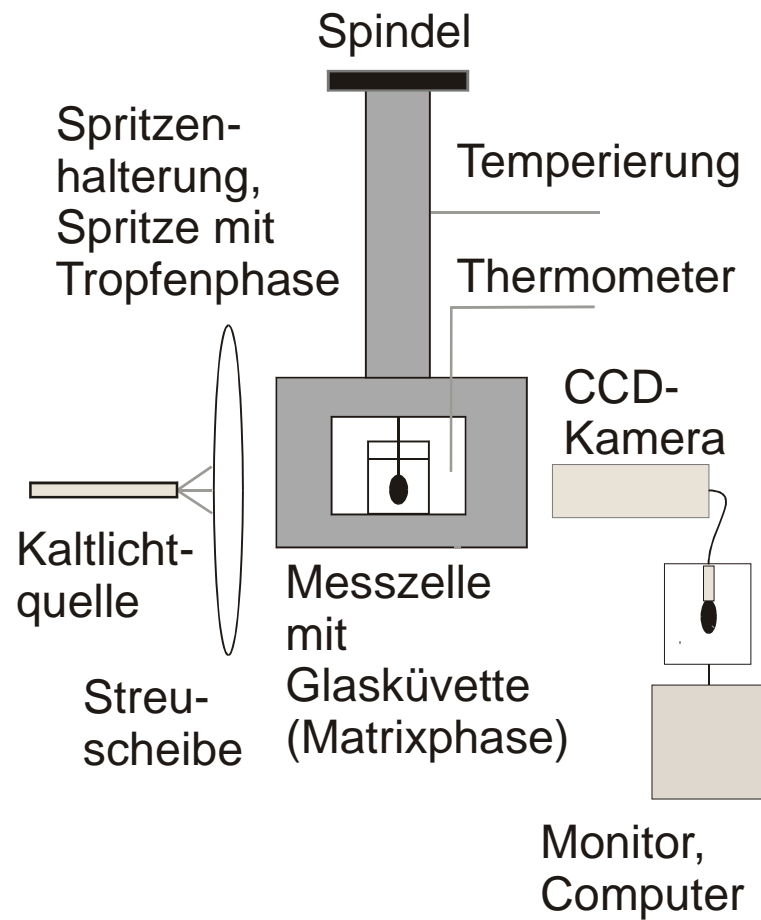


Abb. 16. Aufbau der Pendant-drop-Apparatur



Abb. 17. PDMS-Tropfen in PMPS-Matrix

Die Kamera liefert Bilder in 256 Graustufen. Die Auswertung erfolgt mit dem Computerprogramm PDA 3.0, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Springer, TU Berlin entwickelt wurde [Runke (1994); Song (1994)]. Der Computer extrahiert aus dem Bild ein experimentelles Tropfenprofil, indem ein Schwellenwert für die Graustufe angegeben wird, die dem Computer als Kriterium dient, ob ein Pixel der Tropfen- oder der Matrixphase zugerechnet wird. Danach wird 10 mal ein theoretisches Tropfenprofil an 100 Punkte des experimentellen Profils angepasst. Die Tropfenprofile werden vom Analyseprogramm unabhängig von den Dichten der Proben ausgewertet. Um die tatsächliche Grenzflächenspannung zu erhalten, müssen die ermittelten Werte noch mit der Dichtedifferenz der beiden Phasen multipliziert werden. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement direkt neben der Küvette in Höhe des Tropfens gemessen, dessen Ablesegenauigkeit $\pm 0,1$ °C beträgt. Der Temperaturfehler der Apparatur liegt bei $\pm 0,5$ °C. Der Fehler für die gemessene Grenzflächenspannung setzt sich aus den Fehlern bei der Dichtebestimmung und der Pendant-drop-Apparatur zusammen, letzterer stammt hauptsächlich aus der Ungenauigkeit bei der Messung des Kanüldurchmessers, der zur Berechnung des Vergrößerungsfaktors benötigt wird. Insgesamt liegt der Absolutfehler für die Grenzflächenspannung bei 5-10 %.

Alle Messungen wurden mit den reinen Komponenten durchgeführt und zur Auswertung deren Dichten verwendet. Bei teilverträglichen Polymeren wirft dies die Frage auf, ob man auf diese Weise zu den gleichen Ergebnissen gelangt wie bei Verwendung der gegenseitig gesättigten Phasen. Unter der Annahme, dass sich das Gleichgewicht an der Grenzfläche sehr schnell einstellt, auch wenn sich die beiden Phasen makroskopisch noch nicht im Gleichgewicht befinden, wäre die Verwendung der Reinsubstanzen gerechtfertigt. Stammer [Stammer (1997)] hat für die den in dieser Arbeit untersuchten Systemen sehr ähnlichen Polymerpaare PDMS 24/PMPS 4 und PDMS 24/PHMS 113 (Polyhexylmethylsiloxan) die Grenzflächenspannung sowohl zwischen den Reinsubstanzen als auch den bei 25 °C gegenseitig gesättigten Phasen bestimmt. Für das jeweilige System ergaben die beiden Messungen im Rahmen des Fehlers identische Ergebnisse. Bei diesen binären und eher niedrig viskosen Systemen können deshalb auch mit den Reinsubstanzen Gleichgewichtswerte für die Grenzflächenspannung erhalten werden.

4.1.2 Theoretischer Hintergrund

Mathematisch wird die Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten durch die Laplace-Gleichung beschrieben, die hier noch einmal wiederholt wird:

$$\Delta p = \gamma_{12} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

mit Δp : Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite der Grenzfläche

r_1, r_2 : Hauptkrümmungsradien

Für einen hängenden Tropfen sind die beiden Krümmungsradien am Scheitelpunkt aufgrund der Rotationssymmetrie gleich groß, mit b als Krümmungsradius am Scheitelpunkt gilt:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{12}}{b} \quad (59)$$

Wird der Scheitelpunkt des Tropfens als Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems und die Rotationsachse als z-Achse gesetzt, gilt unter Berücksichtigung des hydrostatischen Drucks innerhalb des Tropfens für eine beliebige Höhe entlang der Hauptsymmetrieachse z:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{12}}{b} - gz\Delta\rho \quad (60)$$

mit g : Gravitationskonstante

$\Delta\rho$: Dichtedifferenz der beiden Phasen

Wenn man für einen beliebigen Punkt S auf der Grenzfläche des Tropfens den Krümmungsradius r_1 so definiert, dass er in Abb. 18 in der Papierebene liegt und die Krümmung des gezeigten Profils beschreibt, und r_2 als Krümmungsradius senkrecht dazu, dann erhält man aus geometrischen Überlegungen für r_2 folgende Gleichung:

$$\frac{1}{r_2} = \frac{\sin\phi}{x} \quad (61)$$

wobei x der Radius des Tropfens in der Höhe z und ϕ der Winkel zwischen r_2 und der Symmetrieachse ist.

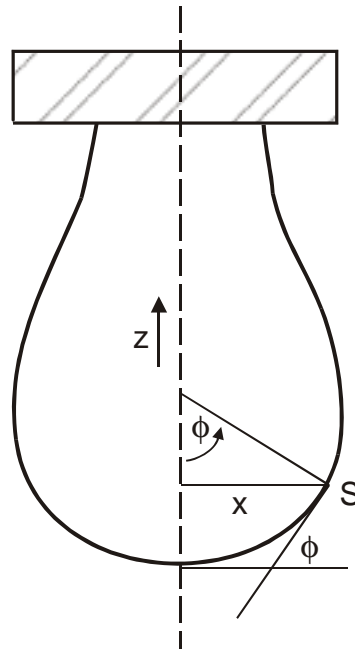


Abb. 18. Schema eines hängenden Tropfen

Die Kombination aus Gl. 60 und Gl. 61 ergibt die Bashforth-Adams-Gleichung:

$$\gamma_{12} \left(\frac{\sin \phi}{x} + \frac{1}{r_1} \right) = \frac{2\gamma_{12}}{b} - \Delta\rho g z \quad (62)$$

Diese Gleichung wird in eine dimensionslose Form überführt, indem alle Abstände auf den Krümmungsradius b am Scheitelpunkt des Tropfens bezogen werden. Die numerische Berechnung dieser Gleichung ist ausführlich in der Arbeit von Song [Song (1994)] beschrieben.

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Additivkonzentration bei ternären Systemen lässt sich durch den Ansatz von Tang-Huang [Tang (1994)] und den Langmuir analogen [Langmuir (1916); Langmuir (1918)] beschreiben. Zunächst soll der Ansatz nach Tang-Huang vorgestellt werden:

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung gilt:

$$\gamma_{12} = (\gamma_{12}^0 - \gamma_{12}^s) e^{-F_3 wt} + \gamma_{12}^s \quad (63)$$

- mit
- γ_{12}^0 : Grenzflächenspannung des binären Systems
 - γ_{12}^s : Sättigungswert der Grenzflächenspannung bei Additivzugabe
 - F_3 : adjustierbarer Parameter
 - wt : Konzentration des Additivs in Gewichtsprozent

γ_{12}^s ist die Grenzflächenspannung im Sättigungsbereich, d. h., die weitere Additivzugabe senkt die Grenzflächenspannung nicht weiter ab.

Bei diesem Ansatz dienen γ_{12}^s und F_3 als anpassbare Parameter. Die charakteristische Additivkonzentration wt_{char} ist durch den Schnittpunkt der Tangente an den Punkt $(0, \gamma_{12}^0)$ mit γ_{12}^s gegeben, für den Grenzwert der Steigung bei $wt \rightarrow 0$ gilt

$$\lim_{wt \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial wt} \right) = \lim_{wt \rightarrow 0} (-F_3 (\gamma_{12}^0 - \gamma_{12}^s) e^{-F_3 wt}) = -F_3 (\gamma_{12}^0 - \gamma_{12}^s) \quad (64)$$

Die Tangentengleichung lautet damit:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12}^0 - F_3 (\gamma_{12}^0 - \gamma_{12}^s) wt \quad (65)$$

Bei w_{char} besitzt die Tangente den Wert γ_{12}^s , daraus folgt für wt_{char}^{TH} :

$$wt_{char}^{TH} = \frac{1}{F_3} \quad (66)$$

Die Anpassung nach Langmuir erfolgt analog zur Langmuirschen Adsorptionsisotherme:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12}^0 - \frac{F_1 wt}{1 + F_2 wt} \quad (67)$$

Bei diesem Ansatz dienen F_1 und F_2 als anpassbare Parameter. Der Sättigungswert der Grenzflächenspannung ist folgendermaßen definiert:

$$\gamma_{12}^s = \gamma_{12}^0 - \frac{F_1}{1 + F_2} \quad (68)$$

Für die Steigung der Tangente an den Punkt $(0, \gamma_{12}^0)$ gilt:

$$\lim_{wt \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial wt} \right) = \lim_{wt \rightarrow 0} \left(\frac{-F_1}{(1 + F_2 wt)^2} \right) = -F_1 \quad (69)$$

Daraus ergibt sich für die Tangentengleichung:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12}^0 - F_1 wt \quad (70)$$

Bei der charakteristischen Additivkonzentration nimmt die Tangente den Wert γ_{12}^s an, somit ist wt_{char}^L durch die folgende Gleichung gegeben:

$$wt_{char}^L = \frac{1}{1 + F_2} \quad (71)$$

4.2 Optische Scherzelle

4.2.1 Apparatur

Die Apparatur, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, besteht aus einer optischen Scherzelle CSS 450 der Fa. Linkam Scientific, GB, die anstelle eines Drehtisches in ein Durchlichtmikroskop BX 50 der Fa. Olympus eingesetzt wird. Das Mikroskop ist mit einer CCD-Kamera Jai M 10 der Fa. Jai, Dänemark ausgestattet. In Abb. 19 ist ein Photo des Aufbaus zu sehen.

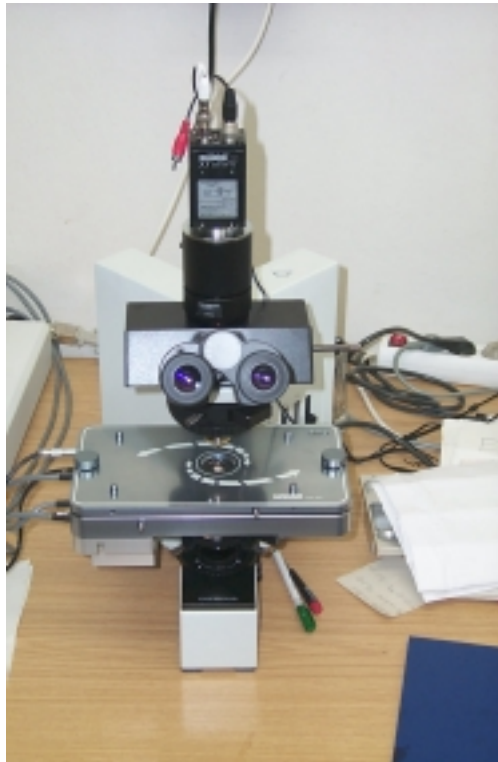


Abb. 19. Aufbau der optische Scherzelle CSS 450 mit Lichtmikroskop und Videokamera

Die computergesteuerte Scherzelle enthält eine Platte/Platte-Geometrie mit zwei Quarzglasscheiben. Beide Gläser sind direkt mit je einem Heizblock verbunden, wobei das obere fest mit dem Heizblock verschraubt ist, während das untere auf dem Heizblock aufliegt und bei Scherung mittels Motor bewegt wird. Diese Konstruktion besitzt den Vorteil, dass die Probe von beiden Seiten temperiert wird. An die Scherzelle ist als Gegenkühlung ein Thermostat angeschlossen, die Temperatur der Zelle lässt sich von 20 – 450 °C mit einer Konstanz von +/- 0.2 °C einstellen. Das Beobachtungsfenster mit 2,96 mm Durchmesser liegt 7,38 mm vom Mittelpunkt der Platten entfernt. Der Abstand zwischen den beiden Platten

kann zwischen 5 und 2500 μm beliebig variiert werden. Aus der eingegebenen Scherrate und dem Spalt berechnet der Computer die notwendige Umdrehungszahl für die untere Platte, so dass im Beobachtungsfenster die gewünschte Scherrate gegeben ist. In Abb. 20 ist ein Schema der Scherzelle gezeigt. Hierin ist auch zu sehen, dass die Beobachtung der Probe senkrecht zu den beiden Platten in Richtung des Geschwindigkeitsgradienten erfolgt.

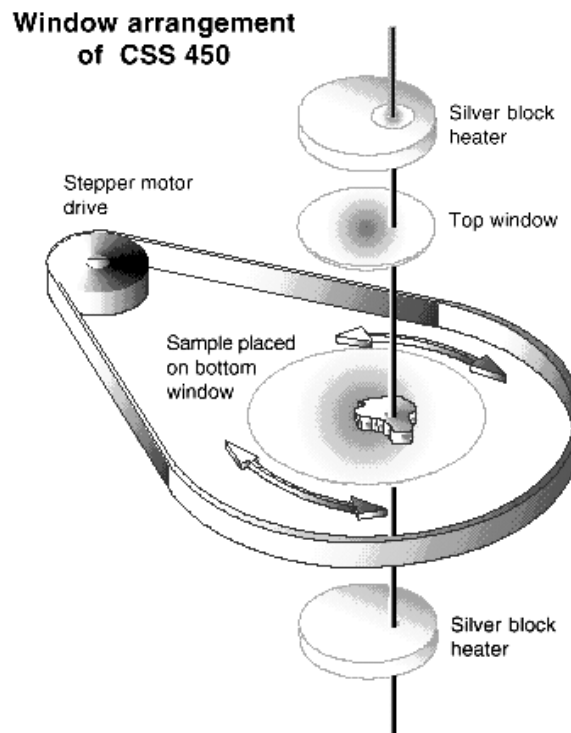


Abb. 20. Schema der optischen Scherzelle CSS 450

Je nach Spalt und Viskosität der Probe kann die Scherrate über einen weiten Bereich variiert werden. Der Hersteller gibt als Eckdaten für die Scherrate $0,003 - 7500 \text{ s}^{-1}$ bei einer Spaltgröße von $5 - 2500 \mu\text{m}$ an. In dieser Arbeit wurden Scherraten von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bei $50 \mu\text{m}$ bis zu 100 s^{-1} bei $250 \mu\text{m}$ Spalthöhe angewandt.

Das Lichtmikroskop ist mit 4 Objektiven mit großem Arbeitsabstand (mindestens $7,4 \text{ mm}$) und einer von Linkam Scientific gelieferten speziellen Kondensorlinse mit ebenfalls großem Arbeitsabstand ($>10 \text{ mm}$) versehen. Die Objektive besitzen die Vergrößerungen $5\times$, $10\times$, $20\times$, und $50\times$. Die Vergrößerung des Okulars beträgt $10\times$, für das Auge ergeben sich daraus die Vergrößerungen $50\times$, $100\times$, $200\times$, $500\times$. Das Objektiv mit der höchsten Vergrößerung wurde in der Arbeit nicht verwendet, da das Bild wegen der vielen im optischen Weg befindlichen Gläser (2 mal Quarzglas plus 2 mal normales Glas zum Schutz der Zelle vor Beschädigung) zu stark gestreut wird und keine klaren Bilder ergibt.

Bei der Kamera handelt es sich um eine 8 bit S/W Progressive Scan CCD-Kamera. Progressive Scan bedeutet, dass die Bilder als Ganzes und nicht wie bei üblichen Videokameras in zwei aufeinanderfolgenden Halbbildern aufgenommen werden. Letztere Methode kann bei sich schnell bewegendem Objekten dazu führen, dass sie im Bild zweimal etwas gegeneinander versetzt erscheinen. Die Bilder werden direkt mit einem Framegrabber PX-610 A der Fa. Imagination (jetzt Cyberoptics), USA digitalisiert. Ein Bild besteht aus 768 x 576 Pixel in 256 Graustufen. Aufgrund des optischen Weges durch die Kamera sind die Vergrößerungen der aufgenommenen Bilder nicht identisch mit den oben angegebenen Werten, weshalb die Maßstäbe mit einem Objektmikrometer bestimmt wurden. Die genauen Werte sind in Anhang in Tab. 14 aufgelistet. Aus diesen Angaben lässt sich die maximale Auflösung der Aufnahmen berechnen.

Infolge der Platte/Platte-Geometrie herrscht im Beobachtungsfenster kein homogenes Scherfeld, sondern die Scherrate ändert sich entlang des Plattenradius. Für die Abhängigkeit der Scherrate vom Spalt H , der Winkelgeschwindigkeit ω und der radialen Position r gilt [Pahl, M., Geißle, W., and Laun, H.-M. (1995)]:

$$\dot{\gamma}^{Pl/Pl} = \frac{r\omega}{H} \quad (72)$$

Aus dem oben angegebenen Abstand der Mitte des Beobachtungsfensters vom Mittelpunkt der Platte, der vorgegebenen Größen $\dot{\gamma}$ und H lässt sich die Winkelgeschwindigkeit berechnen. Aus der Bildgröße und dem Maßstab ist für jedes Objektiv die Änderung des Radius gegeben, so dass nach folgender Gleichung die jeweilige Abweichung von der eingestellten Scherrate an den Rändern der mikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden kann.

$$\Delta\dot{\gamma} = \pm \frac{3,84M^{Ob}}{7380} \dot{\gamma} \quad (73)$$

mit M^{Ob} : Länge von 100 Pixel in μm für das jeweilige Objektiv

4.2.2 Untersuchungen zur Morphologie

Die Experimente zur Untersuchung der Morphologie wurden immer wie folgt durchgeführt: Zunächst wurden die Blends in Schnappdeckelgläschen mit einem Spatel per Hand gerührt, die PDMS 48/COP 26*-Mischungen 2 min, die PIB 3/PDMS 152-Mischungen 3 min lang. Danach wurden die Luftbläschen mit Hilfe von Vakuum entfernt, was bei PDMS 48/COP 26* sehr schnell innerhalb von 1 min geschehen war, bei den PIB-Mischungen länger und unter Umständen bis zu 2 h dauern konnte. Sobald die Mischung bläschenfrei war, wurde die Probe je nach Viskosität mit Hilfe eines Spatels oder einer Pipette in die

Scherzelle gefüllt, in dem ein großer Tropfen der Mischung auf die Mitte der unteren Platte gegeben wurde. Zum Einstellen einer gleichen Ausgangstropfengröße wurde für 5 min bei 100 s^{-1} im Falle der PDMS 48/COP 26* Blends und bei 50 s^{-1} im Falle der PIB-Mischungen geschert. Für PIB 3 als Matrixphase bestand manchmal das Problem, dass die besonders großen Tropfen nicht innerhalb der 5 min zerfielen, sondern als lange Fäden stabil blieben. Hierbei unterdrückt die angelegte Scherung die eigentlich auftretenden Rayleighinstabilitäten (s. Grundlagen S. 13) bzw. die Zeitskala, in der die langen Fäden zerfallen, wird über die 5 min Vorscherung hinaus verlängert. Bei kleineren Tropfen tritt dies nicht auf, da die Tropfen schneller einen Durchmesser erreichen, bei dem der Zerfall nach Rayleigh einsetzt. Um die Lebensdauer der langen Fäden zu verkürzen, wurde die Scherung im Vorfeld der üblichen Vorbehandlung mehrfach gestoppt und wieder eingeschaltet, da die langgezogenen Tropfen in Ruhe nicht mehr durch das Scherfeld stabilisiert werden und zerfallen. An dieses Vorgehen schlossen sich die 5 min Vorscheren an.

Nach dieser Vorbereitung erfolgte ein Sprung zur gewünschten Scherrate. In den ersten Stunden einer Messung wurden zu verschiedenen Zeiten je 10 Bilder unmittelbar im Abstand von 1-10 s aufgenommen. Später wurde alle 10-15 min jeweils ein Bild gemacht, von denen dann bis zu drei gemeinsam ausgewertet wurden, um eine genügend große Anzahl Tropfen zu berücksichtigen. Die optische Dichte der Proben verändert sich im Laufe eines Experimentes beträchtlich, aufgrund der sehr kleinen und zahlreichen Tropfen wird am Anfang sehr viel Licht gestreut und das Bild damit diffus, am Ende ist die Probe sehr viel transparenter und die Tropfen sind im Fokus mit sehr hohem Kontrast zu sehen (entsprechende Bilder sind z. B. in Abb. 98 oder Abb. 100 gezeigt). Deshalb konnte eine Messung nicht mit einer konstanten Kameraeinstellung durchgeführt werden, sondern Kontrast und Helligkeit mussten laufend angepasst werden.

Die Bilder wurden nach der Tropfengröße mit Hilfe des Bildauswertungsprogramms Optimas 6.51 der Fa. Media Cybernetics, USA ausgewertet. Die einzelnen Tropfendurchmesser wurden per Hand bestimmt, da die Vielzahl der sich berührenden sowie die bei großen Vergrößerungen nicht in der Schärfenebene liegenden Tropfen die Benutzung der automatischen Objekterkennung des Programms unmöglich machen. Außerdem ist auf diese Weise eine bessere Kontrolle für die Richtigkeit der einzelnen Werte gegeben. Die Ausmessung erfolgte daraufhin durch das Bildauswertungsprogramm. Alle angegebenen Tropfengrößenverteilungen sowie die daraus bestimmten Mittelwerte für die Radien beruhen auf der Auswertung von 200-400 Tropfen, nur in einzelnen Fällen gab es nicht genügend Tropfen, dies ist dann jeweils angegeben. Die Genauigkeit der Auswertung beträgt ± 1 Pixel für den Radius.

Die größte Fehlerquelle besteht in der Kalibrierung des Spaltes, da der Computer über den eingegebenen Abstand und die gewünschte Scherrate die benötigte Geschwindigkeit einstellt. Die Kalibrierung geschieht auf optischem Wege mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$,

die Reproduzierbarkeit wurde durch wiederholte Koaleszenzmessungen überprüft, dabei lagen die Tropfenradien innerhalb von $\pm 10\%$, je kleiner die Konzentration an Tropfenphase und je höher die Scherrate umso besser war die Reproduzierbarkeit. Eine wichtige Rolle spielt dabei das Verhältnis von Tropfendurchmesser zu Spalt. Wenn dieses größer als 4 ist, hat der Spalt keinen Einfluss auf das Ergebnis, bei kleineren Verhältnissen ergaben sich zu große Werte für den Radius, was auf eine in der Mitte des Spalts erhöhte Tropfenkonzentration zurückzuführen ist, da sich die Tropfen weder der oberen noch der unteren Platte ganz nähern können, es dort eine Art verbotenes Volumen für sie gibt und sie sich deshalb in der Mitte anreichern. Erhöhte Tropfenkonzentration führt zu vermehrter Koaleszenz und damit größeren Tropfenradien. Bis zu einem Verhältnis von 3 blieb dieser Effekt noch innerhalb von 10% , allerdings immer mit Abweichung nach zu höheren Werten. Sobald die Tropfendurchmesser das etwa 1,5- bis 2-fache des Abstandes erreichen stagniert das Tropfenwachstum, da sie sich dann auf geordneten Bahnen hintereinander bewegen und nicht mehr kollidieren, der mittlere Radius kann dann auch niedriger werden als der bei einer Messung mit genügend Abstand zwischen den beiden Platten. Ein Beispiel für den Spalteinfluss ist in Abb. 100 für einen Blend aus $0,050\text{ vol-\% PIB 3}$ und $0,950\text{ vol-\% PDMS 152}$ bei $0,5\text{ s}^{-1}$ und $150\text{ }\mu\text{m}$ Spalt zu sehen. Der Spalt ist für die entstehenden Tropfen zu klein, diese sammeln sich in der Mitte und werden aufgrund der dort erhöhten Konzentration größer als bei korrektem Verhältniss von Radien zu Spalt. Schließlich bewegen sie sich geordnet in Bahnen hintereinander.

Wie zu Beginn des Kapitels Grundlagen beschrieben (s. Abb. 1) liegen die deformierten Tropfen während Scherung nicht mit der Hauptachse in Fließrichtung vor sondern schließen mit ihr einen Winkel θ ein. Da die Tropfen in Richtung des Geschwindigkeitsgradienten beobachtet werden, ist auf den Bildern statt der wirklichen Hauptachse L nur die apparente Längsachse L_{app} zu sehen, wie in Abb. 21 skizziert ist.

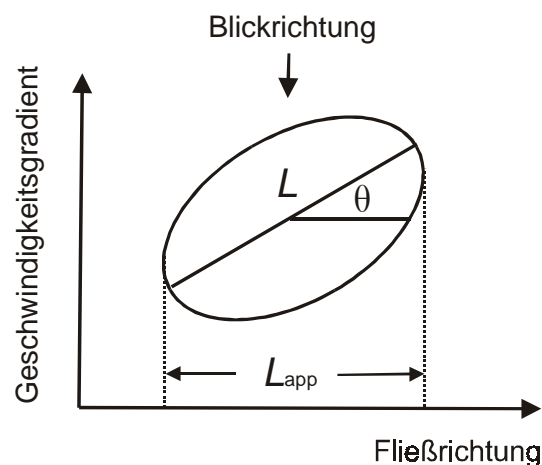


Abb. 21. Skizze eines deformierten Tropfen in der optischen Scherzelle

Um mit der hier verwendeten Apparatur zu den theoretisch interessanten Ruheradien R_0 der Tropfen zu gelangen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen könnte die Scherung zu den jeweiligen Messzeitpunkten gestoppt werden und Bilder der in den Ruhezustand relaxierten Tropfen aufgenommen werden. Aufgrund der relativ geringen Viskosität der Blendkomponenten kann jedoch bei diesem Verfahren Koaleszenz und Sedimentation der ruhenden Tropfen und damit eine unerwünschte Änderung der Morphologie nicht ausgeschlossen werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Berechnung von R_0 aus den unter Scherung gemessenen L_{app} - und B -Werten, wobei die Annahme gemacht wird, dass die Tropfen rotationssymmetrisch um die Längsachse und damit die beiden kurzen Achsen B und C gleich lang sind. Mit Hilfe des nach Gl. 9 berechneten Winkel θ wird unter Beachtung der Volumenerhaltung aus den experimentellen Daten unter Scherung ein theoretischer Ruheradius erhalten.

$$R_0^{\text{theo}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{B^2 L_{app}}{\cos \theta}} \quad (74)$$

Beim Vergleich der nach dieser Methode berechneten R_0^{theo} mit den experimentell bei Ausschalten der Scherung bestimmten Ruheradien stellte sich heraus, dass die berechneten Werte die tatsächlichen Werte übersteigen, z. B. beträgt die Abweichung bei PDMS 48-Tropfen in CoP 26* bei $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$ bei Ruheradien von $30\ \mu\text{m}$ 7%. Der Fehler wird umso größer, je größer die Deformation des Tropfens ist. Die Hauptursache hierfür dürfte in der Gleichsetzung der Achsen B und C liegen. Guido und Villone [Guido und Villone (1998)] konnten für das System PIB/PDMS zeigen, dass die beiden Achsen in der Tat nicht gleich groß sind, sondern dass $B > C$ ist. Wie aus Gl. 74 ersichtlich, führt dies zu einem zu hohen Wert für R_0^{theo} . Zudem ist bei großen Deformationen der aus den theoretischen Gleichungen berechnete Orientierungswinkel nicht mehr korrekt.

Um die oben genannten Probleme zu umgehen, wurde die folgende Methode gewählt: Für die vier in dieser Arbeit morphologisch untersuchten Blends CoP 26* in PDMS 48, PIB 3 in PDMS 63 sowie ihre inversen Blends wurde für jeweils 5 vol-% disperser Phase bei den verschiedenen Scherraten der Zusammenhang von L_{app} und R_0 experimentell bestimmt. Dazu wurde die Probe in der Zelle geschert, bis sich die Gleichgewichtsform der Tropfen eingestellt hat, was bei den hier untersuchten Blends innerhalb von Sekunden bis zu einer Minute geschieht. Daraufhin wurde der Motor gestoppt und die Tropfen relaxierten. Währenddessen wurden sehr schnell viele Bilder aufgenommen, so dass aus dem letzten bewegten Bild und einem Bild der relaxierten Probe für ein und den selben Tropfen L_{app} und R_0 extrahiert werden konnte.

Die mittleren Tropfenradien wurden durch Anpassung einer Gaußverteilung an das jeweilige Histogramm der Tropfengrößenverteilung mittels folgender Gleichung bestimmt:

$$y = y_0 + \frac{A}{SD\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(R-R_{\text{Gauß}})^2}{2SD^2}} \quad (75)$$

mit SD : Standardabweichung

$R_{\text{Gauß}}$: Mittelwert der Gaußverteilung

Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 54 zu sehen.

Das Zahlenmittel R_N sowie der auf das Volumen bezogene Mittelwert R_V wurde nach den folgenden Formeln berechnet:

$$R_N = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (76)$$

$$R_V = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i^4}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i^3} \quad (77)$$

wobei n_i die Anzahl der Tropfen mit den Radius R_i bedeutet.

4.2.3 Grenzflächenspannungsmessungen

Die Beobachtung der Relaxation eines deformierten Tropfens in einer Matrix bei Ausschalten des Scherfeldes bietet eine Möglichkeit, bei Kenntnis der Viskositäten der Reinstoffe die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen zu bestimmen. Für die theoretische Beschreibung existieren von verschiedenen Autoren unterschiedliche Methoden, von denen drei im Folgenden vorgestellt werden. Von Sigillo et al. [Sigillo et al. (1997)] stammt ein schöner Übersichtsartikel, der eine Zusammenstellung verschiedener Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung bietet, die vom Orientierungswinkel und Deformation eines Tropfens im Scherfeld über Tropfenrelaxation bis zur breaking-thread-Methode reicht, sowie ihre Anwendung auf eigene Messungen; allerdings werden nur dynamische Methoden verglichen.

Durchführung der Messung

Die einzelnen Messungen liefen wie folgt ab: Die Proben wurden in der optischen Scherzelle geschert, die Scherung gestoppt und währenddessen 60-200 Bilder so schnell wie möglich mit der CCD-Kamera aufgenommen, sowie anschließend einige wenige in größerem

zeitlichen Abstand für die genaue Bestimmung des Ruheradius. Die Scherrate wurde jeweils auf die Größe der zu messenden Tropfen abgestimmt, so dass deren Deformation mindestens 0,15 betrug. Diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis Bilderserien mit insgesamt mindestens 10 für die Auswertung geeigneten Tropfen vorlagen. Die Grenzflächenspannung wurde dann anhand der zeitlichen Formänderung von 6-10 Tropfen bestimmt.

Da die Aufnahme von Bildern unterhalb eines Abstands von 1 Sekunde pro Aufnahme mit dem jetzigen Aufbau nur im Modus „as fast as possible“ möglich ist, muss für jede Messung die Zeitskala aus den Dateiinformationen (Zeitpunkt der Speicherung) der einzelnen Bilder gewonnen werden. Die Aufnahmegeschwindigkeit kann zwischen 4-13 Bildern pro Sekunde schwanken. Sie ist hauptsächlich durch die Auslastung des Computers bestimmt. Die Aufnahmezeit für ein Bild beträgt 1/1000 s. Die Tropfendimensionen wurden bei allen Relaxationsmessungen durch die automatische Objekterkennung der Bildauswertungssoftware Optimas bestimmt, indem ein Grenzwert für die Graustufe als Unterscheidungskriterium zwischen Tropfen und Matrix festgesetzt wurde.

Es wurden zwei auf unterschiedliche Weise vorbereitete Proben benutzt. Zum einen wurden die Blends mit 5 vol-% disperser Phase gleich nach einer länger dauernden Morphologieuntersuchung bei niedrigen Scherraten verwendet (Probenvorbereitung s. Kap. 4.2.2, S. 52), um für einen solchen Blend die Grenzflächenspannung zu ermitteln.

Zum anderen wurden die Proben direkt in der Scherzelle präpariert, indem im offenen Zustand auf beide Platten Matrixphase gegeben wurde und anschließend einige Tropfen der zweiten Komponente auf die sich auf der unteren Platte befindenden Matrixphase. Diese Tropfen waren für eine Beobachtung im Mikroskop noch viel zu groß und mussten deshalb durch Scherung bis zur gewünschten Größe von etwa 50 bis 300 μm zerteilt werden. Je nach Ausgangsgröße und System konnte dies einige Minuten bis zu einer Stunde dauern. Bei diesen Proben wurde die Grenzflächenspannung zeitabhängig gemessen, dazu muss nach der ersten Messung der Spalt auf 1000 μm gesetzt und eine niedrige Scherrate (zwischen 0,2 und 0,5 s^{-1}) eingestellt werden, um die recht großen Tropfen in der Mitte des Spaltes zu halten; ohne die angewendete Scherrate würden sie innerhalb von Stunden auf die untere Platte sinken. Nach 12 oder 24 Stunden wurde die Messprozedur bei einem für die Messung geeignetem Spalt (allerdings ohne die Tropfenzerteilung) wiederholt. Damit wurde solange fortgefahren, bis die Grenzflächenspannung einen konstanten Wert erreichte.

Für die Messungen am ternären System (PIB 3 + PIB-b-PDMS)/PDMS 152 wurde das Blockcopolymer im PIB gelöst, da es mit PDMS 152 nicht mischbar ist. Die Tropfenrelaxation wurde nur mit Proben durchgeführt, die in der Scherzelle hergestellt wurden, da vor allen Dingen für den Blend PDMS-Tropfen in einer (PIB3 + PIB-b-PDMS)-Matrix nach der Tropfenzerteilung durch Koaleszenz keine Tropfen erhalten werden können, die groß genug für eine Messung wären, da das Copolymer die Koaleszenz verhindert.

Guido und Villone [Guido und Villone (1999)]

Die Methode von Guido und Villone folgt aus einer Beschreibung von Rallinson [Rallinson (1984)] für die Tropfenoberfläche bei kleinen Deformationen. Daraus leitet er für die zeitliche Entwicklung der Oberfläche unter Scherung eine Gleichung ab, die im Falle stationärer Scherung für $Ca \ll 1$ die Gleichung von Taylor für die Tropfendeformation ergibt (Gl. 6 im Kapitel Grundlagen). Guido und Villone geben für die Tropfenrelaxation, bei der das Scherfeld null ist, folgende Gleichung als Lösung an:

$$D(t) = D_{\text{Anfang}} \exp\left(-\frac{40(\lambda+1)t}{(2\lambda+3)(19\lambda+16)\tau}\right) \quad (78)$$

mit $\tau = \frac{\eta_m R_0}{\gamma_{12}}$: Relaxationszeit

D_{Anfang} : Tropfendeformation zu Beginn der Relaxation

Durch die Auftragung von $\ln(D(t)/D_{\text{Anfang}})$ gegen die Zeit lässt sich aus der Steigung, dem Ruhradius und der Matrixviskosität γ_{12} bestimmen.

Cohen und Carriere [Carriere et al. (1989); Carriere und Cohen (1991)]

Diese Methode wird als short oder imbedded fibre retraction (IFR) bezeichnet und beruht auf der Annahme, der deformierte Tropfen entspräche einem Zylinder mit halbkugelförmigen Enden. Die Balance der viskosen Spannung und der Grenzflächenspannung wird durch die folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{4-r^3}{(1-r^3)r^4} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{\tau} \quad (79)$$

mit $r = R_t / R_0 =$ Verhältnis des Radius der Halbkugel am Ende des Zylinders zur Zeit t zum Ruhradius und $\tau =$ Relaxationszeit, die durch die nächste Gleichung gegeben ist:

$$\tau = \frac{\eta_m + 1, 7\eta_d R_0}{2, 7\gamma_{12}} \quad (80)$$

Durch Integration von Gl. 79 gelangt man zu Gl. 81, in der R durch $B/2$ ersetzt wurde, da die halbe Breite des deformierten Tropfens dem Radius R der endständigen Halbkugeln entspricht.

$$f\left(\frac{B(t)/2}{R_0}\right) - f\left(\frac{B_{\text{Anfang}}/2}{R_0}\right) = \frac{t}{\tau} \quad (81)$$

mit B_{Anfang} : Breite zu Beginn der Tropfenrelaxation

$$f(x) = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\sqrt{1+x+x^2}}{1-x} \right) + \frac{3\sqrt{3}}{2} \arctan \left(\sqrt{3} \frac{x}{2+x} \right) - \frac{x}{2} - \frac{4}{x^2}$$

Wenn die zeitabhängigen Tropfenbreiten nach Gl. 81 aufgetragen werden, lässt sich aus der Steigung und den bekannten Viskositäten nach Gl. 80 die Grenzflächenspannung ausrechnen.

Sigillo et al. nach Marrucci und Di Santo [Sigillo et al. (1997)]

Diese Gleichung wurde aus einem Modell für die Tropfenform in Dehnströmung entwickelt. Es wird davon ausgegangen, dass bei genügend kleinen Deformationen der Tropfen eine elliptische Form annimmt und die Hauptachse in Richtung der Dehnströmung liegt. Indem die Dehnströmung gleich null gesetzt wird kann dieses Modell auf die Relaxation eines Tropfens nach Ausschalten des Scherfeldes angewendet werden. Das Ergebnis ist in Gl. 82 zu sehen.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{\tau} \frac{q(((1+0,4\lambda)/\lambda)q)^{1/8}(1-q)}{1+0,4(\lambda-1)q^2} \quad (82)$$

mit $q = \frac{L(t)}{B(t)}$

Die charakteristische Zeit für diesen Vorgang ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\tau = \frac{\eta_m R_0}{0,465 \gamma_{12}} \quad (83)$$

Um aus den experimentellen Daten die Grenzflächenspannung zu erhalten, wird Gl. 82 integriert. Die Lösung ist in Gl. 84 angegeben. Das Integral wird für jeden Zeitpunkt t mit den dazugehörigen Werten B_t und L_t numerisch berechnet, gegen die Zeit aufgetragen, aus der Steigung τ ermittelt und mit Gl. 83 γ_{12} bestimmt.

$$I_{q_t} = \int_{q_{\text{Anfang}}}^{q_t} \frac{1+0,4(\lambda-1)q^2}{q(((1+0,4\lambda)/\lambda)q)^{1/8}(1-q)} = \frac{1}{\tau} (t - t_{\text{Anfang}}) \quad (84)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Grenzflächenspannung

1.1.1 Statisch (Pendant-drop-Methode)

CoP 26/PDMS X*

Um Blends aus zwei Homopolymeren A und B mit unterschiedlichen Viskositätsverhältnissen herzustellen, muss das Molekulargewicht zumindest einer Komponente verändert werden, da die Viskosität von diesem abhängt. Die Grenzflächenspannung ist für Polymerblends vom Molekulargewicht praktisch unabhängig, wenn es nahe dem Plateauwert für theoretisch unendliche Molekulargewichte liegt, s. Gl. 58. Für die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen ist diese Bedingung nicht erfüllt. Deshalb wurde die Grenzflächenspannung von CoP 26* mit einer Reihe von unterschiedlich langen Polysiloxanen bestimmt.

CoP 26* als Komponente mit der höheren Dichte wurde bei diesen Messungen immer als Tropfen verwendet und das PDMS X als Matrixphase. Sowohl CoP 26* als auch die verwendeten Polysiloxane besitzen relativ niedrige Viskositäten (zwischen 1 und 14 Pas), weshalb das thermodynamische Gleichgewicht spätestens innerhalb von 30-40 min erreicht wird. Stammer [Stammer (1997)] hat für die dem vorliegenden sehr ähnlichen Systeme PDMS 24/PMPS 4 sowie PDMS 24/PHMS 113 experimentell nachgewiesen, dass es keinen Unterschied macht, ob man von den reinen oder den gegenseitig gesättigten Phasen ausgeht, in beiden Fällen erhielt er den gleichen Wert für γ_{12} .

Im Rahmen der Messungen bei höheren Temperaturen kann manchmal nach etwa 30-50 min beobachtet werden, wie CoP 26* aus dem Tropfen außen an der Kanüle hoch kriecht und die Einstellung der ungestörten Tropfenform verhindert. Dies äußert sich in einem Anstieg der gemessenen Grenzflächenspannung. Eine Ummantelung der Kanüle mit Teflonband unterbindet das Spreiten des CoP 26* nur bei den niedrigeren Temperaturen, bei den höheren hilft es nicht.

In der folgenden Abbildung sind zwei Messungen von CoP 26*/PDMS 48 bei 39 °C zu sehen. Die Grenzflächenspannung ist während der gesamten Messung praktisch konstant. In Abb. 23 ist die Grenzflächenspannung der untersuchten CoP 26/PDMS X-Systeme gegen die Temperatur aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich für die einzelnen Blends gut durch Geraden beschreiben, die Parameter sind im Anhang in Tab. 15 aufgelistet.

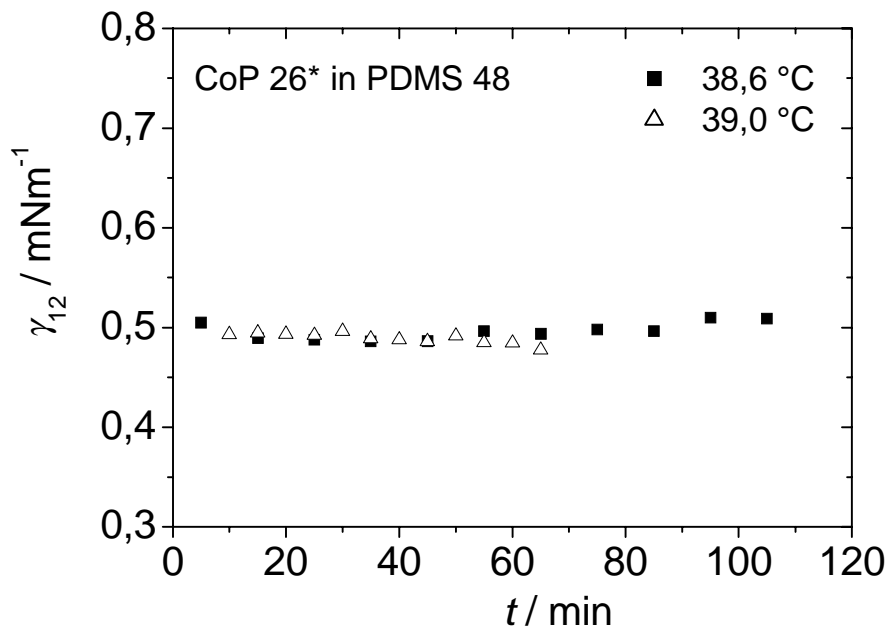


Abb. 22. Zeitliche Entwicklung der Grenzflächenspannung von CoP 26* in PDMS 48 mittels Pendant-drop-Methode bei 38,6 °C (Quadrat) und 39,0 °C (Dreiecke)

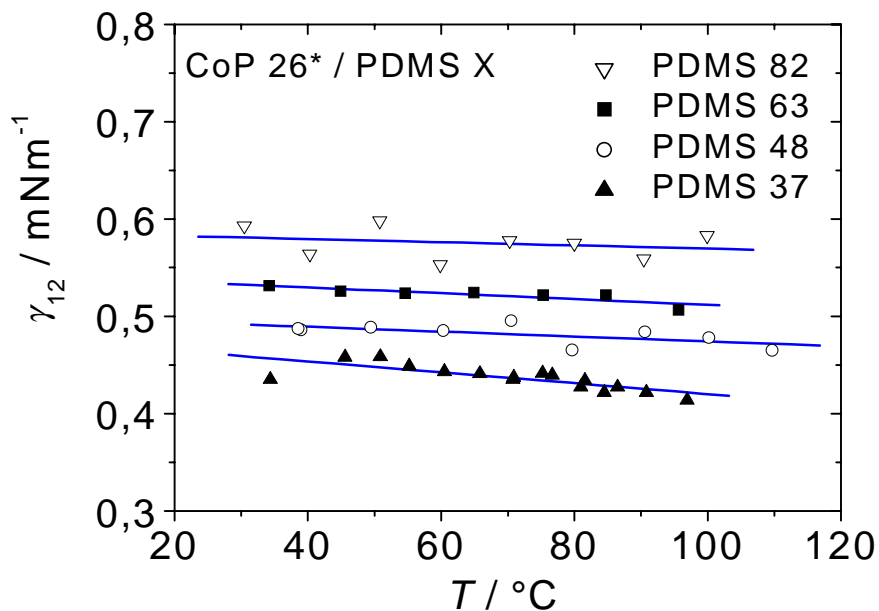


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen CoP 26* und PDMS mit verschiedenen Molekulargewichten.

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung zweier teilverträglicher Polymere hängt mit ihrem Phasendiagramm zusammen, für einen Blend mit unterer kritischer

Entmischungstemperatur (LCST) nimmt γ_{12} mit steigender Temperatur zu, da in der gleichen Richtung die Unverträglichkeit wächst (die Mischungslücke wird größer). Beim Auftreten einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST) fällt die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur, da die gegenseitige Mischbarkeit zunimmt und sich die beiden Phasen „ähnlicher“ werden (die Mischungslücke wird kleiner). Die Temperaturabhängigkeit ist in der Nähe des kritischen Punkts am größten und weit entfernt davon vernachlässigbar gering; γ_{12} wird dann nahezu unabhängig von T . CoP 26*/PDMS X zeigen eine sehr geringe gegenseitige Löslichkeit; es handelt sich um ein System mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur, woraus der kleine negative Temperaturkoeffizient resultiert. Bei den Temperaturen, bei denen die Messungen stattfanden, sind die Systeme weit vom kritischen Punkt entfernt. Je niedriger das Molekulargewicht ist, desto kleiner ist i. A. die Mischungslücke, weshalb das PDMS 37 die stärkste Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung besitzt, für das Siloxan mit dem höchsten Molekulargewicht ist γ_{12} praktisch temperaturunabhängig.

Die Grenzflächenspannung selbst erhöht sich mit zunehmender Kettenlänge, da die Molekulargewichte relativ klein sind und γ_{12} noch weit vom Plateauwert für theoretisch unendliches Molekulargewicht entfernt ist. Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von M_n wird durch Gl. 58 beschrieben, wobei keine Klarheit darüber herrscht, welches der richtige Wert für z ist. Wenn γ_{12} gegen $M_n^{-2/3}$ bzw. M_n^{-1} aufgetragen wird, sollte sich durch lineare Regression eine Gerade ergeben. Abb. 24 zeigt Auftragungen mit $z = -2/3$ und $z = -1$. Für beide Exponenten werden qualitativ gleich gute Abbildungen erhalten, so dass nicht entschieden werden kann, welcher Wert der richtige ist (z. B. ergibt ergibt die lineare Regression für 70 °C R-Werte von 0,995 bzw. 0,998).

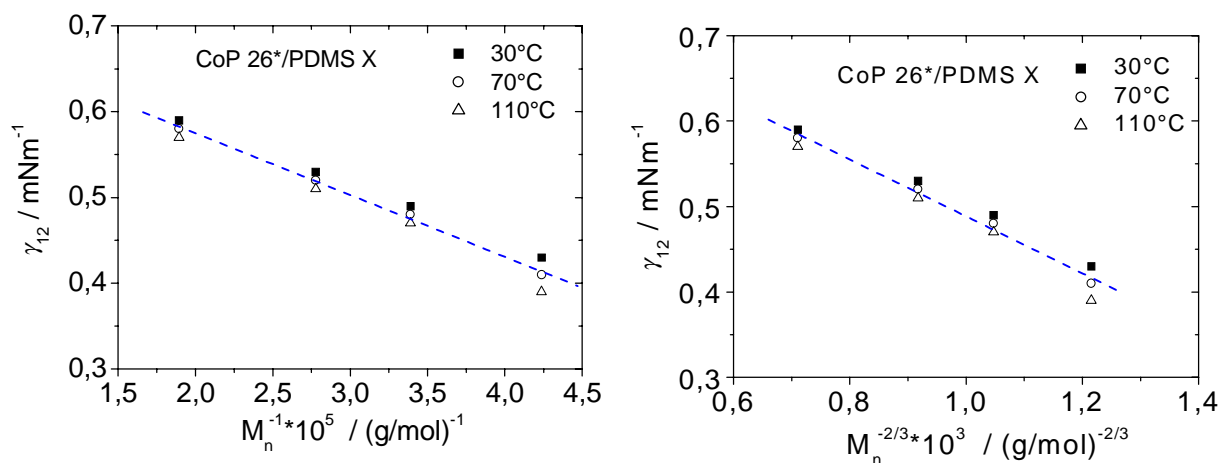


Abb. 24. Grenzflächenspannung des Systems CoP 26*/PDMS X in Abhängigkeit von M_n^{-1} (links) und $M_n^{-2/3}$ (rechts)

Die Grenzflächenspannung von PMPS 4/PDMS 37 wurde untersucht, da es sich um zwei bei Raumtemperatur flüssige, unverträgliche Polymere mit großem Brechungsindexunterschied handelt, die zudem ein Viskositätsverhältnis von 1,88 bzw. 0,53 aufweisen, das also in einem Bereich liegt, in dem Tropfenzerteilung durch Scherung möglich ist. Da A. Stammer gezeigt hat, dass P(DMS-co-MPS) 28* die Grenzflächenspannung des Systems PMPS 4/PDMS 25 stark herabsetzt, stand auch ein wirkungsvolles Additiv zur Verfügung. P(DMS-co-MPS) 28* ist aufgrund des deutlich geringeren MPS-Gehaltes mit PDMS 37 bis etwa 4 wt-% mischbar. In der folgenden Abbildung sind für einige Additivkonzentrationen sowie für die beiden binären Subsysteme PMPS 4/PDMS 37 und PMPS 4/P(DMS-co-MPS) 28* (dies entspricht theoretisch 100 wt-% Additiv) gegen die Temperatur aufgetragen. Das dritte Subsystem P(DMS-co-MPS) 28*/PDMS 37 konnte wegen der zu niedrigen Grenzflächenspannung nicht vermessen werden.

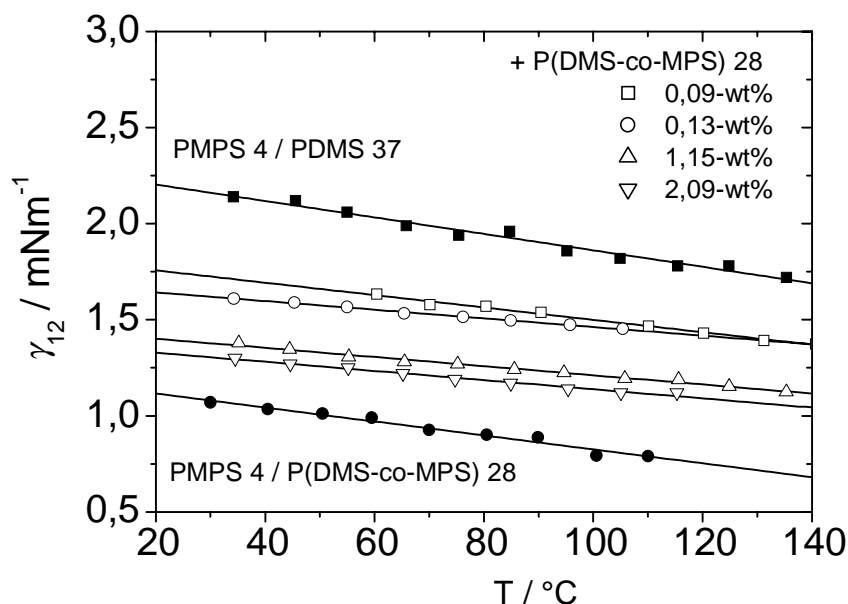


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung von PMPS 4/PDMS 37 bei Zugabe des Copolymers P(DMS-co-MPS) 28*

Die Einstellung des stationären Wertes der Grenzflächenspannung im ternären System zeigt im Gegensatz zu dem binären System eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit, wie in Abb. 26 gezeigt wird. Der zeitliche Verlauf lässt sich sehr gut mit einem exponentiellen Abfall zweiter Ordnung beschreiben [Stammer (1997)], der Plateauwert liegt bei $1,27 \text{ mNm}^{-1}$, die beiden Zeitkonstanten betragen 1,2 bzw. 8,3 min. Sie lassen sich mit zwei Prozessen in Verbindung bringen: Da der Tropfen mit etwas Kraft aus der Kanüle gedrückt wird, ist er zunächst durch Scherung deformiert und muss durch Fließen seine mechanische Gleichgewichtsform erreichen. Man kann aus der Relaxation eines in einem Scherfeld deformierten Tropfens in einer Matrix nach Beenden der Scherung abschätzen, wie lange es dauert, bis der Tropfen

seine Gleichgewichtsform zurückgewonnen hat. Bei 2 mm Tropfengröße, $\gamma_{12} = 1,5 \text{ mNm}^{-1}$ und den Viskositäten von PMPS 4 und PDMS 37 dauert dies einige Sekunden, beim hängenden Tropfen muss allerdings noch die Schwerkraft überwunden werden, was den Zeitraum etwas verlängert. Diesem Prozess kann die kleinere Zeitkonstante zugeordnet werden. Zum Zweiten findet eine Diffusion der Additivmoleküle an die Grenzfläche statt, dieser Prozess benötigt mehr Zeit, weshalb er durch die größere Zeitkonstante charakterisiert wird. Das Fehlen einer deutlichen Zeitabhängigkeit bei dem binären System spricht ebenfalls für diese Erklärung. Die Zeitabhängigkeit nimmt mit steigender Temperatur (niedrigere Viskositäten und deshalb schnellere Diffusion) ab.

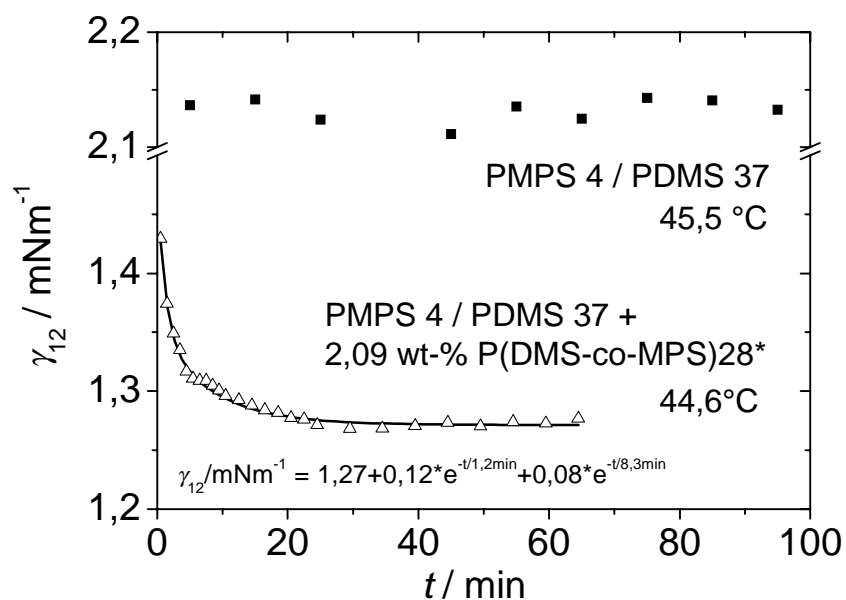


Abb. 26. Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung des binären Systems PDMS 3/PDMS 37 bei 45,5 °C (Quadrate) sowie bei Zugabe von 0,134 wt-% P(DMS-co-MPS) 28 bei 44,6 °C (Dreiecke)

Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Additivkonzentration ist in Abb. 27 zu sehen. Die Auswertung nach Tang-Huang (Gl. 63) liefert für den Sättigungswert der Grenzflächenspannung $1,28 \text{ mNm}^{-1}$ und für w_{char}^{TH} den Wert 0,11 wt-%. Aus der Langmuir-analogen Auswertung (Gl. 67) erhält man für γ_{12}^s $1,29 \text{ mNm}^{-1}$ und für w_{char}^L 0,07 wt-%. Die beiden Auswertungen ergeben übereinstimmende Werte, die im Bereich für gut wirksame Additive liegen.

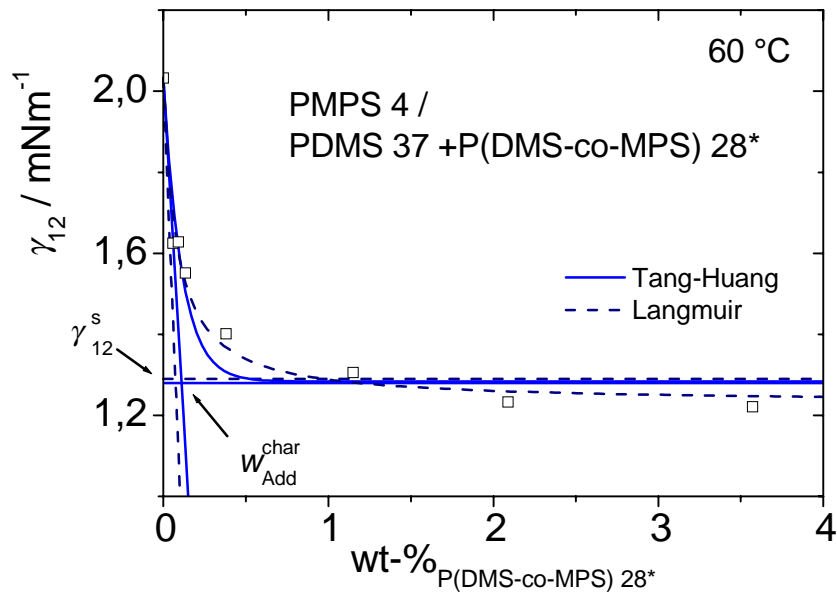


Abb. 27. Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung zwischen PMPS 4/PDMS 37 bei Zugabe der Copolymers P(DMS-co-MPS) 28* bei 60 °C. Die Kurven wurden nach Tang-Huang (durchgezogene Linie) und Langmuir (gestrichelte Linie) angepasst.

5.1.2 Dynamisch (Optische Scherzelle)

Die Beobachtung der Tropfenrelaxation bietet die Möglichkeit, Tropfen- und Matrixphase auszutauschen, also die Grenzflächenspannung der beiden inversen Blends Polymer A (Tropfen) in Polymer B (Matrix) sowie Polymer B (Tropfen) in Polymer A (Matrix) zu bestimmen. Es folgen nun die Ergebnisse der Tropfenrelaxationsmessungen an den jeweiligen komplementären Blends CoP 26*/PDMS 48, PIB 3/PDMS 152 und (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS)/PDMS 152.

CoP 26 in PDMS 28*

In Abb. 28 sind exemplarisch einige Bilder einer dynamischen Messung von CoP 26*-Tropfen in PDMS 48 dargestellt. Bei diesem Beispiel wurde die Probe in der Scherzelle präpariert. Der CoP 26*-Tropfen wurde vor Stoppen des Motors bei $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ geschert. Für die Aufnahmen wurde das 5x-Objektiv verwendet, welches von den vorhandenen Objektiven die größte Schärfentiefe besitzt. Zum Zeitpunkt 0 s ist an der Unschärfe der beiden Enden deutlich zu erkennen, dass der Tropfen nicht in Fließrichtung liegt, sondern um den Winkel θ herausgedreht ist, da er sich andernfalls ganz im Schärfentiefenbereich des Mikroskops befinden würde. Die Anfangsdeformation beträgt 0,32. 1,2 s später ist der ganze Tropfen scharf zu sehen, was an der nun kürzeren Hauptachse und eventuell an einer Änderung des Orientierungswinkels liegt.

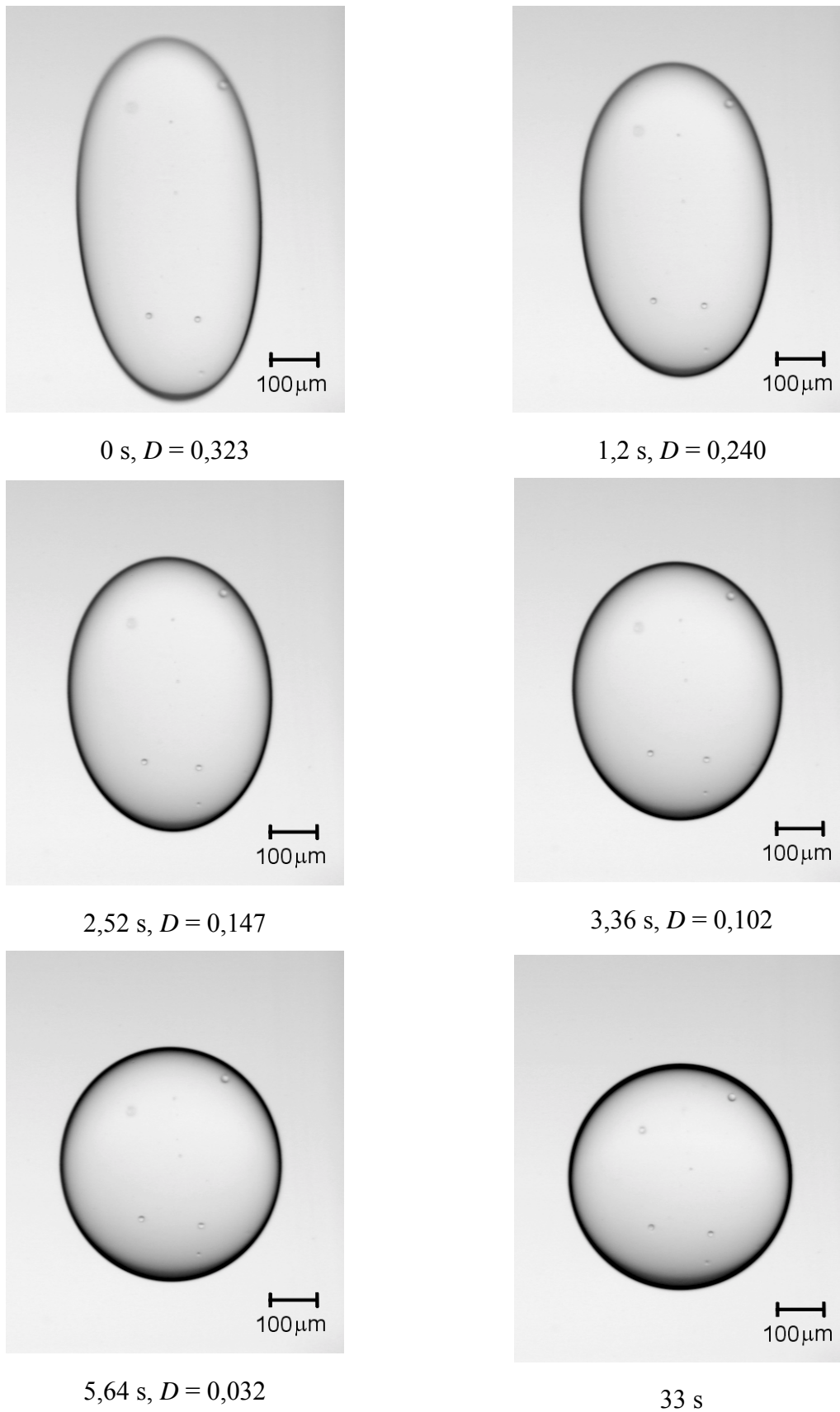


Abb. 28. Digitale Aufnahmen der Relaxation eines CoP 26*-Tropfens in PDMS 48 nach Ende der Scherung bei $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$

Bei 2,52 s hat die Deformation den Wert 0,15 erreicht. Dies wird in der Auswertung nach Guido und Villone [Guido und Villone (1999)] als obere Grenze benutzt, da diese Theorie nur im Bereich kleiner Deformation gilt. Des weiteren wird auf diese Weise der Fehler aufgrund der nicht direkt zugänglichen tatsächlichen Hauptachse L vernachlässigbar und es können die gemessenen Werte L_{app} für die Auswertung verwendet werden. Dies wurde überprüft, indem unter Berücksichtigung der Volumenerhaltung aus dem gemessenen Ruhedradius und den zeitlich veränderlichen Breiten der Tropfen L_{ber} berechnet wurde. In Abb. 29 werden beide Längen am Beispiel zweier Tropfen verglichen. Schon sehr schnell nach Start der Messung (Ende der Scherung) erreicht das Verhältnis L_{app}/L_{ber} den Wert 1, so dass L_{app} direkt verwendet werden kann. Es fällt auf, dass L_{app} zu Beginn der Messung größer ist als der aus B und R_0 berechnete Wert L_{ber} . Die Ursache hierfür liegt in der nicht achsensymmetrischen Verformung des Tropfens im Scherfeld. Guido und Villone [Guido und Villone (1998)] zeigten an dem System PIB/PDMS, dass die beiden Nebenachsen eines durch reine Scherung deformierten Tropfen nicht identisch sind, sondern die Achse senkrecht zu Fließrichtung und Schergradient (s. Abb. 1) größer ist. Mit der verwendeten Scherzelle ist es nur möglich, diese Achse zu beobachten. Sie entspricht der hier gemessenen Breite B des Tropfens und ist größer als theoretisch vorhergesagt. Deshalb wird aus dem Volumen des relaxierten Tropfens und B ein zu niedriger Wert für L_{ber} berechnet, der noch unter der gemessenen apparenten Länge liegt. Das gleiche Ergebnis erhielten Son und Migler [Son und Migler (2002)] mit dem System PA/PS. L_{app}/L_{ber} ist identisch mit dem Verhältnis des aus den gemessenen Tropfendimensionen berechneten Volumens zu dem Volumen des relaxierten Tropfens.

Das Verhältnis von B/B_{ber} zeigt den gleichen Verlauf, die gemessenen Werte liegen über den aus der Volumenerhaltung unter Verwendung von L_{app} berechneten, wie in Abb. 30 zu sehen ist. Hier wird ebenfalls kurz nach Beginn der Messung das Verhältnis 1 erreicht. Wenn nur die Werte bei $D < 0,15$ berücksichtigt werden, wird auch der Fehler aufgrund der nicht achsensymmetrischen Verformung vernachlässigbar gering.

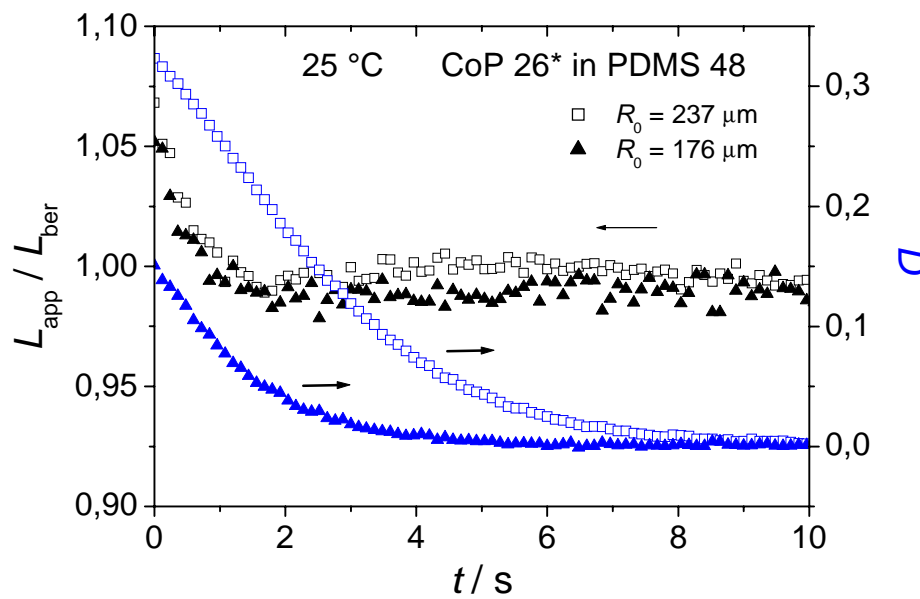


Abb. 29. Verhältnis von L_{app} zu (aus R_0 und B berechnetem) L_{ber} in Abhängigkeit von der Zeit bei Tropfenrelaxationsmessungen von CoP 26* in PDMS 48 anhand zweier unterschiedlich großer Tropfen, die der gleichen Messserie angehören. Die Pfeile weisen auf die Achse hin, auf die sich die entsprechende Messung bezieht.

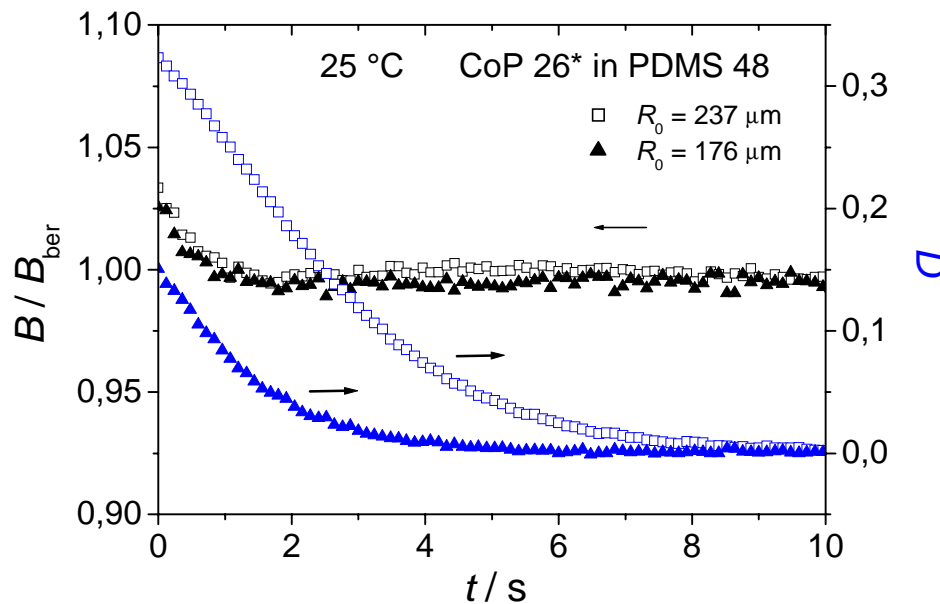


Abb. 30. Verhältnis von gemessener zu (aus R_0 und L_{app}) berechneter Breite zweier unterschiedlich großer COP 26*-Tropfen in PDMS 48 bei Relaxation in Abhängigkeit von der Zeit. Beide Tropfen gehören zu der gleichen Messserie.

Um die Vergleichbarkeit zwischen den drei in Kap. 4.2.3 vorgestellten Auswertemethoden zu gewährleisten, wird bei allen diese Grenze gesetzt. Nach 5,64 s ist $D = 0,03$, unterhalb dieses Werts wird der Fehler zu groß, da der Unterschied zwischen L_{app} und B nicht mehr so stark ausgeprägt ist und deshalb die Messgenauigkeit der Tropfengrößenbestimmung der limitierende Faktor ist. Für sehr große Tropfen wie dem oben gezeigten könnte dieser Wert noch etwas nach unten verschoben werden, bei kleineren Tropfen stellt er jedoch die untere Grenze der Messgenauigkeit dar. Bei 33 s ist der Tropfen völlig relaxiert und besitzt nun den Radius R_0 .

In Abb. 31 ist die zeitliche Entwicklung der beiden Hauptachsen L_{app} und B anhand zweier unterschiedlich großer Tropfen dargestellt. Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Relaxation sind deutlich zu sehen, je größer der Tropfen, desto mehr Zeit nimmt sie in Anspruch. Aber auch der sehr große Tropfen erreicht nach 10 s den relaxierten Zustand. Für den in die Berechnung der Grenzflächenspannung eingehenden Ruheradius wurde der Mittelwert aus den letzten 5 Punkten gebildet.

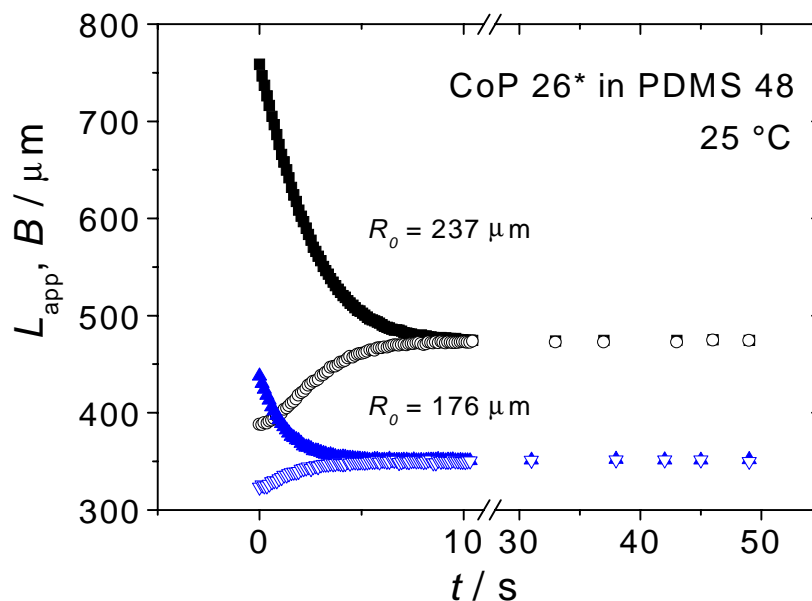


Abb. 31. Zeitliche Entwicklung nach Ende des Scherens mit $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ von L_{app} (geschlossene Symbole) und B (offen) zweier unterschiedlich großer Tropfen CoP 26* in PDMS 48. Beide gehören zu einer Messserie.

In den nächsten drei Abbildungen (32 -34) sind die experimentellen Daten für den in Abb. 28 gezeigten Tropfen nach den drei in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Methoden ausgewertet. Die eingezeichneten Linien sind die Regressionsgeraden für den Bereich $0,03 < D < 0,15$.

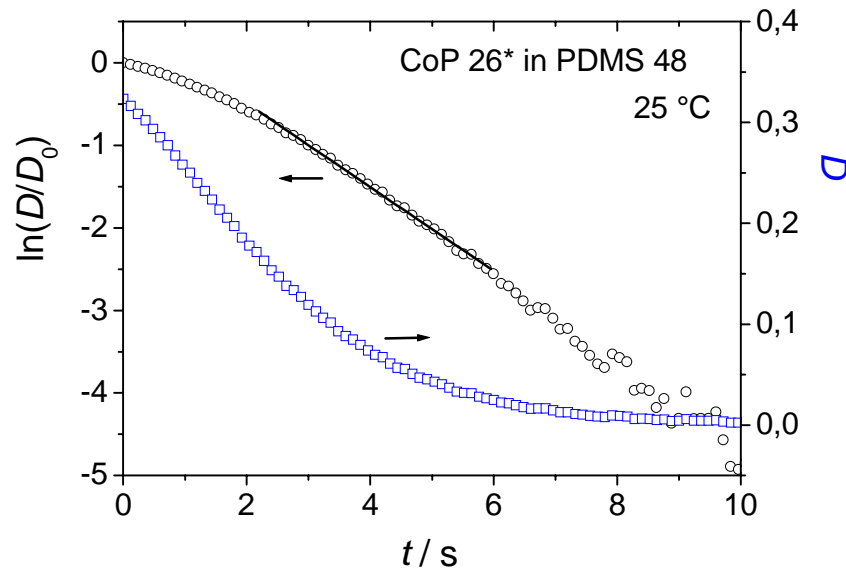


Abb. 32. Tropfenrelaxation eines CoP 26*-Tropfens in PDMS 48, $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$, Auftragung nach Guido und Villone [Guido und Villone (1999)]. Die Pfeile beziehen sich auf die jeweils dazugehörige Achse.

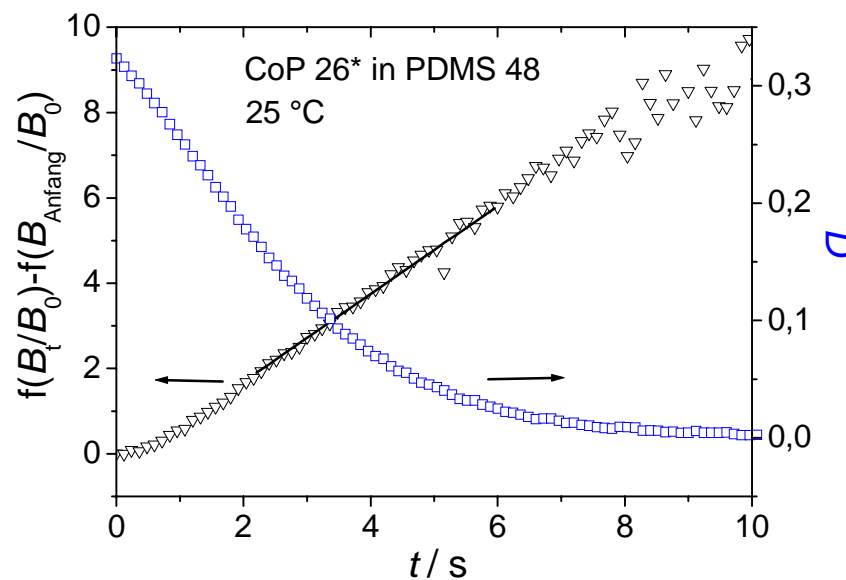


Abb. 33. Tropfenrelaxation eines CoP 26*-Tropfens in PDMS 48, $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$, Auftragung nach Cohen und Carriere [Carriere und Cohen (1991); Carriere et al. (1989)]

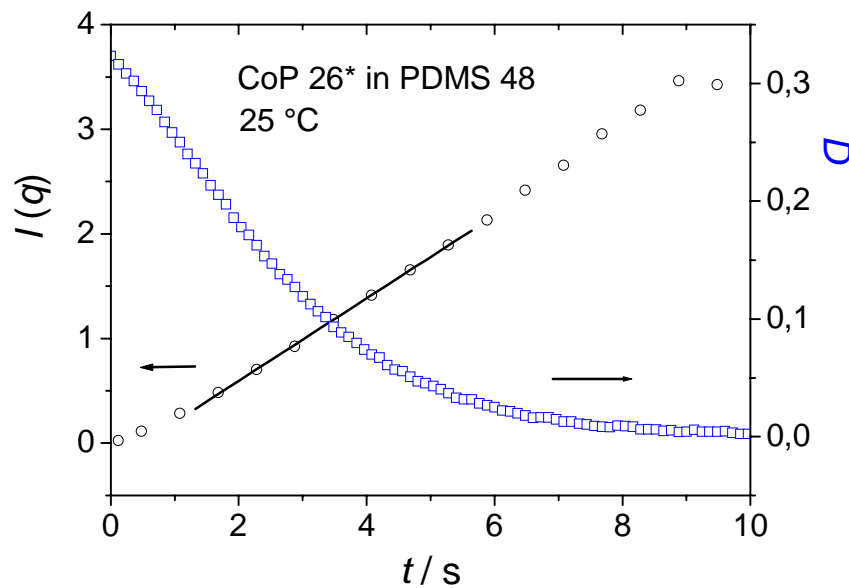


Abb. 34. Tropfenrelaxation eines CoP 26*-Tropfens in PDMS 48, $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$, Auftragung nach Sigillo et al. [Sigillo et al. (1997)]

Für die sechs zu dieser Messserie gehörenden einzelnen Messungen an unterschiedlichen Tropfen sind in Tab. 7 die Ergebnisse der Auswertung nach den drei in Kap. 4.2.3 vorgestellten Methoden aufgelistet.

Tab. 7. Grenzflächenspannung aus einer Messserie von CoP 26* in PDMS 48 nach Guido & Villone, Sigillo et al. und Cohen & Carriere.

$R_0 / \mu\text{m}$	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	Guido & Villone	Sigillo et al.	Cohen & Carriere
176	0,47	0,50	0,31
237	0,46	0,48	0,38
134	0,51	0,53	0,35
141	0,50	0,54	0,35
157	0,47	0,50	0,35
168	0,52	0,56	0,43
Mittelwert	0,49	0,52	0,36

Die Auswertung nach Guido & Villone und nach Sigillo et. al. ergeben im Rahmen des Fehlers die gleiche Grenzflächenspannung, der nach Cohen & Carriere erhaltene Wert liegt

gut 20% niedriger. Da der nach den ersten beiden Methoden ermittelte Wert genau mit der Grenzflächenspannung übereinstimmt, die mit Hilfe der statischen Methode gemessen wurde, wird generell auf die Auswertung nach Cohen & Carriere im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Die Methode nach Guido & Villone ist sehr viel weniger aufwendig als die nach Sigillo et. al., weshalb im Folgenden nur die nach Guido & Villone erhaltenen Ergebnissen aufgeführt werden, sofern nicht anders gekennzeichnet. Um jedoch durch das Polymer/Polymer-System bedingte Unterschiede herauszufinden, wurde für jedes untersuchte System wenigstens eine Messung nach allen drei Methoden ausgewertet.

Der Einfluss der Spaltgröße auf γ_{12} ist in Abb. 35 untersucht. Die relevante Größe ist hierbei das Verhältnis von Spalt zu Tropfendurchmesser. Es zeigt sich, dass die Grenzflächenspannung im Rahmen der Streuung der Einzeldaten konstant ist, wenn das Verhältnis 1,5 übersteigt. Bei kleineren Verhältnissen wird die aus der Tropfenrelaxation berechnete Grenzflächenspannung durch die Wandeinflüsse niedriger als die tatsächliche. In einer ähnlichen Untersuchung an Polyamidtropfen in PS fanden Son und Migler [Son und Migler (2002)] als Grenzwert den Faktor 2 für das Verhältnis von Spalt zu $2 R_0$.

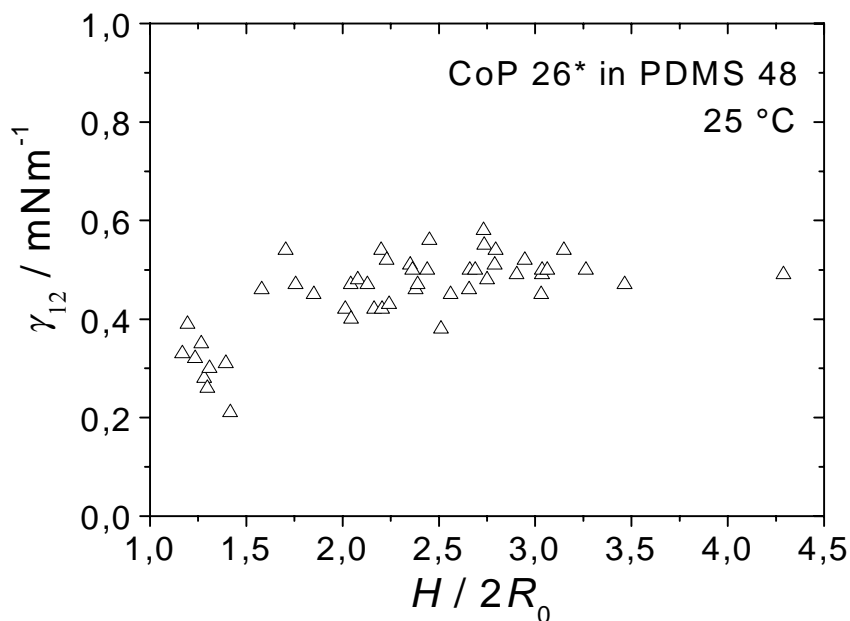


Abb. 35. Grenzflächenspannung von CoP 26* in PDMS 48 in Abhängigkeit vom Verhältnis der Spaltgröße zum Tropfendurchmesser

Wie in Abb. 36 zu sehen, ist die gemessene Grenzflächenspannung unabhängig von der Tropfengröße. Bei den kleineren Tropfen ist die Streuung größer, da hier der Messfehler aufgrund der kleineren Dimensionen größer wird.

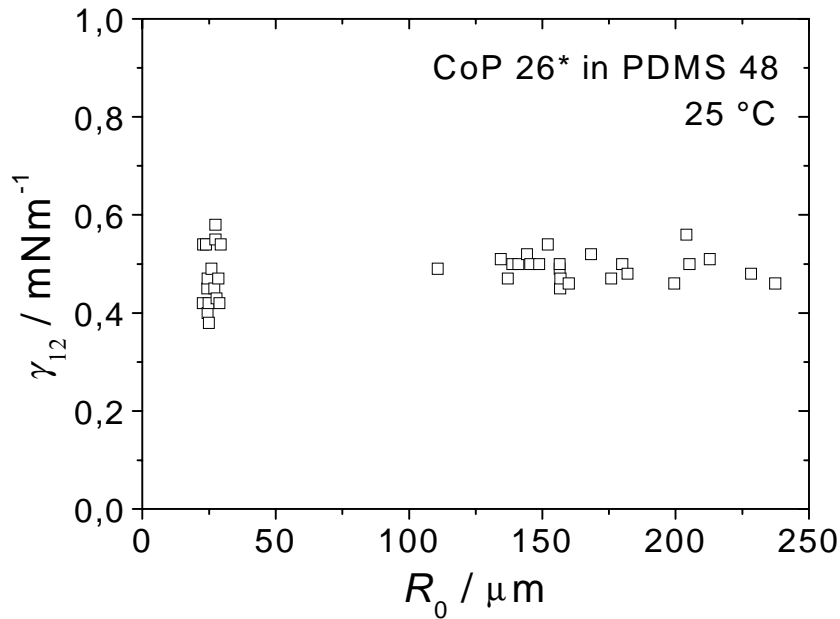


Abb. 36. Grenzflächenspannung für CoP 26* in PDMS 48 in Abhängigkeit vom Radius

Die Entwicklung der Grenzflächenspannung für CoP 26*-Tropfen in PDMS 48 in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 37 dargestellt. Die Grenzflächenspannung ändert sich im Verlauf der Messung kaum, der Unterschied zwischen den Werten der direkt in der Zelle und der mittels Koaleszenz präparierten Probe liegt im Rahmen des Messfehlers. Die gemittelte Grenzflächenspannung beläuft sich auf $0,49 \text{ mNm}^{-1}$.

Abb. 37. Grenzflächenspannung für CoP 26* in PDMS 48 in Abhängigkeit von der Zeit, gefüllte Symbole bezeichnen die direkt in der Scherzelle hergestellte Probe, das offene Symbol steht für die Messung nach einem Koaleszenzexperiment.

PDMS 48 in CoP 26*

In Abb. 38 sind einige Bilder aus einer Messung der Relaxation eines PDMS 48-Tropfens in CoP 26*-Matrix dargestellt.

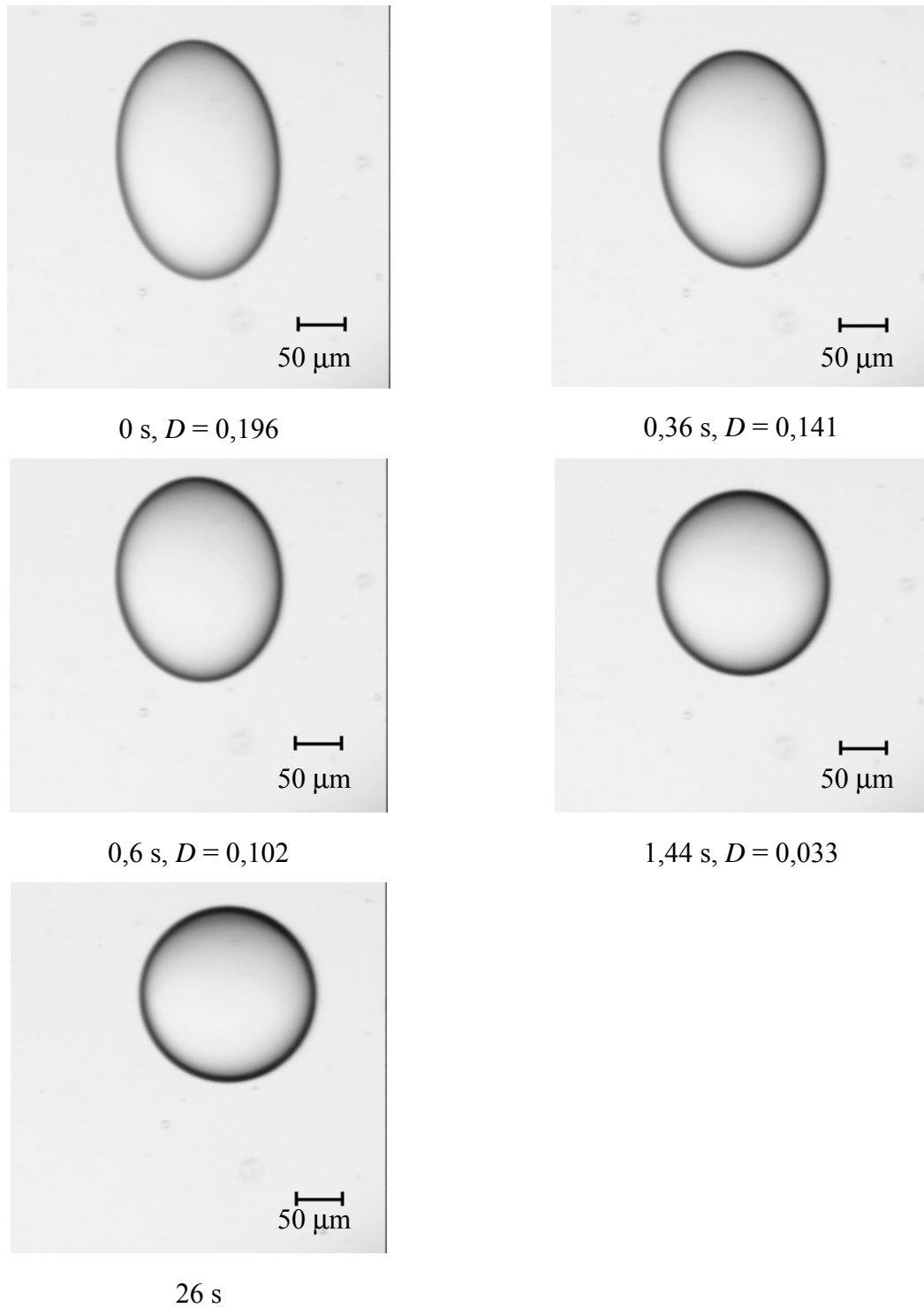


Abb. 38. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Relaxation eines PDMS 48-Tropfens in CoP 26* nach Ende der Scherung mit $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$

Es gilt das im obigen Abschnitt zu den in Abb. 28 gezeigten Bildern Gesagte, nur dass in diesem Fall die Relaxation schneller verläuft, da zum einen der Tropfen kleiner und zum anderen die Matrixviskosität niedriger ist, was sich auch in den Gleichungen 78 und 83 für die Relaxationszeit widerspiegelt. Bei einem kleinen Tropfen muss bei der Relaxation weniger Masse bewegt werden und die niedrigere Matrixviskosität setzt ihr weniger Widerstand entgegen.

Für den Blend PDMS 48 in CoP 26* nimmt die Grenzflächenspannung im Laufe der Messung um 12 % ab, wie in Abb. 39 zu sehen ist. Im Falle der durch Koaleszenz gebildeten Tropfen ($\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$) ist $\gamma_{12} = 0,49 \text{ mNm}^{-1}$ und liegt damit 10 % über dem stationären Wert von $0,44 \text{ mNm}^{-1}$.

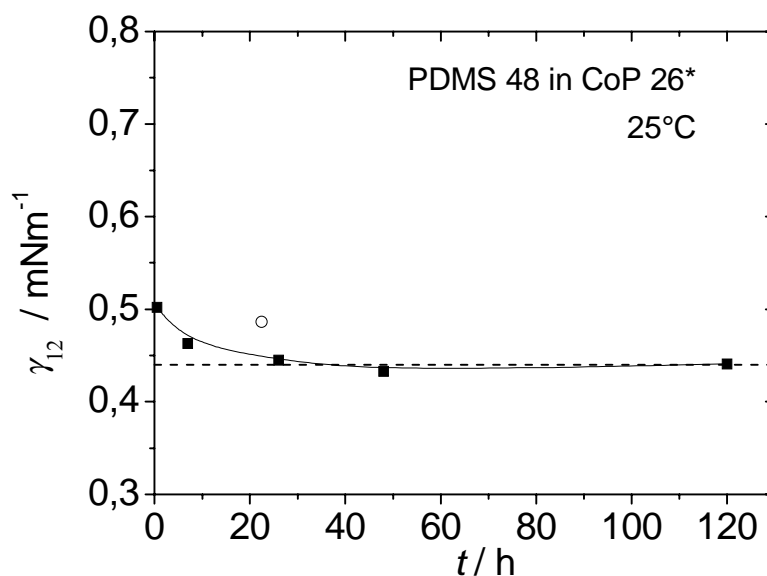


Abb. 39. Zeitliche Entwicklung der Grenzflächenspannung von PDMS 48 in CoP 26*. Die gefüllten Symbole stammen von einem direkt in der Scherzelle hergestellten Blend, das offene Symbol von einem nach Koaleszenz vermessenen Blend. Die Linie dient zur Blickführung.

Auch bei diesem Blend stimmen bei kleiner Deformation L_{ber} mit L_{app} sowie B_{ber} mit B überein, so dass L_{app} direkt zur Auswertung herangezogen und der Fehler aufgrund der nicht achsensymmetrischen Verformung vernachlässigt werden kann.

In Tab. 8 sind für die Messung bei 7 h nach Blendpräparation die Ergebnisse gemäß der drei Auswertemethoden angegeben. Die Mittelwerte weichen kaum voneinander ab, die Schwankung der Werte aus dem Modell von Cohen & Carriere ist jedoch relativ hoch.

Tab. 8. Grenzflächenspannung von PDMS 48 in CoP 26* aus einer Messserie, ausgewertet nach Guido & Villone, Sigillo et al. und Cohen & Carriere.

$R_0 / \mu\text{m}$	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	Guido & Villone	Sigillo et al.	Cohen & Carriere
75	0,43	0,44	0,38
80	0,47	0,47	0,46
94	0,48	0,49	0,45
99	0,48	0,47	0,48
90	0,48	0,48	0,48
90	0,44	0,44	0,39
Mittelwert	0,46	0,47	0,44

PDMS 152 in PIB 3

Die Relaxation eines PDMS 152-Tropfens in einer PIB 3-Matrix ist in Abb. 40 demonstriert. Der Verlauf gleicht dem der oben beschriebenen Messungen, nur ist die Zeitskala aufgrund der etwa 13-fach höheren Viskosität der Matrixphase trotz der im Vergleich ebenfalls höheren Grenzflächenspannung verlängert.

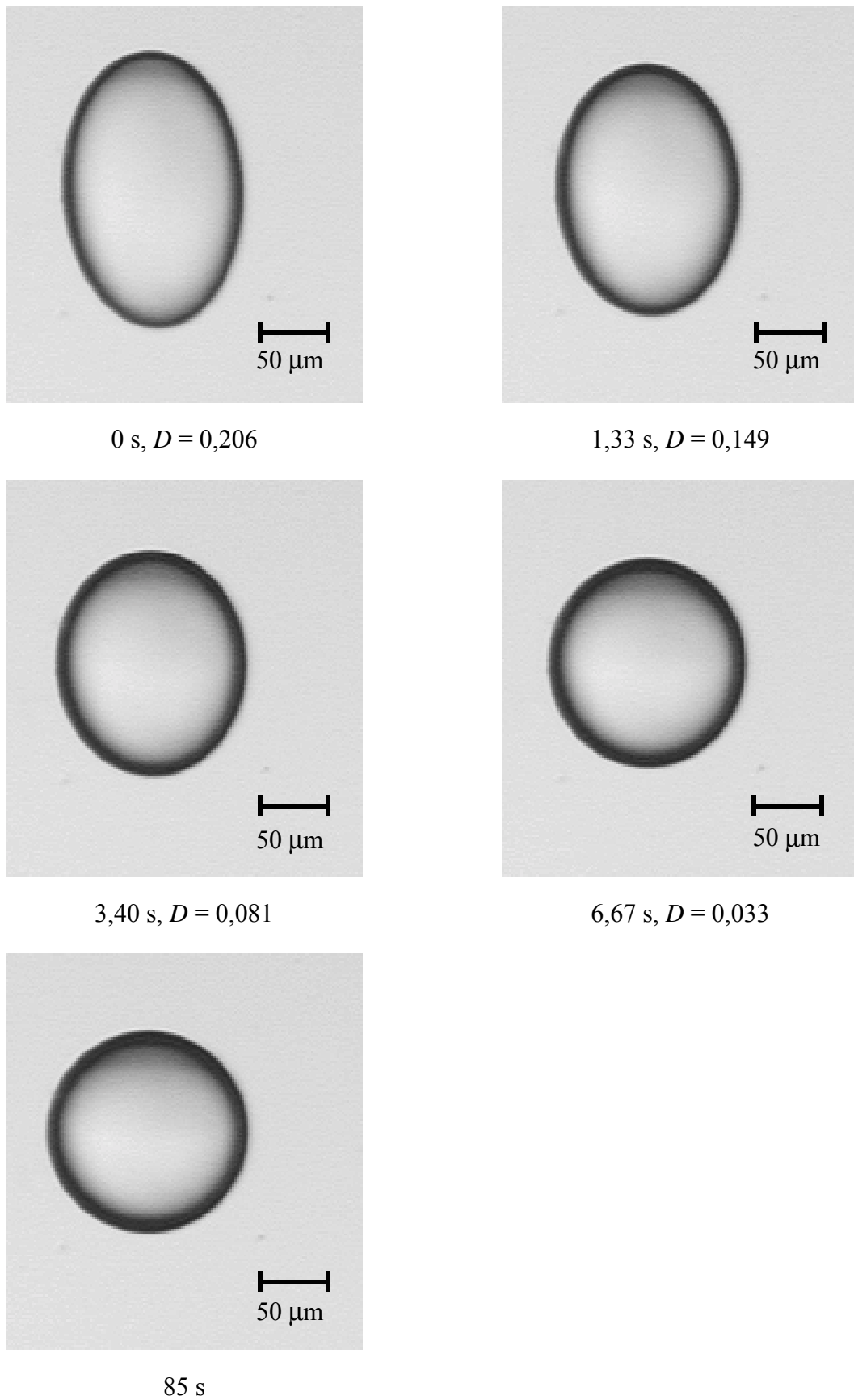


Abb. 40. Bilder der Relaxation eines PDMS 152-Tropfens in PIB 3, vorgeschert bei $\dot{\gamma} = 0,4 \text{ s}^{-1}$

Auch für dieses System wurde mit positivem Ergebnis die Annahme überprüft, dass bei genügend klein gewähltem Deformationsfenster L_{app} anstelle von L verwendet kann, wie in der folgenden Abbildung zu sehen ist. Wiederum kann unter dieser Voraussetzung der Fehler durch die nicht achsensymmetrische Tropfenverformung vernachlässigt werden.

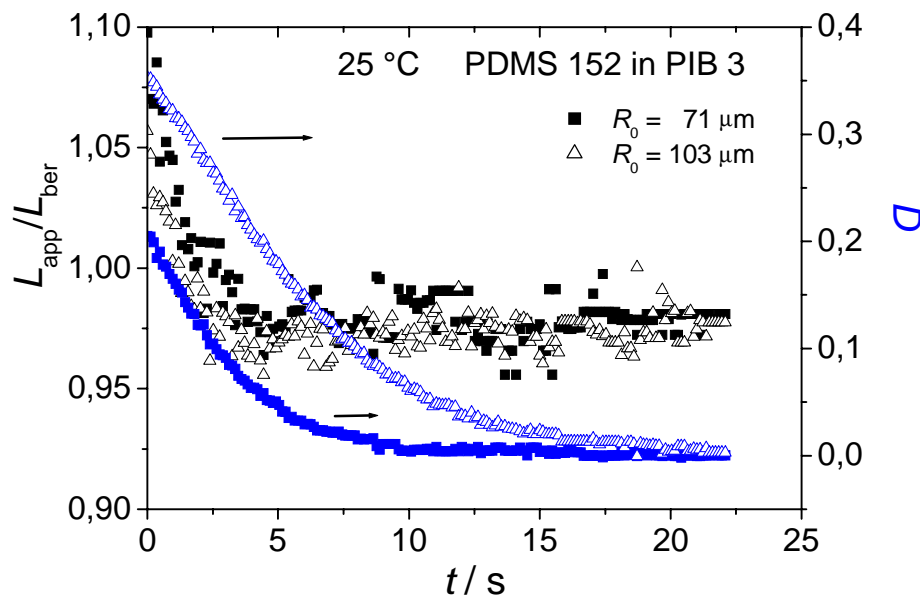


Abb. 41. Verhältnis von L_{app}/L_{ber} für zwei PDMS-Tropfen in PIB

Die Veränderung der Grenzflächenspannung mit der Zeit lässt sich in Abb. 42 verfolgen. Der Anfangswert für den direkt hergestellten Blend liegt 5 % über dem stationären Wert, der nach etwa 48 h Stunden bei $2,25 \text{ mNm}^{-1}$ erreicht wird. Die beiden Werte für die nach Koaleszenz vermessenen Tropfen stimmen mit dem für den in der Zelle präparierten Tropfen überein. In Tab. 9 sind die Grenzflächenspannungen entsprechend der drei Auswertemethoden aufgelistet. In diesem System sind die Ergebnisse für alle drei sehr ähnlich, auch die Streuung der Einzelwerte unterscheidet sich kaum.

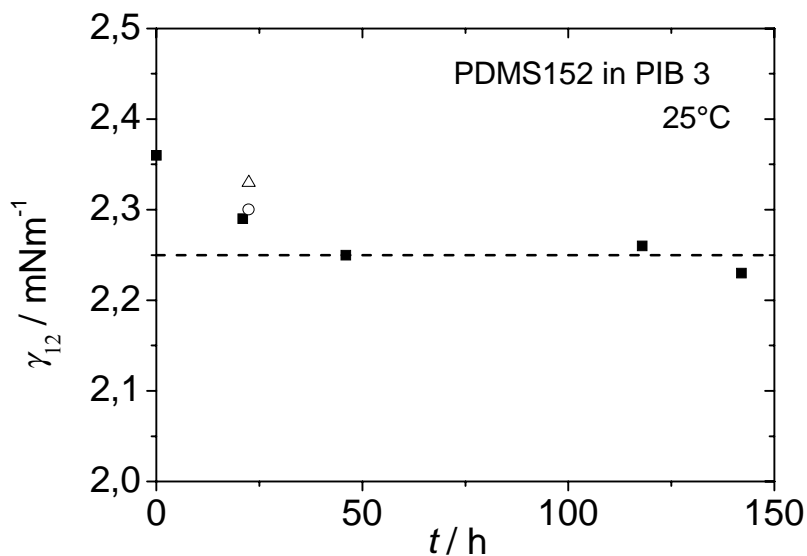


Abb. 42. Zeitabhängige Grenzflächenspannung von PDMS 152 in PIB 3; gefüllte Symbole: die Probe wurde direkt in der Scherzelle präpariert; offene Symbole: zwei nach Koaleszenz bei $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ vermessene Proben.

Tab. 9. Resultate einer Messung von PDMS 152-Tropfen in PIB 3, die nach Guido & Villone, Sigillo et al. und Cohen & Carriere ausgewertet wurde.

$R_0 / \mu\text{m}$	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	Guido & Villone	Sigillo et al.	Cohen & Carriere
84	2,31	2,33	2,43
80	2,02	1,98	2,00
56	2,23	2,15	1,95
71	2,40	2,36	2,09
103	2,31	2,31	2,68
73	2,28	2,17	2,48
77	2,30	2,21	2,49
Mittelwert	2,26	2,20	2,30

PIB 3 in PDMS 152

Die Ergebnisse der Tropfenrelaxation für das System PIB 3 in PDMS 152 sind in Abb. 43 zeitabhängig aufgetragen, Die Grenzflächenspannung fällt deutlich von anfangs 2,67 auf den zeitunabhängigen Wert 1,37 mNm^{-1} ab. Dies vollzieht sich innerhalb von 20 h, während

beim inversen Blend (s. Abb. 42) etwa doppelt so lange für die Einstellung des Endwerts benötigt wird. Für den nach Koaleszenz untersuchten Blend mit 5 vol-% PIB 3 wird eine um knapp 30 % höhere Grenzflächenspannung festgestellt, dies liegt außerhalb des experimentellen Fehlers.

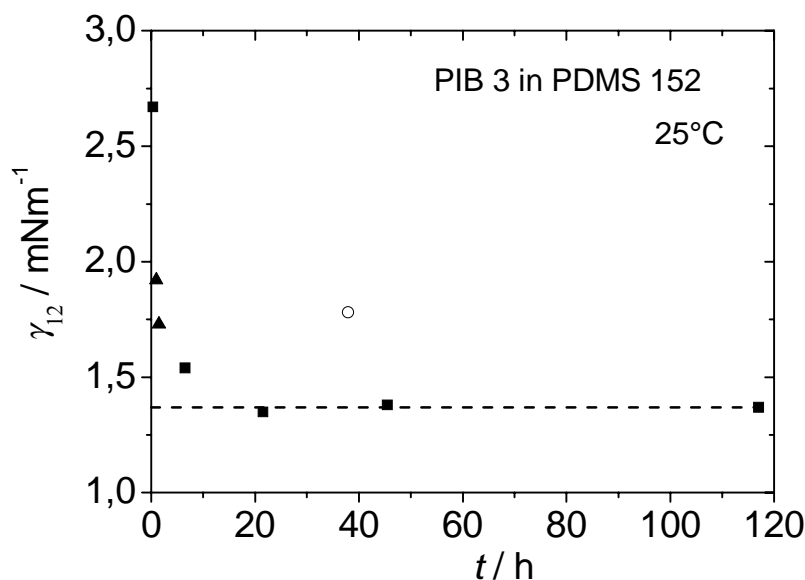


Abb. 43. Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung für PIB 3-Tropfen in PDMS 152. Das offene Symbol steht für eine Messung nach Koaleszenz, die gefüllten für zwei in der Zelle präparierte Proben. Die Linie gibt den Mittelwert für die letzteren an.

Die Grenzflächenspannung des inversen Blends mit PDMS 152-Tropfen in PIB 3 liegt etwa 60 % über dem mit PIB 3-Tropfen in PDMS 152 gemessenen Wert. Da es sich um ein Zweikomponentensystem handelt, sollte die Ursache in der unterschiedlichen Konzentration der Polymere in den beiden Blends zu finden sein. Bei niedrigen Molekulargewichten sind PDMS und PIB teilweise miteinander mischbar [Wagner und Wolf (1993)], kurze Ketten des PIB sollten deshalb an die Grenzschicht und eventuell in die Raumphase des PDMS diffundieren, wie sich unter umgekehrten Vorzeichen auch die kleineren Moleküle des PDMS verhalten sollten. Die sehr viel stärker ausgeprägte Abnahme von γ_{12} mit der Zeit bei PDMS als Matrix im Vergleich zu PIB als Matrix deutet darauf hin, dass PDMS einen größeren kurzkettigen Anteil enthält, also die Menge an kurzen Ketten im Verhältnis zur verfügbaren Grenzfläche größer ist. Dafür spricht auch die um 30 % erhöhte Grenzflächenspannung des Blends mit 5 vol-% PIB, der nach Tropfenzerteilung bei 50 s^{-1} und nachfolgender Koaleszenz vermessen wurde. In diesem Blend ist mehr Grenzfläche pro Volumen vorhanden, da zum einen die Konzentration an PIB höher ist und zum anderen die durch Koaleszenz präparierten Tropfen kleinere Radien besitzen als die durch vorsichtiges Zerteilen direkt in der Zelle erzeugten. Dies lässt sich anhand der lichtmikroskopischen Bilder in Abb. 44 demonstrieren.

Die beiden oberen Aufnahmen (a und b) zeigen die nach Koaleszenz vermessene Probe, die beiden unteren (c und d) die direkt in der Apparatur hergestellte. Bei dem oben gezeigten Blend ist die Konzentration an kurzen Ketten bezogen auf die vorhandene Grenzfläche niedriger als bei dem unten gezeigten, so dass bei ersterem die Reduktion der Grenzflächenspannung aufgrund der Akkumulation von kurzen Ketten an der Grenzfläche geringer ausfällt.

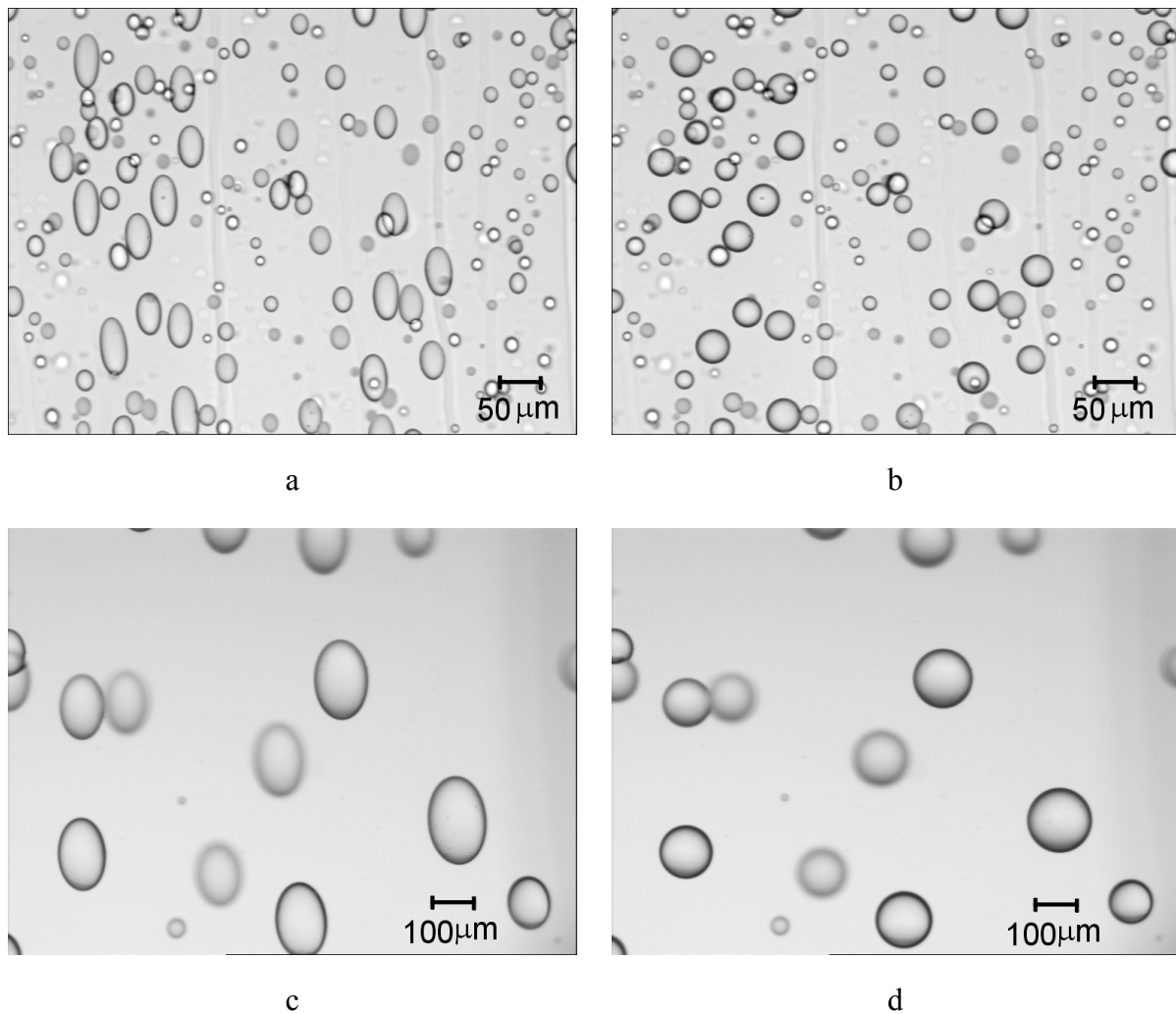


Abb. 44. Vergleich der Blendmorphologie einer nach Koaleszenz vermessenen Probe (a,b) und der Morphologie einer in der Scherzelle präparierten (c,d) Probe von PIB 3 in PDMS 152

Theoretisch ist die Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch Diffusion der kleineren Moleküle an die Grenzschicht vorausgesagt worden [Broseta et al. (1990)]. Auch experimentell wurde dies von Nam et al. [Nam und Jo (1995)] bestätigt. Im Gegensatz dazu stehen allerdings die Ergebnisse von Guido et al. [Guido et al. (1999)], die bei der Untersuchung eines einzelnen Tropfens aus PIB in PDMS einen Anstieg der Grenzflächenspannung mit der Zeit fanden und dies mit der Diffusion der kurzen PIB-Ketten an die Grenzschicht und in die PDMS-Phase hinein erklären, wobei die Grenzschicht mit der Zeit

an kurzen Ketten verarmt und aufgrund der Molekulargewichtsabhängigkeit der Grenzflächenspannung diese dann ansteigt. Parallel dazu zeichneten sie den Tropfenradius auf, der mit der Zeit sank, was ebenfalls für den Massentransport aus den PIB-Tropfen in die Matrix spricht. Für einen Tropfen, der in einen vorher präparierten Blend mit 1 bzw. 3 vol-% PIB injiziert wurde, fällt der Anstieg der Grenzflächenspannung und die Abnahme der Radien sehr viel geringer aus, was ebenfalls auf einen Konzentrationseffekt schließen lässt, der hier allerdings nur auf der PIB-Komponente beruht. Für PDMS-Tropfen in PIB stellten auch Guido et al. den in der Literatur normalerweise für PIB/PDMS berichteten Wert fest. Sie geben in ihrem Artikel leider nur für das PIB M_w mit 2,2 kg/mol mit einer Polydispersität von 1,7 an, für das PDMS fehlt diese Angabe; das aus der Nullscherviskosität abgeleitete Molekulargewicht beträgt 173 kg/mol. Damit liegt es etwas höher als das in dieser Arbeit verwendete ($M_w = 152$ kg/mol, $M_n = 81$ kg/mol). Die Viskositäten unterscheiden sich jedoch deutlich, bei 25° ist $\eta_{\text{Guido et al.}} = 190$ Pas und $\eta_{\text{PDMS 152}} = 69,7$ Pas, dies deutet auf einen erheblich größeren kurzkettigen Anteil im PDMS 152 hin, während das in dieser Arbeit verwendete PIB 3 ein M_w von 2,6 kg/mol sowie eine Polydispersität von 2,16 besitzt. Die beiden Polyisobutylene sind also vergleichbar, der Unterschied im Diffusionsverhalten lässt sich durch den höheren Anteil an niedriger molekularem PDMS erklären, das sich an der Grenzfläche anreichert.

Die anhand der drei verschiedenen Modelle ermittelten Grenzflächenspannungen sind in Tab. 10 aufgeführt. Auch bei diesem System fällt auf, dass die Werte gemäß Guido & Villone mit denen nach Sigillo et al. übereinstimmen, die nach Cohen & Carriere jedoch 30 % darunter liegen.

Tab. 10. Ergebnisse einer nach Guido & Villone, Sigillo et al. sowie Cohen & Carriere ausgewerteten Messung von PIB 3 in PDMS 152

$R_0 / \mu\text{m}$	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	Guido & Villone	Sigillo et al.	Cohen & Carriere
72	1,37	1,43	0,98
70	1,38	1,46	0,95
71	1,35	1,45	1,01
68	1,40	1,48	0,96
74	1,40	1,46	0,94
61	1,36	1,46	1,03
Mittelwert	1,38	1,46	0,98

PDMS 152 in (PIB 3 + 0,03wt-% PIB-b-PDMS)

In Abb. 45 ist der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung für PDMS 152 in (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS) gezeigt. Die Grenzflächenspannung nimmt deutlich von etwa 2,25 auf 0,53 mNm⁻¹ ab, insbesondere zu Beginn der Messung, kurz nach dem Zerteilen der Tropfenphase in für die Messung geeignete Tropfen, verändert sich γ_{12} stark. Dies ist die typische Wirkung eines grenzflächenaktiven Additivs. Das Copolymer ist mit PDMS praktisch nicht mischbar und auch in PIB ist es nur in sehr kleinen Mengen löslich, die Triebkraft, an die Grenzschicht zu wandern, ist deshalb besonders groß, so dass es auch in der niedrigen verwendeten Konzentration wirksam ist.

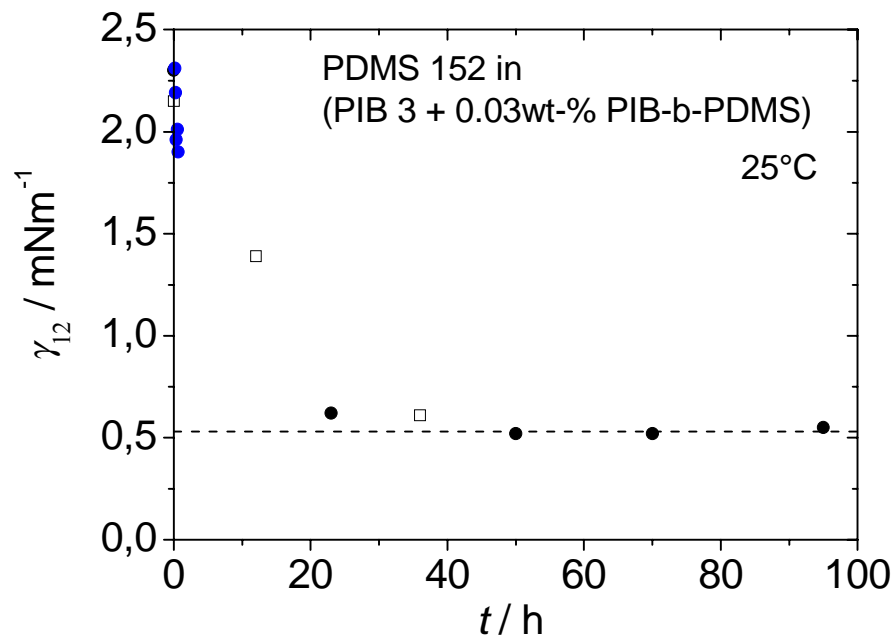


Abb. 45. Zeitliche Entwicklung der Grenzflächenspannung von PDMS 152-Tropfen in PIB 3, das 0,03 wt-% PIB-b-PDMS enthält. Die Probe wurde in der Scherzelle präpariert. Die Kreise und Quadrate symbolisieren zwei unabhängige Messungen, die Linie repräsentiert den Mittelwert aus den letzten drei Messungen.

Auch für dieses System wurde eine Messung nach allen drei Modellen ausgewertet, die Ergebnisse hierzu sind in Tab. 11 aufgelistet. Ihre Übereinstimmung ist sehr gut.

Tab. 11. Ergebnisse einer Messung von PDMS 152 in (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-PDMS) gemäß der Modelle von Guido & Villone, Segillo et al. sowie Cohen & Carriere ausgewertet.

$R_0 / \mu\text{m}$	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	Guido & Villone	Sigillo et al.	Cohen & Carriere
40	0,52	0,50	0,51
36	0,57	0,55	0,40
43	0,49	0,48	0,50
42	0,54	0,52	0,61
42	0,49	0,47	0,50
Mittelwert	0,52	0,50	0,50

(PIB 3 + 0.03 wt-% PIB-b-PDMS) in PDMS 152

Die Ergebnisse für das System (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS) in PDMS 152 sind in Abb. 46 zu sehen. Die Grenzflächenspannung fällt im Verlauf der Messung auf etwa die Hälfte des Anfangswertes ab. Der gemittelte Wert für γ_{12} beträgt $1,20 \text{ mNm}^{-1}$, γ_{12} wird im Vergleich zum binären System nur um etwa $0,2 \text{ mNm}^{-1}$ reduziert, dies liegt im Rahmen des Fehlers. Auch dieses Verhalten kann durch die auf die Grenzfläche bezogene Copolymerkonzentration erklärt werden. Das Volumenbruch der Tropfen liegt jeweils unter 10 %. Bei der obigen Messung wurde das Additiv der Tropfenphase zugegeben, wenn das Additiv aus der Tropfenphase an die Grenzschicht wandert, ist das Reservoir (in den Tropfen) im Vergleich zu dem umgekehrten Fall relativ schnell erschöpft. Hier wandert das Additiv aus der Matrixphase an die Grenzfläche, weshalb eine sehr viel größere Menge an Additiv zur Verfügung steht. 0,03 wt-% Copolymer in der Tropfenphase reichen also nicht aus, um γ_{12} wirksam zu erniedrigen.

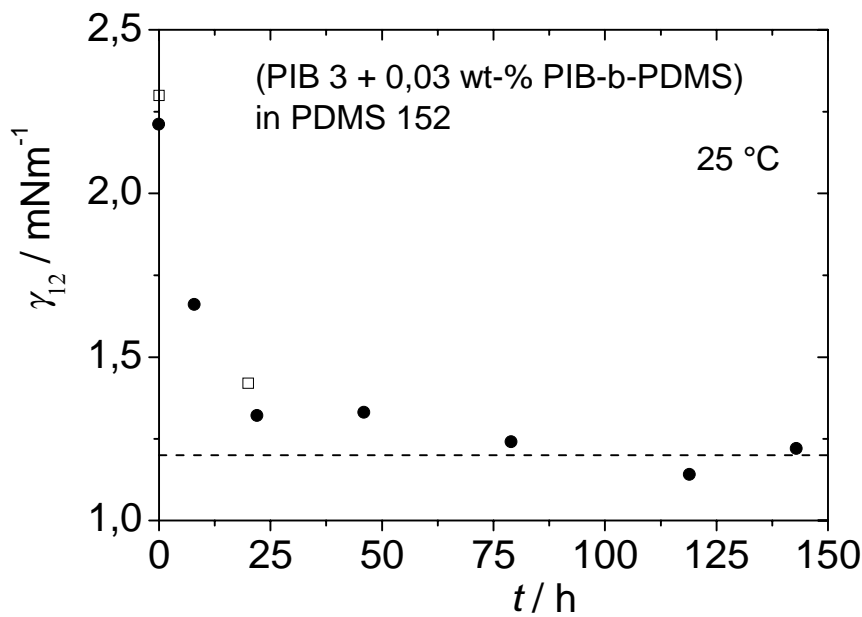


Abb. 46. Zeitliche Entwicklung der Grenzflächenspannung von (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS)-Tropfen in PDMS 152. Die unterschiedlichen Symbole zeigen zwei unabhängige Messungen; beide Proben wurden direkt in der Scherzelle hergestellt.

Tab. 12 enthält die Resultate der Auswertung einer Messung gemäß der drei vorgestellten Modelle. Auch hier ergeben diejenigen nach Guido & Villone sowie nach Sigillo et al. gleiche Werte, während die nach Cohen & Carriere erhaltene 20 % darunter liegen.

Tab. 12. Auswertung nach den drei Methoden für das System PIB 3 + 0,03 wt-% in PDMS 152

$R_0 / \mu\text{m}$	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	Guido & Villone	Sigillo et al.	Cohen & Carriere
540	1,22	1,29	0,97
55	1,20	1,33	0,91
62	1,15	1,26	0,89
65	1,19	1,24	0,99
64	1,26	1,34	0,98
Mittelwert	1,22	1,29	0,95

5.1.3 Vergleich zwischen statischer und dynamischer Methode

Bei der Pendant-drop-Apparatur handelt es sich um eine statische Methode, d. h., der Grenzfläche wird in völliger Ruhe Zeit gegeben, einen stationären bzw. den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Tropfenrelaxation dagegen ist eine dynamische Methode, während der Messung ändert sich die Grenzfläche laufend: Vom deformierten Zustand mit größerer Grenzfläche in den relaxierten, in dem er die kleinstmögliche Grenzfläche einnimmt und wieder zurück für die nächste Messung. Zudem wird der Tropfen zwischen den einzelnen Messungen durch Scherung in der Mitte des Spalts gehalten, wobei die Grenzfläche während des Fließens durch den inneren Fluss um den Tropfen rotiert, sich also nicht ständig mit dem gleichem Teil der Matrix bewegt.

Da sich bei der Tropfenrelaxation herausgestellt hat, dass die Konzentrationen der in den Proben enthaltenen Komponenten eine wichtige Rolle spielt, lassen sich nur Messungen mit der Pendant-drop-Apparatur und der optischen Scherzelle vergleichen, in denen Tropfen- und Matrixphase aus den gleichen Polymeren bestehen. Die Pendant-drop-Methode schränkt die freie Wahl von Matrix- und Tropfenphase ein, da hier der Tropfen immer aus der Substanz mit der höheren Dichte bestehen muss, im Falle des Systems CoP 26*/PDMS 48 ist dies das Copolymer, bei PIB 3/PDMS 152 das PDMS. Für CoP 26*/PDMS 48 ergibt die Extrapolation der temperaturabhängigen Werte auf 25 °C aus der statischen Methode $\gamma_{12} = 0,49 \text{ mNm}^{-1}$, aus der Tropfenrelaxation wird bei 25 °C nach Guido & Villone $\gamma_{12} = 0,49 \text{ mNm}^{-1}$ erhalten, nach Sigillo et al. ist $\gamma_{12} = 0,52 \text{ mNm}^{-1}$. Das Ergebnis aus der dynamischen Messung der Grenzflächenspannung von PDMS 152 in PIB 3 beträgt $2,26 \text{ mNm}^{-1}$ nach Guido & Villone und $2,20 \text{ mNm}^{-1}$ nach Sigillo et al. Dies lässt sich mit PDA-Messungen von Shi et al. [Shi et al. (2003)] in diesem Arbeitskreis mit denselben Substanzen vergleichen, bei denen aus der Extrapolation der temperaturabhängigen Werte für 25 °C für γ_{12} der Wert $2,40 \text{ mNm}^{-1}$ resultiert. In beiden Systemen ist die Übereinstimmung gut.

5.1.4 Anmerkungen zur Tropfenrelaxation

Bei der Beobachtung von Tropfen in einem Scherfeld in Richtung der z-Achse (s. Abb. 1) treten zwei Fehlerquellen auf: Zum einen ist nur die apparente Länge L_{app} zugänglich, zum anderen ist die beobachtete Nebenachse nicht identisch mit der zweiten Nebenachse, sondern etwas größer. Wenn jedoch nur die Werte bei genügend kleinen Deformationen für die Auswertung berücksichtigt werden, werden diese Fehler vernachlässigbar gering, wie z. B. in Abb. 29 und 30 anhand des Vergleichs der aus der Volumenerhaltung berechneten Werte für B_{ber} und L_{ber} mit den experimentellen zu sehen ist.

Der Vergleich der drei Auswertemethoden nach Guido & Villone, Sigillo et al. sowie Cohen & Carriere zeigt, dass die beiden erstgenannten für alle Messungen übereinstimmende Werte ergeben, Cohen & Carriere liefern nur dann dazu passende Werte, wenn die höherviskose Komponente (jeweils das Polysiloxan) die Tropfenphase bildet ($\lambda > 1$); besteht

die Matrix aus dem Material mit der höheren Viskosität ($\lambda < 1$), werden deutlich zu kleine Werte erhalten. Diese Auswertemethode wurde eigentlich für stark elongierte, zylinderartige und nicht für ellipsoidal verformte Tropfen entwickelt und stützt sich nur auf die Veränderung der Tropfenbreite. Sie könnte für die Auswertung von Messungen, die lediglich die Aufnahme der Tropfen in Richtung der z-Achse erlauben, von Vorteil sein, da L nicht in die Auswertung eingeht. Allerdings wird die Breite eines ellipsoidal verformten Tropfens mit dem Durchmesser eines zylinderförmigen Tropfens gleichgesetzt und damit unter Umständen ein systematischer Fehler eingeführt. Zudem ist die beobachtete Breite eines ellipsoidal verformten Tropfens aufgrund der nicht achsensymmetrischen Verformung größer als die theoretisch erwartete [Guido und Villone (1998)], die Tropfenbreite nimmt damit während der Relaxation langsamer zu als die eines zylindrisch verformten und die resultierende Grenzflächenspannung ist zu niedrig. Auch die Verwendung der Messdaten über einen größeren Deformationsbereich hilft in diesem Fall nicht weiter, wie Abb. 33 zeigt: Bei den größeren Deformationen besitzt die Steigung den gleichen Wert wie bei $0,15 > D > 0,03$ bzw. liegt ganz zu Beginn der Messung noch darunter. Sigillo et al. [Sigillo et al. (1997)] fanden bei ihrem Vergleich der verschiedener Methoden anhand des Systems PIB/PDMS für beide inversen Blends, also unabhängig vom Viskositätsverhältnis, dass die Werte nach Cohen & Carriere 25 % unter denjenigen nach Sigillo et al. bzw. jenen aus der breaking-thread-Methode lagen. Die hier vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Methode nach Cohen & Carriere für $\lambda > 1$ mit anderen Methoden übereinstimmende Werte liefert, für $\lambda < 1$ dagegen Werte, die etwa 20 - 30 % niedriger liegen. Dies gilt jedoch nur für die Auswertung der Relaxation eines ellipsoidal verformten Tropfens. Für zylindrisch verformte Tropfen, die außerhalb der Scherzelle präpariert wurden, erhielten Son und Migler [Son und Migler (2002)] für PA in PS mit $\lambda < 1$ die gleichen Ergebnisse für γ_{12} wie aus der Tropfenrelaxation, die nach Guido und Villone ausgewertet wurde.

Obwohl bei der dynamischen Messung die Grenzfläche ständig in Bewegung ist, lassen sich zeitliche Änderungen der Grenzflächenspannung verfolgen, die durch Diffusion von kurzkettigen Anteilen in den Polymeren bzw. durch grenzflächenaktive Additive verursacht werden. Auch bei 10-20-maligem Stoppen und wieder Anfahren der Scherung innerhalb einer Stunde ändert sich der Wert für die Grenzflächenspannung nicht, solange keine neue Grenzfläche durch Tropfenzerteilung erzeugt wird. Die Einstellung eines stationären Zustandes bzw. Gleichgewichts ist somit nicht an mechanische Ruhe gebunden, sondern an das Alter der Grenzschicht. Solange dem System genügend Zeit gegeben wird, in der die Diffusion der verschiedenen Komponenten stattfinden kann, lassen sich auch mit der dynamischen Methode stationäre bzw. Gleichgewichtszustände erreichen.

An den deutlichen Unterschieden zwischen der Grenzflächenspannung eines nach Koaleszenz mit 5 vol-% PIB 3 in PDMS 152 vermessenen Blends, eines direkt in der Zelle hergestellten Blends mit niedrigerer Konzentration und des inversen Blends mit PIB 3 als Matrix sowie dem Unterschied von γ_{12} zwischen den beiden inversen Blends mit Additiv in

der PIB 3-Phase zeigt sich, dass die Grenzflächenspannung unter Umständen keine nur die Grenzschicht betreffende Gleichgewichtsgröße ist, sondern von der Konzentration im Gesamtsystem abhängt, also von $\phi_{\text{Polymer A}}$. Die Tropfenrelaxation in der optischen Scherzelle bietet die Möglichkeit, genau dieser Frage nachzugehen, also nicht nur das Gleichgewicht bzw. stationäre Zustände an der Grenzfläche sondern auch im Gesamtsystem zu untersuchen (z.B. Konzentrationseffekte wie den Einfluss der gegenseitigen Löslichkeit oder den Einfluss der Verteilung eines Additivs).

Die Methode der Tropfenrelaxation besitzt einige Vorteile gegenüber der des hängenden Tropfens, so werden für die Auswertung nicht die Dichten der beiden Substanzen benötigt sondern statt dessen die Viskositäten der beiden Phasen, die experimentell häufig einfacher zugänglich sind. Auch kann die Grenzflächenspannung von Polymerpaaren gemessen werden, mit denen es aufgrund ihrer hohen Viskosität unmöglich ist, in der PD-Apparatur Tropfen zu erzeugen, wenn es Möglichkeiten zur Herstellung von Tropfen geeigneter Größe in einer Matrix gibt, da die Probe nicht unbedingt in der Scherzelle präpariert werden muss. Desweiteren gibt es bei Tropfenrelaxation keine störende dritte Phase, wie sie bei der PD-Methode durch die Kanüle, an der der Tropfen hängt, notwendig ist. Allerdings ist es bei der dynamischen Methode in der hier vorgestellten Scherzelle sehr schwierig, im Falle kinetischer Untersuchungen ($\gamma_{12}(t)$) den Zeitpunkt $t = 0$ (Erzeugung der Grenzfläche) exakt zu bestimmen, da nicht ein Tropfen ständig verfolgt werden kann, sondern an einem festen Ort auf einen „vorbeikommenden“ Tropfen gewartet werden muss, und es praktisch unmöglich ist, alle Tropfen zu exakt dem gleichen Zeitpunkt neu zu bilden, man also nie genau weiß, welchen Tropfen man gerade sieht. Bei den vorliegenden Ergebnissen liegt die Unsicherheit bezüglich der Zeitskala je nach Messung etwa bei 15-60 min. Ein weiteres Manko liegt in der Beschränkung der Wahl der Komponenten hinsichtlich des Viskositätsverhältnisses: Wenn Tropfen geeigneter Größe in der Scherzelle durch Zerteilung generiert werden müssen, ist dies nur mit Systemen möglich, deren Viskositätsverhältnis 4 nicht übersteigt.

5.2 Morphologie unter Scherung

5.2.1 Tropfendeformation und äquivalente Radien

CoP 26/PDMS 48*

Auf die in Kapitel 3, S. 55 beschriebene Weise wurden für verschiedene Blends bei unterschiedlichen Scherraten L_{app} und $2 R_0$ bestimmt. Die Korrelation der beiden Größen dient der Klärung, ob und gegebenenfalls wie die bei den Koaleszenzexperimenten erhaltenen Tropfenlängen korrigiert werden müssen.

Im folgenden Graphen ist eine solche Korrelation für einen Blend mit 5 vol-% CoP 26* in PDMS 48 bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ abgebildet. Der auffallend gleichmäßige Abstand zwischen den einzelnen Punkten ist ein Resultat der digitalen Aufnahmetechnik. Die Daten wurden aus zwei verschiedenen Messungen jeweils für die kleinen und die größeren Tropfen ermittelt. Für die größeren Tropfen wurde das Objektiv mit 5-facher Vergrößerung benutzt, die kleinste messbare Strecke entspricht einem Pixel, in diesem Fall $1,66 \mu\text{m}$. Deshalb liegen die Punkte um diesen Betrag auseinander. Bei den kleinen Tropfen wurde mit dem 20x-Objektiv gearbeitet, ein Pixel misst hier nur $0,42 \mu\text{m}$. Für die großen Tropfen werden für eine bestimmte Tropfengröße in Ruhe unterschiedliche L_{app} beobachtet, z.B. zeigen $35 \mu\text{m}$ große Tropfen L_{app} -Werte zwischen 55 und 66 μm . Dies liegt an der Geometrie der Scherzelle. Aufgrund der Platte/Platte-Anordnung herrscht keine gleichförmige Scherrate, die Tropfen am inneren Rand des Beobachtungsfeldes werden bei Verwendung des 5x-Objektivs mit $\dot{\gamma} = 9,14 \text{ s}^{-1}$, die am äußeren mit $\dot{\gamma} = 10,84 \text{ s}^{-1}$ geschert (s. Gl. 73), dazwischen ändert sich die Scherrate linear. Bei den Objektiven mit höherer Vergrößerung wird die Abweichung der Scherrate vom angegebenen Mittelwert kleiner, niedrigere Scherraten wirken in die gleiche Richtung. Dies lässt sich auch aus Abb. 48 ablesen, in der für verschiedene Scherraten L_{app} gegen $2 R_0$ aufgetragen ist. Hier wird ebenfalls deutlich, dass bei niedrigen Scherraten ein erkennbarer Unterschied zwischen $2 R_0$ und L_{app} erst bei sehr viel größeren Tropfen auftritt als bei höheren Scherraten.

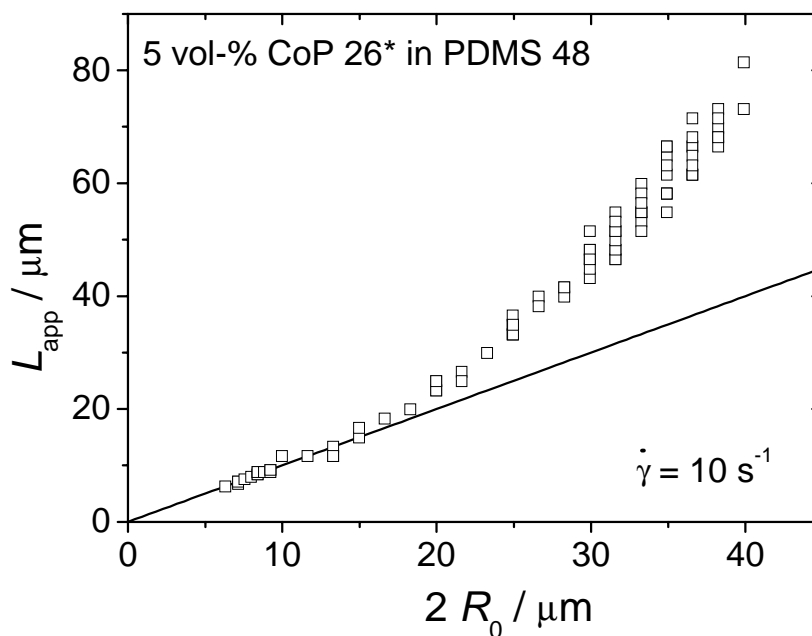


Abb. 47. Vergleich von L_{app} mit der Tropfengröße in Ruhe für CoP 26* in PDMS 48 bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$

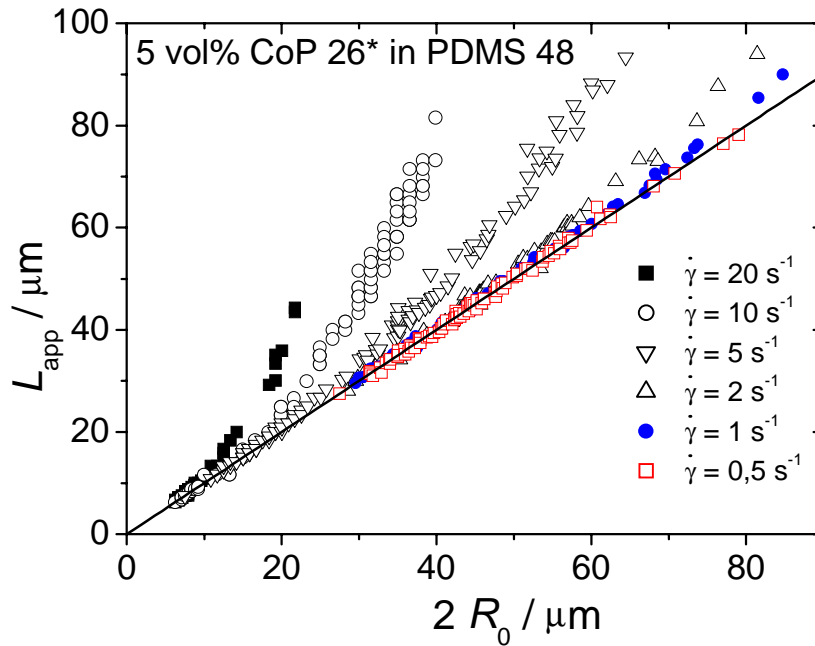


Abb. 48. Vergleich von L_{app} mit der Tropfenlänge in Ruhe für CoP 26* in PDMS 48 für verschiedene Scherraten

In Abb. 49 werden die beiden inversen Blends verglichen. Es gibt keine großen Unterschiede im Verhalten von L_{app} . Die eingezeichneten Kurven sind nach der Gleichung von Taylor (s. Gl. 6) mit den tatsächlichen Werten für λ , η , γ_{12} und $\dot{\gamma}$ berechnet. Nach Einsetzen von $B = (2R_0^3 / L)^{1/2}$ und Umstellen besitzt sie die in Gl. 85 angegebene Form:

$$L = \left(\frac{2R_0^{3/2} + K 2R_0^{5/2}}{1 - K 2R_0} \right)^{2/3} \quad (85)$$

mit
$$K = \frac{\dot{\gamma} \eta_m}{2\gamma_{12}} \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \right)$$

Für den Blend CoP 26* in PDMS 48 weichen die Kurven sehr stark von den experimentellen Daten ab, für den inversen Blend ist der Unterschied zwischen theoretischer Kurve und experimentellen Ergebnissen sehr viel geringer, wobei in beiden Fällen die Übereinstimmung mit den niedrigeren Scherraten zunimmt. Wenn K als Fitparameter gewählt wird, lassen sich die Daten beider Blends gut durch Gl. 85 beschreiben

Um die gemessenen L_{app} -Werte in die entsprechenden $2R_0$ -Werte umzuwandeln, wurden die Daten mit einem Polynom dritten Grades angefitet, wie Abb. 50 für ein Beispiel zeigt. Die Parameter für die verschiedenen Scherraten sind im Anhang in Tab. 22 A und B aufgelistet.

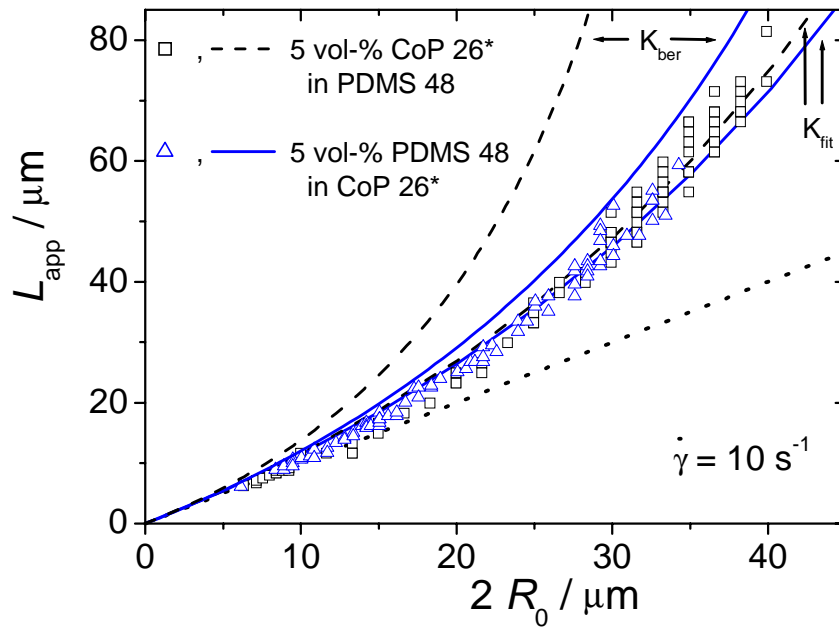


Abb. 49. Vergleich von L_{app} mit $2R_0$ bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ für die beiden inversen CoP 26*/PDMS 48 Blends. Die eingezeichneten Kurven wurden nach Gl. 85 mit den Systemparametern berechnet bzw. mit K als Fitparameter angepasst. Die punktierte Linie gälte ohne Deformation.

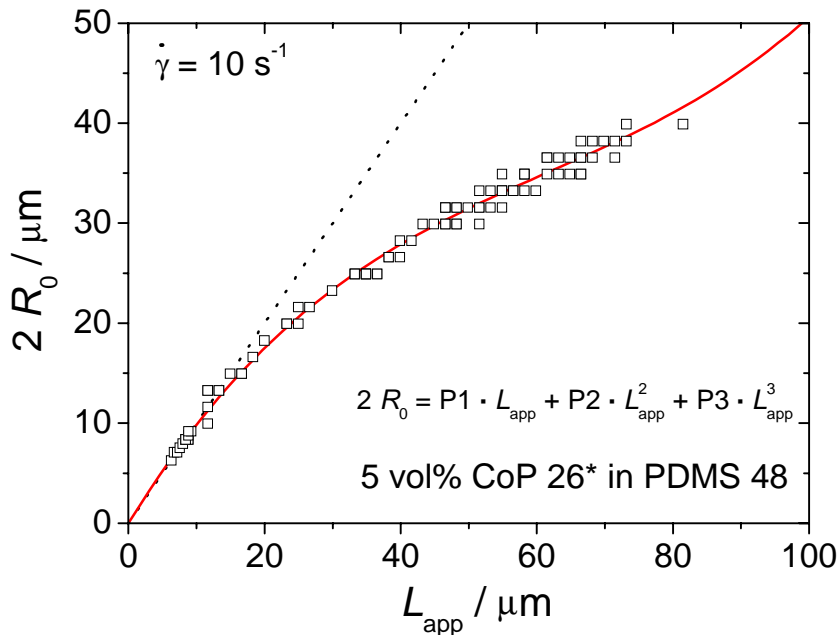


Abb. 50. Abhängigkeit von $2R_0$ von L_{app} bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ für CoP 26* in PDMS 48, die punktierte Linie stellt das ideale Verhalten dar.

Für die Blends mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051, 0,150, 0,850$ und $0,949$ wurde für jede Scherrate überprüft, ob die Korrektur aufgrund der Deformation vorgenommen werden muss. Dabei gibt es aufgrund der unterschiedlichen Pixelgröße je nach der bei den entsprechenden Aufnahmen verwendeten Vergrößerung unterschiedliche Radien, oberhalb derer die gemessenen L_{app} von $2 R_0$ abweichen. Wenn ein Teil der Tropfen diesen Wert bei einer Messung überschritt, wurde die Korrektur durchgeführt. Neben $R_{\text{Gauß}}$ wurde zudem das Zahlenmittel sowie der auf das Tropfenvolumen bezogene mittlere Radius bestimmt. Insbesondere für Letzteren muss eine Korrektur in jedem Fall durchgeführt werden, auch wenn nur ein Tropfen über der oben beschriebenen Grenze liegt, da R_V von den großen Tropfen maßgeblich beeinflusst wird und sich ein Fehler hier sehr stark bemerkbar macht, bei $R_{\text{Gauß}}$ und R_N ist der Einfluss sehr viel geringer.

Für den Konzentrationsbereich zwischen $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,3$ bis $0,7$ unterblieb die Korrektur, da sich die Tropfen dicht aneinander drängen und gegenseitig sehr stark beeinflussen (s. Abb. 76), dies hat zur Folge, dass das lokale Scherfeld, das auf einen Tropfen wirkt (und damit seine Deformation hervorruft), nicht mehr allein durch das äußere Scherfeld bestimmt wird, sondern vor allem durch seine Nachbartropfen. Deshalb hat die für niedrige Konzentrationen erhaltene Korrelation zwischen L_{app} und $2 R_0$ hier keine Gültigkeit mehr.

PIB 3/PDMS 152

Die Befunde entsprechen qualitativ dem im oberen Kapitel für das System CoP 26*/PDMS 48 Dargestellten. Im Fall von PIB 3 als Matrix wird das Verhalten sehr viel besser durch Gl. 85 beschrieben als im Fall von PDMS 152 als Matrix, wie in Abb. 51 zu sehen ist; je höher $\dot{\gamma}$ ist, desto weiter ist die theoretische Kurve von den experimentellen Daten entfernt. Der Zusammenhang von $2 R_0$ und L_{app} lässt sich für die verschiedenen Scherraten ebenfalls gut mittels eines Polynoms dritten Grades anpassen, die Parameter sind im Anhang in Tab. 22 C und D aufgelistet.

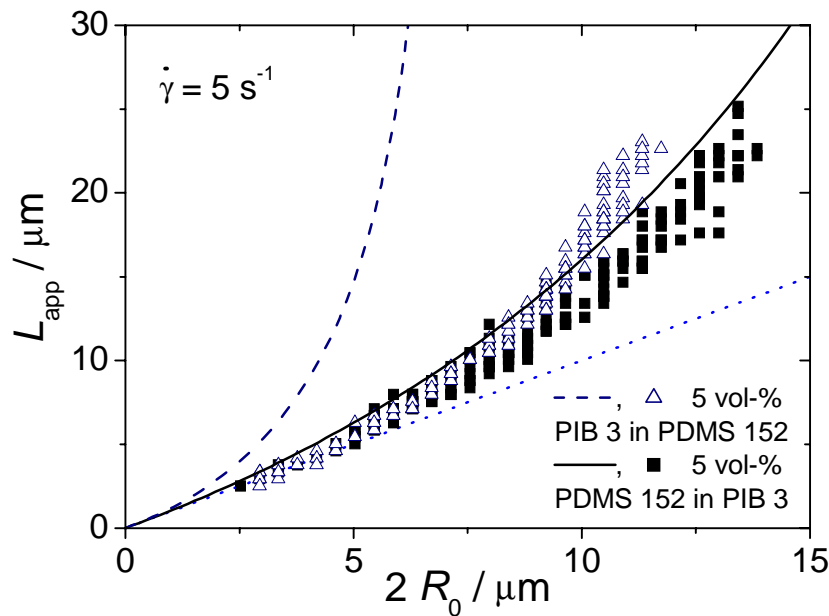


Abb. 51. Vergleich von L_{app} mit $2 R_0$ bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ für die beiden inversen PIB 3/PDMS 152 Blends. Die eingezeichneten Kurven sind nach Gl. 85 mit den Systemparametern berechnet, wobei die gestrichelte zu PIB 3 in PDMS 152 gehört. Die gepunktete Linie gälte ohne Deformation.

5.2.2 Radien nach dem Ende des Vorscherens (zu Beginn der Koaleszenz)

Für die Koaleszenzexperimente wurden alle Proben bei der gleichen Scherrate vorgeschert (CoP 26*/PDMS 48 bei 100 s^{-1} , PIB 3/PDMS 152 bei 50 s^{-1}). Diese Vorbehandlung bestimmt die Ausgangstropfengröße für die Koaleszenzexperimente. Es ist nicht möglich, diese Tropfengröße in situ zu bestimmen, da die Tropfen sehr klein sind und sich bei diesen relativ hohen Scherraten so schnell durch das Beobachtungsfenster bewegen, dass die aufgenommenen Bilder sehr diffus sind und sich für eine Auswertung nicht eignen. Deshalb wurden die Ausgangstropfengrößen unmittelbar nach Beenden der Vorscherung an den jeweils inversen niedrigkonzentrierten Blends in Ruhe gemessen. Die auf diese Weise bestimmten Radien werden in den Elmendorp-diaagrammen als R^{br} bezeichnet.

CoP 26*/PDMS 48

Die Messungen wurden jeweils mit 5 vol-% Tropfenphase durchgeführt. Abb. 52 zeigt die Tropfengrößenverteilungen, die sich sehr gut mit einer Gaußfunktion beschreiben lassen. Für PDMS 48-Tropfen in CoP 26* beträgt $R_{\text{Gauß}} 2,15 \mu\text{m}$ mit einer Standardabweichung (SD) von $0,46 \mu\text{m}$, im umgekehrten Fall $1,80 \mu\text{m}$ mit $\text{SD} = 0,16 \mu\text{m}$. Die mittleren Radien unterscheiden sich nur wenig, die Breite der Verteilung ist jedoch für PDMS-Tropfen in CoP 26* als Matrix deutlich größer.

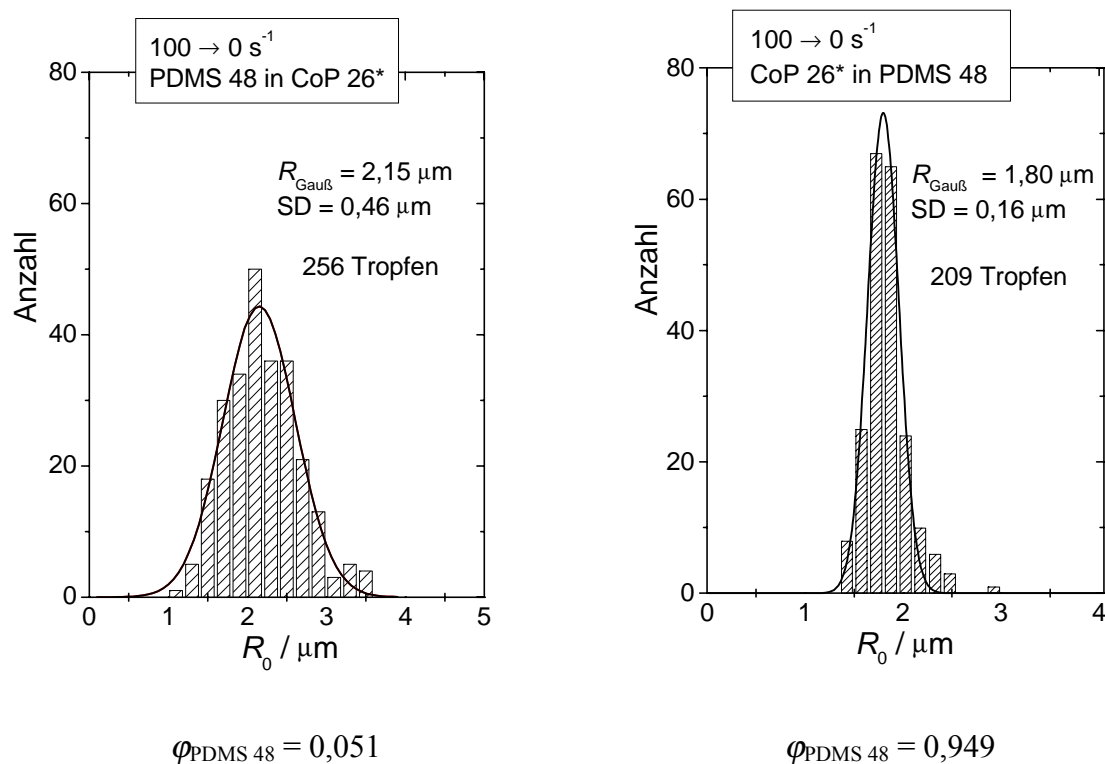


Abb. 52. Tropfengrößenverteilung gemessen in Ruhe nach $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$

PIB 3/PDMS 152

Bei diesem System sind bei einer Konzentration von 5 vol-% disperser Phase die Tropfen nach dem Vorscheren bei 50 s^{-1} so klein und zahlreich, dass aufgrund der Lichtstreuung die einzelnen Tropfen nicht mehr aufgelöst werden. Deshalb wurden nur für diese Messungen Blends mit 1 vol-% Tropfenphase verwendet. Da die Zerteilung eines Tropfens nur von diesem selbst abhängt, sollte die Tropfenkonzentration keinen Einfluss darauf ausüben, also bei 1 bzw. 5 vol-% Tropfenphase bei der Zerteilung die gleiche Endgröße erhalten werden, solange man sich in einem Bereich befindet, indem nur Zerteilung stattfindet. Es zeigte sich jedoch bei der Zusammensetzung mit 1 vol-% PIB 3, dass durch das manuelle Vermischen des Blends mit einem Spatel in einem Schnappdeckgläschen das PIB 3 so fein dispergiert wurde, dass bei 50 s^{-1} die Tropfen zu klein für die Zerteilung waren und statt dessen während der Vorscherung koaleszierten. Deshalb ist die unten angegebene Tropfengröße für diese Zusammensetzung nur eine Abschätzung für die Ausgangstropfengröße bei 5 vol-% Tropfenphase. Die in Abb. 53 dargestellten Tropfengrößenverteilungen für die beiden inversen Blends ergeben nach Gauß gleiche Mittelwerte von etwa $1,3 \mu\text{m}$, auch die mittlere quadratische Abweichung ist im Rahmen des Fehlers ähnlich.

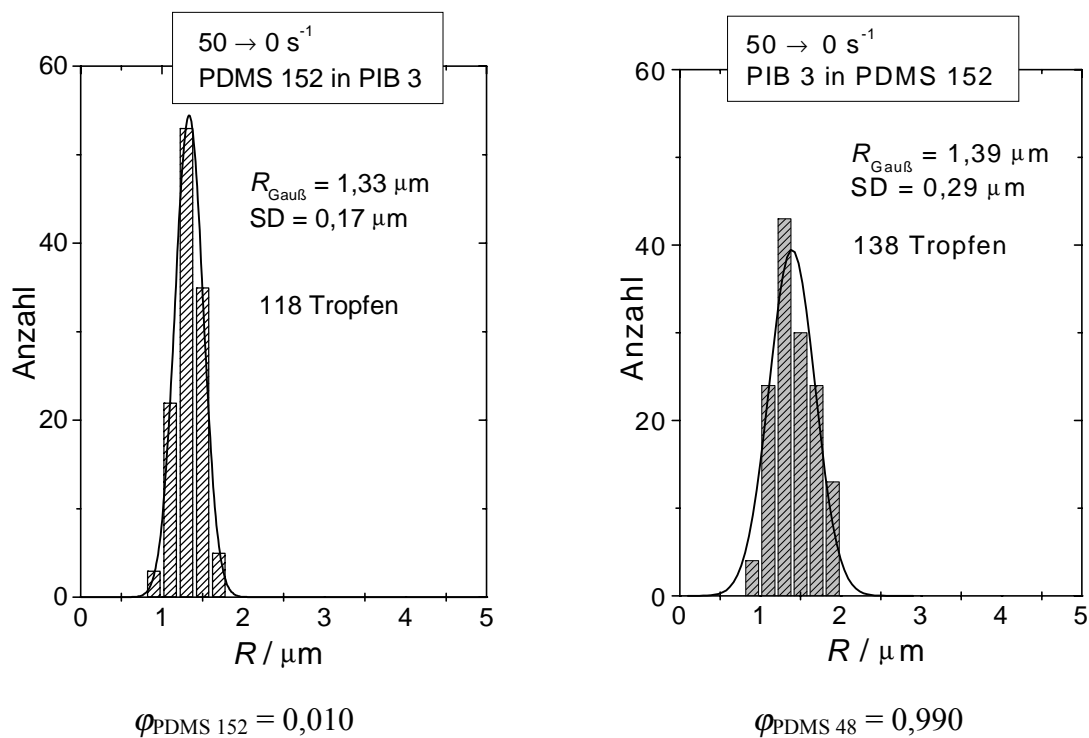
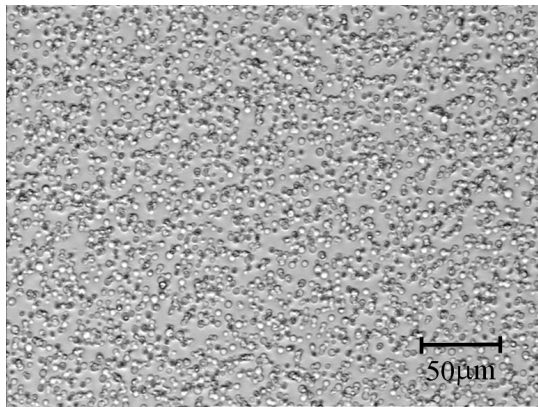


Abb. 53. Tropfengrößenverteilung gemessen in Ruhe nach Scheren mit $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$.

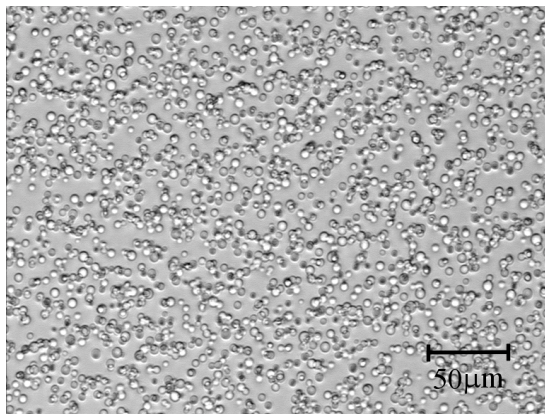
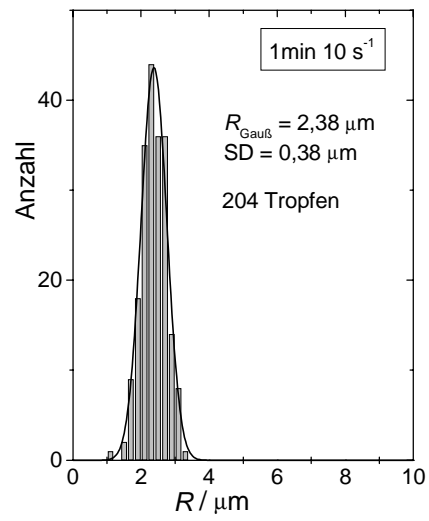
5.2.3 Koaleszenzexperimente CoP 26*/PDMS 48

Ergebnisse für $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$

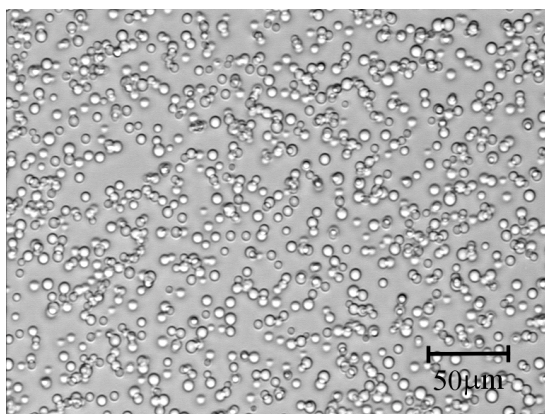
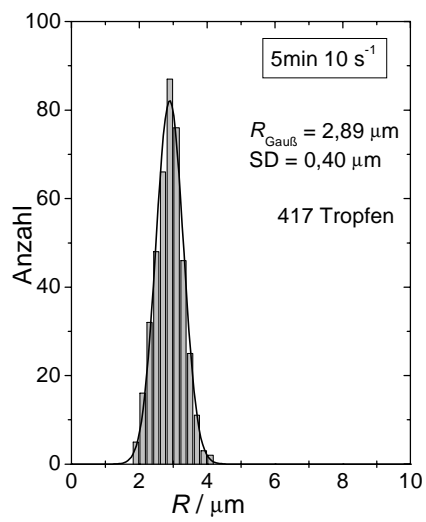
Den typischen Verlauf eines Koaleszenzexperimentes demonstrieren die lichtmikroskopischen Bilder in Abb. 54, die von einem Blend mit der Konzentration $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ nach einem Scherraten sprung von 100 auf 10 s^{-1} bei einer Spaltdicke von $50 \mu\text{m}$ aufgenommen wurden. Dieser Sprung markiert den Beginn der Zeitskala. Der Blend zeigt zu Beginn eine sehr feine Tropfen-/Matrixmorphologie, die mit fortschreitender Zeit gröber wird, d.h., die anfangs sehr vielen kleinen Tropfen koaleszieren zu immer weniger größeren Tropfen. Zu jedem Zeitpunkt lässt sich die Tropfengrößenverteilung durch eine Gaußfunktion beschreiben. In Abb. 55 sind die Ergebnisse dieses Experimentes quantitativ zusammengefasst.



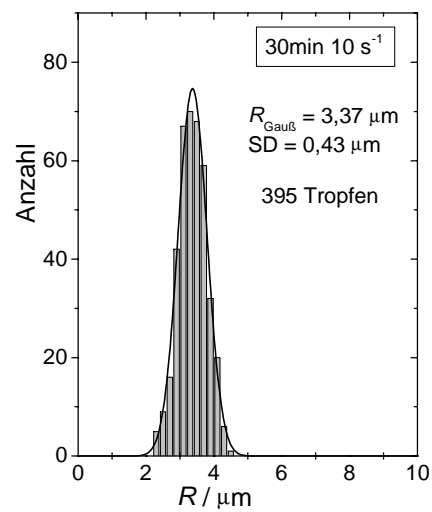
1 min



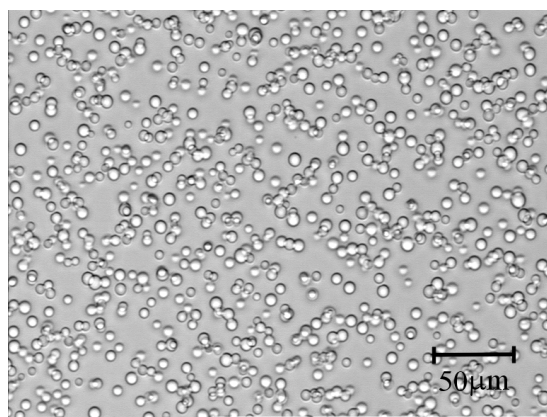
5 min



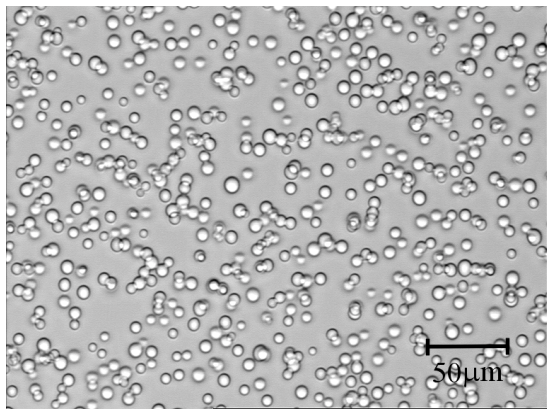
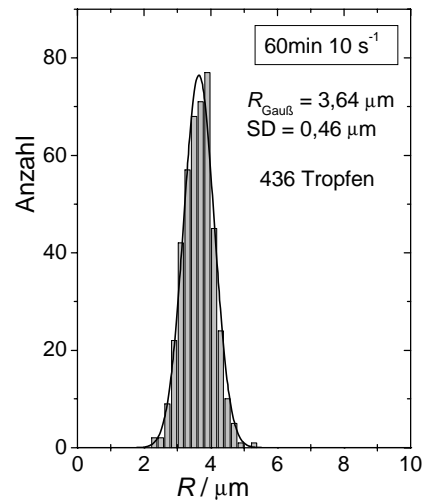
30 min



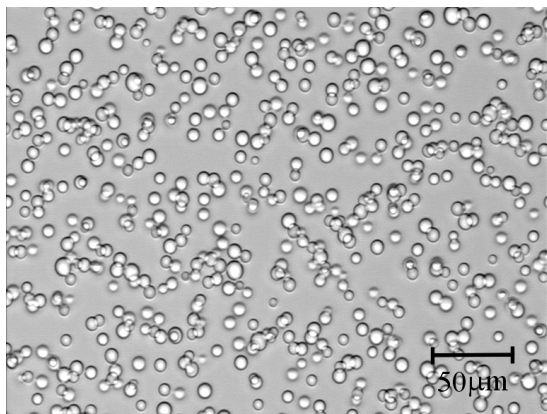
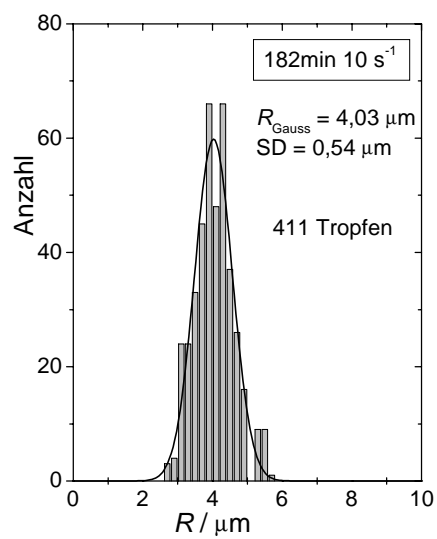
LSI
PN



60 min



182 min



300 min

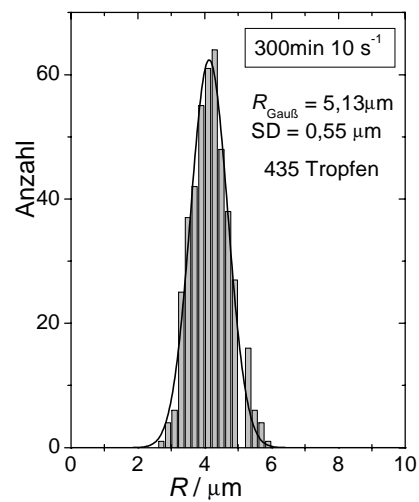


Abb. 54. Lichtmikroskopische Aufnahmen sowie die Tropfengrößenverteilungen während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ mit 5 vol-% PDMS 48 in CoP 26*.

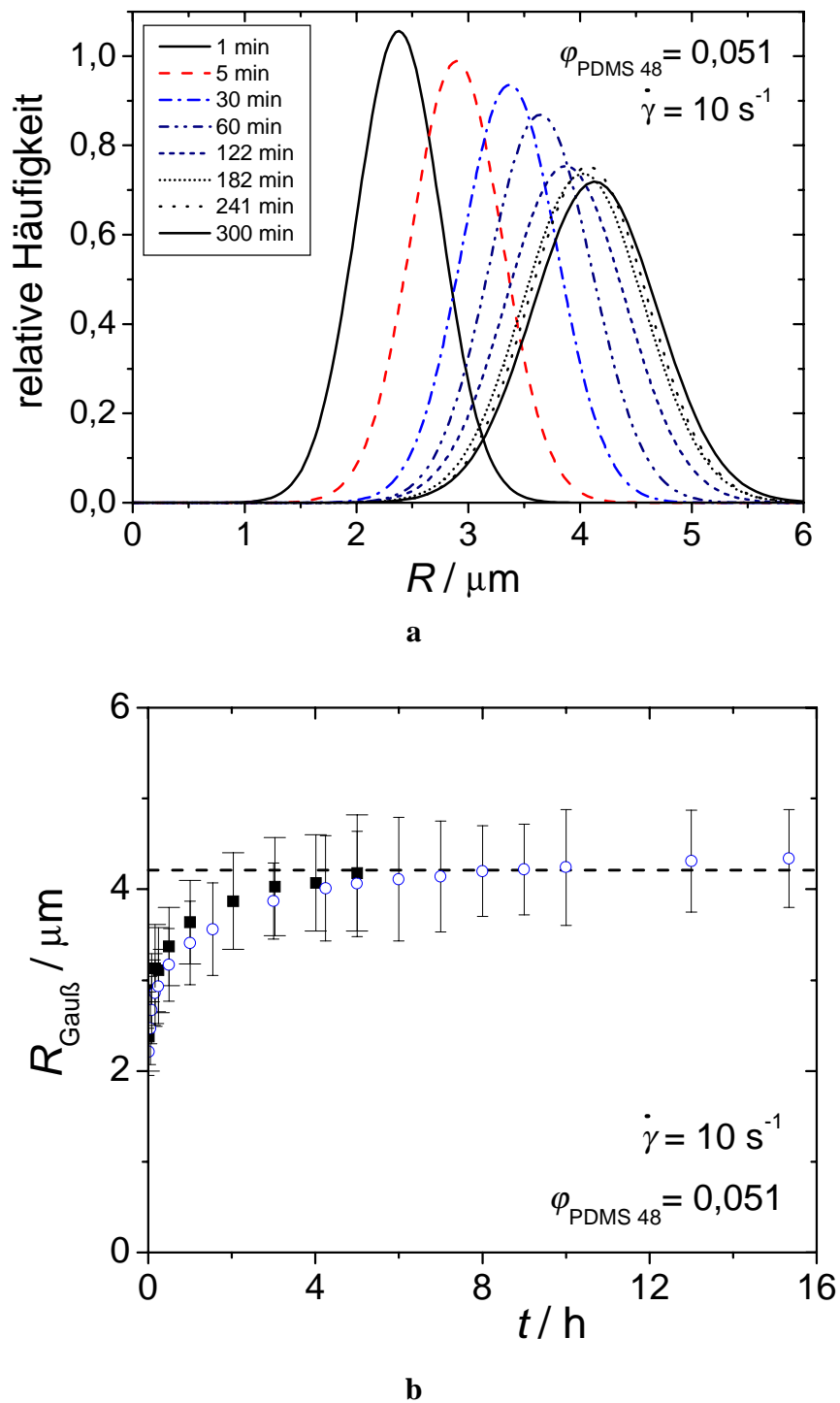


Abb. 55. Zeitliche Änderung der normierten Tropfengrößenverteilung (a) und des mittleren Tropfenradius (b) bei Koaleszenz von 5 vol-% PDMS 48 in CoP 26* bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Die eingezeichneten Balken entsprechen den Standardabweichungen der Gaußverteilungen. Die offenen und geschlossenen Symbole stehen für zwei voneinander unabhängige Experimente.

Abb. 55 a zeigt deutlich, wie der Tropfenradius mit der Zeit zunimmt und wie sich die Tropfengrößenverteilung verbreitert, wobei es sich immer um unimodale Verteilungen handelt. Die relative Änderung der Tropfengröße wird jedoch mit der Zeit kleiner, bis nach etwa 5 h ein stationärer Wert für die mittlere Tropfengröße erreicht wird, wie in Abb. 55 b zu sehen ist. R_N , R_V und $R_{\text{Gauß}}$ unterscheiden sich nur wenig, wie Abb. 56 zeigt.

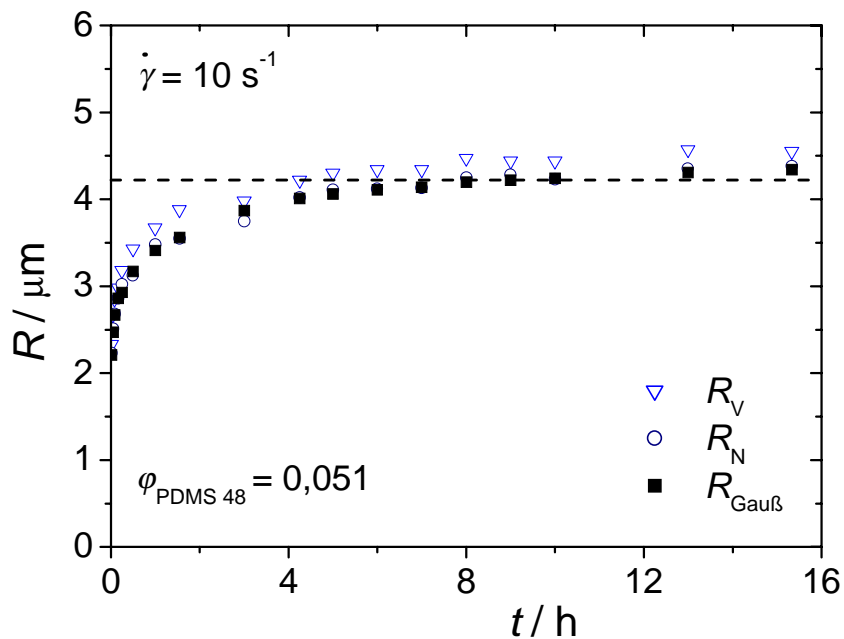
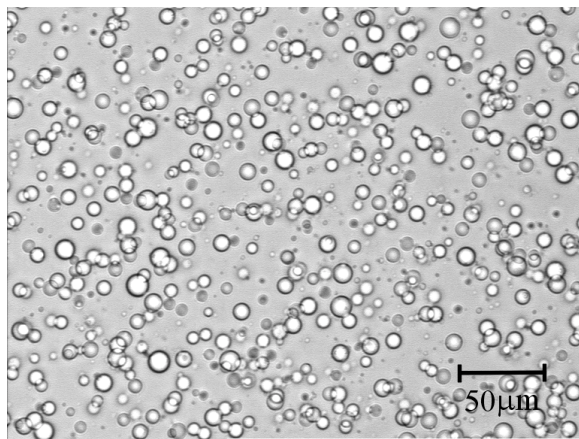
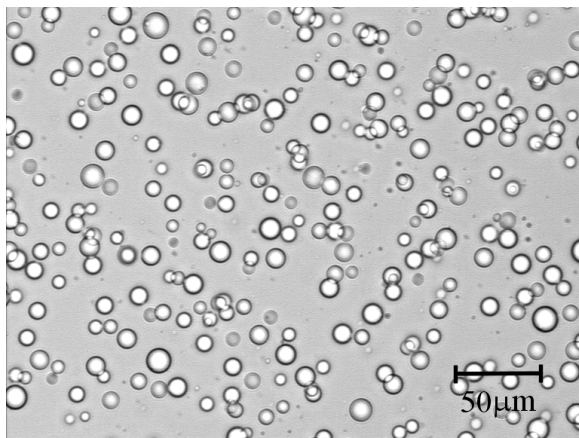
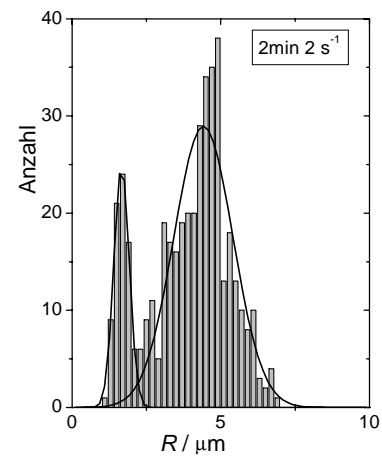


Abb. 56. R_V , R_N und $R_{\text{Gauß}}$ eines Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Scherratensprung auf 10 s^{-1} .

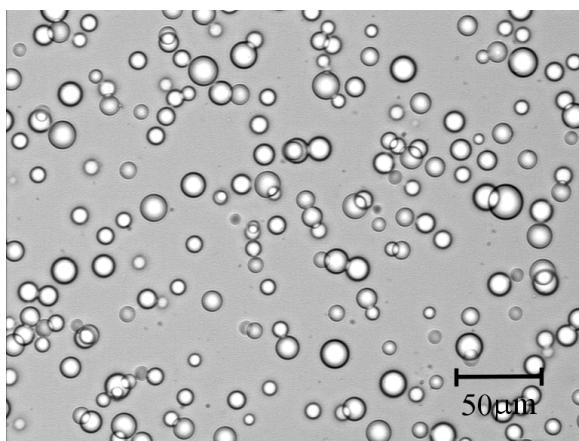
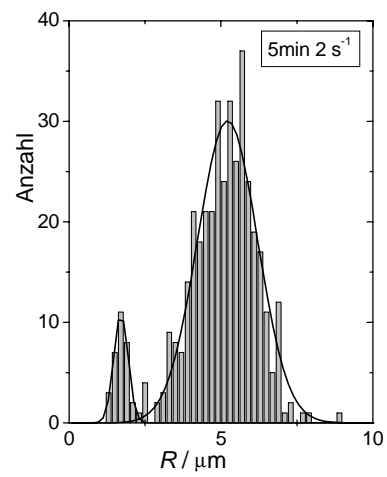
Im Falle niedriger Scherraten können bei niedrigen Tropfenkonzentrationen bimodale Tropfengrößenverteilungen auftreten, die im Laufe des Experiments verschwinden, wie z.B. in Abb. 57 bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ verfolgt werden kann. Die sehr kleinen Tropfen treten bei Scherraten von $0,5$, 1 und 2 s^{-1} und niedrigen Volumenbrüchen an Tropfenphase auf. Sie besitzen Radien zwischen $1,7 - 2,7 \mu\text{m}$. Je niedriger die Scherrate, desto länger finden sich die kleinen Tropfen in der Probe, bei $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ sind sie noch nach 5 h vereinzelt zu beobachten. Eine Übersicht über das Auftreten von bimodalen Verteilungen gibt Tab. 13. Die beiden Peaks der Häufigkeitsverteilung wurden nach Möglichkeit immer getrennt ausgewertet und im weiteren nur der mittlere Radius der größeren Tropfen benutzt, da in allen Experimenten die sehr kleinen Tropfen nach und nach verschwanden.



2min



5min



10min

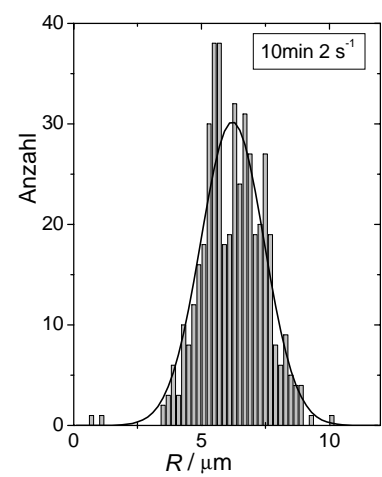


Abb. 57. Lichtmikroskopische Aufnahmen und Histogramme eines Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ bei einem Koaleszenzexperiment mit $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$, der Spalt beträgt 50 μm .

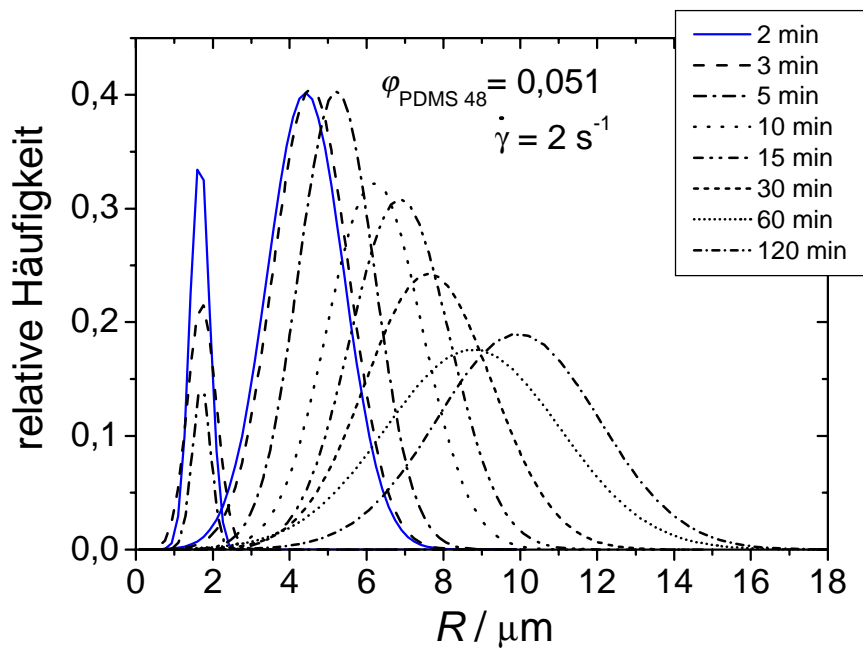


Abb. 58. Zeitliche Entwicklung der Gaußverteilungen bei Koaleszenz bei 2 s^{-1} eines Blends mit $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,051$, der Abstand zwischen den beiden Platten betrug $50 \text{ }\mu\text{m}$.

Tab. 13. Zusammensetzungen und Scherraten, bei denen am System CoP 26*/PDMS 48 bei Koaleszenz bimodale Tropfengrößenverteilungen beobachtet werden (durch + gekennzeichnet).

$\varphi_{\text{PDMS } 48}$	0,049	0,150	0,850	0,951
10 s^{-1}	-	-	-	-
5 s^{-1}	-	-	-	(+)
2 s^{-1}	+	-	-	+
1 s^{-1}	+	+	+	+
$0,5 \text{ s}^{-1}$	+	+		

Die kleinen Tropfen besitzen im Rahmen des Fehlers die gleiche Größe, die für die Blends direkt nach dem Ende der Vorscherung bei 100 s^{-1} festgestellt wurden (s. Abb. 52). Da in der Anfangsphase der Koaleszenzexperimente keine Tropfenzerteilung beobachtet wurde, muss es sich um „übrig gebliebene“ Ausgangstropfen handeln. Nach Wang et al. [Wang et al. (1994)] wird aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkungen (s. Kapitel 2, S. 24) die Koaleszenzwahrscheinlichkeit in dem Maße geringer, in dem sich die Tropfenradien stärker

unterscheiden und kann gegen Null gehen. Die Koaleszenzgeschwindigkeit (Änderung der Tropfengröße pro Zeitintervall) ist bei niedrigen Scherraten sehr viel größer als bei höheren, bei niedrigeren Scherraten und Konzentrationen entstehen so schnell größere Tropfen, dass nicht alle durch die Vorscherung entstandenen Tropfen daran beteiligt sind. Wenn sich die Tropfenpopulation einmal in größere und sehr kleine Tropfen aufgespalten hat, wird es bei kleinen Anteilen Tropfenphase für einen sehr kleinen Tropfen schwieriger, einen ähnlich großen Tropfen zum Koaleszieren zu finden bzw. ist er gezwungen, mit einem wesentlich größerem zu koaleszieren, was aufgrund der niedrigeren Koaleszenzeffizienz deutlich langsamer vor sich geht. Dies erhöht seine Lebensdauer. Sie wird umso länger, je niedriger die Scherrate ist, da hier der Größenunterschied am deutlichsten und damit die Koaleszenzeffizienz am stärksten herabgesetzt ist. Bimodale Tropfenverteilungen bei niedrigen Scherraten wurden auch von Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)], Grizzuti und Bifulco [Grizzuti und Bifulco (1997)] sowie Sundararaj und Macosko [Sundararaj und Macosko (1995)] bei Scherratensprüngen von hohen zu niedrigen Scherraten beobachtet jedoch nicht gedeutet.

In Abb. 59 und 60 sind zum Vergleich die mittleren Tropfenradien eines Blends aus 0,051 vol-% PDMS 48 in CoP 26* bei verschiedenen Scherraten gegen die Zeit bzw. gegen die Scherung γ aufgetragen. Aus der oberen Abbildung wird deutlich, dass ein stationärer Tropfenradius bei niedrigen Scherraten sehr viel später erreicht wird als bei höheren $\dot{\gamma}$, obwohl die Tropfen bei niedrigen Scherraten anfänglich viel schneller wachsen als bei höheren. Das schnellere Größenwachstum bei niedrigeren Scherraten wird durch das Film-drainage-Modell vorhergesagt. Bei schwachen Stößen (soft collision [Janssen (1993)]), die durch kleine t_{drain} und lange Kontaktzeiten charakterisiert sind) werden Tropfen mit geringerer Kraft gegeneinandergedrückt, die Kontaktfläche und damit der Film zwischen ihnen ist kleiner und somit t_{drain} kürzer. Allerdings dauert bei niedrigeren $\dot{\gamma}$ das Erreichen der stationären Tropfengröße länger, was durch die kleinere Zahl an Kollisionen pro Zeiteinheit verursacht wird.

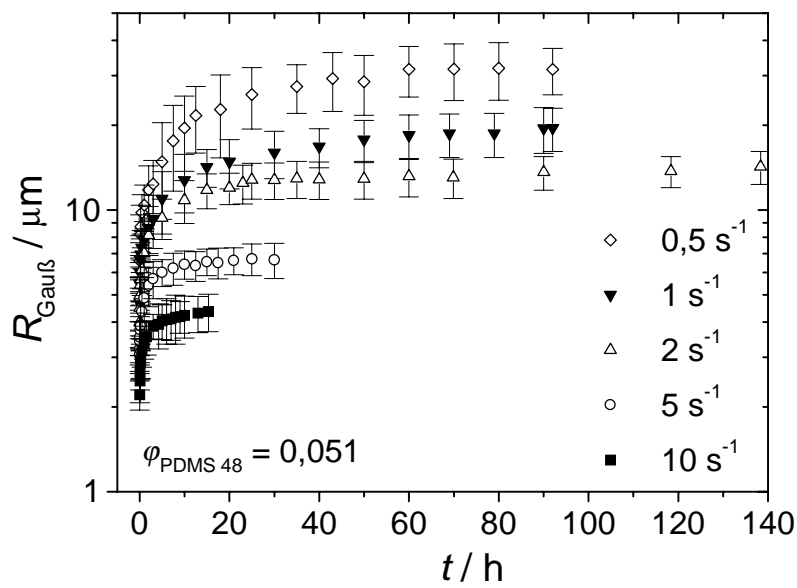


Abb. 59. $R_{\text{Gauß}}$ eines Blends aus CoP 26* und PDMS 48 mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ bei verschiedenen $\dot{\gamma}$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die eingetragenen Balken entsprechen den Standardabweichungen der Gaußverteilungen.

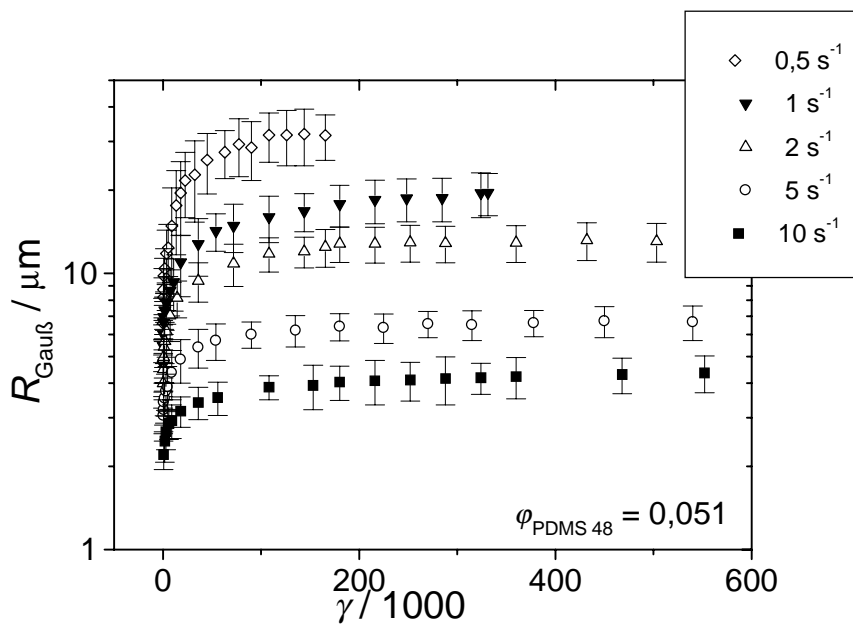


Abb. 60. $R_{\text{Gauß}}$ eines Blends aus CoP 26* und PDMS 48 mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ bei verschiedenen $\dot{\gamma}$ in Abhängigkeit von der Scherung. Die eingetragenen Balken entsprechen den Standardabweichungen der Gaußverteilungen.

In der Auftragung von $R_{\text{Gauß}}$ gegen die Scherung γ wird bei jeder Scherrate der stationäre Tropfenradius bei einem anderen Wert γ für erreicht. Es kann deshalb kein Kriterium angegeben werden, wie lange geschert werden muss, um sicher den stationären Zustand zu erreichen, allerdings sind nach $\gamma = 200\,000$ keine großen Änderungen von $R_{\text{Gauß}}$ mehr zu erwarten. In der Literatur werden für die zum Erreichen des stationären Zustands benötigte Scherung sehr unterschiedliche Angaben gemacht, Ramic et al. [Ramic et al. (2000a)] geben für Blends aus PEO/PPO, PDMS/PEO, PDMS/PIB und PDMS/PPO den Bereich von einigen 100 – 100 000 Einheiten an, wobei die obere Grenze für höherviskose Systeme gilt. Minale et al. [Minale et al. (1997)] erhielten spätestens bei $\gamma = 15\,000$ – $20\,000$ für Blends aus PDMS/PIB stationäre Werte, bei den Experimenten von Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)] mit PDMS/PIB wird der stationäre Zustand frühestens nach etwa 165 000 Schereinheiten erreicht.

Die Abbildungen 59 und 60 zeigen zudem, dass sich die Tropfengrößenverteilungen mit abnehmender Scherrate verbreitern. Wie sich das Verhältnis R_V/R_N mit der Zeit entwickelt, ist in Abb. 61 dargestellt. Auffällig ist die anfängliche Zunahme der Polydispersität, gefolgt von einem allmählichen Abfall und (mit Ausnahme der Messung bei 1 s^{-1}) dem Erreichen eines stationären Wertes. Die im Verlauf eines Koaleszenzexperimentes beobachtete Zunahme der unnormierten Standardabweichung (s. beispielsweise Abb. 55 a oder Abb. 58) geht also nicht mit einer Erhöhung der Polydispersität der Tropfengröße einher, da sich auch der Mittelwert der Verteilung verschiebt. Je niedriger die Scherrate, desto größer ist die Polydispersität, dies zeigt sich allerdings auch in den deutlich höheren Halbwertsbreiten der Gaußverteilungen bei kleinen $\dot{\gamma}$.

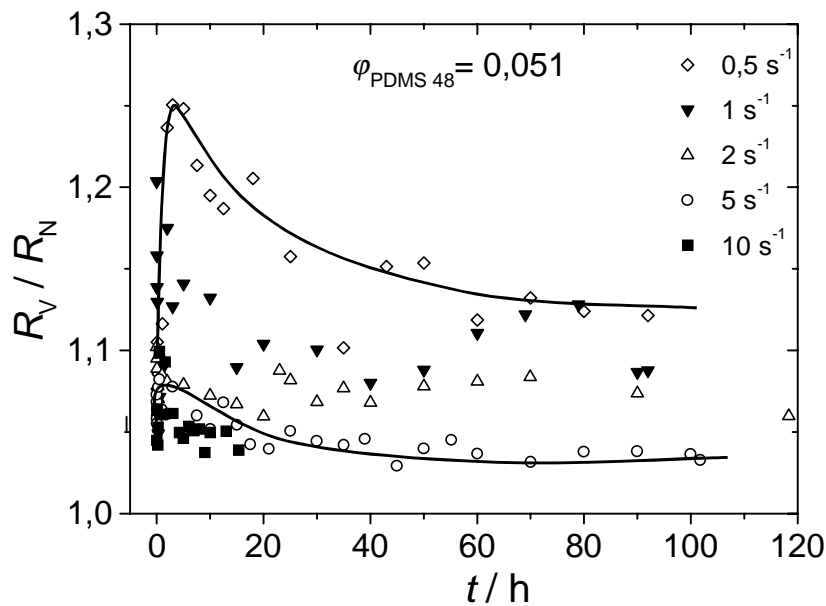


Abb. 61. Polydispersität der Tropfengröße in Abhängigkeit von der Zeit für $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,051$ bei verschiedenen Scherraten, die eingezeichneten Linien dienen der Blickführung.

Die in der Literatur berichteten Daten zur Polydispersität stimmen größtenteils mit den hier beobachteten überein, bei Grizzuti et al. [Grizzuti und Bifulco (1997)], Vinckier et al. [Vinckier et al. (1998)] sowie Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)] ist die Polydispersität niedrig und erreicht maximal den Wert 1,3. Ramic et al. [Ramic et al. (2000a)] erhalten Werte zwischen 1 und 2, allerdings durchläuft die Polydispersität im Laufe der Messung ein Maximum und nimmt wieder ab, wenn die Zerteilungskurve erreicht wird. Die von Lyu et al. [Lyu et al. (2000)] an Blends aus HDPE und PS bestimmten Polydispersitäten stellen eine Ausnahme dar, sie erreichen Werte von bis zu 20. Bei diesen Messungen könnte ein zu kleiner Spalt verwendet worden sein, dies lässt sich leider nicht überprüfen, da in der Arbeit bei Angabe des Winkels der Kegel/Platte-Geometrie die Einheit fehlt.

Ein differenzierteres Bild der Zeitabhängigkeit der Koaleszenz zeigt die halblogarithmische Auftragung von R gegen die Scherung, wie in Abb. 62 für $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Es lassen sich deutlich 3 verschiedene Bereiche unterscheiden: In den ersten beiden Bereichen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Tropfengröße und $\log \dot{\gamma}$, wobei die Steigung zu Beginn kleiner ist als im mittleren Bereich, zum Schluss bleibt die Tropfengröße konstant, der stationäre Wert für den Tropfenradius ist erreicht. Die drei unterschiedlichen Mittelwerte der Tropfengröße verhalten sich sehr ähnlich, nur beginnt für R_V der mittlere Bereich etwas eher und die Radien liegen etwas höher als bei R_N und $R_{\text{Gauß}}$. Die Werte in den jeweiligen Übergangsbereichen von einer Steigung zur anderen wurden in der linearen Regression jeweils nicht berücksichtigt.

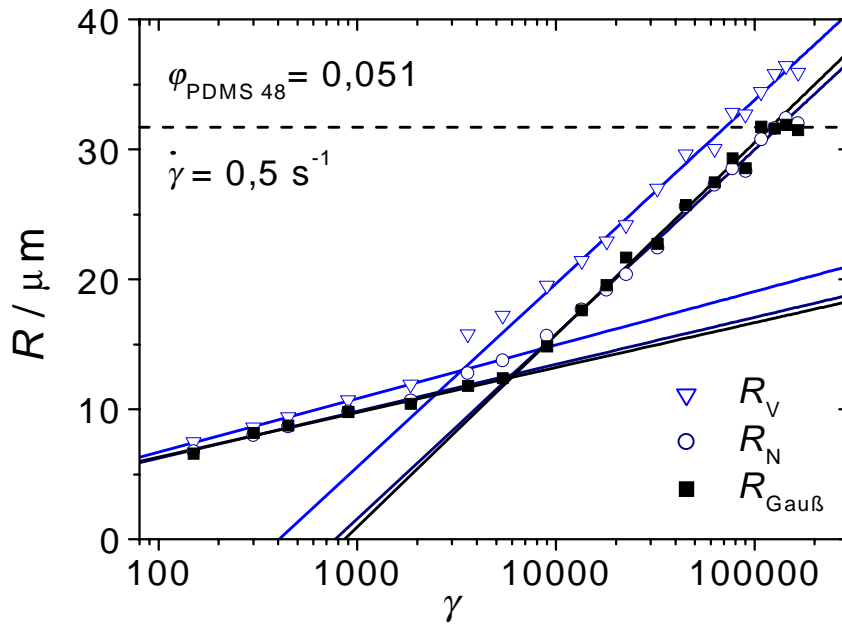


Abb. 62. Auftragung von R_V (offene Dreiecke), R_N (offene Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (geschlossene Quadrate) gegen $\log \gamma$ für $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$, die gestrichelte Linie kennzeichnet den stationären Wert, die durchgezogenen Linien sind lineare Regressionsgeraden.

Die in dieser Abbildung deutlich sichtbaren drei Bereiche wurden auch von Vinckier et al. [Vinckier et al. (1998)], Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)], Ramic et al. [Ramic et al. (2000b); Ramic et al. (2000a)] sowie Lyu und Bates [Lyu et al. (2000)] beobachtet, wobei sie eher eine s-förmige Gestalt besitzen.

Gleiches Verhalten zeigen die Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ auch bei 1, 2 und 5 s^{-1} , bei 10 s^{-1} jedoch wird nur ein Bereich mit konstanter Steigung gefunden, wie in Abb. 63 für $R_{\text{Gauß}}$ gezeigt ist. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen könnte der Unterschied in der Steigung zwischen erstem und zweitem Bereich bei 10 s^{-1} zu gering sein, um im Rahmen des Fehlers noch eindeutig bestimmbar zu sein, je höher die Scherrate desto geringer wird dieser Unterschied; zum anderen könnte der Zeitpunkt, an dem sich die Steigung ändert, soweit an den Beginn der Messung gerückt sein, dass er außerhalb des Messbereichs liegt. In Abb. 63 wird ebenfalls nicht deutlich, ob der Radius bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ wirklich einen stationären Wert erreicht hat. Der mittels gestrichelter Linie eingezeichnete Radius wurde aus den Werten von 360 – 920 min gemittelt, in γ ausgedrückt von 216 000 – 552 000, also weit oberhalb der oben angegebenen Grenze für das Erreichen eines stationären Wertes. In diesem Zeitraum von 10 h ändert sich der Radius von 4,09 μm auf 4,36 μm , also um 6 %.

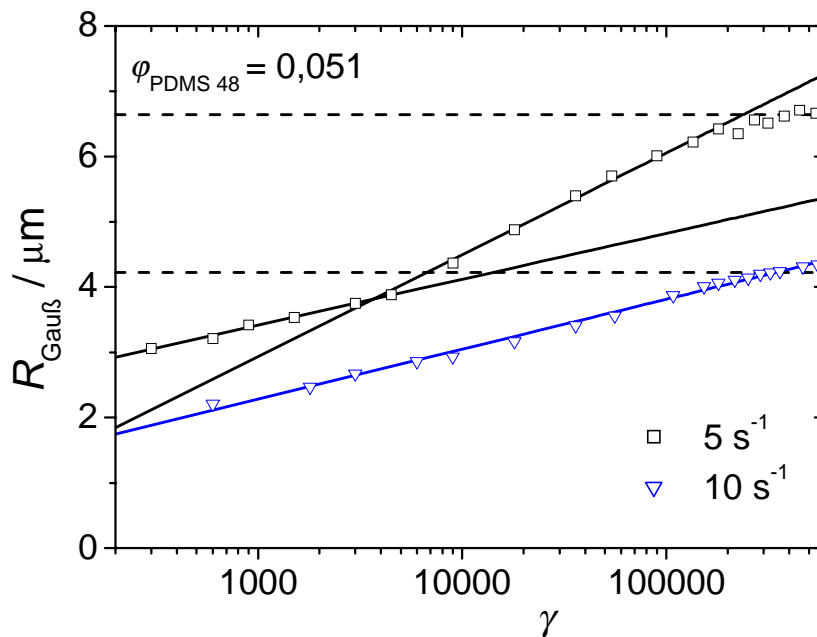


Abb. 63. Auftragung von $R_{\text{Gauß}}$ gegen $\log \gamma$ für $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ (Quadrate) und 10 s^{-1} (Dreiecke) mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$; die gestrichelten Linien kennzeichnen den jeweiligen stationären Wert, die durchgezogenen Linien sind lineare Regressionsgeraden.

Ergebnisse für $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,150$

In Abb. 64 und 65 sind die Ergebnisse der Koaleszenzexperimente bei $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,150$ für verschiedene Scherraten in Abhängigkeit von der Zeit gezeigt. Die Tropfen werden bei niedrigen Scherraten größer und die Größenverteilung breiter. Die Polydispersität der Tropfengröße liegt im gleichen Bereich wie bei $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$, bei niedrigeren Scherraten ist sie höher und nimmt mit Fortgang des Experiments ab.

Wie bei $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ zeigen sich außer für $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ in der halblogarithmischen Auftragung die 2 Bereiche unterschiedlicher Steigung, wie Abb. 66 anhand der Messung bei 1 s^{-1} zeigt. Die Unterschiede in den Steigungen sind bei dieser Zusammensetzung jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei den Blends mit 5 vol-% PDMS 48. Der dritte Bereich ist nicht zu sehen, da der stationäre Zustand innerhalb der Messzeit nicht erreicht wurde.

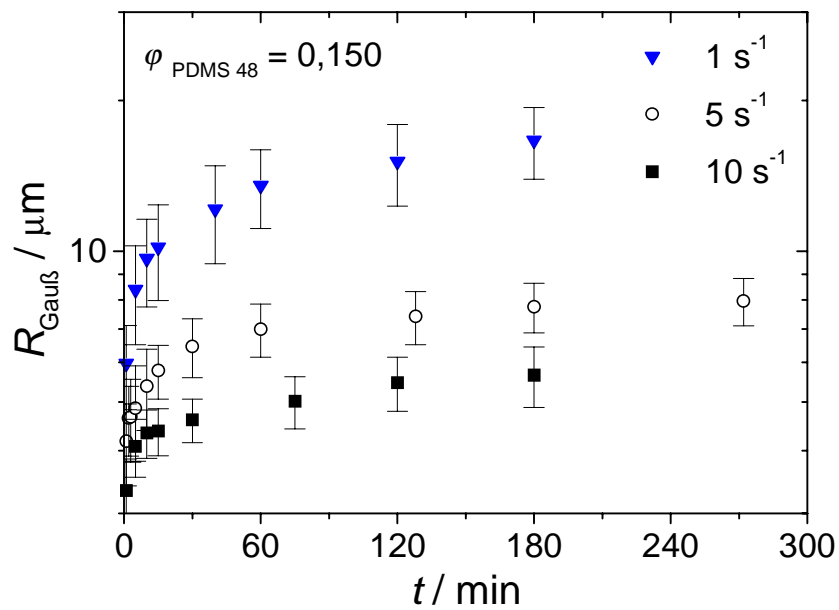


Abb. 64. Zeitabhängige Tropfenradien für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,150$ bei $\dot{\gamma} = 1, 5$ und 10 s^{-1} . Die Balken geben die Standardabweichungen der Gaußverteilung wieder.

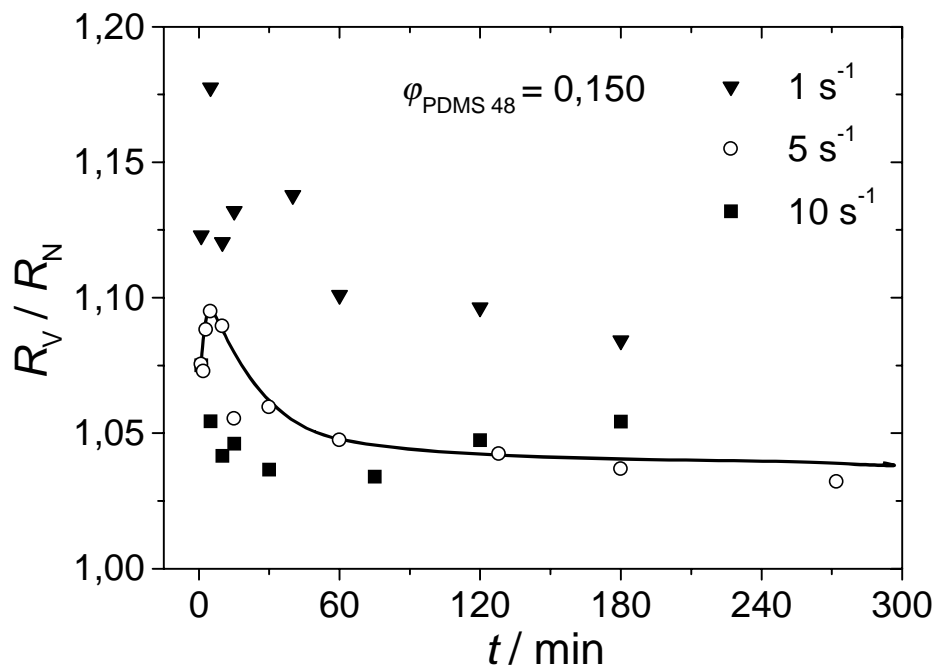


Abb. 65. Polydispersität der Tropfenradien für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,150$ bei $1, 5$ und 10 s^{-1} , die Linie dient der Blickführung.

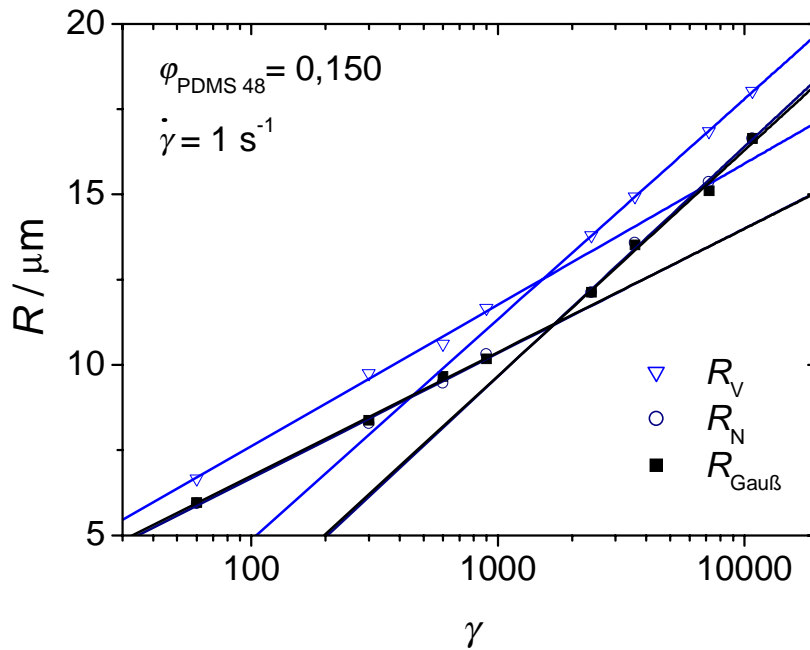


Abb. 66. Halblogarithmische Auftragung des Radius gegen die Deformation bei $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ mit $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,150$

Elmendorp-Diagramm für $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,051$

Aus den Ergebnissen der Koaleszenzexperimente sowie der berechneten Zerteilungskurve nach DeBruijn lässt sich für $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,051$ das Elmendorp-Diagramm konstruieren, welches in Abb. 67 gezeigt ist. Die Steigung der Auftragung der stationären Koaleszenzradien gegen $\dot{\gamma}$ besitzt bei linearer Regression den Wert $-0,59$, dies entspricht der durch das PMI-Modell (s. Gl. 37b) vorhergesagten Proportionalität zwischen Radius und Scherrate bei doppeltlogarithmischer Auftragung. Bei Anpassung des PMI-Modells erhält man $h_{\text{krit}} = 171 \text{ nm}$, dies stimmt mit den in der Literatur gefundenen Werten überein [Minale et al. (1998); Minale et al. (1997)]. Der bei 100 s^{-1} bestimmte Zerteilungsradius liegt unterhalb der nach DeBruijn berechneten Zerteilungskurve, die sich mit der Koaleszenzkurve bei etwa 600 s^{-1} schneidet. Bei der Zerteilung sollten etwas kleinere Tropfen erwartet werden, da zum einen die Kurve nach DeBruijn (s. Gl. 13) den größten stabilen Radius angibt und nicht den nach der Zerteilung erhaltenen und zum zweiten die Tropfen nicht durch den Zerfall eines etwas größeren Tropfens in zwei kleine sondern aufgrund des hohen Scherratensprungs zu Beginn (von 0 s^{-1} auf 100 s^{-1}) nach dem breaking-thread-Mechanismus entstanden sein sollten. Die durchgeführten Messungen liegen alle in dem in Abb. 12 (schematisches Elmendorp-Diagramm) mit II gekennzeichneten Bereich. Hier findet nur Koaleszenz statt. Für $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,150$ lässt sich dieses Diagramm nicht aufstellen, da nicht in allen Fällen der stationäre Koaleszenzradius erreicht wurde.

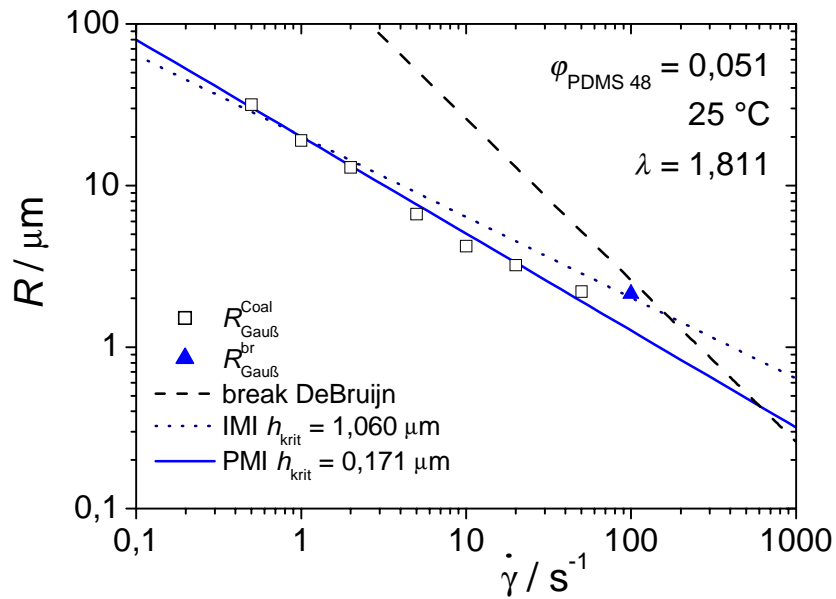


Abb. 67. Elmendorpdiagramm für 5 vol-% PDMS 48 in CoP 26*: Dreieck: exp. Zerteilungsradius, Quadrate: stationäre Koaleszenzradien, gestrichelte Linie: Zerteilungskurve nach DeBruijn (Gl. 13), punktierte Linie: IMI-Modell (Gl. 37a), durchgezogene Linie: PMI-Modell (Gl. 37b)

Ergebnisse für $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$

Die Zeitabhängigkeit der mittleren Tropfenradien für $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$ bei verschiedenen Scherraten sind in Abb. 68 dargestellt. Sie folgen dem gleichen Muster wie es oben beschrieben wurde.

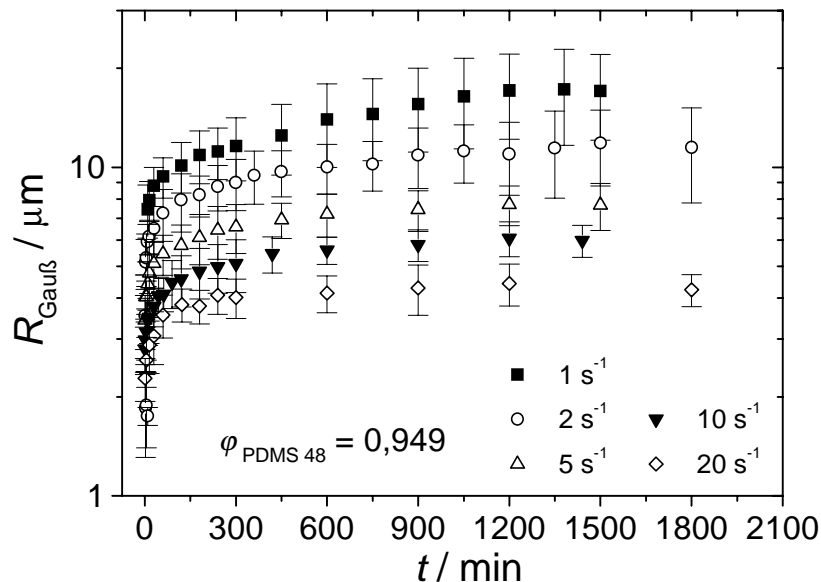


Abb. 68. Mittlerer Tropfenradius in Abhängigkeit von der Zeit bei $\dot{\gamma} = 1, 2, 5, 10$ und 20 s^{-1} mit $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$. Die eingezeichneten Balken geben die Standardabweichungen der Gaußverteilungen wieder.

Bei dieser Zusammensetzung trat bei den Messungen ein Phänomen auf, das bei den inversen Blends mit $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,051$ und $0,150$ nicht beobachtet wurde. Schon nach relativ kurzer Messdauer (ca. 60 - 300 min) bilden sich vereinzelt große bis sehr große Tropfen (etwa das 2,5-3-fache des jeweiligen Mittelwerts), deren Zahl mit der Zeit zunimmt, und die zu einem Tailing in der Tropfengrößenverteilung auf der rechten Seite (größere Radien) der Größenverteilung führen können. Dies ist z. B. in Abb. 76 in der Aufnahme mit $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,850$ zu sehen. $R_{\text{Gauß}}$ und R_{N} reagieren darauf kaum, deutlich bemerkbar macht sich dies jedoch in R_{V} . In den nächsten beiden Abbildungen wird dies anhand des Koaleszenz-experiments bei 10 s^{-1} mit $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$ veranschaulicht. In Abb. 69 sind einige Histogramme gezeigt, in Abb. 70 die zeitliche Entwicklung der drei unterschiedlichen Mittelwerte R_{V} , R_{N} und $R_{\text{Gauß}}$. Hier sind für 240, 300 und 420 min R_{V} und R_{N} zusätzlich ohne die jeweils zwei, einen bzw. vier größten Tropfenradien berechnet und in Abb. 70 eingezeichnet. Dabei lässt sich feststellen, dass z.B. zum Zeitpunkt $t = 420 \text{ min}$ 4 von 246 Tropfen R_{V} um 34 % erhöhen. Sehr große Tropfen werden hierbei also drastisch überbewertet. Dies hat zur Folge, dass R_{V} stärker als $R_{\text{Gauß}}$ steigt und etwas mehr schwankt, da

es bei einer so kleinen Zahl von großen Tropfen rein zufällig ist, ob sich auf einem aufgenommenen und ausgewerteten Bild ein solcher befindet oder nicht.

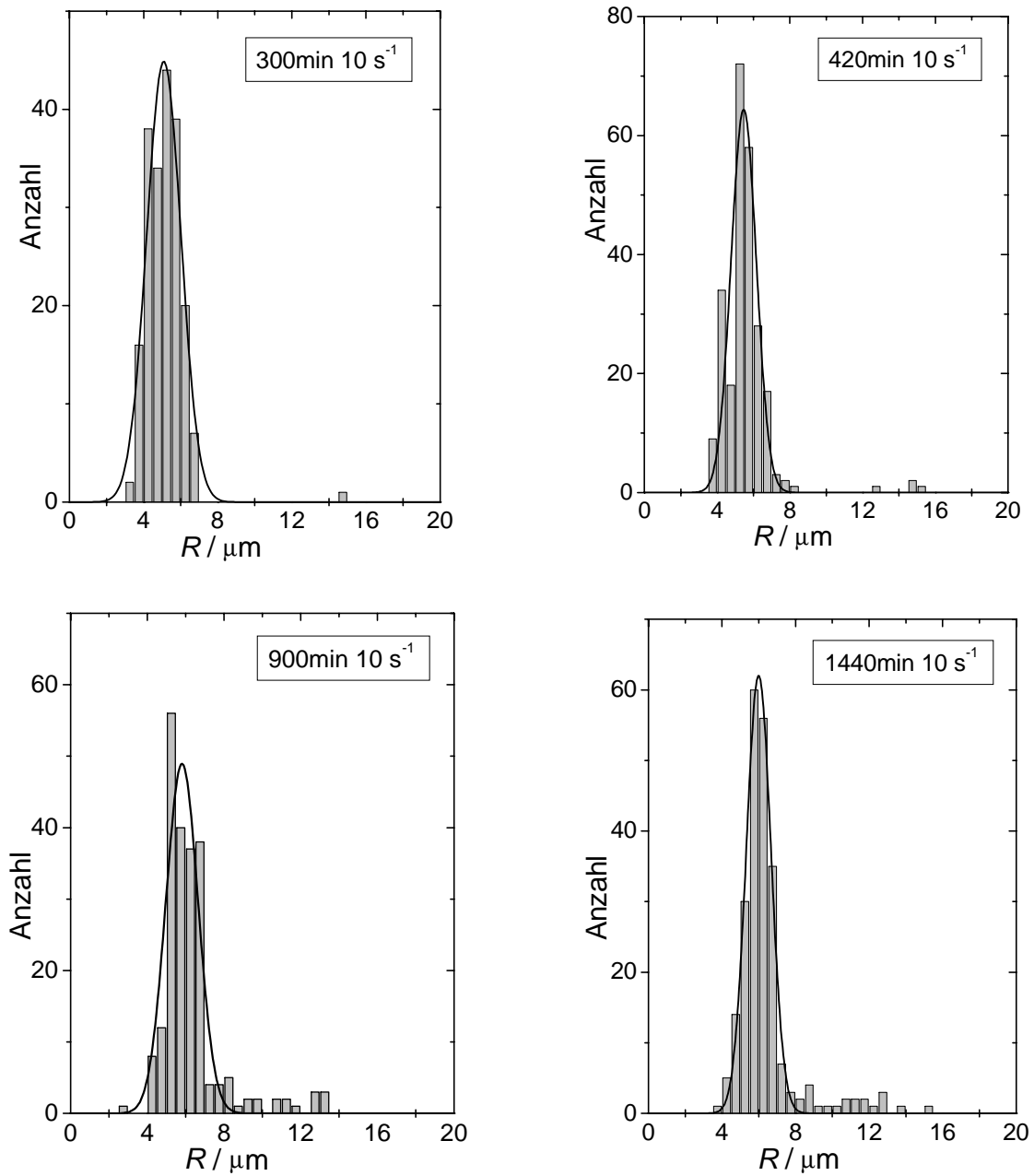


Abb. 69. Histogramme der Tropfenradien bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ mit $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$ zu verschiedenen Zeitpunkten während Koaleszenz.

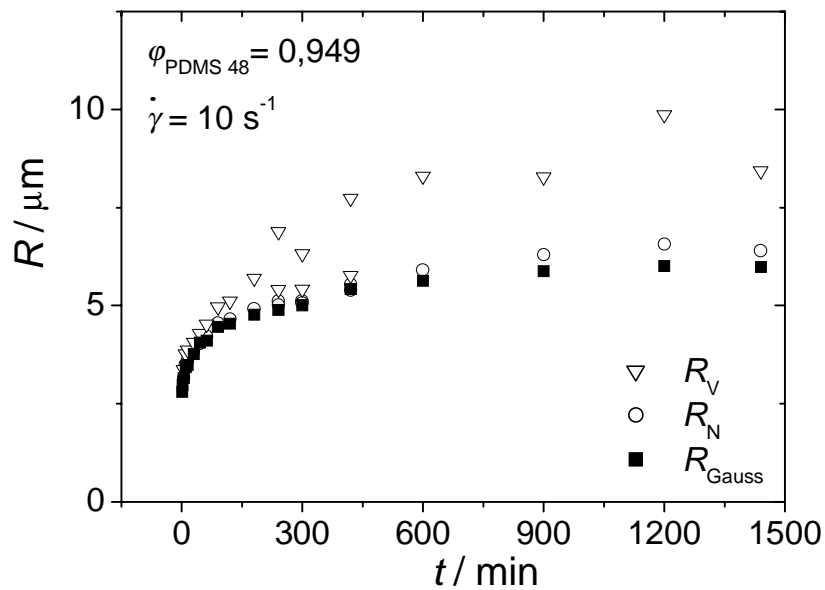


Abb. 70. R_V , R_N und $R_{\text{Gau\ss}}$ bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ und $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ in Abhängigkeit von der Zeit. Für $t = 240, 300$ und 420 min wurden R_V und R_N ohne die jeweils zwei, einen bzw. vier größten Tropfenradien berechnet.

Dieses Phänomen hinterlässt auch Spuren in der Polydispersität der Tropfengröße. Sie liegt deutlich über den Werten für das inverse System und nimmt im Gegensatz zu diesem mit fortlaufender Messzeit zu, wie in Abb. 71 zu sehen ist. Aufgrund der stärkeren Schwankungen von R_V variiert auch die Polydispersität stärker. Bei dieser Blendzusammensetzung wird kein deutlicher Trend der Polydispersität bezüglich der Scherrate beobachtet.

Abgesehen von $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ finden sich bei allen mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ durchgeführten Koaleszenzexperimenten in der Auftragung der Tropfenradien gegen den Logarithmus der Scherung die zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung, wie beispielsweise in Abb. 72 für $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ zu sehen ist. Auch hier verhalten sich alle drei Mittelwerte ähnlich.

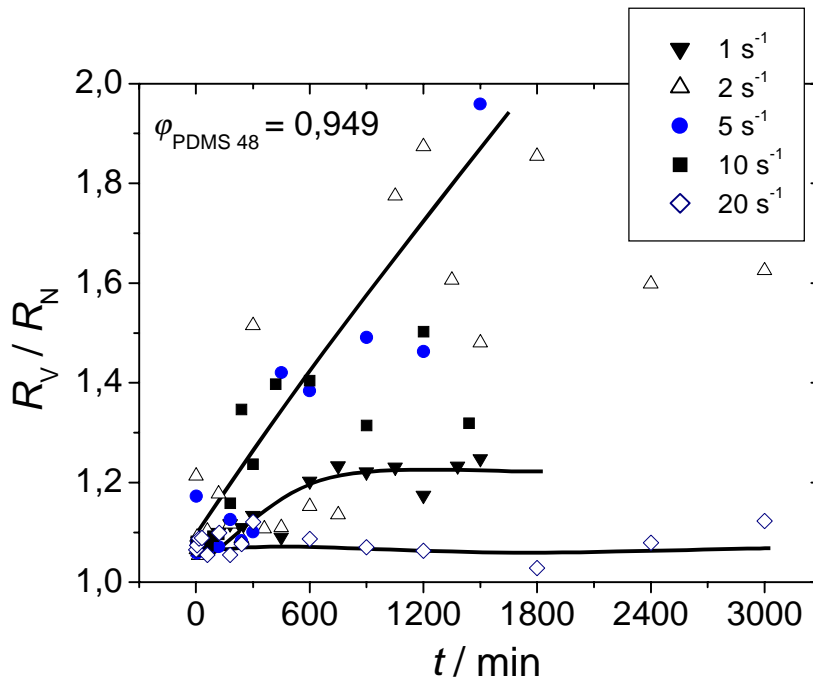


Abb. 71. Zeitabhängigkeit der Polydispersität der Tropfengröße für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ bei verschiedenen Scherraten, die eingezeichneten Linien dienen der Blickführung.

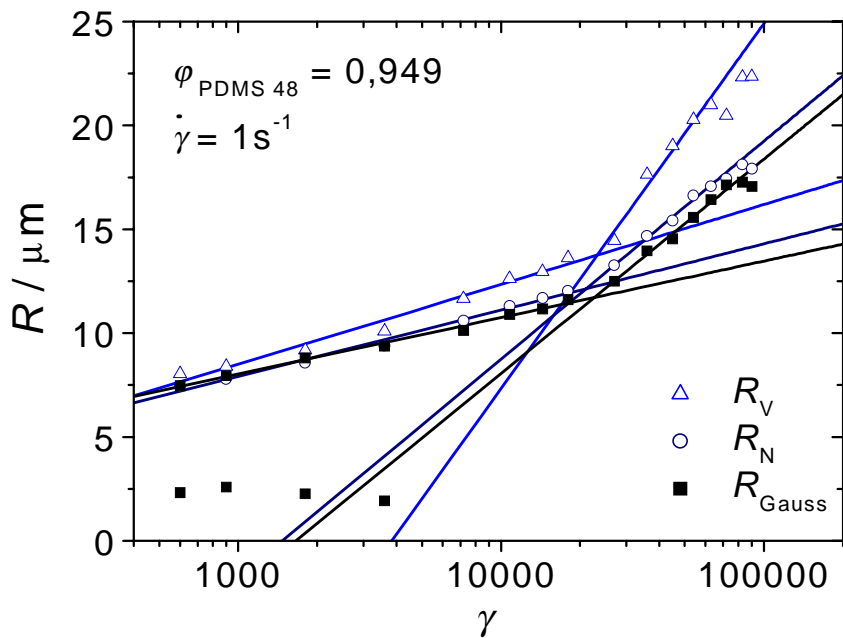


Abb. 72. Halblogarithmische Auftragung von R_V , R_N und R_{Gauss} gegen γ mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$

Ergebnisse für $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$

Mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$ wurden Koaleszenzexperimente bei $\dot{\gamma} = 5$ und 10 s^{-1} durchgeführt, deren Ergebnisse in den beiden folgenden Abbildungen zu sehen sind: Abb. 73 zeigt die zeitliche Entwicklung der drei Mittelwerte R_V , R_N und $R_{\text{Gauß}}$. Bei 10 s^{-1} wird ein konstanter Wert nach etwa 600 min bzw. 360 000 Schereinheiten erreicht, bei 5 s^{-1} nach etwa 900 min bzw. 270 000 Schereinheiten. R_N und $R_{\text{Gauß}}$ besitzen ähnliche Werte, R_V liegt bei 5 s^{-1} deutlich darüber. Die Polydispersität der Tropfengröße ist in Abb. 74 dargestellt, sie durchläuft zunächst ein Maximum und sinkt dann auf einen konstanten Wert, wobei sie bei 5 s^{-1} höhere Werte annimmt als bei 10 s^{-1} .

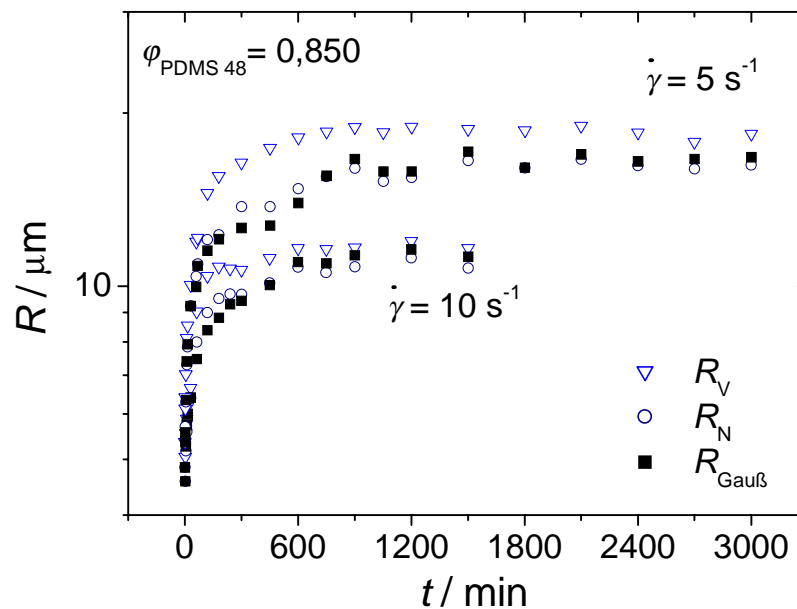


Abb. 73. R_V , R_N und $R_{\text{Gauß}}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei Koaleszenz bei 5 und 10 s^{-1} eines Blends aus CoP 26* und PDMS 48 mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$

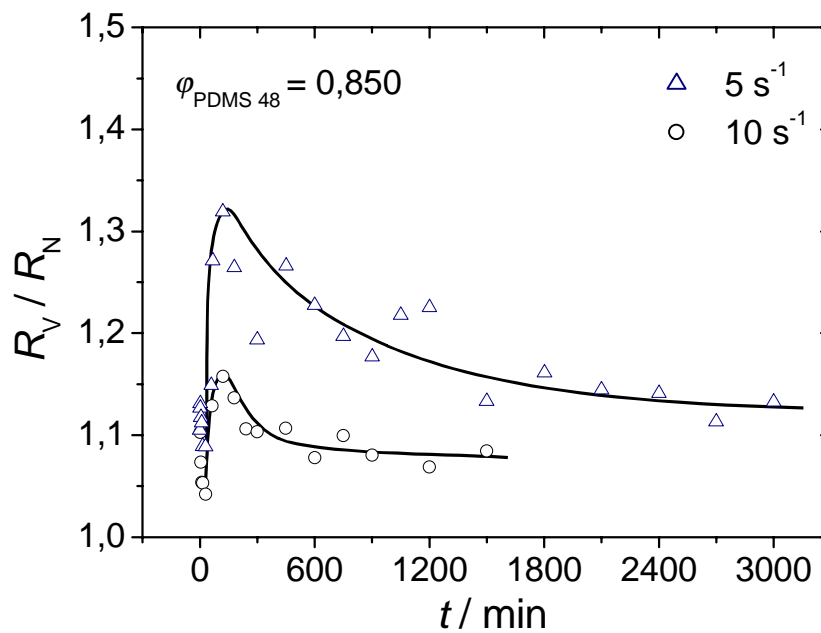


Abb. 74. Polydispersität in Abhängigkeit von der Zeit bei Koaleszenz bei 5 und 10 s^{-1} eines Blends aus CoP 26* und PDMS 48 mit $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,850$. Die eingezeichneten Kurven dienen der Blickführung.

Elmendorp-Diagramm für $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$

Das Elmendorp-Diagramm für $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949$ ist in Abb. 75 dargestellt. Die Steigung der Koaleszenzkurve beträgt $-0,45$, die Koaleszenzradien lassen sich also besser mit dem IMI-Modell (s. Gl. 37a) mit $h_{\text{krit}} = 1,35 \mu\text{m}$ beschreiben, der Schnittpunkt mit der Zerteilungsgerade liegt bei 36 s^{-1} . Für das IMI-Modell werden generell höhere Werte für h_{krit} erhalten [Minale et al. (1997)], der für CoP 26* in PDMS 48 bestimmte besitzt ähnliche Werte wie von Jansseune et al. [Jansseune et al. (2001)] und Minale et al. [Minale et al. (1997)] für PDMS in PIB bzw. PIB in PDMS gefunden wurden. Der nach 5 min Scheren bei 100 s^{-1} bestimmte Radius (Dreieck in Abb. 75) liegt über der nach der Gleichung von DeBrujin berechneten Tropfengröße (s. Gl. 13), er fällt jedoch genau auf die Koaleszenzkurve nach dem IMI-Modell. Damit befindet er sich in dem mit IV bezeichneten Gebiet (s. Abb. 12, schematisches Elmendorp-Diagramm), in dem gleichzeitig Koaleszenz und Zerteilung stattfinden. Hier liegen also stationäre Zustände vor.

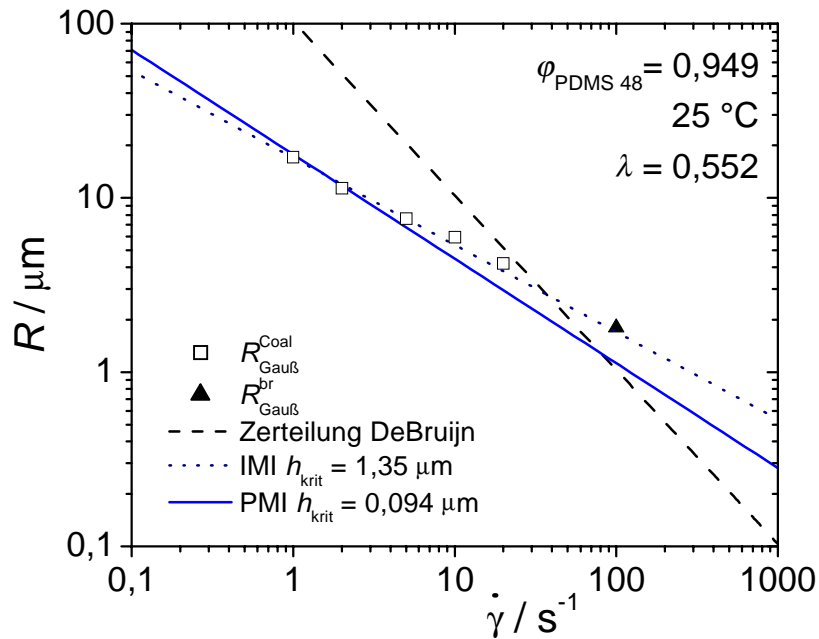
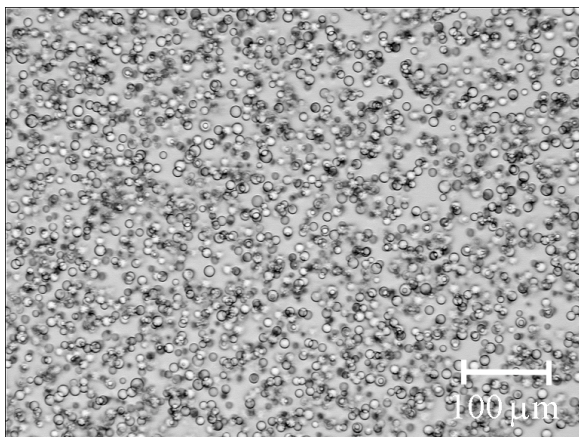


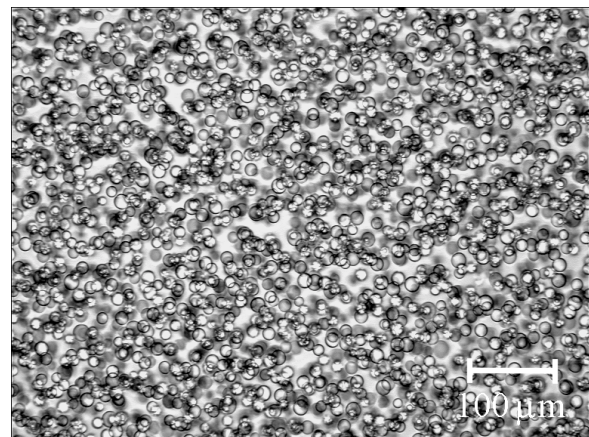
Abb. 75. Elmendorpdiagramm für 5 vol-% CoP 26* in PDMS 48: experimenteller Zerteilungsradius (Dreieck), stationäre Koaleszenzradien (Quadrate), Zerteilungskurve nach DeBruijn (Gl. 13, gestrichelte Linie), IMI-Modell (Gl. 37a, punktierte Linie), PMI-Modell (Gl. 37b, durchgezogene Linie).

Konzentrationsabhängigkeit des Radius für COP 26*/PDMS 48

Die Konzentrationsabhängigkeit der Tropfengröße bei Koaleszenz wurde für $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ über den gesamten Konzentrationsbereich untersucht. In Abb. 76 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Blends aus COP 26* und PDMS 48 unterschiedlicher Zusammensetzungen nach 120 min Koaleszenz wiedergegeben. Der Spalt betrug bei allen Messungen 100 µm.



$$\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$$



$$\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,150$$

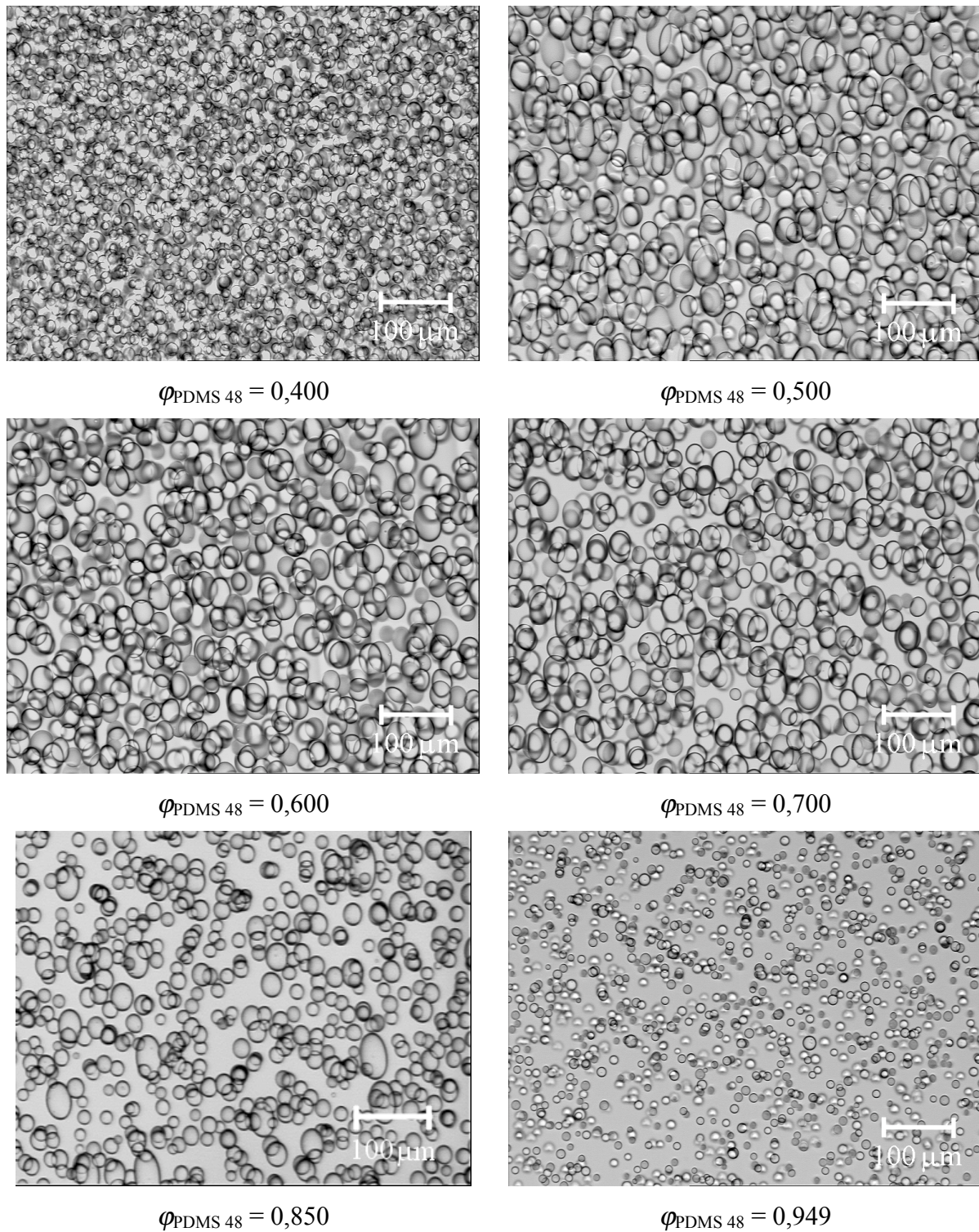


Abb. 76. Lichtmikroskopische Aufnahmen bei verschiedenen Zusammensetzungen des Systems CoP 26*/PDMS 48 bei Scherung mit 5 s^{-1} nach 120 min

Bei jeder untersuchten Zusammensetzung wurden Tropfen/Matrix-Morphologien gefunden. Auf der PDMS-reichen Seite sind, mit Ausnahme der Blends mit 5 vol-%

Tropfenphase, die Tropfen nach 120 min Koaleszenz deutlich größer als auf der CoP 26*-reichen Seite, auch ist die Abhängigkeit der Tropfengröße vom Anteil an disperser Phase sehr viel stärker ausgeprägt. Bei den mittleren Konzentrationen zwischen $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ und $0,700$ sind nur geringe Unterschiede, hauptsächlich bezüglich der Zahl der vorhandenen Tropfen sichtbar, die Größe und Deformation ist bei diesen drei Konzentrationen sehr ähnlich. In der quantitativen Auswertung werden diese Feststellungen bestätigt. Sie ist in Abb. 77 zu sehen, in der die mittleren, unkorrigierten Tropfenradien konzentrationsabhängig zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt sind.

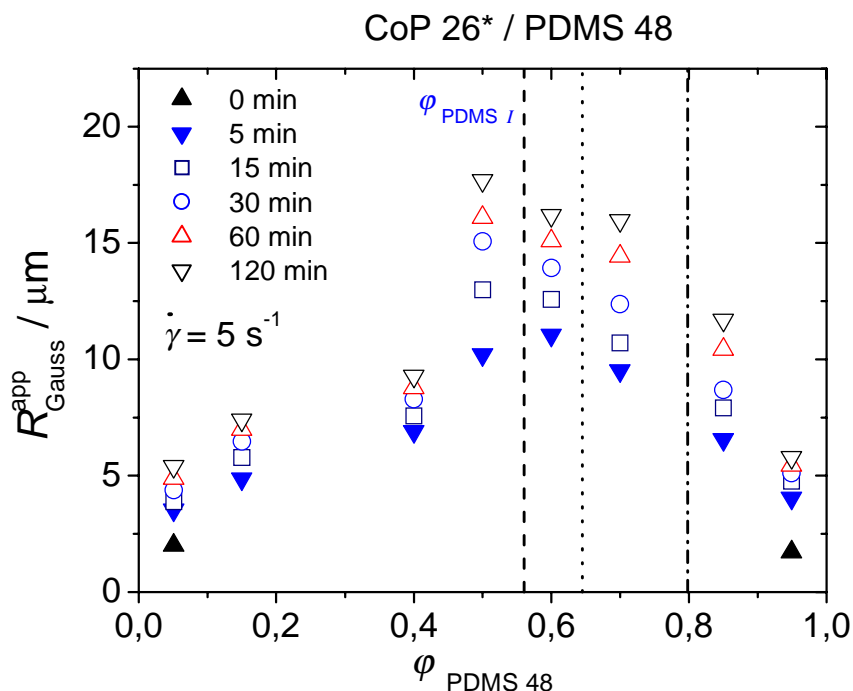


Abb. 77. $R_{\text{Gau\ss}}^{\text{app}}$ während der Koaleszenz bei 5 s^{-1} des Systems CoP 26*/PDMS 48 in Abhängigkeit von der Konzentration nach unterschiedlicher Dauer der Koaleszenz. Die gefüllten Dreiecke sind die Tropfenradien nach der Zerteilung bei 100 s^{-1} . Die senkrechten Linien kennzeichnen die verschiedenen, nach theoretischen Ansätzen berechneten Phaseninversionsvolumenbrüche $\varphi_{\text{PDMS } i}$: Gestrichelt: Utracki (Gl. 51), punktiert: Paul & Barlow (Gl. 49), gemischt: Metelkin & Blekht (Gl. 50).

Bei $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ und $0,949$ sind die Radien noch gleich groß, dies entspricht auch dem Befund von Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)], die keinen Einfluss der Phaseninvertierung bei Blends mit 1 vol-% disperser Phase feststellten. Bei $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,150$ bzw. $0,850$ beträgt der Unterschied nach 5 min Koaleszenz $1,7 \mu\text{m}$, nach 120 min ist er auf $4,3 \mu\text{m}$ angewachsen. Bei den beiden inversen Blends mit den Konzen-

trationen $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,400$ und $0,600$ verhält es sich ähnlich: nach 5 min Scherung unterscheiden sich die Radien um $4,1 \mu\text{m}$, nach 120 min um $6,9 \mu\text{m}$. $R_{\text{Gauß}}^{\text{app}}$ der Blends mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,500, 0,600$ und $0,700$ variieren nur wenig, nach 5 min zwischen $9,5$ und $11,1 \mu\text{m}$ und nach 120 min zwischen 16 und $17,7 \mu\text{m}$. Zwischen $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,400$ und $0,500$ gibt es einen Sprung in der Tropfengröße, was auf die Phaseninversion hinweisen könnte. Es lässt sich jedoch optisch nicht unterscheiden, welche Komponente die Tropfen und welche die Matrix bildet. Die eingezeichneten Linien geben die nach den Modellen von Utracki, Paul & Barlow, sowie Metelkin & Blekht berechneten Phaseninversionsvolumenbrüche wieder. Sie liegen alle auf der Seite des höherviskosen PDMS 48. Die aus den unkorrigierten L_{app} bestimmte Polydispersität der Tropfengröße liegt im untersuchten Zeitraum (zwischen $54\,000$ und $72\,000$ Schereinheiten) bei allen Zusammensetzungen zwischen $1,05$ und $1,2$.

Die Stabilität der Blends mit großem Anteil an disperser Phase wurde mit einer Langzeitmessung mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ bei 5 s^{-1} und einem Spalt von $200 \mu\text{m}$ getestet. Das Ergebnis ist in der folgenden Abbildung zu sehen. Unter Scherung separiert auch eine 1:1-Mischung aus den beiden Komponenten CoP 26* und PDMS 48 nicht makroskopisch in 2 Phasen, sondern die Tropfen bleiben über Tage stabil. Der unkorrigierte stationäre Wert für den Tropfenradius wird nach etwa 45 Stunden erreicht und liegt bei $21 \mu\text{m}$. Direkt nach dem Ende der Scherung (nach 72 h) wird aus den nun relaxierten Tropfen der Ruheradius $R_0 = 16 \mu\text{m}$ erhalten.

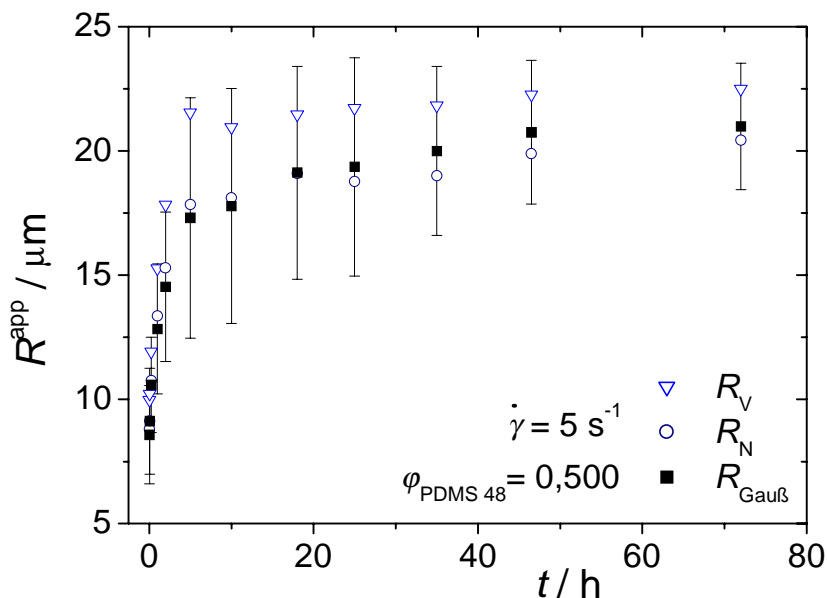


Abb. 78. Die apparenten Mittelwerte R_V , R_N und $R_{\text{Gauß}}$ bei $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ bei $200 \mu\text{m}$ Spalt, die eingezeichneten Balken entsprechen den Standardabweichungen der Gaußverteilungen.

Bei der Betrachtung der Koaleszenz wurde immer davon ausgegangen, dass diese durch die Kollision von 2 Tropfen stattfindet, sie sollte also eine Funktion von φ^2 sein (φ = Volumenbruch an Tropfenphase), wie dies auch in Gl. 27 von Smoluchowski [Smoluchowski (1917)] formuliert wurde. Bei Auftragung der zeitabhängigen Radien gegen $\gamma\varphi^2$ sollten diese zumindest bei kleinen Werten für γ zusammen fallen. Vinckier et al. [Vinckier et al. (1998)] sowie Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)] bestätigten dies für Konzentrationen bis zu 20 vol-% bzw. 3 vol-%. In Abb. 79 sind die Daten für die CoP 26*-reichen Blends ($\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051, 0,150$ und $0,400$) für $1, 5$ und 10 s^{-1} gegen $\gamma\varphi^2$ aufgetragen. Für die einzelnen Scherraten fallen die Daten für die verschiedenen Volumenbrüche nun zusammen. Die ebenfalls eingezeichnete Messung mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ bei 5 s^{-1} fällt jedoch völlig aus dem Rahmen. Wird sie jedoch mit den Messwerten der PDMS 48-reichen Seite gegen $\gamma\varphi_{\text{CoP 26}^*}^2$ aufgetragen, fallen alle 5 Konzentration zusammen, wie in Abb. 81 und 80 zu sehen ist. Auch wenn optisch nicht entschieden werden kann, welches Polymer bei $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ die Matrix und welches die disperse Phase darstellt, lässt sich aus Abb. 77 sowie der zu den Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,600 - 0,949$ analogen Abhängigkeit von $\gamma\varphi^2$ schließen, dass auch hier PDMS 48 die Matrix bildet.

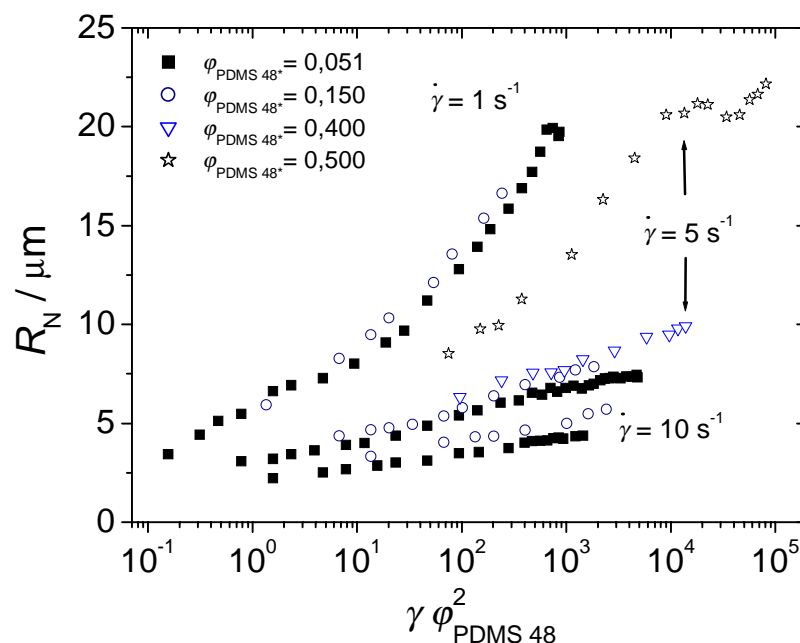


Abb. 79. Normierung der Koaleszenzexperimente bei $1, 5$ und 10 s^{-1} für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051, 0,150, 0,400$ und $0,500$ durch Auftragung von R_N^{app} gegen $\gamma\varphi_{\text{PDMS 48}}^2$

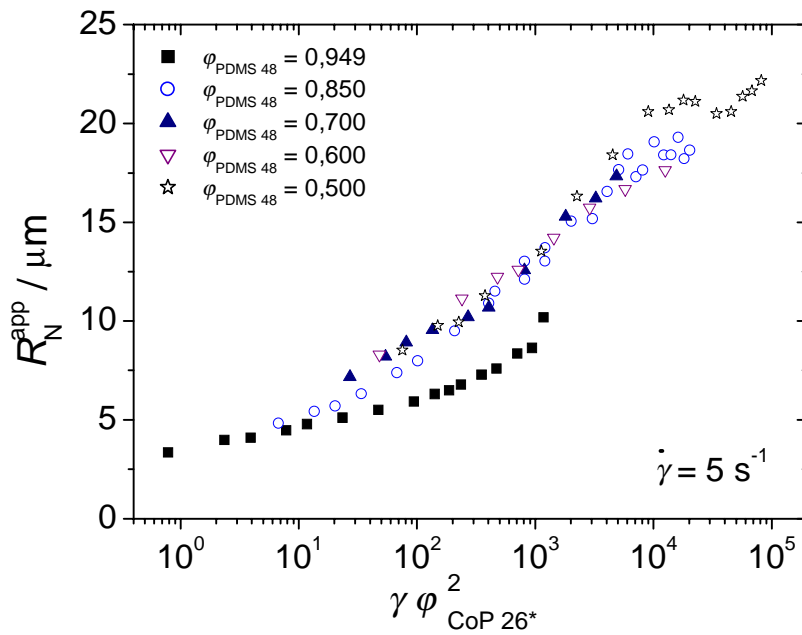


Abb. 80. Überlagerung der Koaleszenzexperimente bei 5 s^{-1} für $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,949, 0,850, 0,700$ und $0,600$ durch Auftragung von R_N^{app} gegen $\gamma \varphi_{\text{CoP}26}^2$

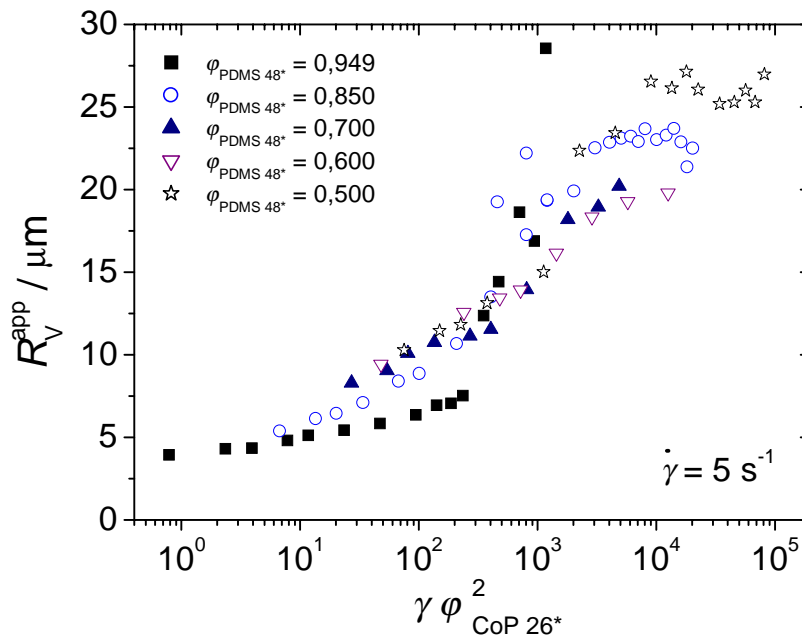


Abb. 81. Überlagerung der Koaleszenzexperimente bei 5 s^{-1} für $\varphi_{\text{PDMS } 48} = 0,949, 0,850, 0,700, 0,600$ und $0,500$ durch Auftragung von R_V^{app} gegen $\gamma \varphi_{\text{CoP}26}^2$

Die Überlagerung der Radien unterschiedlicher Zusammensetzungen bei einer Scherrate zu einer Masterkurve durch Auftragung gegen $\gamma\varphi_{PDMS48}^2$ weist darauf hin, dass die schnellere Koaleszenz bei höheren Anteilen Tropfenphase auf die zunehmende Kollisionshäufigkeit zurückzuführen ist. Dies bedeutet auch, dass bei genügend großem Angebot an Tropfen die Tropfengröße weiter steigt als bei niedrigen Konzentrationen dispergierter Phase. Die bei niedrigen Tropfenkonzentrationen erhaltenen stationären Radien wachsen also nicht deshalb so langsam, weil das Abfließen des Films zwischen zwei kollidierenden Tropfen mehr Zeit in Anspruch nimmt als durch das Zusammentreffen zur Verfügung steht, sondern weil die Kollisionswahrscheinlichkeit so stark sinkt, dass die freie Weglänge eines Tropfens gegen Unendlich geht (spätestens dann, wenn alle vorhandenen Tropfen zu einem einzigen Tropfen zusammengewachsen sind). In der Herleitung der Gleichungen für die durch Koaleszenz erreichbaren Radien (Gl. 36) wurde bei unendlicher Messdauer die Kollisionswahrscheinlichkeit gleich 1 gesetzt. Diese Voraussetzung ist bei niedrigeren Konzentrationen nicht mehr erfüllt. Daraus erklärt sich auch, dass bei niedrigen Volumenbrüchen dispergierter Phase ($\varphi_{PDMS48} = 0,049$ bzw. $0,949$ oder die Ergebnisse bei $\varphi_{Tropfen} = 0,01$ mit dem System PIB/PDMS von Rusu und Peuvrel-Disdier [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)]) auch bei Umkehrung von Matrix- und Tropfenphase gleiche Radien erhalten werden. Der bestimmende Faktor ist hier die Kollisionshäufigkeit und diese hängt bei festgesetztem Volumen nur von der Tropfenzahl ab. Die Kollisionshäufigkeit läuft bei inversen Blends bei gleicher Tropfenzahldichte gegen null, weshalb sich das Größenwachstum bei etwa gleichen Radien verlangsamt. Auch fallen für die Blends mit $\varphi_{Tropfen} = 0,05$ bei der Auftragung R gegen $\gamma\varphi^2$ die Radien nur zu Beginn mit den Werten der Blends mit größerem Anteil Tropfenphase zusammen, da die Koaleszenz durch die verminderte Kollisionswahrscheinlichkeit im Vergleich zu großen Volumenbrüchen Tropfenphase stark herabgesetzt wird.

Das Kriterium des Vergleichs der Kontaktzeit t_{con} mit t_{drain} macht jedoch für den mittleren Konzentrationsbereich Sinn, da hier die Kollisionshäufigkeit hoch genug ist, um nicht als limitierender Faktor zu wirken. In den beiden inversen Blends mit $\varphi_{PDMS48} = 0,400$ und $0,600$ gilt bei gleicher Tropfengröße die gleiche Kollisionswahrscheinlichkeit, trotzdem erreichen die Tropfen bei $\varphi_{PDMS48} = 0,400$ ($\lambda = 1,811$) eine Größe von etwa $10 \mu\text{m}$ im Gegensatz zu $\varphi_{PDMS48} = 0,600$ ($\lambda = 0,552$), bei welchem die Tropfen etwa $17,5 \mu\text{m}$ groß werden. Hier liegt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Abfließen des Films, der limitierende Faktor besteht hier im Verhältnis von t_{drain} zu t_{con} . Da die Kontaktzeit proportional zu $\dot{\gamma}^{-1}$ ist, müssen sich die Filmabfließzeiten bzw. die kritische Filmdicken zwischen den beiden Blends deutlich unterscheiden. Bei Berechnung von h_{krit} mittels des PMI-Modells und den beiden stationären Radien erhält man für PDMS 48 in CoP 26* $0,338 \mu\text{m}$, für CoP 26* in PDMS 48 $1,017 \mu\text{m}$. Je niedriger h_{krit} desto mehr Substanz muss zwischen den kollidierenden Tropfen abfließen, bevor der Film reißt. Dies nimmt mehr Zeit in Anspruch, die mögliche Tropfengröße wird damit verringert.

Lyu et al. [Lyu et al. (2000)] erhielten für den Tropfenradius in Abhängigkeit vom Viskositätsverhältnis das gleiche Ergebnis: Je niedriger λ , desto größer die Tropfen. Sie erklärten dieses ansatzweise mit dem bei höherer Tropfenviskosität gehinderten internen Fluss in den Tropfen, der den Widerstand bei gegenseitiger Annäherung erhöht, was zu einer geringeren Koaleszenzgeschwindigkeit führt.

In der folgenden Abbildung sind die bei Langzeitmessungen erhaltenen, konstanten Radien für die PDMS 48-reiche Seite der Zusammensetzung in das Elmendorp-Diagramm eingezeichnet. Bei den Radien handelt es sich um die korrigierten Werte für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$ sowie den nach Ausschalten des Scherfeldes nach 72 h Scheren bei 5 s^{-1} bestimmten Radius R_0 für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$. Im Rahmen des Fehlers besitzen die Radien bei 5 s^{-1} gleiche Werte. Dies könnte darauf hindeuten, dass hier die Tropfenkonzentration keine Rolle mehr spielt und die Tropfengröße nur noch von der kritischen Filmdicke abhängt. Im Elmendorp-Diagramm wird jedoch sichtbar, dass die Radien auf die Zerteilungskurve für CoP 26*-Tropfen in PDMS 48 fallen; dasselbe gilt für den Blend mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$ bei 10 s^{-1} . Daraus folgt, dass bei genügend langer Messdauer für $\varphi_{\text{PDMS 48}} \leq 0,850$ bei $\dot{\gamma} \leq 5$ der in Abb. 12 mit IV gekennzeichnete Bereich erreicht wird und die Tropfengröße hier das Resultat eines stationären Zustands bei gleichzeitig auftretender Tropfenzerteilung und Koaleszenz ist, also nicht von der kritischen Filmdicke abhängt. Dies erklärt auch die im Vergleich mit den Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ völlig unterschiedliche zeitliche Entwicklung der Polydispersität. Bei $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ wachsen einige Tropfen schneller, die Polydispersität nimmt stark zu, bis das Größenwachstum aufgrund der fallenden Kollisionswahrscheinlichkeit praktisch eingestellt wird, die Polydispersität bleibt hoch (s. Abb. 71). Bei $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$ durchläuft sie ein Maximum, da sich die Tropfengröße im späteren Verlauf des Experiments als stationärer Wert einstellt und die Polydispersität dadurch auf ein niedrigeres Niveau fällt (s. Abb. 74).

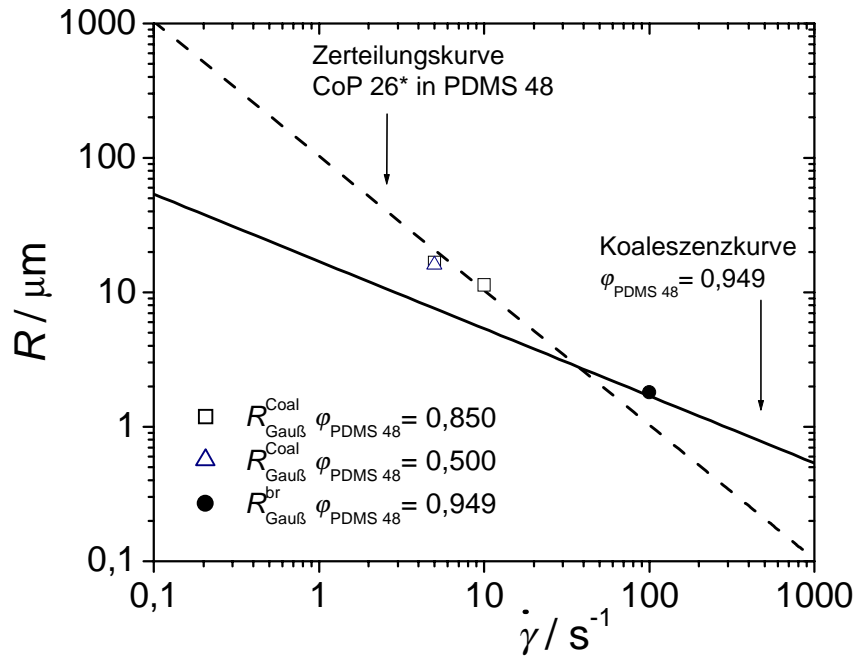


Abb. 82. Elmendorp-Diagramm mit den Zerteilungskurven der beiden inversen Blends (unterbrochene Linien) und der Koaleszenzkurve für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ (durchgezogene Linie), in das die korrigierten Radien für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,850$ (offene Quadrate), der Ausgangsradius nach Vorschere für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ (geschlossener Kreis) sowie R_0 des Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ nach 72 h Scherung (offenes Dreieck) eingezeichnet sind.

Resumée

- Bei scherinduzierter Koaleszenz wachsen die Tropfen zu Beginn sehr schnell, das Tropfenwachstum wird im Laufe der Experimente langsamer und bei genügend langer Dauer wird die Wachstumsgeschwindigkeit so niedrig, dass die Radien über einen großen Zeitraum gemittelt kaum größer werden und als zeitlich konstant angesehen werden können. Der Endwert des Tropfenradius ist umgekehrt proportional zur Scherrate.
- Es kann keine definitive Aussage über die Zeit gemacht werden, nach der ein konstanter Tropfenradius erreicht wird, es lässt sich nur feststellen, dass einige in der Literatur angegebenen Werte für das hier verwendete System zu niedrig sind; z. B. muss für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ γ größer als 200 000 sein. Die Literatur spricht von Werten für γ zwischen 2 000-4 000 [Ramic et al. (2000a); Ramic et al. (2000b)], 15 000-20 000 [Minale et al. (1997)] oder 165 000 [Rusu und Peuvrel-Disdier (1999)] bis zum Erreichen eines konstanten Koaleszenzradius.
- Bei enger Tropfengrößenverteilung zu Beginn werden durch scherinduzierte Koaleszenz enge Verteilungen erhalten, die Polydispersität der Tropfengröße lag bei den meisten

Untersuchungen zwischen 1,1 und 1,3, nur für die Blends der Konzentration 95 vol-% PDMS 48 ist sie größer, blieb jedoch unterhalb von 2.

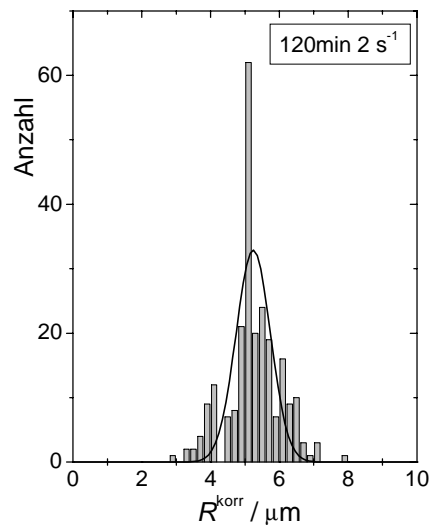
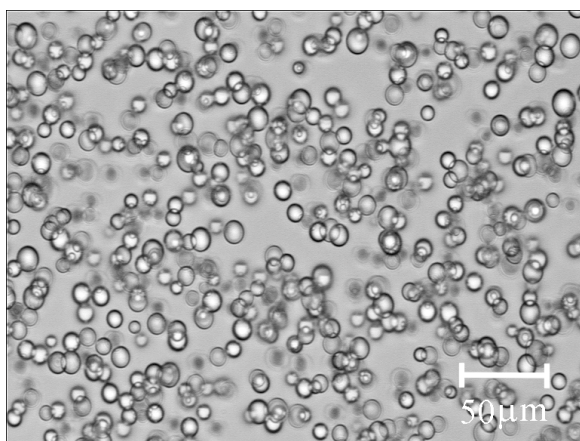
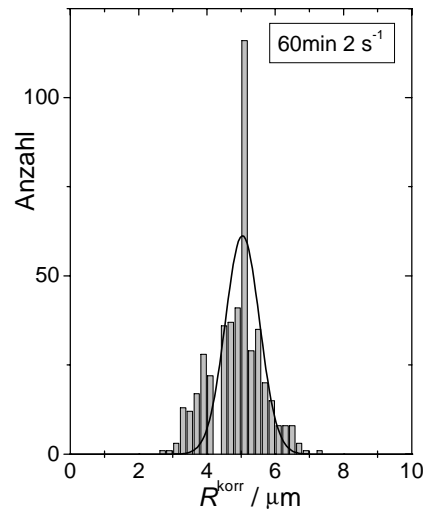
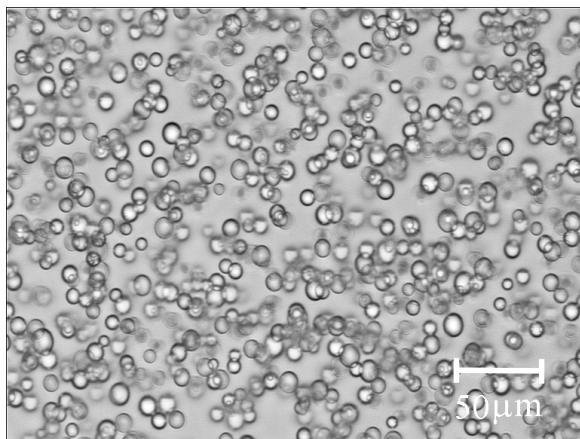
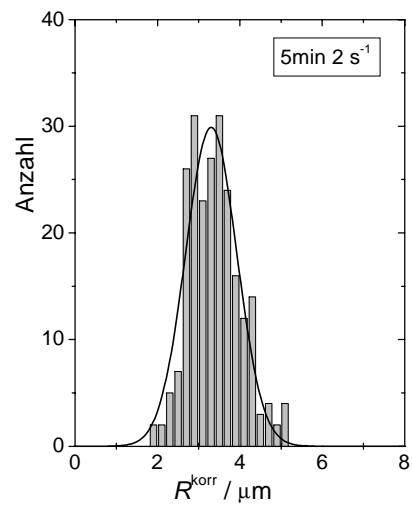
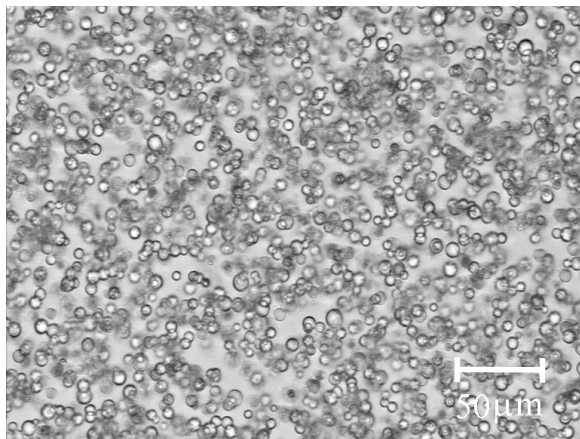
- Bei niedrigen Scherraten und Volumenbrüchen der Tropfenphase können anfangs bimodale Tropfengrößenverteilungen auftreten, die aus durch Koaleszenz gewachsenen sowie aus der ursprünglichen Verteilung unverändert hervorgegangenen Tropfen bestehen. Mit fortlaufender Zeit verschwinden die kleinen Tropfen.
- Bei $\varphi_{\text{Tropfen}} = 0,051$ werden für die beiden inversen Blends gleiche zeitlich konstante Radien erhalten, die Tropfengröße hängt hier nur von der Kollisionswahrscheinlichkeit ab.
- Im mittleren Zusammensetzungsbereich traten keine kokontinuierlichen Strukturen auf.
- Im mittleren Zusammensetzungsbereich springt die Tropfengröße zwischen $0,400 < \varphi_{\text{PDMS 48}} < 0,500$, dies liegt deutlich unter den für $\varphi_{\text{PDMS 48I}}$ theoretisch vorhergesagten Werten von 0,56 [Utracki (1991b)], 0,65 [Paul und Barlow (1980)] bzw. 0,80 [Metelkin und Blekht (1984)].
- Die bei gleicher Scherrate erhaltenen Radien lassen sich mit Hilfe der Auftragung von R gegen $\gamma\varphi_{\text{Tropfen}}^2$ überlagern, der Blend mit $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ fällt dabei mit den Blends zusammen, bei denen PDMS 48 die Matrix bildet. Daraus folgt, dass für Blends mit gleicher Tropfen/Matrix-Struktur der durch Koaleszenz erreichbare Radius bei niedrigeren Tropfenkonzentrationen von der Kollisionshäufigkeit abhängt und nur bei Blends mit der höchsten Tropfenkonzentration auch von der Filmabfließzeit.
- Das Elmendorp-Diagramm ist sehr hilfreich für die Einordnung der Ergebnisse:
Für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$ und $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,949$ wird während der Versuchsdauer nur Koaleszenz beobachtet, die zeitlich konstanten Radien in Abhängigkeit von $\dot{\gamma}$ liegen jeweils auf einer Gerade im mit II bezeichneten Bereich des Elmendorpdiagramms.
Bei den für $\varphi_{\text{PDMS 48}} = 0,500$ und 0,850 durchgeführten Langzeitmessungen bei $\dot{\gamma} = 5$ bzw. 5 und 10 s^{-1} wurde die Zerteilungskurve erreicht, die Tropfengröße wird hier durch Einstellung eines stationären Zustandes aus Zerteilung und Koaleszenz im mit IV gekennzeichneten Bereich des Elmendorp-Diagramms, wobei über die genaue Lage der Koaleszenzkurve bei diesen Konzentrationen keine Aussage getroffen werden kann.
- An den Randbereichen der Zusammensetzung zeigen sich bei der halblogarithmischen Auftragung von R gegen $\log \dot{\gamma}$ im Bereich des Tropfenwachstums zwei Steigungen. Dies entspricht den Befunden aus der Literatur.

5.2.4 Koaleszenzexperimente PIB 3/PDMS 152

Für dieses System wurden die beiden komplementären Zusammensetzungen $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ und $0,950$ untersucht. Die Koaleszenzexperimente wurden nach mindestens fünfminütigem Scheren bei 50 s^{-1} durchgeführt.

$\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$

Die Blends mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ verhalten sich analog zu den Blends mit $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$, in denen ebenfalls die höherviskose Komponente die Tropfenphase bildet, eine bimodale Tropfengrößenverteilung wird jedoch nur bei niedrigsten untersuchten Scherrate (1 s^{-1}) beobachtet und dies nur in den ersten 2-3 min. Die kleinen Tropfen sind etwa $1,4 \mu\text{m}$ groß und besitzen damit den gleichen Wert wie die Tropfen nach Ende der Vorschering eines Blends mit 1 vol-% PDMS 152. Unten sind einige Aufnahmen bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ nach unterschiedlicher Dauer der Koaleszenz abgebildet sowie die dazugehörigen Histogramme.



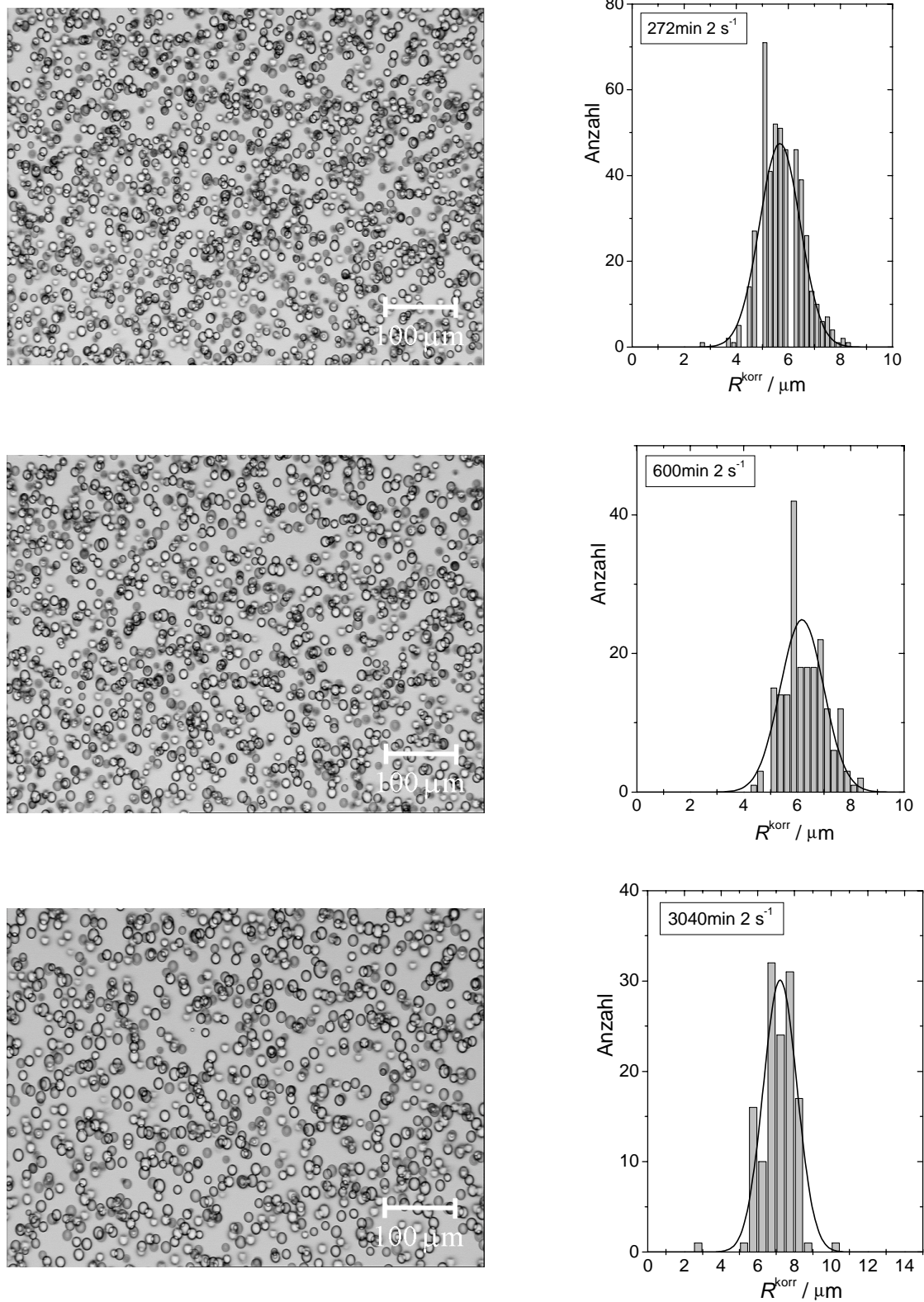


Abb. 83. Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ bei Koaleszenz bei 2 s^{-1} zu verschiedenen Zeitpunkten mit den dazugehörigen Tropfengrößenverteilungen

Zu Beginn des Experiments besitzt der Blend eine fein verteilte Tropfen/Matrix-Morphologie, die zunächst schnell gröber wird und sich dann nur noch langsam ändert. Die Tropfen sind schon bei kleinen Radien so stark deformiert, dass eine Korrektur anhand der im Anhang in Tab. 22 D aufgeführten Beziehung erforderlich ist. Alle Tropfengrößenverteilungen lassen sich gut durch eine Gaußverteilung anpassen. In Abb. 84 sind die unkorrigierten und die korrigierten Tropfenradien für die oben gezeigte Messung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, die Balken geben die Standardabweichungen der angepassten Gaußverteilungen wieder. Die korrigierten Radien liegen etwa 8-9% unter den apparenten Werten. Nach etwa 40 h wird mit $7,1 \mu\text{m}$ ein konstanter Tropfenradius erreicht.

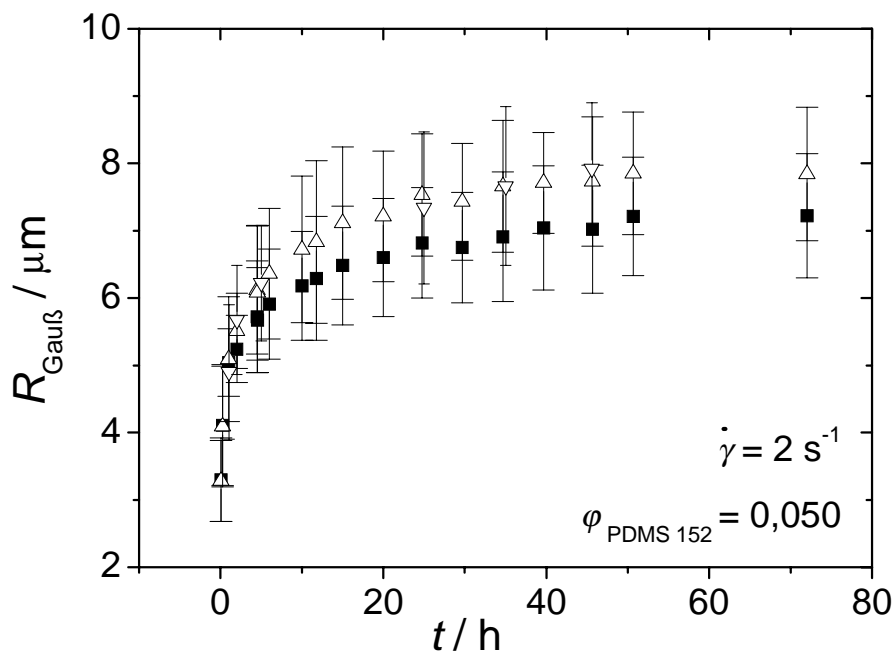


Abb. 84. Koaleszenz bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ für $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$, die offenen Dreiecke sind die apparenten Radien und stammen aus zwei unabhängigen Messungen, die gefüllten Quadrate sind die korrigierten Radien; die eingezeichneten Balken kennzeichnen die Halbwertsbreiten der Gaußverteilungen.

Der Vergleich der Tropfenradien bei verschiedenen Scherraten ist in Abb. 85 zu sehen, in der die Radien gegen die Scherung aufgetragen sind. Es lässt sich ebenfalls kein exakter Wert für die Dauer angeben, die benötigt wird, den stationären Tropfenradius zu erreichen. Bei 5 und 10 s^{-1} sind nach $\gamma = 360\,000$ die Radien im Rahmen des Fehlers konstant, bei 1 s^{-1} nach $180\,000$ Schereinheiten und bei 2 s^{-1} nach $288\,000$ Schereinheiten.

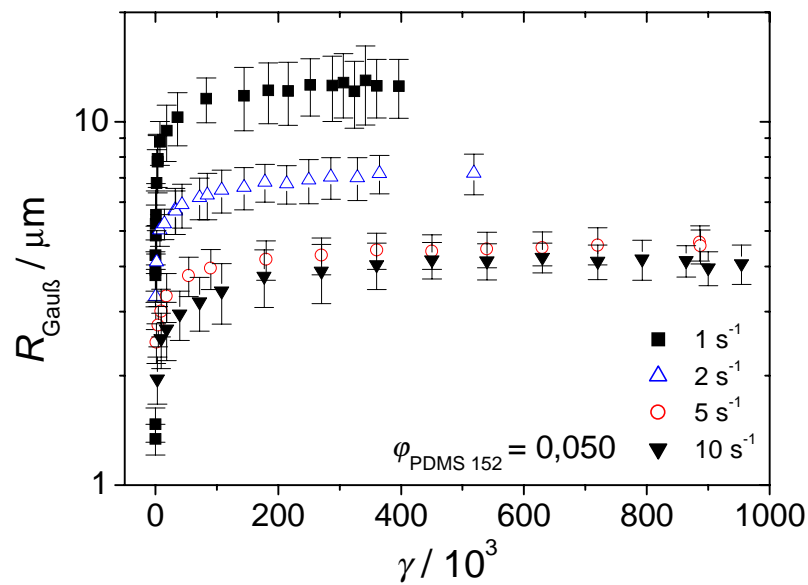


Abb. 85. $R_{\text{Gau\ss}}$ in Abhängigkeit von γ bei 1, 2, 5 und 10 s^{-1} mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$. Die Balken kennzeichnen die Standardabweichungen der Gaußverteilungen.

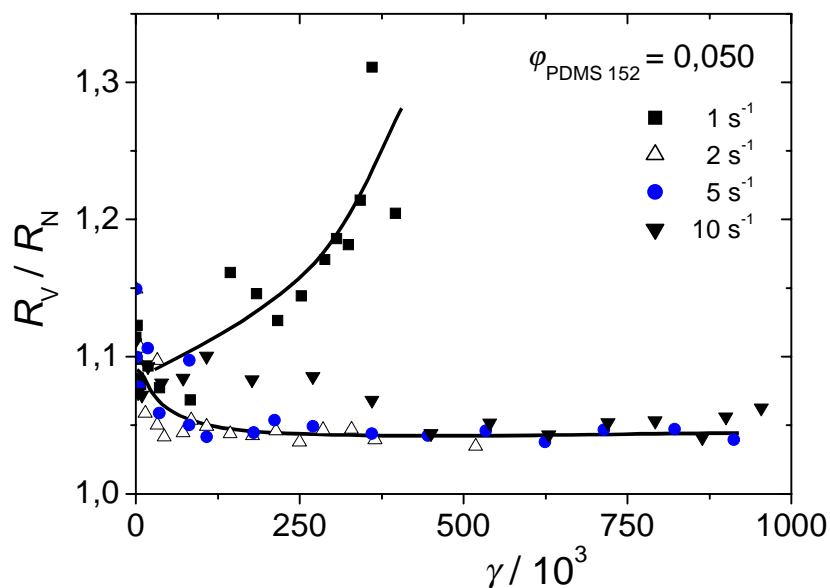


Abb. 86. Polydispersität der Tropfengröße bei Koaleszenz eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ bei $\dot{\gamma} = 1, 2, 5$ und 10 s^{-1} . Die eingezeichneten Kurven dienen der Blickführung.

Bei dieser Blendzusammensetzung unterscheiden sich die Mittelwerte R_N und $R_{\text{Gau\ss}}$ kaum voneinander. Die Polydispersität ist deshalb gering und nimmt mit Ausnahme von 1 s^{-1} für 2, 5, und 10 s^{-1} mit fortlaufender Messung ab, wie Abb. 86 zeigt.

Die beiden Bereiche unterschiedlicher Steigung in der halblogarithmischen Auftragung von $R_{\text{Gauß}}$ gegen γ (s. Abb. 87), die bei dem analogen Blend mit 5 vol-% PDMS 48 in CoP 26* auftreten, finden sich bei diesem Blend bei keiner der untersuchten Scherraten. Statt dessen liegen alle Radien auf einer Geraden, solange der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist. Dabei verhalten sich R_V , R_N und $R_{\text{Gauß}}$ gleich.

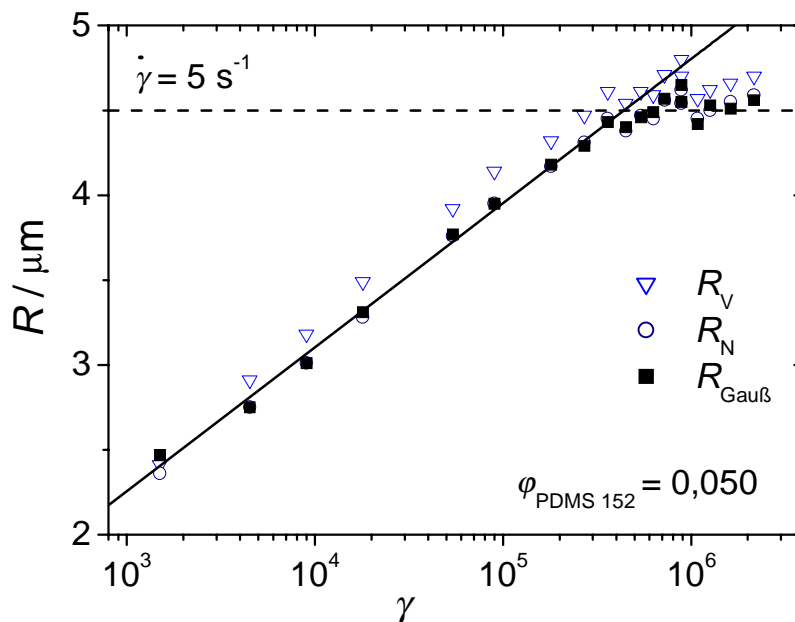


Abb. 87. Der Tropfenradius in Abhängigkeit von der Zeit bei $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$. Die offenen Dreiecke stehen für R_V , die offenen Kreise für R_N und die geschlossenen Quadrate für $R_{\text{Gauß}}$.

In der nächsten Abbildung ist das Elmendorf-Diagramm wiedergegeben. Der nach Scherung bei 50 s^{-1} erhaltene Radius liegt etwas unterhalb der Zerteilungskurve nach DeBrujin, die den maximal stabilen Radius beschreibt und nicht den nach Zerteilung entstandenen. Die stationären Radien liegen auf einer Gerade, die bei linearer Regression für die Steigung $-0,574$ besitzt. Da dies zwischen den für das IMI- bzw. PMI-Modell erwarteten Werten liegt, beschreiben beide Modelle den Sachverhalt gleich gut mit $h_{\text{krit}} = 1,704 \text{ µm}$ bzw. $0,763 \text{ µm}$. Aus dem Elmendorf-Diagramm wird deutlich, dass alle bei dieser Konzentration durchgeführten Experimente in dem mit II bezeichneten Bereich liegen (s. Abb. 12), es findet nur Koaleszenz statt.

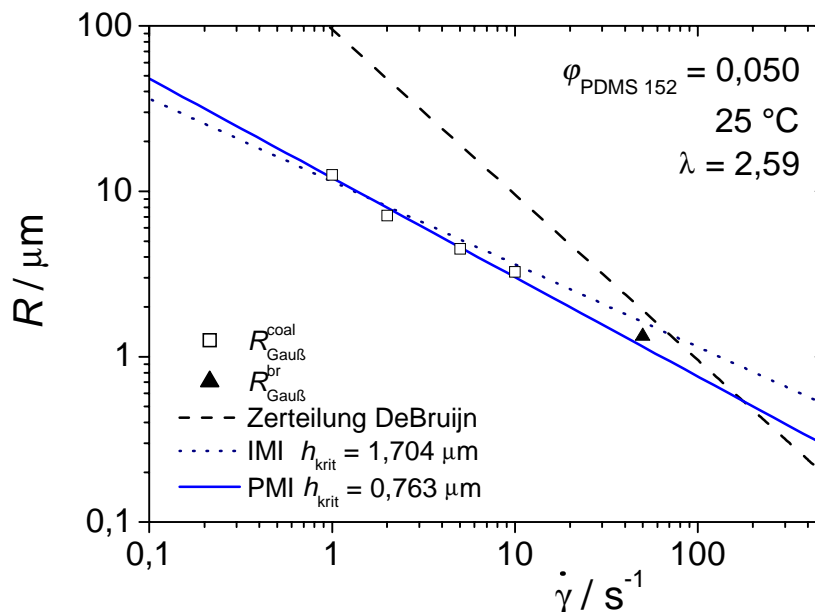


Abb. 88. Elmendorp-Diagramm für einen Blend aus PDMS 152/PIB 3 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$. Die Quadrate kennzeichnen die bei Koaleszenz erhaltenen stationären Radien, das Dreieck steht für den nach 5 min Scheren bei 50 s^{-1} bestimmten Radius.

$\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$

Für $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ traten bei $\dot{\gamma} = 0,5$ und 1 s^{-1} bimodale Tropfengrößenverteilungen auf, die kleinen Tropfen existierten jedoch sehr viel länger als bei der inversen Zusammensetzung, bei $\dot{\gamma} = 1\text{ s}^{-1}$ sind sie noch nach 1 h vereinzelt zu sehen, bei $0,5\text{ s}^{-1}$ sogar noch nach 10 h. Der mittlere Radius dieser kleinen Tropfen betrug jeweils $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Dies entspricht im Rahmen des Fehlers dem nach Scheren bei 50 s^{-1} mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,990$ bestimmten Radius, es handelt sich bei diesen kleinen Tropfen wie im System CoP 26*/PDMS 48 ebenfalls um „übrig gebliebene“ Tropfen, die aufgrund des sehr schnellen Größenwachstums und der damit verbundenen Verarmung an gleich großen Tropfen eine stark erhöhte Lebensdauer besitzen, wie anhand des Systems CoP 26*/PDMS 48 beschrieben (s. S. 101).

Generell trat das gleiche Phänomen der einzelnen sehr großen Tropfen wie bei den Blends von 5 vol-% CoP 26* in PDMS 48 auf. Bei $\dot{\gamma} = 2\text{ s}^{-1}$ treten die ersten sehr großen Tropfen nach 30 min auf, bei $\dot{\gamma} = 1\text{ s}^{-1}$ sind sie nach 4 h zu sehen und bei $0,5\text{ s}^{-1}$ nach 120 min. Bei 5 und 10 s^{-1} entstehen keine solche Tropfen.

Bei dieser Blendzusammensetzung ist es sehr interessant, sich die Tropfengrößenverteilungen für die verschiedenen Scherraten einzeln anzusehen. In den beiden folgenden Abbildungen sind die Häufigkeiten der Tropfenradien nach 5 und 900 min Scheren mit 10 s^{-1} sowie die zeitabhängigen Mittelwerte R_V , R_N und $R_{\text{Gauß}}$ dargestellt.

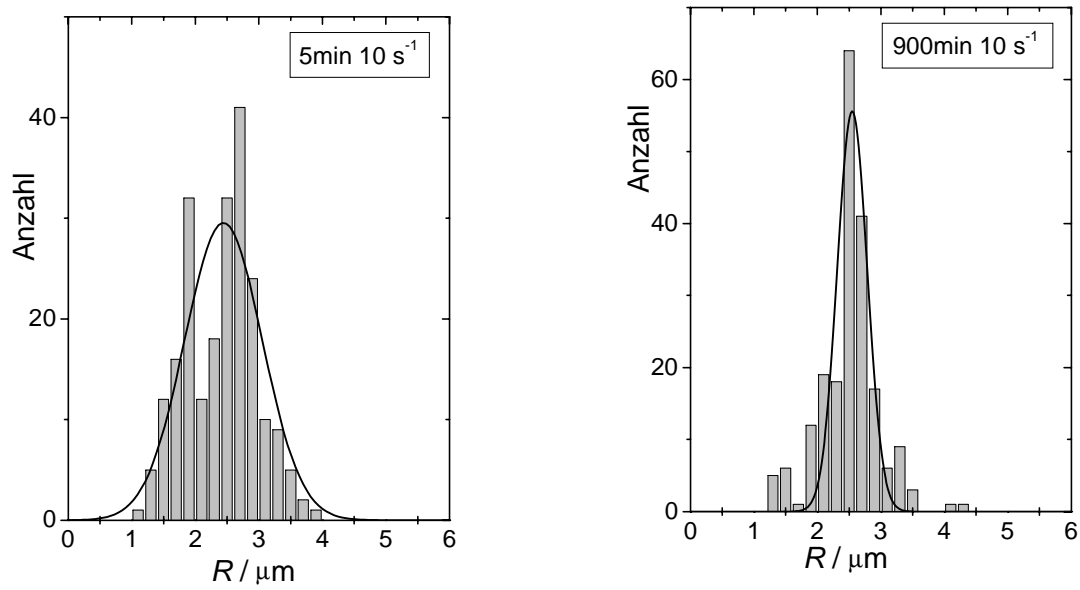


Abb. 89. Tropfengrößenverteilungen nach 5 bzw. 900 min Scheren bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ eines Blends aus PIB 3 und PDMS 152 mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$.

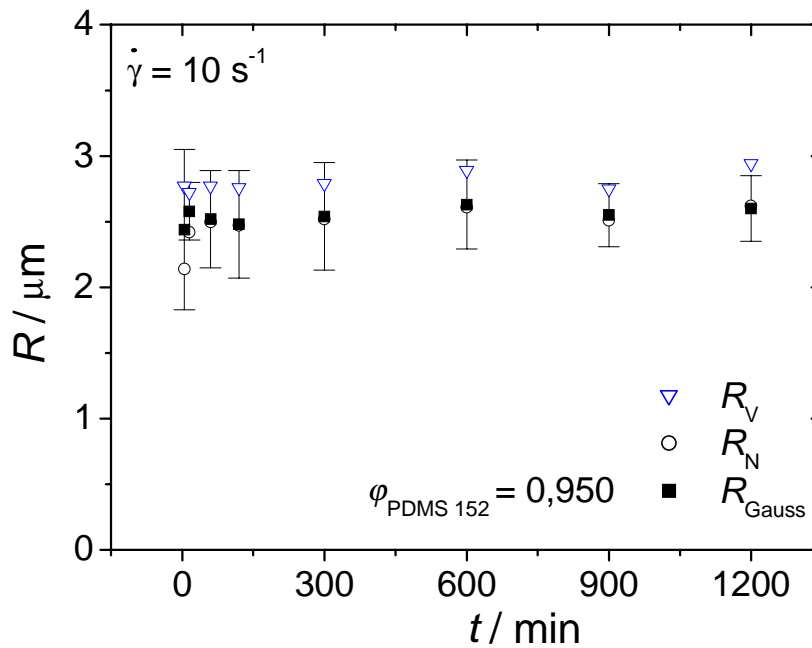


Abb. 90. R_V (offene Dreiecke), R_N (offene Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (geschlossene Quadrate) in Abhängigkeit von der Zeit bei 10 s^{-1} mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$; die Balken geben die Standardabweichungen der angepassten Gaußverteilungen an.

Die mittleren Radien erreichen bei 10 s^{-1} sehr schnell nach 15 min den stationären Wert mit $R_{\text{Gauß}} = 2,58 \text{ }\mu\text{m}$, wobei R_V schon nach 5 min konstant ist. $R_{\text{Gauß}}$ und R_N sind bis auf die ersten beiden Werte praktisch identisch, R_V weicht von $R_{\text{Gauß}}$ zwischen 5 und 13 % nach oben ab, ohne dabei einen Trend zu zeigen. Die Verteilung wird mit fortschreitender Messdauer enger. Der größte gemessene Tropfen besaß einen Radius von $4,6 \text{ }\mu\text{m}$.

In Abb. 91 sind für die gleiche Zusammensetzung die Histogramme nach 122 und 2400 min bei $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ gezeigt. Zu Beginn der Messung lässt sich die Häufigkeit der Tropfenradien hervorragend durch eine Gaußverteilung beschreiben (s. Histogramm bei 122 min). Ab 600 min Messdauer gelingt dies auch noch gut, es entwickelt sich jedoch ein leichter Ausläufer auf der Seite mit den kleinen Radien, wie am Beispiel des Histogrammes bei 2400 min gezeigt. Dieser Ausläufer wird bei Anpassung nach Gauß nicht berücksichtigt. Deshalb liegt in diesem Fall R_N unterhalb von $R_{\text{Gauß}}$, der hier gleiche Werte wie R_V annimmt, was in der Auftragung der verschiedenen Mittelwerte gegen die Zeit in Abb. 92 zu sehen ist.

Der Tropfenradius wird nach 900 min konstant, $R_{\text{Gauß}}$ beträgt $4,53 \text{ }\mu\text{m}$, die Breite der Verteilung nimmt im Laufe der Messung zunächst zu, erreicht nach 300 min mit $0,63 \text{ }\mu\text{m}$ das Maximum, und fällt dann auf etwa $0,4 \text{ }\mu\text{m}$. Die größten gemessenen Tropfenradien lagen zwischen $5,5$ und $5,7 \text{ }\mu\text{m}$.

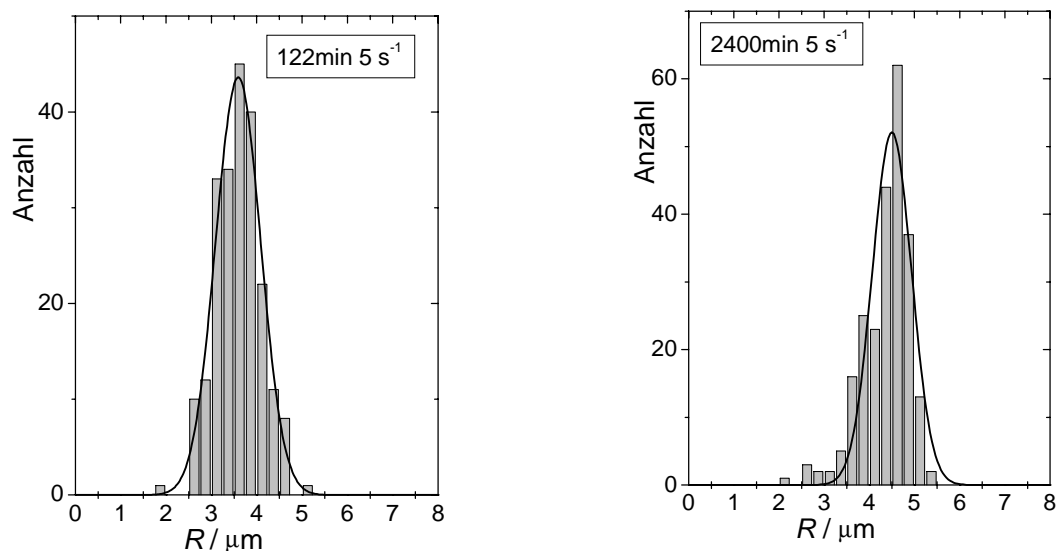


Abb. 91. Tropfengrößenverteilungen nach 122 bzw. 2400 min Scheren bei $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ eines Blends aus PIB 3 und PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$

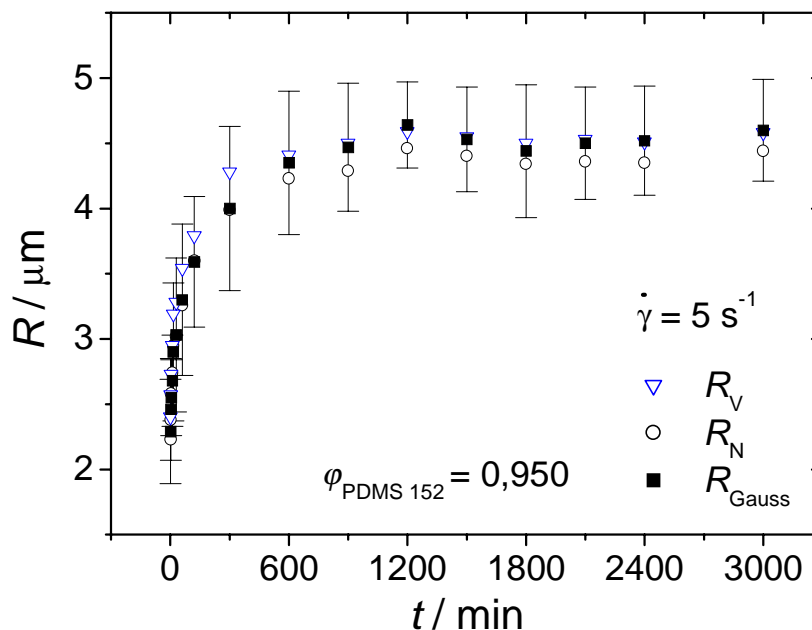


Abb. 92. R_V (offene Dreiecke), R_N (offenen Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (geschlossene Quadrate) in Abhängigkeit von der Zeit bei 5 s^{-1} für $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$; die Balken geben die Standardabweichungen der angepassten Gaußverteilungen an.

In Abb. 93 sind die Tropfengrößenverteilungen während des Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Zu Beginn lässt sich die Verteilung sehr gut nach Gauß anpassen, bis sich dann die ersten großen Tropfen bilden, die als Tailing auf der Seite mit den größeren Radien im Histogramm sichtbar werden (s. Histogramm bei 120 min). Die Verteilung darf in einem solchen Fall nicht mehr nach Gauß ausgewertet werden, im Vergleich zu R_N kann $R_{\text{Gauß}}$ jedoch einen Hinweis auf die Schiefe der Verteilung geben, weshalb diese Auswertung dennoch durchgeführt wurde. Der Mittelwert nach Gauß besitzt bei einem Tailing auf Seite der höheren Radien von allen drei Mittelwerten den niedrigsten Wert, R_N liegt etwas und R_V aufgrund der stärkeren Gewichtung der großen Tropfen sehr viel darüber, wie Abb. 94 zeigt. Nach 240 min wird weder auf der Seite mit den kleinen noch auf der Seite mit den großen Radien eine Flanke sichtbar, R_N und $R_{\text{Gauß}}$ zeigen wieder gleiche Werte, während R_V deutlich größer ist. Im weiteren Verlauf der Messung entwickelt sich ein Ausläufer auf Seite der kleinen Radien, der mit der Zeit immer deutlicher wird, wie im Histogramm bei 1620 min zu sehen ist. Aufgrund dieses Ausläufers besitzt nun R_N einen niedrigeren Wert als $R_{\text{Gauß}}$. Zusammengefasst sind diese Ergebnisse in Abb. 94, in der die verschiedenen Mittelwerte in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen sind. R_N und $R_{\text{Gauß}}$ erreichen nach 900 min einen konstanten Wert, während R_V schon nach 240 min konstant ist. Der Wechsel zwischen Tailing auf der Seite der höheren Radien zu einem auf der Seite der niedrigen Radien macht sich

durch das Schneiden des zeitlichen Verlaufs von R_N und $R_{\text{Gauß}}$ bemerkbar. Die Breite der Verteilung durchläuft auch hier ein Maximum und wird zu Ende Messung hin wieder kleiner. Der größte gemessene Radius besaß einen Wert von $11,8 \mu\text{m}$.

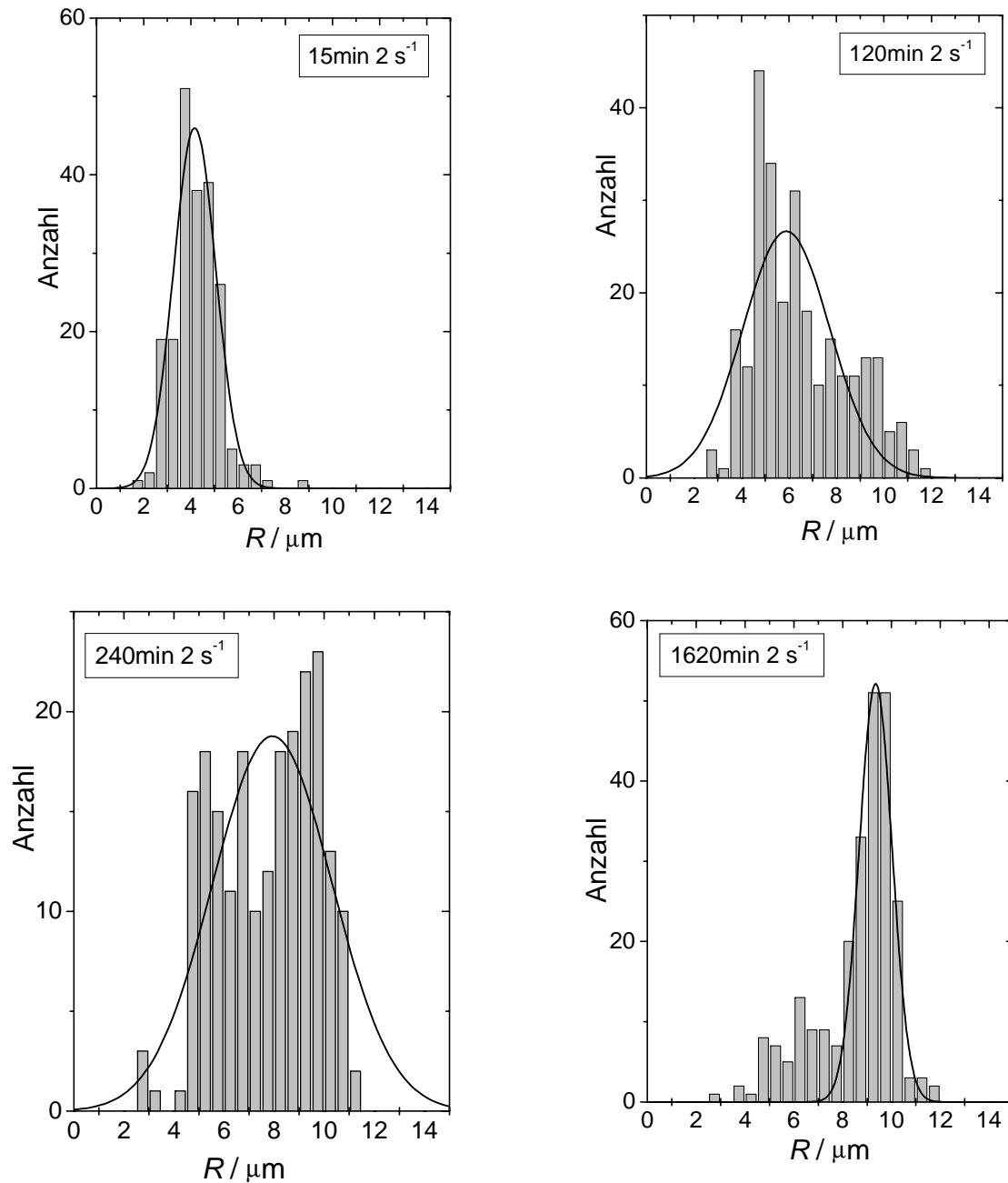


Abb. 93. Tropfengrößenverteilungen mit angepassten Gaußfunktionen für $\varphi_{\text{PDMS } 152} = 0,950$ bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Anpassung nach Gauß wird nur als Hilfsmittel zur Bestimmung der Schiefe der Verteilung benutzt.

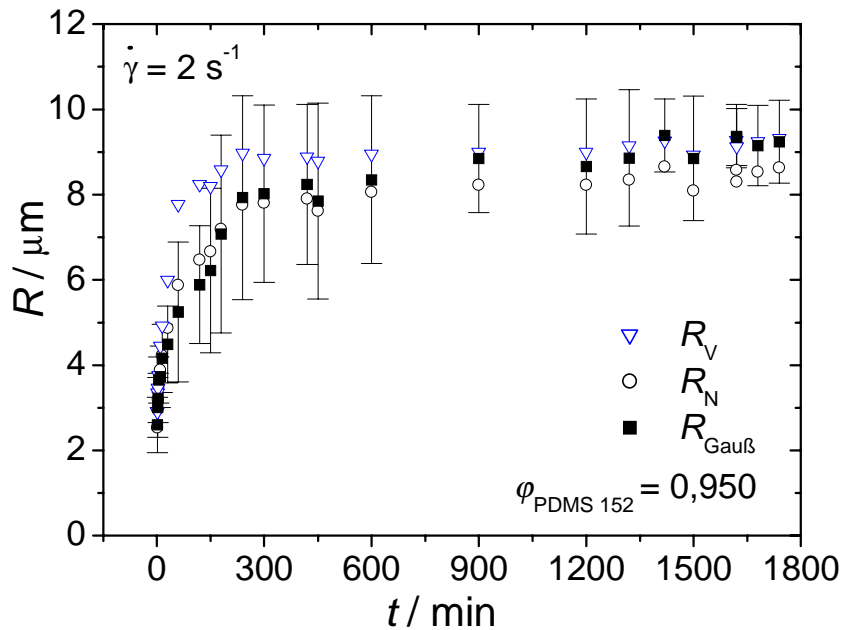


Abb. 94. R_V (offene Dreiecke), R_N (offenen Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (geschlossene Quadrate) in Abhängigkeit von der Zeit für $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$, die Balken geben die Standardabweichungen der angepassten Gaußverteilungen an.

Bei den drei Scherraten 10, 5 und 2 s^{-1} wurde während der Messungen Tropfenzerteilung beobachtet und konnte auch mit der Kamera aufgenommen werden. In den drei folgenden Abbildungen sind diese Aufnahmen zu sehen, allerdings in unterschiedlich guter Qualität. Bei 10 s^{-1} sind die Tropfen so klein, dass der Bildausschnitt stark vergrößert werden musste, um den sich teilenden Tropfen deutlich sichtbar zu machen. Deshalb ist die Rasterung des Bildes so deutlich zu erkennen (Abb. 95). Bei der Messung mit 5 s^{-1} gelang es nur, die Zerteilung von Tropfen aufzunehmen, die nicht genau in der Schärfeebene lagen, so dass der Tropfen eher schemenhaft zu sehen ist (Abb. 96). Bei 2 s^{-1} war es erheblich einfacher, eine gute Aufnahme von der Zerteilung zu machen, da die Tropfen hier eine geeignete Größe besitzen und sich nicht so schnell bewegen (Abb. 97).

Mit Hilfe dieser Beobachtungen lässt sich die Entwicklung der Histogramme gut verstehen: Zunächst sind die Tropfen noch so klein, dass nur Koaleszenz stattfindet, die Tropfenradien werden gut durch eine Gaußverteilung beschrieben, deren Breite zunimmt, und R_N stimmt mit $R_{\text{Gauß}}$ überein. Bei 5 und 10 s^{-1} erreichen die Tropfen bald eine Größe, mit der sie nicht mehr gegen breakup stabil sind, infolgedessen zerteilen sie sich. Bei 10 s^{-1} koaleszieren die zerfallenen Tropfen aufgrund der hohen Kollisionshäufigkeit wieder sehr schnell (der stationäre Werte für die Tropfengröße wird schon nach 15 min erreicht, obwohl die Tropfengröße zu Beginn des Experiments kleiner ist als nach der Zerteilung bei 10 s^{-1}), zudem ist der Unterschied zwischen zerteilten Tropfen und aus Koaleszenz hervorgegangenen

Tropfen relativ klein, so dass hier die Gaußverteilung erhalten bleibt, durch das Einstellen eines dynamischen Gleichgewichts wird sie jedoch enger. Bei 5 s^{-1} erreichen die Tropfen die zur Zerteilung benötigte Größe später. Aus den daraus hervorgegangen Tropfen entwickelt sich das Tailing auf der Seite der kleineren Radien, da wegen der größeren Radien sowie der niedrigeren Scherrate die Kollisionshäufigkeit und damit die Koaleszenzgeschwindigkeit herabgesetzt ist. Zudem ist der Größenunterschied zwischen aus Koaleszenz und breakup hervorgegangenen Tropfen stärker ausgeprägt. Der nach etwa 900 min konstante Radius ist also das Resultat eines stationären Zustands. Noch deutlicher wird dieser Sachverhalt bei der Messung bei 2 s^{-1} . Zunächst lässt sich die Tropfengrößenverteilung nach Gauß beschreiben ($R_{\text{Gauß}}$ und R_{N} sind gleich groß), bis sich die ersten großen Tropfen ausbilden, was zu einem Ausläufer auf der Seite größerer Radien führt, hier liegt $R_{\text{Gauß}}$ unter R_{N} . Im weiteren Verlauf wachsen einige Tropfen bis zur instabilen Größe und zerfallen. Dadurch entwickelt sich ein Tailing auf Seite der kleineren Radien und $R_{\text{Gauß}}$ ist nun größer als R_{N} (ab etwa 300 min).

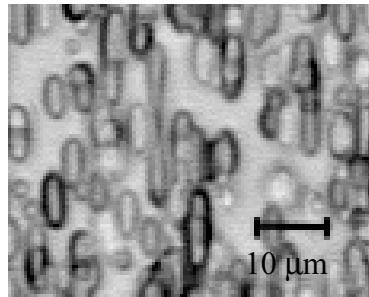


Abb. 95. Tropfenzerteilung (Bildmitte) während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ nach 15 min Scheren. Der Blend besteht aus 95 vol-% PDMS 152 mit 5 vol-% PIB 3

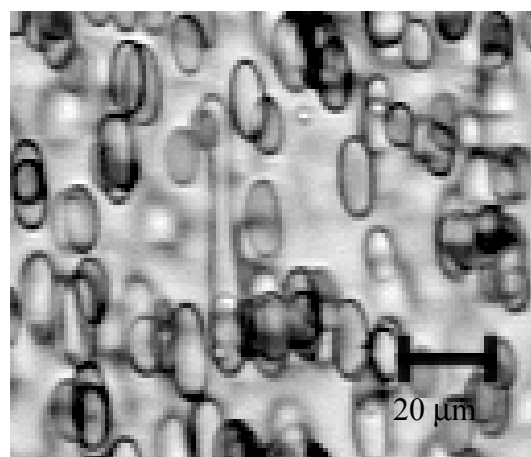


Abb. 96. Tropfenzerteilung (Bildmitte) während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ nach 1120 min Scheren. Der Blend besteht aus 95 vol-% PDMS 152 mit 5 vol-% PIB 3.

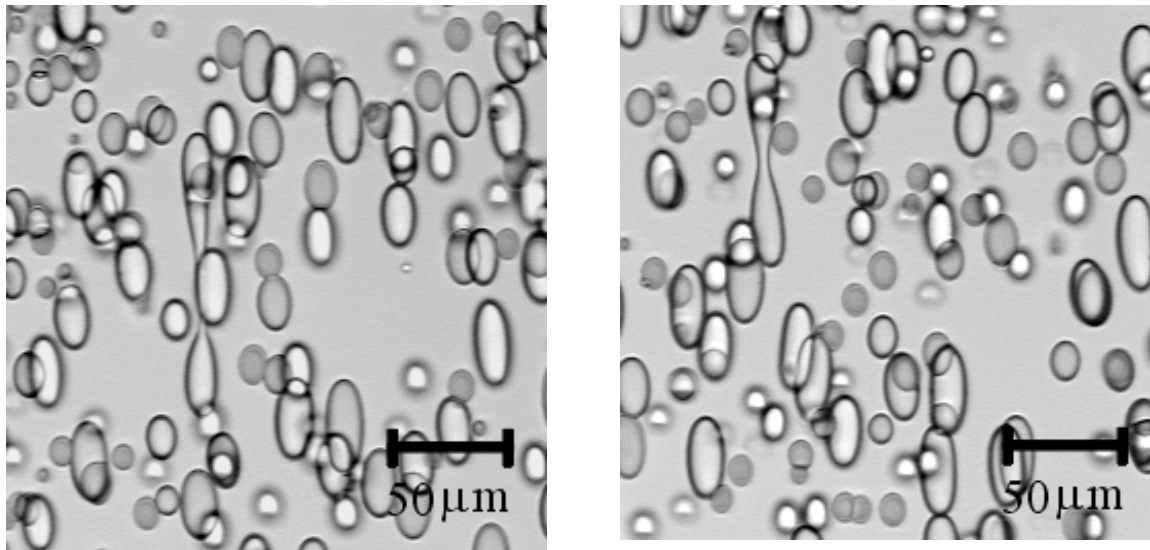


Abb. 97. Tropfenverteilung während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ nach 1200 min Scheren. Der Blends besteht aus 95 vol-% PDMS 152 und 5 vol-% PIB 3.

Die Koaleszenz bei 1 s^{-1} zeigt das gleiche Muster wie das ähnliche System aus 5 vol-% niedriger viskosem CoP 26* in dem höherviskosen PDMS 48. Zu Beginn zeigen die Tropfen eine Gaußverteilung, nach etwa 600 min bilden sich zunächst vereinzelt deutlich größere Tropfen, die im Laufe der Messung immer mehr werden und zu einem Tailing der Tropfengrößenverteilung auf Seite der größeren Radien führen, wie in Abb. 98 gezeigt. Dies drückt sich auch in der Tatsache aus, dass $R_{\text{Gauß}}$ kleinere Radien als R_N ergibt, während R_V sich mit Auftreten der großen Tropfen deutlich von diesen beiden Mittelwerten zu höheren Werten hin absetzt, wie in Abb. 99 zu sehen ist. Die Verteilung verbreitert sich mit zunehmender Messdauer. Der stationäre Tropfenradius $R_{\text{Gauß}}$ beträgt $11,92 \mu\text{m}$ und wird nach 60 h erreicht, dies ist ein erheblich längerer Zeitraum, als er bei den Messungen bei den höheren Scherraten für das Erreichen des konstanten Radius benötigt wurde. Bei dieser Messung wurde kein Tropfenbreakup beobachtet. Der größte gemessene Radius lag bei $20,9 \mu\text{m}$.

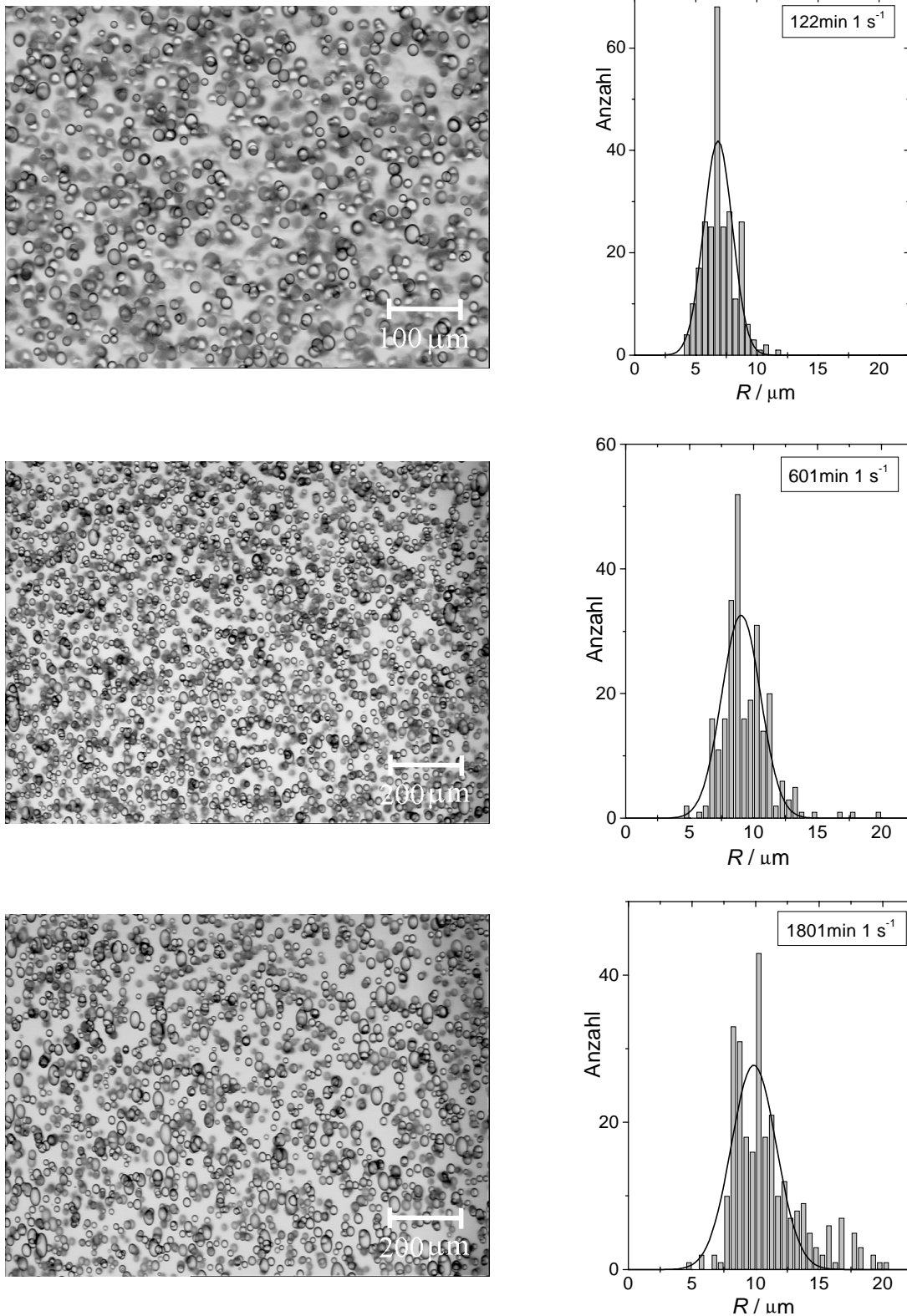


Abb. 98. Lichtmikroskopische Aufnahmen und dazugehörige Histogramme nach Scherraten sprung auf 1 s^{-1} eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ nach 122, 601 und 1801 min

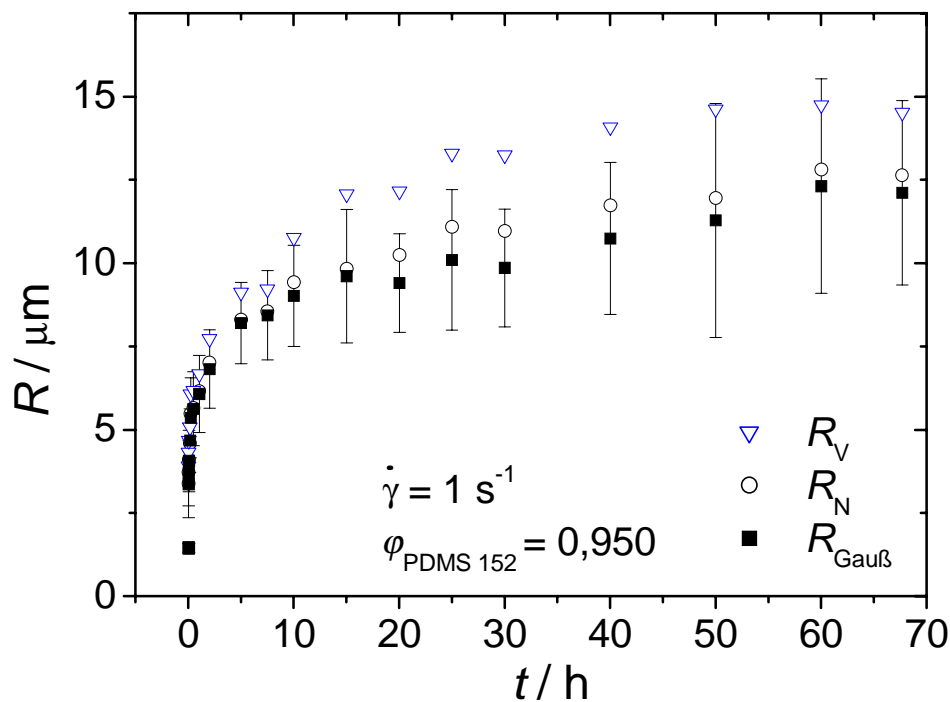


Abb. 99. Zeitliche Abhängigkeit der mittleren Tropfenradien R_V (Dreiecke), R_N (Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (Quadrate) nach Scherraten sprung auf 1 s^{-1} eines Blends mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$. Die eingezeichneten Balken geben die Standardabweichungen der angepassten Gaußverteilungen wieder.

Für $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ wurde das Koaleszenzexperiment bei einem Plattenabstand von $150 \mu\text{m}$ durchgeführt. Obwohl sich dies dann als ein zu kleiner Spalt erwies und die Messung deshalb keine korrekten Werte für den bei dieser Scherrate und Zusammensetzung erreichbaren stationären Koaleszenzradius ergibt, sollen die Ergebnisse hier besprochen werden, da sie ebenfalls einen interessanten Verlauf zeigen. Der Einfluß eines zu kleinen Spaltes zeigt sich, wie in Kapitel 3, S. 53 beschrieben, indem in der Mitte des Spaltes die Tropfenkonzentration höher wird und nicht mehr der über die gesamte Probe gemittelten entspricht. Zudem bewegen sich die großen Tropfen in diesem Fall nach einiger Zeit auf Bahnen, was die Tropfenkonzentration in diesem Bereich weiter erhöht, wie z.B. in den lichtmikroskopischen Aufnahmen bei 600 und 1380 min in der Abbildung unten zu sehen ist. In der folgenden Abbildung sind die lichtmikroskopische Aufnahmen mit den dazugehörigen Histogrammen bei $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ nach 30, 240, 600 und 1380 min Scherung.

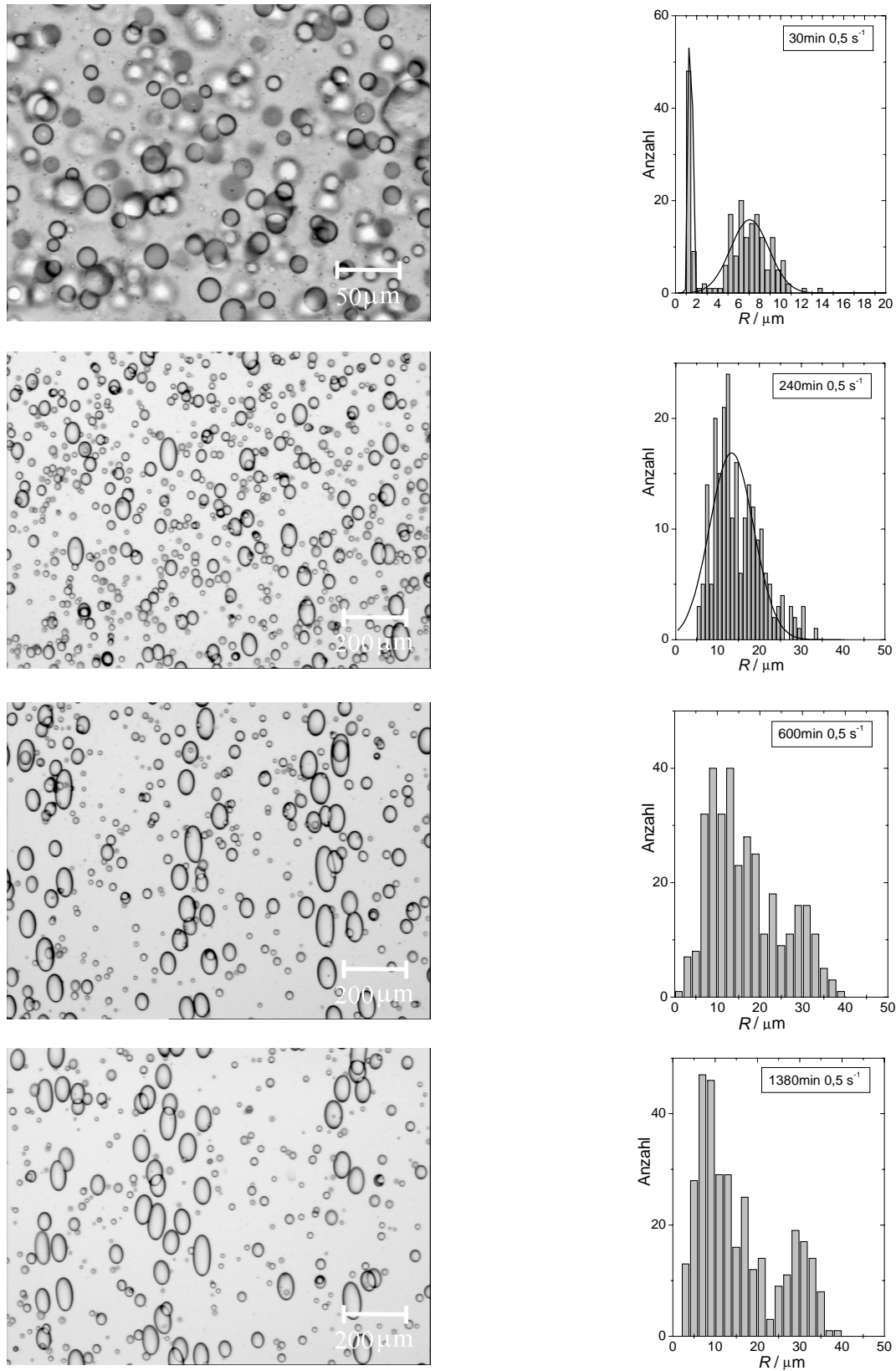


Abb. 100. Lichtmikroskopische Aufnahmen und dazugehörige Tropfengrößenverteilungen eines Blends aus PIB 3 und PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 0,5 \text{ s}^{-1}$ nach 30, 240, 600 und 1380 min

Zu Beginn ist die für kleine Scherraten bei niedrigen Konzentrationen typische bimodale Morphologie zu sehen. Nach 240 min hat sich die Flanke auf der Seite mit den größeren Tropfen ausgebildet. Nach 600 min hat sie sich zu einem kleinen „Nebenmaximum“ mit einem mittleren Wert von etwa $30\ \mu\text{m}$ gewandelt. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen wird nun auch der Effekt des zu geringen Abstandes der beiden Platten sichtbar, die großen Tropfen fließen in geordneten Bahnen und liegen alle in einer Ebene (was daran zu erkennen ist, dass sie sich alle in der Schärfenebene des Mikroskops befinden). Das „Nebenmaximum“ wird im weiteren Verlauf immer deutlicher, wie beispielsweise bei 1380 min zu sehen ist. Gleichzeitig findet Tropfenzerteilung statt, die in Abb. 101 gezeigt ist.

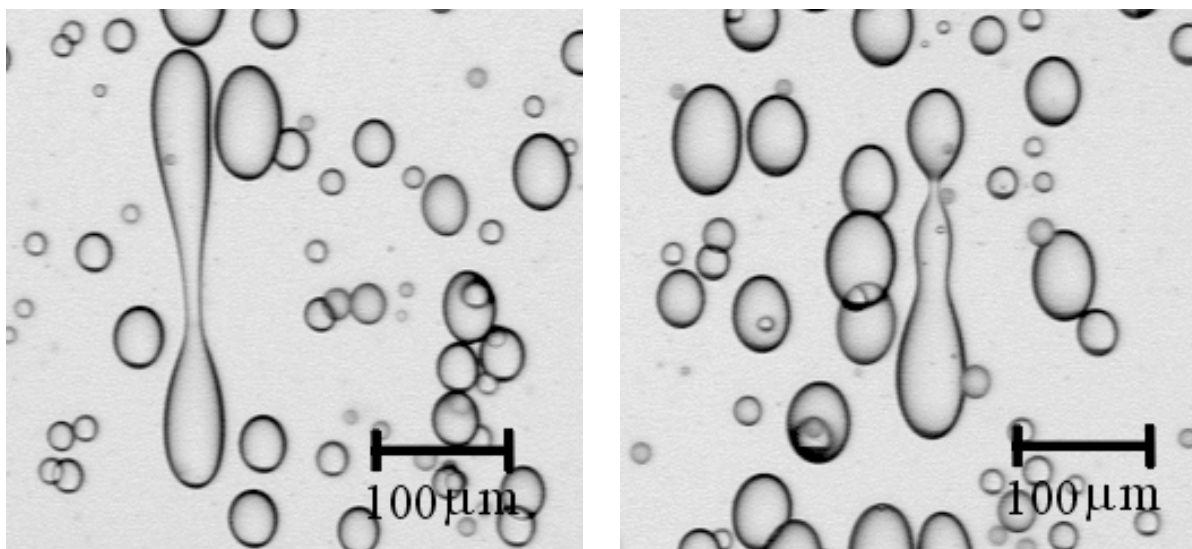


Abb. 101. Tropfenzerteilung während eines Koaleszenzexperimentes bei $\dot{\gamma} = 0,5\ \text{s}^{-1}$ nach 465 (links) und 495 min (rechts) mit einem Blends aus 95 vol-% PDMS 152 mit 5 vol-% PIB 3.

Die sich nach 45 min Scherung entwickelnde Flanke auf der Seite mit den größeren Radien bewirkt, dass nach 240 min die Verwendung der Gauß-Verteilung nicht mehr korrekt ist, da sie auf der Seite der kleinen Tropfen nicht gegen null läuft. Der Unterschied zwischen R_N und R_V ist zu Beginn klein, wird ab 45 min deutlicher und zum Ende der Messung beträgt er $10,5 - 12,8\ \mu\text{m}$. R_N erreicht nach 450 min einen konstanten Wert bei $16,1\ \mu\text{m}$, R_V nach 600 min bei $27,9\ \mu\text{m}$. Wenn die Tropfenverteilung nach den ab 600 min auftretenden zwei Peaks ausgewertet wird, ergibt sich das in Abb. 102 gezeigte Bild: Die geschlossenen Symbole sind die über alle Tropfen gemittelten Radien, die offenen Symbole stellen jeweils den Mittelwert des Peak bei kleinen bzw. großen Radien dar. Beide Populationen zeigen konstante Werte, die Mittelwerte der kleineren Radien betragen $11,5$ und $16,5\ \mu\text{m}$ für R_N bzw. R_V , die der größeren Radien liegen bei $29,1$ bzw. $30,9\ \mu\text{m}$. Bei den kleinen Radien ist der Unterschied groß, was durch die Asymmetrie der Verteilung bezüglich der größeren Radien

verursacht wird. Die großen Radien sind praktisch identisch, wenn man berücksichtigt, dass die über das Volumen gemittelten Radien immer etwas höhere Werte liefern als die Zahlenmittel.

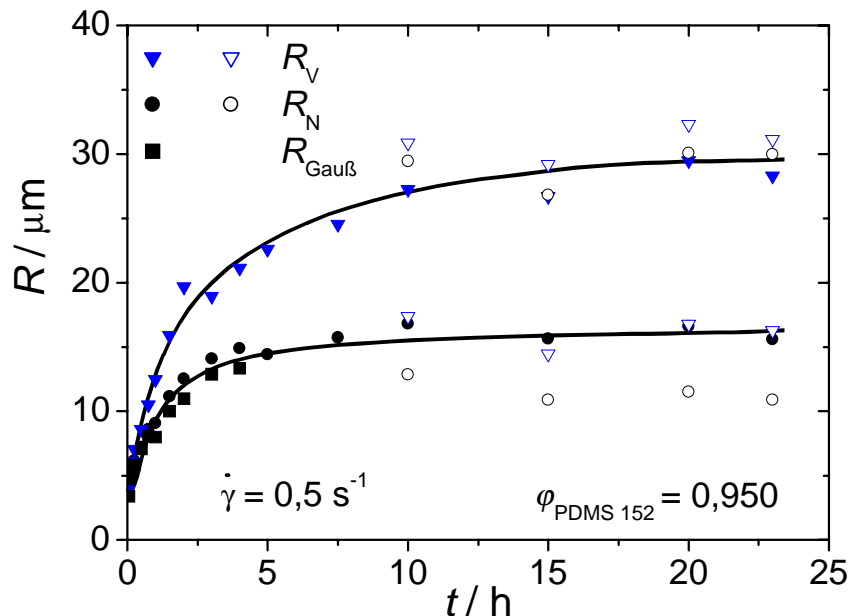


Abb. 102. Zeitliche Abhängigkeit der mittleren Tropfenradien R_V (Dreiecke), R_N (Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (Quadrate) nach Scherratensprung auf $0,5 \text{ s}^{-1}$ eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$. Die geschlossenen Symbole entsprechen den über alle Radien gemittelten Werten, die offenen Symbole stammen aus der nach großen und kleinen Tropfen getrennt durchgeführten Auswertung. Die Linien dienen der Blickführung.

Sehr deutlich ist in Abb. 102 zu sehen, dass beide Populationen nach etwa 10 h eine stationäre Tropfengröße zeigen. Die Tropfengröße der aus der Zerteilung resultierenden Tropfen kann aus der Größe des zerfallenden Tropfens unter der Annahme abgeschätzt werden, dass er in zwei gleich große und einige sehr viel kleinere Satellitentröpfchen zerfällt. Aus Abb. 101 geht allerdings eindeutig hervor, dass der Zerfall nicht unbedingt symmetrisch ist, sondern sich größere und kleinere Tropfen abscheiden oder sich aus einem großen Tropfen mehr als zwei Tropfen mit unterschiedlichen Radien bilden. Bei einem Ausgangsradius von $30 \mu\text{m}$ entstünden zwei Tropfen mit $R = 23,8 \mu\text{m}$, zerfiele er in 3 große Tropfen, besäßen diese einen Radius von $20,8 \mu\text{m}$. Bei $40 \mu\text{m}$ Ausgangsradius für den zerfallenden Tropfen ergäben sich $R = 31,7 \mu\text{m}$ bzw. $R = 27,7 \mu\text{m}$, diese Werte liegen alle innerhalb des Peaks bei größeren Radien in den Histogrammen in Abb. 100. Der sich in Abb. 101 bei 495 min oben abscheidende Tropfen besitzt einen Radius von $25,6 \mu\text{m}$, die Abschätzung gibt die experimentellen Ergebnisse richtig wieder. Der zeitlich konstante Wert

für diese Tropfen ist also das Ergebnis der Einstellung eines stationären Zustandes zwischen Koaleszenz und Zerteilung. Aus den oben angestellten Überlegungen folgt, dass die kleinen Tropfen nicht durch Zerteilung entstanden sind, sondern es sich ähnlich wie zu Beginn der Messungen um kleine Tropfen handelt, deren Größe sich aufgrund der niedrigen Koaleszenzeffizienz von unterschiedlich großen Tropfen bzw. der niedrigen Kollisionshäufigkeit bei dieser niedrigen Konzentration nach 10 h nicht mehr ändert. Die Polydispersität der Tropfengröße in Abhängigkeit von der Scherung ist in Abb. 103 für $\dot{\gamma} = 1, 2, 5$ und 10 s^{-1} dargestellt. Sie durchläuft zu Beginn ein Maximum und nimmt dann bis zu einem stationären Wert hin ab, wobei die Messung bei 1 s^{-1} eine Ausnahme bildet. Bei Erreichen des stationären Radius durch ein dynamisches Gleichgewicht wird die Polydispersität der Tropfengröße niedriger als durch Koaleszenz.

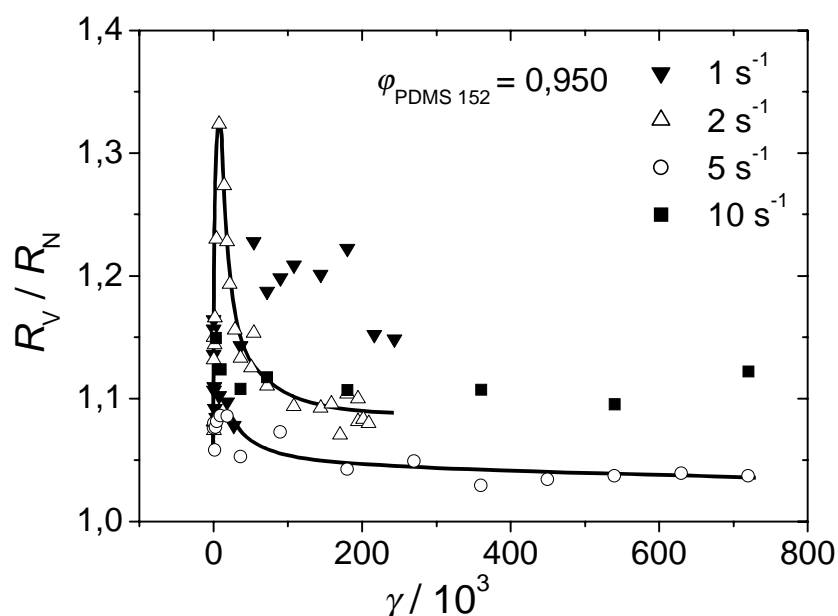


Abb. 103. Polydispersität der Tropfengröße bei Koaleszenz eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ bei $\dot{\gamma} = 1, 2, 5$ und 10 s^{-1} . Die Linien sind als „guide for the eye“ eingezeichnet.

Die mit dieser Konzentration gemachten Beobachtungen lassen sich auch mit Hilfe des Elmendorp-Diagramms einordnen. Bei $2, 5$ und 10 s^{-1} sind die durch Koaleszenz entstehenden Radien deutlich größer als die gerade noch stabilen Radien aus der Zerteilungskurve nach DeBruijn. Die Radien liegen jedoch alle auf den nach dem IMI- bzw. PMI-Modells anhand des Koaleszenzradius bei 1 s^{-1} (der einzigen Scherrate, bei der Zerteilung weder direkt in der Scherzelle noch indirekt anhand der Tropfenverteilungen nachgewiesen wurde) berechneten Koaleszenzkurven. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Tropfengrößen bei diesen Scherraten und Radien durch ein dynamisches Gleichgewicht im mit IV bezeichneten Bereich des Elmendorpdiagramms einstellen, wobei sich der Mittelwert näher an der Koaleszenzkurve

befindet. Es wird deutlich, dass für dieses System (PIB 3-Tropfen in PDMS 152) im Bereich des dynamischen Gleichgewichts die Tropfengröße nicht durch die Zerteilungskurve sondern durch die Koaleszenzkurve bestimmt wird. Dies weist darauf hin, dass die Tropfen hier schneller durch Koaleszenz gebildet als sie durch das Scherfeld zerteilt werden.

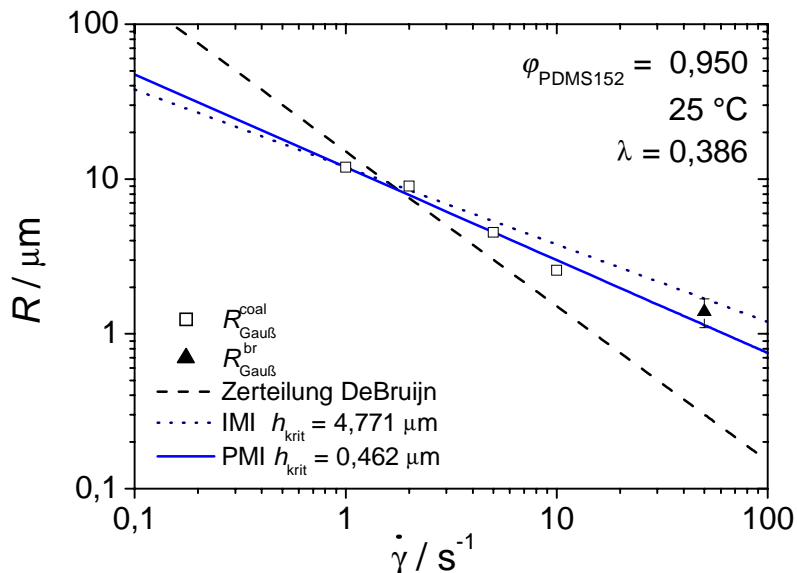


Abb. 104. Elmendorp-Diagramm für $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$, IMI- und PMI-Geraden wurden nur an den Radius bei 1 s^{-1} angepasst.

Die Koaleszenzkurve verschiebt sich bei höheren Konzentrationen zu höheren Radien, daher verkleinert sich der mit III gekennzeichnete Bereich des Elmendorp-Diagramms [Minale et al. (1998)]. Wegen des Spaltfekttes (s. S. 142) erhöht sich die Konzentration bei der Messung bei $0,5\text{ s}^{-1}$, so dass Tropfen durch Koaleszenz die Zerteilungskurve erreichen, obwohl dies nach dem Elmendorp-Diagramm für $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ bei $0,5\text{ s}^{-1}$ nicht eintreten dürfte.

Im Gegensatz zu den inversen Blends mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ sind bei dieser Zusammensetzung bei Scherraten unterhalb von 10 s^{-1} in der halblogarithmischen Auftragung drei Bereiche zu erkennen, wie Abb. 105 für 5 s^{-1} und Abb. 106 für 2 s^{-1} demonstrieren. Für die Geraden wurden die Mittelwerte nach Gauß angefitet. R_V zeigt ein ähnliches Verhalten, hier sind die Übergänge jedoch nicht so abrupt wie bei $R_{\text{Gauß}}$ sondern ähneln einer sigmoidalen Kurve.

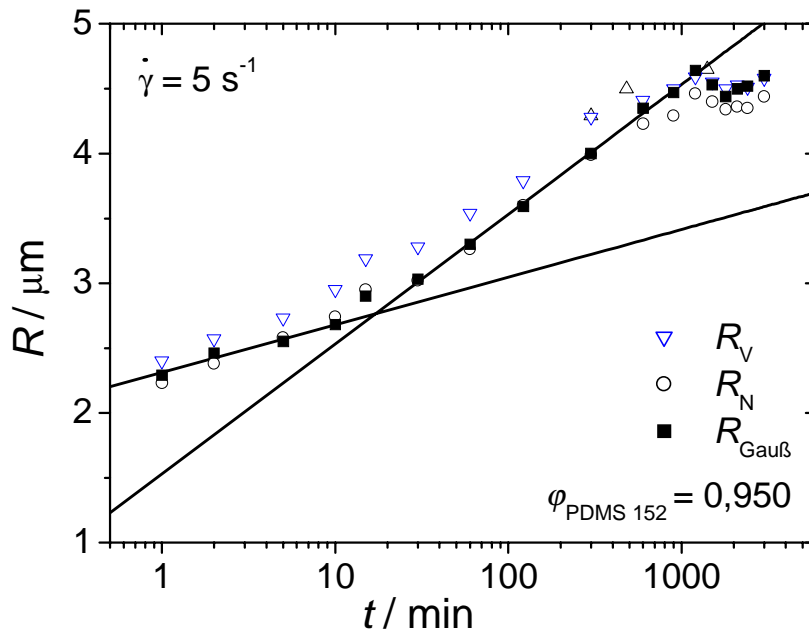


Abb. 105. Halblogarithmische Auftragung der mittleren Radien R_V (Dreiecke), R_N (Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (Quadrate) nach Scherraten sprung auf 5 s^{-1} eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$

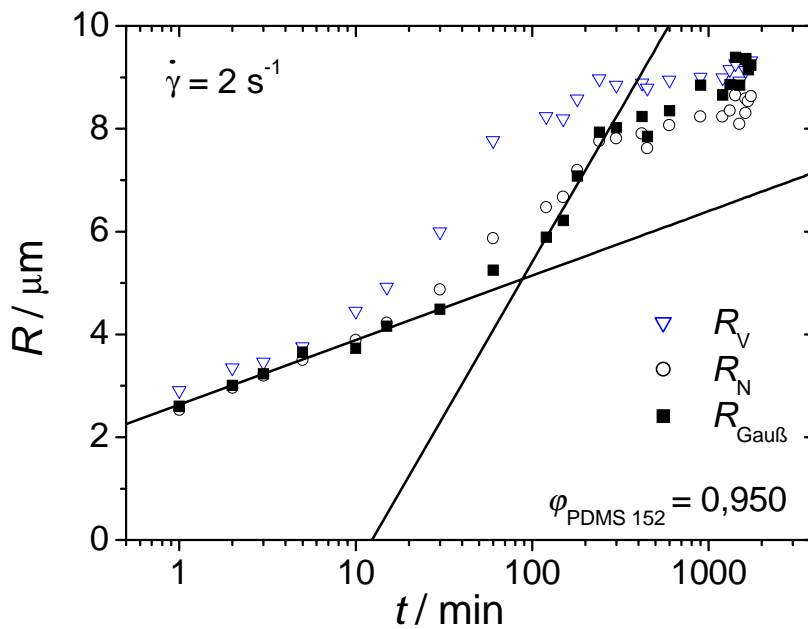


Abb. 106. Halblogarithmische Auftragung der mittleren Radien R_V (Dreiecke), R_N (Kreise) und $R_{\text{Gauß}}$ (Quadrate) nach Scherraten sprung auf 2 s^{-1} eines Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$

5.2.5 Koaleszenzexperimente (PIB 3+PIB-*b*-PDMS)/PDMS 152

Um den Effekt eines Additivs auf die Morphologie unter Scherung zu untersuchen, wurde das Blockcopolymer PIB-*b*-PDMS verwendet. Es löst sich nicht in PDMS 152 und nur in geringem Maße in PIB 3. Deshalb wurde vor der Messung ein homogener Blend aus PIB 3 und 0,03 wt-% PIB-*b*-PDMS hergestellt und daraus dann der zweiphasige Blend mit PDMS 152. Es wurden mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ und $0,950$ Messungen bei 1 s^{-1} durchgeführt.

Im Folgenden sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Blends mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ in Gegenwart und zum Vergleich ohne Zusatz des Copolymers abgebildet. In beiden Blends bleiben zu Beginn sehr kleine Tropfen bestehen, die erst im Laufe der Messung verschwinden. Nach 5 min ist der Unterschied in der Tropfengröße noch klein, nach 230 bzw. 225 min ist deutlicher zu erkennen, dass bei dem Blend mit Additiv die Tropfen nicht so stark wachsen wie bei dem Blend ohne Additiv. Beide zeigen die Tendenz, große Tropfen und damit einen größeren Unterschied zwischen R_N und R_V auszubilden, was bei den Bildern bei 1200 min besonders auffällt. Die sehr großen Tropfen besitzen in etwa die gleiche Größe, dies drückt sich auch in den gleichen Werten der beiden Blends für R_V aus, der ja die großen Tropfen sehr viel stärker wichtet. Die verschiedenen Mittelwerte sind in Abb. 108 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Der Unterschied zwischen den beiden Blends liegt bei R_N zwischen 19 und 24 %, bei $R_{\text{Gauß}}$ zwischen 24 und 34 %.

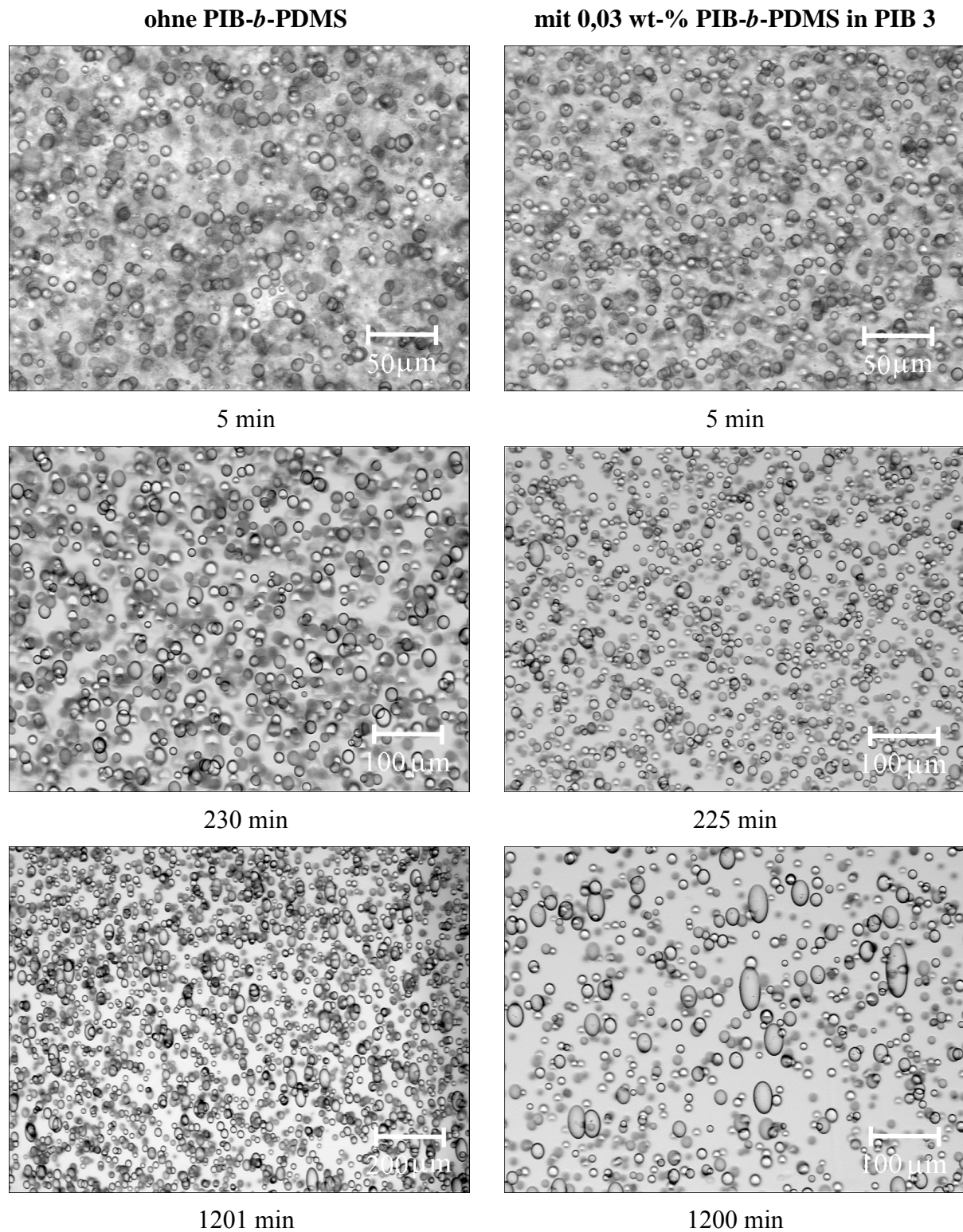


Abb. 107. Lichtmikroskopische Aufnahmen bei 1 s^{-1} von Blends aus PIB 3/PDMS 152 mit $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ ohne PIB-*b*-PDMS-Zugabe (links) und mit 0,03 wt-% PIB-*b*-PDMS in PIB 3 (rechts)

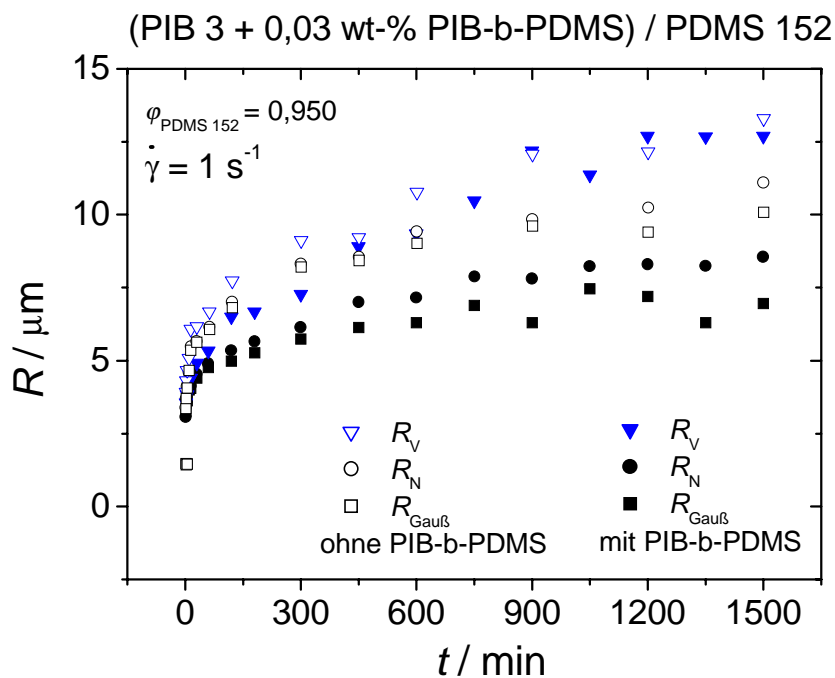


Abb. 108. Zeitabhängigkeit der mittleren Radien R_V (gefüllte Dreiecke), R_N (gefüllte Kreise) und $R_{\text{Gau\ss}}$ (gefüllte Quadrate) für das System (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS)/PDMS 152 mit $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ nach Scherratensprung auf 1 s^{-1} . Die offenen Symbole zeigen die Mittelwerte für das gleiche System ohne Additiv.

Das zugegebene Additiv zeigt also auf R_V nur einen sehr geringen Effekt. Dies lässt sich gut verstehen, wenn die Ergebnisse aus der Grenzflächenspannungsmessung berücksichtigt werden. γ_{12} des binären Blends gleicher Zusammensetzung liegt aufgrund der Diffusion der kurzen PDMS-Ketten bei $1,8$ für den durch Koaleszenz bzw. bei $1,4 \text{ mNm}^{-1}$ für den direkt in der Zelle hergestellten Blend (letzterer enthält aufgrund des geringeren Anteils Tropfenphase und den sehr großen Tropfen weniger Grenzfläche bezogen auf das Blendvolumen). Mit dem zugegebenen Blockcopolymer beträgt die Grenzflächenspannung eines in der Zelle präparierten Blends $1,2 \text{ mNm}^{-1}$, dieser geringe Unterschied von $0,2 \text{ mNm}^{-1}$ kann im Rahmen des Fehlers liegen und muss nicht unbedingt auf der Zugabe des Additivs beruhen. Da die Grenzflächenspannung kaum erniedrigt wird, befindet sich nur sehr wenig Additiv an der Grenzfläche und behindert die Koaleszenz deshalb nur sehr eingeschränkt.

Der Blend mit der umgekehrten Zusammensetzung besitzt nach dem Scherratensprung von 50 auf 1 s^{-1} eine sehr fein strukturierte Morphologie, die im Lichtmikroskop zu diffus erscheint, um quantitativ ausgewertet zu werden. Einzelne Tröpfchen lassen sich ausmessen, deren Radien zwischen $1,1$ und $1,3 \mu\text{m}$ liegen, dies sind jedoch keine repräsentativen Werte. Auch nach 1200 min Scheren ist diese Struktur kaum größer geworden, sondern zeigt die gleiche feine Tropfen/Matrixmorphologie wie zu Beginn, allerdings lassen sich sehr

vereinzelt Tropfen auswerten, deren Radien nun leicht größer sind mit Werten zwischen 1,3 und 3 μm , wie in den beiden Aufnahmen in Abb. 109 zu sehen ist.

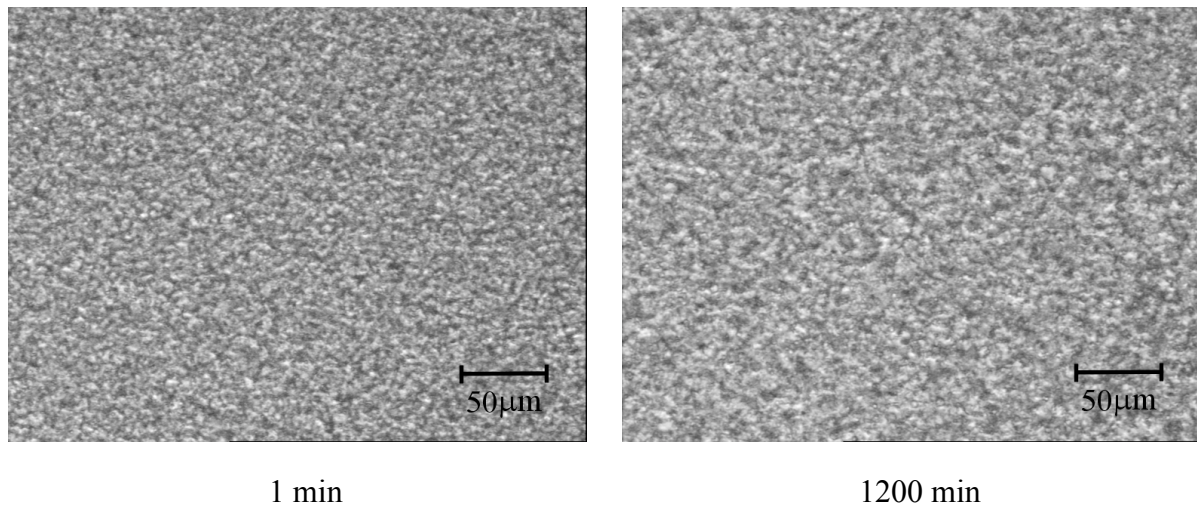


Abb. 109. Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Blends aus 5 vol-% PDMS 152 in 95 vol-% [PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS] nach 1 und 1200 min Scherung bei 1 s^{-1} .

Die Zugabe des Additivs zur Matrixphase (PIB 3) reduziert die Grenzflächenspannung deutlich von $2,2$ auf $0,5 \text{ mNm}^{-1}$, wobei der stationäre Wert erst nach etwa 20 h erreicht wird. Der in Abb. 109 gezeigte Blend ist zu Beginn der Messung nur wenige Stunden alt (d.h., er wurde direkt nach dem Einwiegen mit der üblichen Vorgehensweise vorbereitet, und sofort im Anschluss daran startete das Experiment), die Grenzflächenspannung ist zu Beginn der Messung also noch nicht auf den durch die Additivzugabe möglichen, zeitlich konstanten Wert abgefallen, der bei der Messung der Grenzflächenspannung nach 20 h erreicht wurde. Trotzdem bleibt die Tropfengröße stabil. Das Blockcopolymer bewirkt die feine Verteilung der zweiten Phase also nicht durch die Reduktion der Grenzflächenspannung sondern durch die Hinderung der Koaleszenz.

Resumèe

- Die zu Beginn der Experimente fein dispergierten Tropfen wachsen zunächst sehr schnell, das Wachstum verringert sich dann und wird bei alleinigem Auftreten von Koaleszenz so langsam, dass man den Radius über einen großen Zeitraum als konstant ansehen kann; für den Fall, dass auch Zerteilung auftritt, wird ein echter stationärer Zustand erreicht. Der erhaltene Radius ist umgekehrt proportional zur Scherrate.
- Auch bei diesem System kann der Zeitraum nicht genau angegeben werden, der für das Erreichen eines zeitlich konstanten Radius benötigt wird, er liegt jedoch bei einigen

100 000 Einheiten für γ und damit deutlich über den meisten in der Literatur berichteten Werten.

- Bei niedrigen Scherraten können wie im System CoP 26*/PMDS 48 zu Beginn bimodale Verteilungen auftreten, die aus durch Koaleszenz gewachsenen sowie aus der ursprünglichen Verteilung unverändert hervorgegangenen Tropfen bestehen. Mit fortlaufender Zeit verschwinden die kleinen Tropfen, auf der PDMS-reichen Seite besitzen sie jedoch eine höhere Lebensdauer.
- Die Polydispersitäten der Tropfengrößen erreichen maximal Werte von 1,3.
- Auch für dieses System ist die Verwendung des Elmendorp-Diagramms zu Einordnung der Ergebnisse hilfreich:

Für $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,050$ findet nur Koaleszenz statt, diese Blends befinden sich im mit II bezeichneten Bereich des Elmendorp-Diagramms.

Für $\varphi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$ wird für $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ nur Koaleszenz beobachtet, für $\dot{\gamma} = 2, 5$ und 10 s^{-1} auch Tropfenzerteilung, mit diesen Blends wird also das gesamte Elmendorpdiagramm abgedeckt. Der stationäre Zustand bei gleichzeitig ablaufender Koaleszenz und Zerteilung stellt sich bei gleicher Ausgangstropfengröße bei höheren Scherraten schneller ein als bei niedrigen.

- Bei Einstellung eines konstanten Radius durch Erreichen des stationären Zustands liegt der Gleichgewichtswert für den Radius bei dem System PIB 3 in PDMS 152 nicht auf der Zerteilungskurve, sondern er befindet sich nahe der Koaleszenzkurve oberhalb davon; daraus folgt, dass die Koaleszenz in diesem Bereich schneller abläuft als die Zerteilung.
- Die beiden Bereiche unterschiedlicher Steigung in der Auftragung von R gegen $\log \dot{\gamma}$ finden sich nur auf der PDMS 152-reichen Seite.
- Die Zugabe des grenzflächenaktiven Additivs PIB-b-PDMS bewirkt die Stabilisierung einer feinverteilten Tropfen/Matrix-Morphologie durch die Hinderung der Koaleszenz und nicht durch Erniedrigung der Grenzflächenspannung. Die stabilisierende Funktion wird schon deutlich, bevor der Sättigungswert der Grenzflächenspannung erreicht wird.

6 Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit haben sich einige Aspekte herauskristallisiert, die weiter verfolgt werden sollten:

Im mittleren Bereich der Zusammensetzung wäre es sehr interessant, die Morphologie an einem Polymersystem zu untersuchen, bei welchem die beiden Phasen optisch deutlich unterschieden werden können. Beispielsweise könnte als eine Komponente ein teilkristallines Polymer wie Polyethylenoxid gewählt werden, das unterhalb von T_m bei gekreuzten Polarisatoren durch Ausbildung von Sphärolithen im Lichtmikroskop deutlich sichtbar wird. Im Anschluss an eine Messung oberhalb von T_m kann durch schnelles Abkühlen die Blendmorphologie eingefroren werden und den auftretenden Strukturen die jeweilige Komponente zugeordnet werden. An einem solchen System ließe sich sehr gut der Frage nachgehen, ob die Phaseninversion bei scherinduzierter Koaleszenz stets in der Nähe der 1:1-Mischung liegt und ob sie sich stets durch einen Sprung in der Tropfengröße bemerkbar macht. Auch ließen sich verschiedene Einflüsse wie z.B. des Viskositätsverhältnisses oder der Zugabe von grenzflächenaktiven Additiven auf die Phaseninversion untersuchen.

Bei den Untersuchungen zur Morphologie unter Scherung hat sich bei Einstellung der stationären Tropfengröße durch Zerteilung und Koaleszenz im Falle des Blends 5 vol-% PIB 3 in 95 vol-% PDMS 152 herausgestellt, dass der mittlere Radius auf der für diese Zusammensetzung gültigen Koaleszenzkurve lag und damit bei höheren Werten als den nach DeBruijn berechneten gerade noch gegen Zerteilung stabilen Tropfenradien. Für CoP 26*/PDMS 48 lagen die stationären Mittelwerte auf der Zerteilungskurve. Es wäre sehr interessant herauszufinden, von welchen Parametern die Lage der mittleren Tropfengröße bei Einstellung eines stationären Zustands abhängt.

Die vorliegende Arbeit hat sich auf Polymerblends beschränkt, die sich im verwendeten Scherratenbereich newtonisch verhalten, weiterführende Untersuchungen sollten an einem Polymersystem vorgenommen werden, bei denen eine Komponente ausgeprägte elastische Eigenschaften besitzt, um von einem reinen Modellsystem zu einem der Praxis ähnlicheren System überzugehen.

Die Messung der Grenzflächenspannung durch die Verfolgung der Tropfenrelaxation hat gezeigt, dass die Grenzflächenspannung unter Umständen von der Bruttozusammensetzung des Systems abhängt. Mit dieser Methode lassen sich deshalb auch Nichtgleichgewichts-Effekte genauer untersuchen, da Tropfen- und Matrixphase bei Viskositätsverhältnissen unterhalb von 4 völlig frei wählbar sind. Diese Methode würde sich deshalb z.B. anbieten, um das bisher mit Hilfe der Pendant-Drop-Methode untersuchte Phänomen zu studieren, wonach die Reduktion der Grenzflächenspannung bei Zugabe eines grenzflächenaktiven Additivs vom Ort der Additivzugabe und der Löslichkeit des Additivs in den jeweiligen Phasen abhängt [Welge (2003)], da man hier im Gegensatz zur Pendant-Drop-Apparatur das Verhältnis der beiden Phasen genau kontrollieren und variieren sowie Tropfen- und Matrixphase austauschen kann.

7 Anhang

7.1 Symbolverzeichnis

A	Hamakerkonstante; Fläche
α	Winkel zwischen der Hauptachse eines Tropfens und dem Geschwindigkeitsgradienten; Amplitude der Störung bei Rayleigh-Instabilitäten
α_0	Amplitude der Störung bei Rayleigh-Instabilitäten zu Beginn der Störung
α_b	Amplitude zum Zeitpunkt der Zerteilung bei Rayleigh-Instabilitäten
B	erste Nebenachse (Breite) eines deformierten Tropfens; Zerteilungsgeschwindigkeit
B_{Anfang}	Breite eines Tropfens zu Beginn der Tropfenrelaxation
b	Krümmungsradius am Scheitelpunkt eines hängenden Tropfens
C	zweite Nebenachse eines deformierten Tropfens; Koaleszenzgeschwindigkeit
Ca	Kapillarzahl
Ca^{krit}	kritische Kapillarzahl (Tropfenzerteilung möglich)
χ	Wellenzahl
χ_m	Wellenzahl der Wellenlänge Λ_m
D	Tropfendeformation; Durchmesser
D^{krit}	kritische Tropfendeformation (Tropfenzerteilung möglich)
D_{Anfang}	Tropfendeformation zu Beginn der Tropfenrelaxation
D_G	pseudo-Grenzwert für den Radius bei Koaleszenz
E_{lk}	Koaleszenzeffizienz
F	hydrodynamische Anziehungskraft zwischen zwei Tropfen
ΔF	Änderung der Grenzfläche pro Koaleszenzereignis
ϕ	Winkel zwischen r_2 und der Rotationsachse eines Tropfens
ϕ_{iI}	Phaseninversionsvolumenbruch
ϕ_m	maximaler Packungsvolumenbruch
G	Gibbssche Freie Energie
g	Gravitationskonstante
$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ	Scherung (Deformation)
γ_{12}	Grenzflächenspannung
γ_{12}^{0K}	Grenzflächenspannung bei theoretisch 0 K
γ_{12}^{∞}	Grenzflächenspannung bei theoretisch unendlichem Molekulargewicht
γ_{12}^0	Grenzflächenspannung des binären Subsystems bei Zugabe eines Additivs

γ_{12}^s	Sättigungswert der Grenzflächenspannung bei Additivzugabe
H	Spalthöhe in einer Platte/Platte-Geometrie
h	Abstand zwischen zwei Tropfen
h_0	h , ab welchem hydrodynamische Anziehungskräfte zu wirken beginnen
h_{krit}	kritische Filmdicke
η_m	Matrixviskosität
η_d	Tropfenviskosität
J_{ik}	Koaleszenzgeschwindigkeit
J_{ik}^S	Koaleszenzhäufigkeit nach Smoluchowski
φ	Phasenvolumenbruch
k_{coal}	Koaleszenzkonstante
L	Hauptachse eines deformierten Tropfens
L_{app}	Projektion der Hauptachse eines deformierten Tropfens auf die Fließrichtung
Λ	Wellenlänge der sinuidalen Störung bei Rayleigh-Instabilitäten
Λ_m	Wellenlänge der am schnellsten wachsenden Störung bei Rayleigh-Instabilitäten
λ	Viskositätsverhältnis
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewicht
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewicht
M^{Ob}	Länge von 100 Pixel in μm für das jeweilige Objektiv
n_i	Teilchenzahl pro Volumen mit D_i ; Anzahl an Tropfen mit R_i
P_{coal}	Koaleszenzwahrscheinlichkeit
P_{coll}	Kollisionswahrscheinlichkeit
P_{drain}	Wahrscheinlichkeit für das Abfließen des Films zwischen zwei Tropfen
p	Druck
Q	spezifische Grenzfläche
q	Verhältnis Längsachse zu Querachse eines Tropfens
θ	Orientierungswinkel zwischen der Hauptachse eines Tropfens und der Fließrichtung
θ_0	Orientierungswinkel zwischen der Hauptachse eines Fadens und der Fließrichtung zu Beginn der Rayleigh-Instabilitäten
R	Radius
\bar{R}	mittlerer Radius des Fadens bei Rayleigh-Instabilitäten
R_0	Radius eines Tropfen in Ruhe; Radius des Fadens bei Beginn der Rayleigh-Instabilitäten
$R_{\text{äq}}$	equivalenter Radius
R^{br}	aus breakup erhaltener Radius
R^{coal}	aus Koaleszenz erhaltener Radius

$R_{\text{Gau\ss}}$	Mittlerer Tropfenradius der nach Gau\ss angepassten Tropfengrößenverteilung
R^{krit}	kleinster, gerade noch zerteilbarer Tropfenradius
R_{N}	Zahlangemittelter Tropfenradius
R_0^{theo}	aus L_{app} und B mit Hilfe von θ und Volumenerhaltung berechneter Ruheradius
R_{Tropfen}	Radius der durch breakup entstehen Tropfen
R_{V}	Volumengemittelter Tropfenradius
r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien
ρ	Dichte
S	Entropie
SD	Standardabweichung der Gau\ssverteilung
T	Temperatur
T_{c}	kritische Temperatur
t	Zeit
t_{b}	breakup-Zeit
t_{coll}	für eine Kollision benötigte Zeit
t_{con}	Kontaktzeit zwischen zwei Tropfen
t_{drain}	für das Abfließen des Films zwischen zwei Tropfen benötigte Zeit
τ	Relaxationszeit
w	Halbwertsbreite der Gau\ssverteilung; Arbeit;
w_t	Konzentration des Additivs in wt-%
w_t^{L}	charakteristische Additivkonzentration nach dem Langmuir analogen Modell
w_t^{TH}	charakteristische Additivkonzentration nach dem Modell von Tang-Huang
Ω	dimensionslose Wachstumsfunktion bei Rayleigh-Instabilitäten
ω	Winkelgeschwindigkeit
x	Molenbruch
y_{c}	„Einfangradius“
z	Richtung des Schergradienten; Hauptachse des Fadens bei Rayleigh-Instabilitäten; Symmetrieachse eines hängenden Tropfens

7.2 Eichung der Objektive

Tab. 14. Eichung der Objektive für die digitalen Aufnahmen

Eichdatei	Objektiv	Pixelzahl	μm
Objektiv_10x	10x	100	82,558
Objektiv_20x	20x	100	41,323
Obj_5x_260202	5x	100	166,008
Obj_10x_310101	10x	100	83,444
Obj_20x_310101	20x	100	41,864

Für die Objektive mit 10-facher und 20-facher Vergrößerung existieren 2 Eichungen, da die Kamera zwischendurch einmal vom Mikroskop abgenommen werden musste und deshalb die Eichung erneut durchgeführt wurde.

7.3 Messdaten

Tab. 15. Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung für CoP 26* in PDMS X, T in $^{\circ}\text{C}$

$$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1} = \gamma_{12}^0 + \gamma_{12}' * T / ^{\circ}\text{C}$$

PDMS X	γ_{12}^0	γ_{12}'
PDMS 37	0,48	$-5,6 * 10^{-2}$
PDMS 48	0,50	$-2,5 * 10^{-2}$
PDMS 63	0,54	$-3,0 * 10^{-2}$
PDMS 82 [Ziegler (1997)]	0,59	$-1,6 * 10^{-2}$

Für Tab. 16 - Tab. 21 gelten die folgenden Abkürzungen:

a: In der Zelle präpariert, b: Nach Koaleszenz gemessen; jede Spalte enthält eine unabhängige Messung/Messreihe

Tab. 16. γ_{12} aus Tropfenrelaxation: CoP 26* in PDMS 48

t / h	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$	
	a	b
0,5	0,50	
4,5	0,50	
15	--	0,47
20	0,49	
48	0,48	

Tab. 17. γ_{12} aus Tropfenrelaxation: PDMS 48 in CoP 26*

t / h	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$	
	a	b
0,5	0,50	
7	0,46	
22,5	--	0,49
26	0,45	
48	0,43	
120	0,44	

Tab. 18. γ_{12} aus Tropfenrelaxation:
PDMS 152 in PIB 3

t / h	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	a	b	
0	2,36		
21	2,29		
22,5	--	2,3	2,33
46	2,25		
118	2,26		
142	2,23		

Tab. 19. γ_{12} aus Tropfenrelaxation:
PIB 3 in PDMS 152

t / h	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	a	b	
0,3	2,67		
1	--	1,92	
1,5	--	1,73	
6,5	1,54		
21,5	1,35		
38	--		1,78
45,5	1,38		
117	1,37		

Tab. 20. γ_{12} aus Tropfenrelaxation:
PDMS 152 in (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS)

t / h	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$		
	a		
0	2,15		--
0,17	--		2,31
0,25	--		2,19
0,35	--		1,96
0,50	--		2,01
0,67	--		1,9
12	1,39		--
23	--		0,62
36	0,61		--
50	--		0,52
70	--		0,52
95	--		0,55

Tab. 21. γ_{12} aus Tropfenrelaxation:
(PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS) in
PDMS 152

t / h	$\gamma_{12} / \text{mNm}^{-1}$	
	a	
0	2,21	2,3
8	1,66	--
20	--	1,42
22	1,32	--
46	1,33	--
79	1,24	--
119	1,14	
143	1,22	

Tab. 22. Fitparameter für die
Umrechnung von L_{app} in $2R_0$.

$$2R_0 = P1 * L_{app} + P2 * L_{app}^2 + P3 * L_{app}^3$$

A CoP 26* in PDMS 48

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	-	-	-
1	0,95456	1909	-22213211
2	1,03044	-562	-12718401
5	1,05518	-5048	9404229
10	1,11007	-13174	71386995
20	1,1335	-24373	225237691

B PDMS 48 in CoP 26*

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	0,97226	821	-7500358-
1	1,01528	-387	-4315473
2	1,02814	-1150	-6962370
5	1,04498	-5505	12520144
10	1,05999	-11891	63376984

C PIB 3 in PDMS 152

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	1,14379	-6128	13742503
1	1,06634	-9367	34635001
2	1,07971	-18273	124227601
5	1,10839	-40446	595440637
10	1,06232	-46811	968593430

D PDMS 152 in PIB 3

$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	1,02415	-1636	-3395000
1	1,03796	-4977	5176691
2	1,06705	-10947	52502948
5	1,0215	-24227	218322673
10	0,99671	-32579	497603781

Tab. 23. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$; 10 s^{-1} , $50 \mu\text{m}$ L30

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	SD / μm
1	2,38	0,38
5	2,89	0,40
10	3,13	0,48
15	3,11	0,47
30	3,37	0,43
60	3,64	0,46
122	3,87	0,53
182	4,03	0,54
241	4,07	0,53
300	4,18	0,64

Tab. 24. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$; 10 s^{-1} , $50 \mu\text{m}$ L89

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	SD / μm	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	2,21	0,26	2,23	2,33
3	2,47	0,40	2,51	2,67
5	2,67	0,37	2,68	2,85
10	2,86	0,36	2,86	2,98
15	2,93	0,41	3,02	3,18
30	3,17	0,40	3,12	3,43
60	3,41	0,46	3,48	3,67
93	3,56	0,51	3,55	3,88
180	3,87	0,42	3,75	3,98
255	4,01	0,58	4,02	4,22
300	4,06	0,58	4,11	4,30
360	4,11	0,68	4,12	4,34
420	4,14	0,61	4,13	4,34
480	4,20	0,50	4,25	4,47
540	4,22	0,50	4,28	4,44
600	4,24	0,64	4,23	4,44
780	4,31	0,56	4,35	4,57
920	4,34	0,54	4,38	4,55

Tab. 25. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$; 5 s^{-1} , $100 \mu\text{m}$, M5

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	SD / μm	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	3,06	0,43	3,09	3,27

2	3,21	0,54	3,21	3,43
3	3,42	0,60	3,44	3,69
5	3,53	0,48	3,63	3,83
10	3,75	0,56	3,92	4,17
15	3,88	0,72	4,00	4,31
30	4,37	0,89	4,38	4,74
60	4,88	0,88	4,88	5,19
120	5,40	0,86	5,41	5,74
180	5,70	0,86	5,66	6,10
300	6,01	0,66	6,04	6,33
450	6,22	0,81	6,16	6,53
600	6,42	0,73	6,55	6,89
750	6,35	0,77	6,46	6,90
900	6,56	0,71	6,80	7,17
1050	6,51	0,81	6,61	6,89
1260	6,62	0,72	6,80	7,07
1500	6,71	0,87	6,90	7,25
1800	6,66	0,95	6,77	7,07
2100	6,80	0,82	6,91	7,20
2340	6,92	1,05	7,00	7,32
2700	7,11	0,85	7,18	7,39
3000	7,23	0,91	7,27	7,56
3307	7,23	1,02	7,29	7,62
3600	7,38	1,09	7,36	7,63
4200	7,36	0,89	7,28	7,51
4800	7,36	1,04	7,38	7,66
5400	7,43	0,95	7,36	7,64
6000	7,44	1,02	7,44	7,71
6107	7,30	0,91	7,33	7,57

Tab. 26. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051$; 2 s^{-1} , $50 \mu\text{m}$ L31

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	SD / μm
2	1,68	0,29
2	4,49	0,91
3	1,71	0,37
3	4,55	1,00
5	1,71	0,24
5	5,22	0,99
10	6,21	1,24
15	6,871	1,28
30	7,60	1,63
60	8,77	2,26
120	9,94	2,10

Tab. 27. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051; 2 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m M23}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	4,00	0,75	3,92	4,32
2	4,50	0,78	4,39	4,78
3	4,89	0,88	4,63	5,07
5	4,98	0,80	4,98	5,37
10	5,42	0,85	5,47	5,81
15	5,68	0,96	5,70	6,10
30	6,16	1,19	6,14	6,74
60	7,03	1,37	7,05	7,65
120	8,14	1,24	8,14	8,80
300	9,39	1,53	9,50	10,25
600	10,85	1,88	10,64	11,41
900	11,77	1,68	11,5	12,27
1200	11,99	1,53	11,92	12,63
1380	12,47	1,95	12,44	13,53
1500	12,81	1,86	12,6	13,63
1800	12,79	1,89	12,73	13,60
2100	12,95	1,96	13,00	14,00
2400	12,86	1,95	12,79	13,66
3000	12,92	1,97	13,21	14,24
3600	13,19	2,06	13,59	14,69
4193	13,07	2,09	13,26	14,37
5400	13,63	1,87	14,11	15,15
7100	13,75	1,74	14,22	15,07
8300	14,24	1,92	14,48	15,30
9990	13,30	1,67	13,75	14,58

Tab. 28. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051; 1 \text{ s}^{-1}, 200 \mu\text{m}, \text{M1}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	3,42	1,03	3,44	4,14
2	4,66	1,08	4,43	5,13
3	5,46	1,05	5,12	5,83
5	6,01	0,88	5,48	6,19
10	6,66	1,00	6,64	7,05
15	6,95	0,95	6,93	7,27
30	7,34	1,12	7,29	7,81
60	7,82	1,28	8,02	8,73
120	8,65	1,64	9,09	10,68
180	9,29	1,99	9,69	10,92
300	10,96	2,73	11,22	12,80
600	12,77	3,01	12,79	14,48
900	14,22	2,18	13,94	15,19
1200	14,84	2,95	14,82	16,36
1800	15,98	3,06	15,85	17,44
2400	16,79	2,65	16,89	18,24
3000	17,78	3,04	17,72	19,28
3600	18,44	3,31	18,73	20,80
4140	18,67	3,29	19,86	22,28

4740	18,72	3,34	19,93	22,48
5400	19,52	3,61	19,53	21,22
5520	19,56	3,42	19,74	21,47

Tab. 29. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,051; 0,5 \text{ s}^{-1}, 200 \mu\text{m L98}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
5	6,59	1,52	6,75	7,46
10	8,19	1,44	8,00	8,61
15	8,74	1,66	8,66	9,40
30	9,78	1,56	9,83	10,70
62	10,42	1,85	10,67	11,91
120	11,79	2,56	12,77	15,79
180	12,38	2,65	13,77	17,22
300	14,84	5,56	15,64	19,52
450	17,61	5,95	17,66	21,43
600	19,56	5,82	19,18	22,92
750	21,68	5,76	20,38	24,19
1080	22,75	7,45	22,40	27,00
1500	25,73	6,33	25,60	29,63
2100	27,48	5,45	27,27	30,04
2580	29,31	6,93	28,52	32,84
3000	28,55	6,86	28,34	32,69
3600	31,74	6,22	30,78	34,43
4200	31,61	7,08	31,63	35,81
4800	31,90	7,46	32,42	36,44
5520	31,48	5,80	32,02	35,91

Tab. 30. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,150; 10 \text{ s}^{-1}, 50 \mu\text{m L31}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	3,33	0,52	3,33	3,58
5	4,08	0,54	4,04	4,26
10	4,34	0,48	4,32	4,50
15	4,38	0,47	4,34	4,54
30	4,61	0,46	4,65	4,82
75	5,02	0,60	5,00	5,17
120	5,47	0,68	5,48	5,74
180	5,66	0,78	5,71	6,02

Tab. 31. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,150; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m L60}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	4,18	0,78	4,24	4,56
2	4,64	0,74	4,67	5,01
3	4,67	0,88	4,76	5,18
5	4,86	1,05	4,95	5,42
10	5,38	0,99	5,36	5,84
15	5,78	0,71	5,78	6,10

30	6,46	0,87	6,38	6,76
60	6,99	0,85	6,95	7,28
128	7,41	0,90	7,32	7,63
180	7,75	0,88	7,62	7,90
272	7,96	0,86	7,80	8,05

Tab. 32. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,150; 1 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m L40}$

Zeit / min	R _{Gauß} / μm	SD / μm	R _N / μm	R _V / μm
1	5,97	1,14	5,94	6,67
5	8,38	1,87	8,28	9,75
10	9,66	1,92	9,47	10,61
15	10,18	2,21	10,31	11,67
40	12,13	2,68	12,12	13,79
60	13,52	2,41	13,57	14,94
120	15,11	2,80	15,36	16,84
180	16,64	2,71	16,63	18,03

Tab. 33. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,400; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m L49}$

Zeit / min	R _{Gauß} / μm	SD / μm	R _N / μm	R _V / μm
2	6,20	1,44	6,32	7,15
5	6,91	1,46	7,17	8,08
10	7,36	1,32	7,56	8,26
15	7,57	1,09	7,58	8,14
20	7,69	1,49	7,68	8,44
30	8,28	1,29	8,24	8,90
60	8,77	1,51	8,67	9,35
122	9,29	1,66	9,37	10,32
200	9,50	1,46	9,49	10,24
244	9,52	2,05	9,79	11,37
287	9,61	1,75	9,91	11,15

Tab. 34. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,500; 5 \text{ s}^{-1}, 200 \mu\text{m L99}$

Zeit / min	R _{Gauß} / μm	SD / μm	R _N / μm	R _V / μm
3	8,57	1,98	8,79	9,98
5	9,12	2,13	9,12	10,23
15	10,58	1,91	10,76	11,91
60	12,83	2,62	13,36	15,27
120	14,53	3,01	15,28	17,84
300	17,30	4,84	17,84	21,54
600	17,78	4,73	18,11	20,95
1080	19,12	4,29	19,09	21,47
1500	19,36	4,39	18,77	21,73
2100	19,99	3,40	18,99	21,83
2790	20,75	2,89	19,89	22,27
4320	20,98	2,54	20,43	22,50
4330 (in	16,03	1,30	14,61	16,12

Ruhe)				
-------	--	--	--	--

Tab. 35. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,500; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m M22}$

Zeit / min	R _{Gauß} / μm	SD / μm	R _N / μm	R _V / μm
1	8,11	2,05	8,53	10,28
2	9,55	2,12	9,76	11,45
3	9,64	2,61	9,94	11,83
5	11,05	2,91	11,28	13,14
15	13,38	2,48	13,53	15,02
30	15,46	3,61	16,31	22,35
60	17,23	4,67	18,41	23,44
120	19,60	7,23	20,60	26,55
180	20,14	7,25	20,68	26,15
240	20,6	7,11	21,17	27,14
300	21,13	6,78	21,12	26,06
455	19,96	6,48	20,49	25,19
605	20,27	6,72	20,59	25,30
755	20,76	6,04	21,36	26,01
905	21,76	5,49	21,65	25,31
1085	21,84	5,63	22,17	26,98

Tab. 36. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,700; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m L48}$

Zeit / min	R _{Gauß} / μm	SD / μm	R _N / μm	R _V / μm
1	6,95	1,62	7,17	8,29
2	8,24	1,72	8,20	9,05
3	8,80	1,95	8,93	10,09
5	9,52	2,17	9,54	10,77
10	10,30	1,94	10,2	11,14
15	10,71	1,63	10,69	11,54
30	12,36	2,03	12,57	13,96
67	14,43	3,11	15,29	18,20
120	15,97	3,67	16,21	18,95
180	17,23	4,38	17,33	20,21

Tab. 37. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 48}} = 0,850; 10 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m M14}$

Zeit / min	R _{Gauß} / μm	SD / μm	R _N / μm	R _V / μm
2	4,58	0,94	4,58	5,05
5	5,27	0,89	5,17	5,55
10	5,75	0,78	5,58	5,88
15	6,00	0,72	5,87	6,18
30	6,40	0,70	6,39	6,66
64	7,47	0,99	8,00	9,03
120	8,39	1,40	9,00	10,42
180	8,81	1,48	9,51	10,81
240	9,30	1,64	9,70	10,73
300	9,44	1,65	9,68	10,68

450	10,04	2,16	10,12	11,20
600	11,01	1,97	10,80	11,64
750	10,96	1,97	10,55	11,60
900	11,32	1,66	10,81	11,68
1200	11,58	1,42	11,20	11,97
1500	11,25	1,35	10,75	11,66

Tab. 38. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,850; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m M24}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	4,84	0,97	4,85	5,36
2	5,36	1,28	5,42	6,13
3	5,57	1,18	5,69	6,41
5	6,34	1,47	6,29	7,03
10	7,40	1,29	7,30	8,12
15	7,93	1,43	7,84	8,54
31	9,24	1,62	9,24	10,06
60	9,97	1,46	10,4	11,95
68	10,85	1,68	10,94	12,13
120	11,53	1,91	12,04	14,51
180	12,07	1,48	12,29	15,54
300	12,62	2,17	13,74	16,4
451	12,74	2,62	13,75	17,41
601	13,96	4,10	14,77	18,13
751	15,56	4,52	15,51	18,57
901	16,64	4,85	16,05	18,89
1051	15,84	5,17	15,21	18,52
1201	15,83	5,39	15,45	18,93
1500	17,14	4,00	16,55	18,76
1802	16,07	4,18	16,06	18,65
2100	16,96	3,89	16,61	19,01
2400	16,49	3,67	16,2	18,49
2700	16,63	3,36	16,00	17,81
3000	16,76	3,07	16,25	18,41

Tab. 39. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949; 20 \text{ s}^{-1}, 50 \mu\text{m M13}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	2,28	0,34	2,30	2,45
5	2,59	0,45	2,57	2,76
15	2,91	0,51	2,98	3,24
30	3,07	0,48	3,16	3,44
60	3,45	0,42	3,47	3,66
122	3,84	0,45	3,92	4,31
180	3,81	0,45	3,82	4,03
240	4,13	0,45	4,15	4,47
300	4,06	0,49	4,12	4,62
600	4,18	0,43	4,25	4,62
900	4,33	0,30	4,39	4,70
1200	4,38	0,33	4,43	4,71
1800	4,27	0,35	4,26	4,38

2400	4,22	0,35	4,30	4,64
3000	4,13	0,34	4,22	4,74

Tab. 40. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949; 10 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m M12}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	2,80	0,46	2,80	3,03
2	2,98	0,47	3,00	3,20
5	3,15	0,56	3,16	3,37
10	3,43	0,56	3,49	3,77
15	3,49	0,58	3,60	3,87
30	3,77	0,50	3,83	4,07
45	4,06	0,57	4,03	4,29
62	4,11	0,48	4,22	4,53
90	4,46	0,74	4,55	4,97
120	4,57	0,81	4,66	5,11
180	4,82	0,84	4,92	5,70
240	4,98	0,84	5,11	6,88
300	5,09	0,93	5,11	6,32
420	5,46	0,69	5,54	7,74
600	5,60	0,53	5,91	8,30
900	5,81	0,64	6,30	8,28
1200	6,08	0,74	6,57	9,87
1440	5,99	0,67	6,39	8,43

Tab. 41. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m M10}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	3,43	0,64	3,36	3,94
3	4,04	0,66	3,99	4,31
5	4,04	0,47	4,10	4,34
10	4,42	0,74	4,47	4,83
15	4,77	0,64	4,78	5,13
30	5,10	0,81	5,11	5,45
60	5,45	0,76	5,51	5,85
120	5,79	0,88	5,92	6,34
180	6,12	1,07	6,13	6,90
240	6,44	1,18	6,49	7,03
300	6,58	1,12	6,76	7,44
450	6,92	0,85	7,23	10,27
600	7,21	1,08	7,72	10,68
900	7,44	1,05	8,25	12,3
1200	7,71	1,07	8,47	12,39
1500	7,69	1,27	9,62	18,84

Tab. 42. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949; 2 \text{ s}^{-1}, 200 \mu\text{m M9}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_{\text{N}} / \mu\text{m}$	$R_{\text{V}} / \mu\text{m}$
1	3,54	1,16	3,47	4,21

3	5,14	0,89	5,18	5,52
5	5,30	0,96	5,48	5,98
10	5,93	0,77	5,89	6,25
15	6,16	0,74	6,26	6,60
30	6,52	1,07	6,63	7,17
60	7,26	1,31	7,48	8,25
120	7,95	1,60	8,30	9,77
180	8,24	1,18	8,65	9,66
240	8,74	1,38	9,07	9,87
300	8,97	1,59	9,61	14,56
360	9,46	1,74	9,74	10,79
450	9,68	1,56	10,08	11,19
600	9,87	1,61	10,64	12,26
750	10,23	1,77	10,74	12,20
900	10,82	2,33	12,14	31,01
1050	11,22	2,26	12,71	22,56
1200	10,88	2,75	13,40	25,11
1350	11,45	3,38	13,51	21,70
1500	11,71	3,18	14,07	20,83
1800	11,51	3,74	15,56	28,86
2400	16,13	8,97	18,11	28,95
3000	15,93	8,96	17,70	28,77
3600	19,28	8,35	18,90	25,46
4110	19,59	8,43	19,26	26,06

Tab. 43. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 48} = 0,949; 1 \text{ s}^{-1}, 250 \mu\text{m M12}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_N / \mu\text{m}$	$R_V / \mu\text{m}$
10	2,32	0,90	--	--
10	7,46	1,37	8,04	7,43
15	2,59	0,37	--	--
15	7,95	1,11	8,39	7,78
30	2,26	0,68	--	--
30	8,80	1,19	9,17	8,55
60	1,92	0,43	--	--
60	9,38	1,32	9,38	10,09
120	10,13	1,78	10,6	11,66
180	10,90	1,99	11,3	12,62
240	11,17	2,00	11,68	12,96
300	11,62	2,52	12,02	13,63
450	12,50	3,04	13,25	14,45
600	13,97	3,98	14,67	17,64
750	14,54	4,06	15,42	19,02
900	15,58	4,46	16,62	20,29
1050	16,43	5,05	17,06	20,99
1200	17,14	4,96	17,44	20,48
1380	17,27	5,60	18,11	22,33
1500	17,07	4,98	17,92	22,36

Tab. 44. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,050; 10 \text{ s}^{-1}, 50 \mu\text{m P22}$

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_N / \mu\text{m}$	$R_V / \mu\text{m}$
5	1,96	0,29	2,03	2,18
15	2,53	0,44	2,50	2,68
30	2,69	0,49	2,70	2,95
66	2,96	0,46	2,97	3,21
120	3,19	0,54	3,20	3,47
180	3,42	0,65	3,49	3,84
295	3,76	0,68	3,73	4,04
450	3,88	0,72	3,86	4,19
600	4,04	0,59	3,95	4,22
750	4,17	0,48	4,10	4,28
900	4,14	0,47	4,07	4,28
1050	4,24	0,40	4,18	4,36
1200	4,13	0,45	4,04	4,25
1320	4,19	0,53	4,14	4,36
1440	4,15	0,41	4,15	4,32
1500	3,96	0,42	3,92	4,14
1590	4,07	0,51	3,99	4,24

Zeit / min	$R_{\text{Gau\ss}} / \mu\text{m}$	$SD / \mu\text{m}$	$R_N / \mu\text{m}$	$R_V / \mu\text{m}$
5	2,47	0,31	2,36	2,41
15	2,75	0,35	2,75	2,91
30	3,01	0,45	3,01	3,18
60	3,31	0,51	3,28	3,49
180	3,77	0,47	3,76	3,92
300	3,95	0,50	3,95	4,14
600	4,18	0,52	4,17	4,32
900	4,29	0,50	4,31	4,47
1200	4,43	0,50	4,45	4,61
1500	4,40	0,48	4,38	4,54
1800	4,46	0,50	4,47	4,61
2100	4,49	0,48	4,45	4,59
2400	4,57	0,53	4,56	4,71
2955	4,65	0,52	4,62	4,80
2957	4,55	0,49	4,54	4,70
3605	4,42	0,46	4,45	4,57
4200	4,53	0,42	4,50	4,62
5400	4,51	0,45	4,55	4,66
7205	4,56	0,40	4,59	4,70

Tab. 45. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,050; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m P23}$

Tab. 46. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,050; 2 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m P13}$

Zeit min	$R_{\text{Gau\ss}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
1	2,63	0,68	2,61	3,00
5	3,30	0,62	3,41	3,75
15	4,11	0,90	4,10	4,42
60	5,04	0,50	4,71	5,21
120	5,24	0,50	5,27	5,58
270	5,72	0,83	5,76	6,05
272	5,67	0,78	5,55	6,09
360	5,91	0,82	6,02	6,27
600	6,18	0,81	6,29	6,57
705	6,29	0,92	6,33	6,67
900	6,48	0,88	6,49	6,81
1200	6,60	0,88	6,60	6,89
1485	6,82	0,82	6,85	7,14
1780	6,75	0,82	6,76	7,07
2080	6,91	0,96	6,87	7,13
2380	7,04	0,92	7,05	7,38
2740	7,02	0,95	7,00	7,33
3040	7,21	0,88	7,10	7,38
4320	7,22	0,92	7,20	7,45

Tab. 47. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,050; 1 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m P16}$

Zeit min	$R_{\text{Gau\ss}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
1	3,78	0,60	3,75	4,16
2	1,34	0,13	--	--
2	3,91	0,82	3,94	4,39
3	4,29	0,87	4,32	4,75
3	1,47	0,16	--	--
5	4,86	1,04	4,94	5,45
10	5,24	1,21	5,30	5,88
15	5,54	1,22	5,60	6,15
30	6,78	1,60	6,75	7,58
60	7,76	1,40	7,78	8,40
62	7,91	1,32	7,82	8,48
120	8,80	1,21	8,65	9,34
300	9,45	1,67	9,65	10,55
600	10,3	1,72	10,34	11,14
1380	11,57	1,63	11,67	12,47
2400	11,78	2,34	12,45	14,46
3060	12,20	2,33	13,14	15,06
3600	12,17	2,40	12,89	14,52
4200	12,63	2,28	13,37	15,30
4800	12,58	2,56	13,28	15,55
5100	12,81	2,57	13,69	16,24
5400	12,13	2,54	13,32	15,74
5700	12,98	3,20	13,87	16,84
6000	12,55	2,31	11,70	15,34
6600	12,54	2,31	13,64	16,43

Tab. 48. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,950; 10 \text{ s}^{-1}, 50 \mu\text{m P8}$

Zeit min	$R_{\text{Gau\ss}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
5	2,44	0,61	2,41	2,77
15	2,58	0,22	2,42	2,72
60	2,52	0,37	2,50	2,77
120	2,48	0,41	2,47	2,76
300	2,54	0,41	2,52	2,79
600	2,63	0,34	2,61	2,89
900	2,55	0,24	2,51	2,75
1200	2,60	0,25	2,62	2,94

Tab. 49. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,950; 5 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m P27}$

Zeit min	$R_{\text{Gau\ss}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
1	2,29	0,40	2,23	2,40
2	2,46	0,39	2,38	2,57
5	2,55	0,29	2,58	2,73
10	2,68	0,35	2,74	2,95
15	2,90	0,53	2,95	3,19
30	3,03	0,59	3,02	3,28
60	3,30	0,58	3,26	3,54
122	3,59	0,50	3,60	3,79
300	4,00	0,63	3,99	4,28
600	4,35	0,55	4,23	4,41
900	4,47	0,49	4,29	4,50
1200	4,64	0,33	4,46	4,59
1500	4,53	0,40	4,40	4,55
1800	4,44	0,51	4,34	4,50
2100	4,50	0,43	4,36	4,53
2400	4,52	0,42	4,35	4,51
3000	4,60	0,39	4,44	4,58

Tab. 50. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS } 152} = 0,950; 2 \text{ s}^{-1}, 100 \mu\text{m P3}$

Zeit min	$R_{\text{Gau\ss}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
1	2,60	0,65	2,53	2,91
2	3,01	0,70	2,96	3,35
3	3,23	0,58	3,20	3,46
5	3,65	0,54	3,50	3,76
10	3,73	0,72	3,89	4,45
15	4,16	0,80	4,22	4,92
30	4,49	0,90	4,87	5,99
60	5,25	1,64	5,87	7,77
120	5,89	1,38	6,47	8,24
150	6,22	1,93	6,67	8,19
180	7,08	2,32	7,19	8,58
240	7,93	2,39	7,76	8,97

300	8,02	2,08	7,81	8,85
420	8,24	1,88	7,90	8,89
450	7,85	2,30	7,62	8,79
600	8,35	1,97	8,06	8,95
900	8,85	1,27	8,23	9,00
1200	8,66	1,58	8,23	8,99
1320	8,86	1,60	8,35	9,15
1420	9,39	0,86	8,65	9,26
1500	8,85	1,46	8,09	8,93
1620	9,37	0,74	8,58	9,28
1621	9,35	0,67	8,30	9,13
1680	9,15	0,94	8,53	9,24
1740	9,24	0,97	8,63	9,32

Tab. 51. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$; 1 s^{-1} , $200 \mu\text{m}$ P28

Zeit / min	$R_{\text{Gauß}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
2	3,36	1,00	3,38	3,91
2	1,47	0,14	--	--
3	3,70	0,99	3,71	4,32
3	1,43	0,15	--	--
5	4,06	0,93	4,11	4,67
5	1,45	0,14	--	--
10	4,67	0,96	4,59	5,08
15	5,36	1,20	5,47	6,07
30	5,63	1,11	5,65	6,17
63	6,07	1,16	6,15	6,67
122	6,82	1,17	7,01	7,73
301	8,20	1,22	8,31	9,12
451	8,43	1,34	8,55	9,22
601	9,02	1,52	9,42	10,77
901	9,61	2,01	9,83	12,07
1201	9,40	1,48	10,24	12,16
1501	10,09	2,11	11,09	13,29
1801	9,86	1,77	10,96	13,25
2401	10,74	2,28	11,73	14,09
3001	11,28	3,51	11,96	14,62
3601	12,31	3,22	12,80	14,75
4061	12,11	2,77	12,64	14,52

Tab. 52. Koaleszenzdaten $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$; $0,5 \text{ s}^{-1}$, $150 \mu\text{m}$ P7

Zeit / min	$R_{\text{Gauß}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
3	3,37	1,01	3,41	4,02
3	1,46	0,18	--	--
5	4,73	1,08	4,86	5,53
5	1,78	0,63	--	--
10	5,59	1,27	5,73	6,12
10	1,46	0,35	--	--
15	5,85	1,38	6,15	7,05

15	1,41	0,21	--	--
30	7,06	1,83	7,22	8,57
30	1,40	0,17	--	--
45	8,03	1,82	8,58	10,50
45	1,59	0,14	--	--
60	8,00	1,85	9,05	12,45
90	10,01	4,16	11,15	15,90
121	10,97	5,17	12,54	19,67
180	12,88	4,58	14,10	18,93
240	13,33	5,23	14,89	21,14
300	12,27	4,54	14,43	22,60
450	14,08	6,65	15,74	24,53
600	13,88	8,59	16,81	27,26
600	29,66	3,80	29,46	30,85
600	12,67	6,06	12,84	17,38
900	12,38	8,46	15,63	26,69
900	24,60	7,28	26,80	29,19
900	10,99	5,78	10,87	14,44
1200	12,38	11,95	16,60	29,47
1200	29,16	4,23	30,07	32,30
1200	10,74	6,55	11,51	16,75
1380	10,71	9,92	15,58	28,30
1380	29,98	3,77	29,98	31,13
1380	9,73	5,31	10,88	16,26

Tab. 53. Koaleszenzdaten (PIB 3 + 0,03 wt-% PIB-b-PDMS)/PDMS 152: $\phi_{\text{PDMS 152}} = 0,950$; 1 s^{-1} , $100 \mu\text{m}$ P19

Zeit / min	$R_{\text{Gauß}}$ / μm	SD / μm	R_{N} / μm	R_{V} / μm
2	3,26	0,73	3,06	3,55
5	3,62	0,53	3,59	3,83
5	1,46	0,12	--	--
10	4	0,49	4,04	4,3
15	4,05	0,61	4,13	4,4
30	4,4	0,67	4,53	4,92
60	4,76	0,82	4,89	5,33
120	4,99	0,82	5,35	6,5
180	5,27	0,87	5,65	6,67
300	5,74	1,18	6,14	7,27
450	6,14	1,57	7,00	8,91
600	6,30	1,13	7,16	9,34
750	6,89	1,91	7,88	10,47
900	6,30	1,10	7,80	12,19
1050	7,46	2,50	8,24	11,36
1200	7,20	2,68	8,30	12,69
1350	6,30	1,29	8,25	12,67
1500	6,95	2,16	8,55	12,69

Tab. 54. Fitparamter für die Umrechnung von L_{app} in $2 R_0$.

$$2R_0 = P1 * L_{app} + P2 * L_{app}^2 + P3 * L_{app}^3$$

A CoP 26* in PDMS 48

$\dot{\gamma} / s^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	-	-	-
1	0,95456	1909	-22213211
2	1,03044	-562	-12718401
5	1,05518	-5048	9404229
10	1,11007	-13174	71386995
20	1,1335	-24373	225237691

B PDMS 48 in CoP 26*

$\dot{\gamma} / s^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	0,97226	821	-7500358-
1	1,01528	-387	-4315473
2	1,02814	-1150	-6962370
5	1,04498	-5505	12520144
10	1,05999	-11891	63376984

C PIB 3 in PDMS 152

$\dot{\gamma} / s^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	1,14379	-6128	13742503
1	1,06634	-9367	34635001
2	1,07971	-18273	124227601
5	1,10839	-40446	595440637
10	1,06232	-46811	968593430

D PDMS 152 in PIB 3

$\dot{\gamma} / s^{-1}$	P1	P2	P3
0,5	1,02415	-1636	-3395000
1	1,03796	-4977	5176691
2	1,06705	-10947	52502948
5	1,0215	-24227	218322673
10	0,99671	-32579	497603781

Tab. 55. Koaleszenzgeschwindigkeiten für $\phi_{PDMS\ 48} = 0,051$

$\dot{\gamma} / s^{-1}$	$\frac{-dD_N^1}{d \log(\gamma)}$	$\frac{-dD_N^2}{d \log(\gamma)}$	$R_{Schnitt}$	$\gamma_{Schnitt}$
0,5	3,62	14,19	12,6	6000
1	2,38	6,82	9,29	10 00
2	1,53	3,75	6,38	5000
5	0,86	1,60	4,2	6600
10		0,74		

Tab. 56. Koaleszenzgeschwindigkeiten für $\phi_{PDMS\ 48} = 0,949$

$\dot{\gamma} / s^{-1}$	$\frac{-dD_N^1}{d \log(\gamma)}$	$\frac{-dD_N^2}{d \log(\gamma)}$	$R_{Schnitt}$	$\gamma_{Schnitt}$
1	3,2	10,5	12,15	21100
2	1,48	3,50	7,14	7740
5	1,20	2,93	5,99	48700
10	0,68	1,71	3,89	25600
20		0,90		

8 Literatur

- Anastasiadis S. H., Gancarz I. et al.; "Interfacial Tension of Immiscible Polymerblends: Temperature and Molecular Weight Dependence" *Macromolecules* **21** (1988) 2980-2987
- Becher P.; Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume I. New York: Marcel Dekker Inc.; 1983.
- Brandrup J., Immergut E. H. et al.; *Polymer Handbook 4th Edition* John Wiley & Sons, Inc., USA (1999)
- Broseta D., Fredrickson G. H. et al.; "Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer-Polymer Interfaces" *Macromolecules* **23** (1990) 132-139
- Carriere C. J. und Cohen A.; "Evaluation of the interfacial tension between high molecular weight polycarbonate and PMMA resins with the imbedded fiber retraction technique" *J. Rheol.* **35** (1991) 205-212
- Carriere C. J., Cohen A. et al.; "Estimation of Interfacial Tension Using Shape Evolution of Short Fibers" *J. Rheol.* **33** (1989) 681-689
- Cerf J.; *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **48** (1951) 59
- Chaffey C. E. und Brenner H.; "A Second-Order Theory for Shear Deformation of Drops" *J. Coll. Interf. Sci.* **24** (1967) 258-269
- Chappelear D. C.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **5** (1964) 363
- Chesters A. K.; *International Journal of Multiphase Flow* **2** (1975) 191
- Chesters A. K.; "Drainage of partially mobile films between colliding drops: a first-order model" *Int. Conf. Turbulent Two Phase Flow Systems, Toulouse, Frankreich* **234** (1988)
- Chesters A. K.; "The Modelling of Coalescence Processes in fluid-liquid Dispersions" *Trans I Chem E A* **69** (1991) 259-270
- Cox R. G.; "The deformation of a drop in a general time-dependent fluid flow" *J. Fluid Mech.* **37** (1969) 601-623
- DeBruijn R. A.; "Deformation and breakup of drops in simple shear flow", Dissertation, Eindhoven University of Technology, (1989)
- Einstein A.; *Annalen Phys.* **19** (1906) 289
- Einstein A.; *Annalen Phys.* **34** (1911) 591
- Elemans P. H. M., Bos H. L. et al.; "Transient Phenomena in Dispersive Mixing" *Chem. Eng. Sci.* **48** (1993) 267-276
- Ellingson P. C., Strand D. A. et al.; "Molecular Weight Dependence of Polystyrene/Poly(methylmethacrylate) Interfacial Tension Probed by Imbedded Fiber-Retraction" *Macromolecules* **27** (1994) 1643-1647
- Elmendorp J. J. "A Study on Polymer blending Microrheology", Dissertation, Technische Universiteit Delft, (1986)
- Elmendorp J. J. und Van der Vegt A. K.; "A Study on Polymer Blending Microrheology: PartIV. The Influence of Coalescence on Blend Morphology Origination" *Polym. Eng. Sci.* **26** (1986) 1332-1338

- Fleischer C. A., Koberstein J. T. et al.; *Macromolecules* **26** (1993) 4172
- Gaines G. L. Jr. und Gaines G. L. I.; "The Interfacial Tension between n-Alkanes and Poly(ethylene glycols)" *J. Coll. Interf. Sci.* **63** (1978) 394-398
- Grace H. P.; "Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems" *Chem. Eng. Commun.* **14** (1982) 225-277
- Grizzuti N. und Bifulco O.; "Effects of coalescence and breakup on the steady state morphology of an immiscible polymer blend in shear flow" *Rheol. Acta* **36** (1997) 406-415
- Guggenheim E. A.; *J. Chem. Phys.* **13** (1945) 253
- Guido S., Simeone M. und Villone M. "Diffusion Effects on the Interfacial Tension of Immiscible Polymer Blends" *Rheol. Acta* **38** (1999 Oct) 287-296
- Guido S. und Villone M.; "Three-dimensional shape of a drop under simple shear flow" *J. Rheol.* **42** (1998) 395-415
- Guido S und Villone M "Measurement of Interfacial Tension by Drop Retraction Analysis" *J. Coll. Interf. Sci.* **209** (1999 Jan) 247-250
- Hellmann G. P., Dietz M. et al.; "The architecture of compatibilizing copolymers in blends" *Journal of Macromolecular Science and Physics* **B35** (1996) 477-488
- Huneault M. A., Shi Z. H. und Utracki L. A. "Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder .4. A New Computational Model With Coalescence" *Polym. Eng. Sci.* **35** (1995 Jan) 115-127
- Janssen J. M. H. und Meijer H. E. H.; "Dynamics of Liquid-Liquid Mixing: A2-Zone Model" *Polym. Eng. Sci.* **35** (1995) 1766-1778
- Janssen J. M. H.; "Dynamics of Liquid-Liquid Mixing", Dissertation, Eindhoven, Eindhoven (1993)
- Jansseune T., Vinckier I. et al.; "Transient Stresses in Immiscible Model Polymer Blends During Start-up Flows" *J. Non-New. Fluid Mech.* **99** (2001) 167-181
- Jorzik U. und Wolf B. A.; "Reduction of the Interfacial Tension Between Poly(Dimethylsiloxane) and Poly(Ethylene Oxide) by Block Copolymers: Effects of Molecular Architecture and Chemical Composition" *Macromolecules* **30** (1997) 4713-4718
- Khakhar D. V. und Ottino J. M.; "Breakup of Liquid Threads in linear Flows" *International Journal of Multiphase Flow* **13** (1987) 71-86
- Lagourette B., Peyrelasse J. et al.; *Nature (London)* **60** (1979) 281
- Langmuir I. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221
- Langmuir I. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361
- Lee M. S., Lodge T. P. et al.; "Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizers?" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **35** (1997) 2835-2842
- LeGrand D. G. und Gaines G. L. Jr.; "Immiscibility and Interfacial Tension Between Polymer Liquids.: Dependence on Molecular Weight" *J. Coll. Interf. Sci.* **50** (1975) 272-279
- Lyngaae-Jørgensen J. und Utracki L. A.; "Dual Phase Continuity in Polymer Blends" *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49** (1991) 189-209
- Lyu S., Jones T. D., Bates F. S. und Macosko C. W. "Role of Block Copolymers on

- Suppression of Droplet Coalescence" *Macromolecules* **35** (2002 Sep) 7845-7855
- Lyu S., Bates F. S. und Macosko C. W. "Coalescence in Polymer Blends During Shearing" *AIChE J.* **46** (2000 Feb) 229-238
- Lyu S., Bates F. S. und Macosko C. W. "Modeling of Coalescence in Polymer Blends" *AIChE J.* **48** (2002 Jan) 7-14
- MacKay G. D. M. und Mason S. G.; *Can. J. Chem. Eng.* **41** (1963) 203
- Macosko C. W.; *Rheology: Principles, Measurements and Applications* VCH Publishers Inc., USA (1994)
- Maul J.; "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry" *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* A12, Weinheim (1992) 616
- Metelkin V. I. und Blekht V. S.; *Kolloid. Zh.* **46** (1984) 476
- Mikami T., Cox R. G. et al.; *International Journal of Multiphase Flow* **2** (1975) 113
- Minale M., Mewis J. et al.; "Study of the morphological hysteresis in immiscible polymer blends" *AIChE J.* **44** (1998) 943-950
- Minale M., Moldenaers P. et al.; "Effect of shear history on the morphology of immiscible polymer blends" *Macromolecules* **30** (1997) 5470-5475
- Nam K. H. und Jo W. H.; "The Effect of Molecular-Weight and Polydispersity of Polystyrene on the Interfacial-Tension Between Polystyrene and Polybutadiene" *Polymer* **36** (1995 Sep) 3727-3731
- Nose T.; *Polym. J. (Tokyo)* **8** (1976) 96
- Pahl M, Geißle W und Laun H-M.; *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere.* Düsseldorf: VDI-Verlag; 1995.
- Patlazhan S. A. und Lindt J. T.; "Kinetics of structure development in liquid-liquid dispersions under simple shear flow. Theory" *J. Rheol.* **40** (1996) 1095-1113
- Paul D. R. und Barlow J. W.; *Journal of Macromolecular Science, Reviews of Macromolecular Chemistry* **C 18** (1980) 109
- Rallinson J. M.; "The deformation of small viscous drops and bubbles in shear flows" *Annual Review of Fluid Mechanics* **16** (1984) 45-66
- Ramic A. J., Hudson, S. D. et al.; "Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends" *Polymer* **41** (2000a) 6263-6270
- Ramic A. J., Stehlin J. C. et al.; "Influence of block copolymer on droplet breakup and coalescence in model immiscible polymer blends" *Macromolecules* **33** (2000b) 371-374
- Rumscheidt F. D. und Mason S. G.; "Particle Motions in sheared Suspensions: XII. Deformation and Burst of fluid Drops in shear and hyperbolic Flow" *J. Colloid Sci.* **16** (1961) 238-261
- Runke, T.; Dissertation, TU Berlin, Berlin (1994)
- Rusu D. und Peuvrel-Disdier E.; "In situ characterization by small angle light scattering of the shear-induced coalescence mechanisms in immiscible polymer blends" *J. Rheol.* **43** (1999) 1391-1409
- Shi T., Ziegler V. et al.; (in preparation 2003)

- Sigillo I., diSanto L. et al.; "Comparative measurements of interfacial tension in a model polymer blend" *Polym. Eng. Sci.* **37** (1997) 1540-1549
- Smoluchowski M.; "Versuch einer Mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen" *Zeitung Für Physikalische Chemie* **92** (1917) 129
- Son Y, Migler K. B.; "Interfacial Tension Measurement Between Immiscible Polymers: Improved Deformed Drop Retraction Method" *Polymer* **43** (2002 May) 3001-6
- Song B.; "Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung flüssigkristalliner Verbindungen mittels der computergestützten Pendant.Drop-Methode", Dissertation, TU Berlin, Berlin (1994)
- Stammer A.; "Phasenverhalten und Grenzflächenspannungen von Polysiloxanmischungen", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1997)
- Stone H. A., Bentley B. J. et al.; "An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops" *J. Fluid Mech.* **173** (1986) 131-158
- Stone H. A. und Leal L. G.; "Relaxation and Breakup of an Initially extended drop in an otherwise quiescent fluid" *J. Fluid Mech.* **198** (1988) 399-427
- Sundararaj U. und Macosko C. W.; "Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization" *Macromolecules* **28** (1995) 2647-2657
- Tang T. H. B.; "Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends" *Polymer* **35** (1994) 281-285
- Taylor G. I.; "The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid" *Proc. R. Soc. London, A* **138** (1932) 41-48
- Taylor G. I.; "The formation of emulsions in definable fields of flow" *Proc. R. Soc. London, A* **146** (1934) 501-523
- Tomotika S.; "On the instability of a cylindrical Thread of a Viscous Liquid surrounded by Another Viscous Fluid" *Proc. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **A150** (1935) 322-337
- Tomotika S.; "Breaking up of a Drop of Viscous Liquid Immersed in Another Viscous Fluid which is Extending at a Uniform Rate" *Proc. R. Soc. London, A* **A153** (1936) 302-318
- Torza S., Cox R. G. et al.; "Particle Motions in Sheared Suspensions XXVII Transient and Steady Deformation and Burst of Liquid Drops" *J. Coll. Interf. Sci.* **28** (1972) 395-411
- Tucker C. L., Moldenaers P.; "Microstructural Evolution in Polymer Blends" *Annual Review of Fluid Mechanics* **34** (2002) 177-210
- Utracki L. A.; "The mechanical stability of synthetic polymer latices" *J. Coll. Interf. Sci.* **42** (1973) 185-197
- Utracki L. A.; "On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends" *J. Rheol.* **35** (1991a) 1615-1637
- Utracki L. A.; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **50** (1991b) 65
- Vinckier I., Moldenaers P. et al.; "Droplet size evolution during coalescence in semi-concentrated model blends" *AIChE J.* **44** (1998) 951-958
- Wagner M. und Wolf B. A.; "Interfacial Tension between Poly(isobutene) and Poly(dimethyl siloxane): Influence of Chain Length, Temperature and Solvents" *Macromolecules* **26** (1993) 6498-6502

- Wang H., Zinchenko A. Z. et al.; "The Collision Rate of Small Drops in Linear Flow Fields" *J. Fluid Mech.* **265** (1994) 161
- Welge I.; "Beeinflussung der Grenzflächenspannung zwischen den Schmelzen "unverträglicher" Homopolymere durch Copolymere", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz (2003)
- Welge I. und Wolf B. A.; "Reduction of interfacial tension between "immiscible" polymers: To which phase one should add a compatibilizer" *Polymer* **42** (2001) 3465-3471
- Wu S.; Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker Inc.; 1982.
- Zhang X. G. und Davis R. H.; "The Rate of collision due to Brownian or Gravitational Motion of small Drops" *J. Fluid Mech.* **230** (1991) 479
- Ziegler V.; "Fließverhalten von zweiphasigen Mischungen aus unverträglichen Polysiloxanen", Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (1997)