

Untersuchung der Filmbildung aus Polymerdispersionen mit Hilfe der forcierten Rayleighstreuung

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES GRADES

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

AM FACHBEREICH CHEMIE UND PHARMAZIE

DER

JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT

IN MAINZ

THILO JAHR

GEBOREN IN ERKELENZ

MAINZ 2002

*Wir lassen nie vom Suchen ab,
und doch, am Ende allen unseren Suchens,
sind wir am Ausgangspunkt zurück
und werden diesen zum ersten Mal erfassen.*

T.S. ELIOT

*Nach dem Spiel
Ist vor dem Spiel.*

S. HERBERGER

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
Kapitel 1 Theoretische Grundlagen	13
1.1. Emulsionspolymerisation	13
1.2. Filmbildung aus Polymerdispersionen	14
1.2.1. Phänomenologie und Terminologie	14
1.2.2. Stufe 1 – Verdampfen von Wasser und Ordnung der Teilchen	16
1.2.3. Stufe 2 – Partikeldeformation	20
1.2.4. Stufe 3 – Interdiffusion der Polymerketten	24
1.2.5. Einfluss des Emulgators auf die Filmbildung	25
1.2.5.1. Einfluss auf die Trocknung	26
1.2.5.2. Effekt auf Teilchenordnung und –packung	27
1.2.5.3. Schicksal des Emulgators	27
1.3. Die forcierte Rayleighstreuung (FRS)	30
1.3.1. Zwei-Strahl-Interferenz und Interferenzgitter	30
1.3.2. Materialantwort, Erzeugung des Gitters in der Probe	33
1.3.3. Detektion und dynamischer Zerfall des Gitters	34
1.3.4. Betrachtung des komplementären Gitters	36
1.4. Diffusion in heterogenen Materialien	38
1.4.1. Barrieren-Diffusion	39
1.4.2. Zwei-Zustands-Modell der Sondendiffusion	39
Kapitel 2 Untersuchte Dispersionen und Sonden	45
2.1. Eingesetzte Farbstoff-Sonden	45
2.1.1. Aberchrome [®] 540	45
2.1.2. Phenanthrenchinon	46
2.1.3. ONS	47
2.2. Acrylatdispersionen	48
2.2.1. Synthese durch Emulsionspolymerisation	48
2.2.2. Charakterisierung der Dispersionen	48
2.2.3. Charakterisierung der Filmbildungseigenschaften	50
2.3. Polymerdispersionen auf Basis von Polyvinylacetat	53
2.3.1. Synthese und Charakterisierung	53
2.3.2. Charakterisierung der Polymerfilme	53

Kapitel 3	Durchführung und Auswertung der Messungen	55
3.1.	Durchführung der FRS-Messungen	55
3.2.	Bestimmung der Gitterkonstanten	57
3.3.	Auswertung der FRS-Messungen	59
3.3.1.	Monoexponentieller Abfall.....	59
3.3.2.	Gestreckt Exponentieller Abfall	60
3.3.3.	Einfluss der Belichtungsstärke – starke und schwache Gitter	61
3.3.4.	Einfluss der Laserwellenlänge	63
3.4.	Auswertestrategien	65
Kapitel 4	Trocknung der Dispersionen	67
4.1.	Heterogene Trocknung - Einfluss des Messortes.....	67
4.2.	Einfluss des Wassergehaltes – Anomale Diffusion	68
4.2.1.	FRS-Intensitätsverläufe	68
4.2.2.	Bestimmung apparater Diffusionskoeffizienten	72
4.3.	Modellanpassung	75
4.3.1.	Analyse mit dem Modell der Barrieren-Beschränkten-Diffusion.....	76
4.3.2.	Analyse mit dem Zwei-Zustands-Modell	78
4.4.	Variation des Teilchenradius.....	84
4.5.	Variation der hydrophilen Grenzschicht	86
4.6.	Variation des Emulgatorbedeckungsgrades	87
4.6.1.	Emulgatorbedeckungsgrad 30 %	88
4.6.2.	Emulgatorbedeckungsgrad 40 %	91
4.6.3.	Emulgatorbedeckungsgrad 60 %	91
4.6.4.	Emulgatorbedeckungsgrad 100 % bis 200 %	93
4.6.5.	Vergleich der verschiedenen Emulgatorbedeckungsgrade	94
4.6.5.1.	Allgemeiner Vergleich.....	94
4.6.5.2.	Vergleich im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells	98
4.7.	Variation des Polymermaterials – PVAc-Dispersionen	103
4.8.	Zusammenfassende Diskussion	104
Kapitel 5	Trockene Filme	109
5.1.	Variation der Polymermaterialien	109
5.2.	Wechsel der Sonde.....	111
5.3.	Variation der Filmherstellung.....	112
5.4.	Zusammenfassende Diskussion	113
Kapitel 6	Wiederbefeuchtung von Filmen	115
6.1.	Erste Messungen zur Wiederaufnahme von Wasser	115
6.2.	Zusammenfassende Diskussion	115

Zusammenfassung	117
Symbole und Abkürzungen	121
Anhang	125
A Charakterisierungsmethoden	125
A.1 Bestimmung von Teilchengrößen und deren Verteilung	125
A.1.1 Kapillarhydrodynamische Fraktionierung.....	125
A.1.2 Asymmetrische-Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF).....	125
A.2 Emulgatorbedeckungsgrad	127
A.2.1 Berechnung des Emulgatorbedeckungsgrades	127
A.2.2 Präparation unterschiedlicher Emulgatorbedeckungsgrade	128
B Experimentelle Angaben	129
B.1 Kapillarhydrodynamische Fraktionierung	129
B.2 Asymmetrische-Feld-Feldfluss-Fraktionierung	129
B.3 DSC	131
B.4 Aufnahme von Trocknungskurven	131
B.5 Probenpräparation	132
B.5.1 Dispersionsproben	132
B.5.1.1 Herstellung trockener Polymerfilme	133
B.5.1.2 Herstellung feuchter Polymerfilme	133
B.5.1.3 Wiederbefeuchtung von Polymerfilmen	133
B.5.2 Aufarbeitung der Dispersionen	134
B.5.2.1 Filme aus organischem Lösungsmittel.....	134
B.5.2.2 Schmelz-gepresste Filme.....	134
B.6 Forcierte Rayleighstreuung	134
B.6.1 Beschreibung der <i>alten</i> Anlage	134
B.6.2 Beschreibung der <i>neuen</i> Anlage.....	135
B.6.3 Probenhalter.....	136
B.7 Synthesevorschriften zu den Dispersionen	137
B.7.1 P ₄₀ (BMA) ₁₀₀	137
B.7.2 P ₄₀ (BMAcoAS) ₁₀₀	137
B.7.3 P ₁₆ (BMAcoAS) ₄₀ und P ₆₅ (BMAcoAS) ₁₇₀	137
B.7.4 P ₃₀ (BMA) ₁₂₀	138
C Aufbau einer Filmbildungskammer	139
D Eingesetzte Software	142
E Verwendete Anpassungsfunktionen	142
E.1 Zwei-Zustands-Modell	142

E.2 Anpassung der Streukurven	143
F Bestimmung der effektiven Diffusionslänge	143
G Zusätzliches Material zu Kapitel 3 und 4	144
G.1 Laserwellenlängenabhängigkeit des FRS-Signals	144
G.2 Bedeckungsgrad 30 %	145
G.3 Bedeckungsgrad 40 %	147
G.4 Bedeckungsgrad 60 %	147
G.5 Bedeckungsgrad 100 %	148
G.6 Bedeckungsgrad 150 %	151
G.7 Bedeckungsgrad 200 %	153
Danksagung	155
Literaturverzeichnis	157

Einleitung

Ein großer Teil kommerzieller Polymere wird in Form von Polymerdispersionen produziert und angewendet. Solche Dispersionen werden beispielsweise als Basismaterial für Farben, Klebstoffe und Bindemittel verwendet. Sie werden des Weiteren zur Beschichtung von Papier und Textilien oder als Druckfarben eingesetzt. Der zugrunde liegende Prozess, der allen diesen Anwendungen gemeinsam ist, ist die Filmbildung aufgrund des Verdampfens von Wasser aus den Dispersionen und der daraus resultierenden Koaleszenz (= Zusammenwachsen) der Polymerpartikel (siehe Abbildung 0.1). Zur Ermöglichung dieses Prozesses oder seiner Beschleunigung enthalten Anwendungsprodukte häufig größere Mengen an organischem Lösungsmittel (bis zu 10 Gew. % in bestimmten Dispersionslacken [1]). Aus Umweltschutz- und Kostengründen ist man jedoch schon lange bemüht, die Herstellung von Kunststoffbeschichtungen völlig auf Wasserbasis umzustellen, also gänzlich auf organische Lösungsmittel zu verzichten.

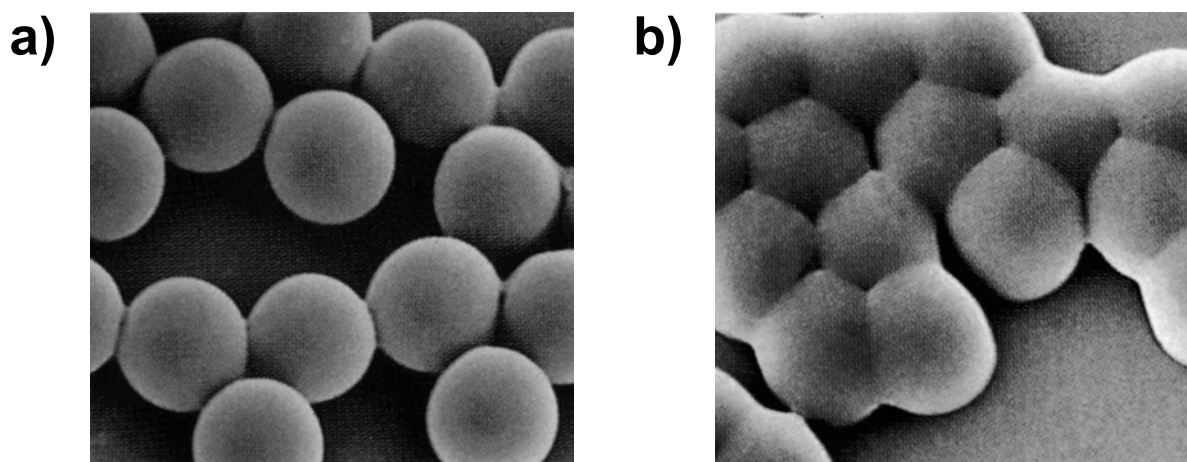


Abbildung 0.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (aus [2]) des Überganges von gepackten Polymerpartikeln (a) zu deformierten Partikeln, die bereits teilweise zu einem Film koalesziert sind (b).

Dieses wirtschaftliche Interesse, aber auch die Weiterentwicklung insbesondere nicht-invasiver Untersuchungstechniken wie z.B. der Kleinwinkel-Neutronenstreuung, des strahlungslosen Energietransfers, der Raster-Kraftmikroskopie und diverser Variationen der Transmissionselektronenmikroskopie haben den Prozess der Filmbildung innerhalb der letzten zehn Jahre erneut in den Fokus wissenschaftlichen Interesses gerückt. Gerade die Tatsache, dass bei diesem Prozess eine heterogene, trübe Dispersion durch schlichtes Verdampfen von Wasser in einen homogenen, transparenten Polymerfilm übergeht, begründet überdies das Interesse von Seiten der Grundlagenforschung.

Erst die Untersuchungen der letzten zehn Jahre haben ein einheitliches Modell der Filmbildung geschaffen, welches den Prozess in mehrere Stadien einteilt. Im Detail lässt dieses Modell jedoch noch viele Fragen, wie beispielsweise das Schicksal von Emulgatoren oder die Rolle von Wasser, offen. Ebenso lässt sich mittlerweile die Fokussierung auf wenige Standardsysteme (beispielsweise Poly(n-butylmethacrylat)) beobachten. Im Mittelpunkt der in der Vergangenheit beschriebenen Untersuchungen standen zum einen die Ermittlung von Strukturinformationen, also beispielsweise die Oberflächenanalyse von Polymerfilmen mit der Rasterkraftmikroskopie oder die Charakterisierung der internen Struktur im Polymerfilm durch Untersuchungen mittels Gefrierbruchs-Transmissionselektronenmikroskopie, zum anderen die detaillierte Analyse der Dynamik der Polymerketten durch Fluoreszenz- und Neutronenstreuexperimente.

Im Verbund mit zwei weiteren Forschungsgruppen (AK Spiess, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz und AK Fuhrmann, TU Clausthal-Zellerfeld) sollten nun spezielle Sondenmethoden zur Untersuchung des Verlaufs der Filmbildung angewendet werden (diese Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes *Untersuchung von Teilchenbildung und Teilchenkoaleszenz in Kolloiddispersionen mit Hilfe von Tracermethoden* durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert). Durch Wahl der Sonde lassen sich Transport bzw. dynamische Eigenschaften in einzelnen Kompartimenten in dem komplexen System des sich bildenden Films abfragen. Die dynamischen Eigenschaften der Sonden sollten Rückschlüsse auf die Mechanismen bei der Filmbildung zulassen, z.B. inwiefern hydrophile Grenzflächen im Verlauf des Prozesses beteiligt sind. Allen beteiligten Gruppen standen identische Dispersionen der partizipierenden Industrieunternehmen (BASF AG, Clariant GmbH) zur Verfügung. Im AK Spiess wurde als Methode die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) verwendet. Die große Zahl kommerziell verfügbarer Spinsonden ermöglichte es, die chemischen Eigenschaften der verwendeten Sonden in einem breiten Rahmen zu variieren (z.B. bezüglich ihrer Hydrophilie). Dadurch war es möglich, alle am Filmbildungsprozess beteiligten Kompartimente (wässrige Phase, Polymer- und Grenzflächenphase) zu adressieren und ihre dynamischen Eigenschaften zu analysieren (zu den Ergebnissen dieser Untersuchungen siehe [3, 4]). Im AK Fuhrmann kamen Fluoreszenzuntersuchungen zum Einsatz, die es ermöglichten, den direkten Energietransfer zweier Fluoreszenzchromophore im Verlauf der Filmbildung zu beobachten. Ergebnisse hierzu sind in [3, 5] beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig versucht, die Methode der forcierten Rayleighstreuung (FRS) zur Untersuchung verfilmender Polymerdispersionen einzusetzen. Durch photochemisches Bleichen einer zugegebenen Farbstoffsonde mit einem durch zwei Laserstrahlen erzeugten Interferenzgitter wird bei dieser Methode der Probe ein Konzentrationsgitter bezüglich gebleichtem und ungebleichtem Farbstoff aufgeprägt. Der diffusive Abbau des Gitters lässt sich mittels einfacher Bragg-Streuung verfolgen. Aus den Intensitätsrelaxationszeiten lassen sich dann Diffusionskonstanten der Sonden bestimmen. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich insbesondere langsame Diffusionsprozesse (typischerweise sind Diffusionskoeffizienten

von 10^{-21} bis $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ zugänglich) verfolgen. Durch Farbstoffmarkierung kann die Dynamik verschiedener Bestandteile (z.B. Emulgatormoleküle oder Polymerketten) der verfilmenden Dispersion meßtechnisch zugänglich. Aus solchen Sondendiffusionsexperimenten können Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Umgebung der markierten Spezies (zum Beispiel lokale Viskositäten) gezogen werden.

Ziel dieser Arbeit war zunächst, mit einem einfachen Polymersystem und einer hydrophoben Sonde ein Messprotokoll zur systematischen Untersuchung filmbildender Dispersionen mittels forcierter Rayleighstreuung zu erarbeiten. Dazu sollte die Messmethode zur Untersuchung von noch feuchten Polymerfilmproben weiterentwickelt werden; dabei sollte der zugängliche Wassergehalt maximiert werden. Die Untersuchung der Wassergehaltsabhängigkeit der dynamischen Eigenschaften der eingesetzten Sonde sollte dann zu einer Charakterisierung der Filmbildungseigenschaften des untersuchten Systems führen.

Bei erfolgreicher Etablierung eines Messprotokolls sollte dieses eingesetzt werden, um zu untersuchen, inwiefern sich Veränderungen an der untersuchten Dispersion auf die dynamischen Eigenschaften der Sonde und somit auf die Transporteigenschaften des Polymerfilms auswirken. Im Detail sollte der Einfluss von Teilchenradien, Polymerhydrophilie und Emulgatorkonzentration auf die Filmbildung analysiert werden.

Schließlich sollte noch getestet werden, inwieweit es möglich ist, über das Messprotokoll fertige, aus wässrigen Dispersionen hergestellte Filme hinsichtlich wichtiger Produkteigenschaften wie der Resistenz gegenüber Wasseraufnahme zu charakterisieren.

In Kapitel 1 werden nach einer Einführung in die wichtigsten Konzepte der Filmbildung auch die Grundlagen der FRS beschrieben. Die untersuchten Systeme werden in Kapitel 2 vorgestellt. In Kapitel 3 wird auf die Durchführung und Auswertung der Messungen im Rahmen dieser Arbeit eingegangen. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse vorgestellt, die im Verlauf der Trocknung der Polymerdispersionen erhalten wurden. Zur Analyse wird ein Zwei-Zustands-Modell eingeführt, welches die Resultate quantitativ erfasst. Der Einfluss von Änderungen an der Zusammensetzung der Dispersionen auf den Verlauf der Trocknung wird am Ende dieses Kapitels vorgestellt und im Rahmen des Modells eingeordnet. In Kapitel 5 werden Materialeigenschaften von aus wässriger Dispersion hergestellter, trockener Polymerfilme und aus Polymerlösungen bzw. -schmelze gewonnener Filme anhand von Sondendiffusionsexperimenten verglichen. Das Verhalten dieser Filme gegenüber Exposition von Wasser wird in Kapitel 6 über Wasseraufnahmeexperimente gegenübergestellt.

Ein Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse ist bereits in der Fachliteratur publiziert [3, 6-8].

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll nach einer kurzen Vorstellung der Herstellungsmethode für Polymerdispersionen versucht werden, anhand einer Auswahl von Literaturergebnissen eine moderne Sicht des Prozesses der Filmbildung zu geben. Es schließt sich eine Beschreibung der Grundlagen der forcierten Rayleighstreuung und eine Einführung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diffusionsmodelle an.

1.1. Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation [9, 10] geht man von einem Ansatz aus, der Wasser, nahezu wasserunlösliches Monomer, Emulgator und wasserlöslichen Initiator enthält. Ein solches Szenario ist in Abbildung 1.1 gezeigt. Durch Rühren verteilt sich das Monomer im Wasser unter Bildung von Monomer-Tröpfchen (typischerweise $\sim 10^{10}$ Monomertröpfchen pro cm^3 ; Durchmesser eines Monomer-Tröpfchens $\sim 1 \mu\text{m}$). Als Emulgatoren werden amphiphile Verbindungen verwendet; sehr häufig wird beispielsweise das Natriumlaurylsulfat (NLS) eingesetzt. Diese werden in einer oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC, engl. = *critical micelle concentration*) liegenden Menge eingesetzt. Im Reaktionsansatz bilden sich Mizellen der Größe 4 – 10 nm aus (typischerweise $\sim 10^{18}$ Mizellen pro cm^3), in denen sich ein Teil des Monomeren einlagert (S_0 und S_m in Abbildung 1.1). Die Reaktion startet durch Zerfall des wasserlöslichen Initiators (häufig werden z.B. das Kalium- oder Natriumsalz des Peroxodisulfates verwendet) in Radikale. Diese diffundieren in die Mizellen (das Anzahlverhältnis von Mizellen zu Monomertröpfchen beträgt $\sim 10^8 : 1$, d.h. Diffusion der Radikale in die Monomertröpfchen findet nicht statt), um dort die Polymerisation zu starten (S_p in Abbildung 1.1). Der Reaktionsfortgang bleibt dadurch aufrecht erhalten, dass Monomere aus den Monomertröpfchen in die Mizellen diffundieren. Die Mizellen schwellen durch das gebildete Polymer an, und es bilden sich kugelförmige Polymerpartikel. Sind die Monomertröpfchen verbraucht, kommt die Reaktion zum Stillstand. Man erhält Partikel, deren Größe und Größenverteilung sehr stark von den eingestellten Reaktionsparametern (Konzentrationen, Rührgeschwindigkeit, Reaktionstemperatur, Reaktionsgefäß) abhängen. Zur Synthese bestimmter Teilchengrößen müssen die jeweiligen Reaktionsparameter für ein bestimmtes System empirisch ermittelt werden.

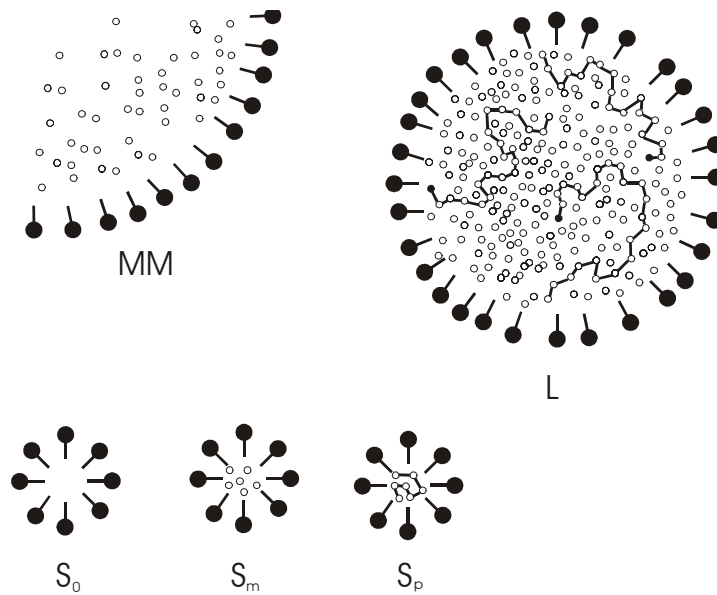


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung zur Emulsionspolymerisation (entnommen aus [10]). S_0 : leere, S_m : monomergefüllte Mizelle; S_p : Mizelle mit wachsender Polymerkette; **MM**: Monomertröpfchen; **L**: Latexteilchen. Nicht maßstäblich.

1.2. Filmbildung aus Polymerdispersionen

Während das Trocknen einer Polymerlösung zu einem Polymerfilm ein recht leicht verständlicher Prozess ist (siehe z.B. die in Abschnitt 2.3. angegebene Literatur in [11]), ist der Übergang von einer trüben, ungeordneten Polymerdispersion zu einem transparenten Film ein komplexer und teils unverstandener Vorgang. Seit etwa 50 Jahren wird versucht, diesen Filmbildungsprozess zu verstehen. Vier umfangreiche, aktuelle Veröffentlichungen fassen die Ergebnisse aus den letzten Jahren zusammen [11-14]. Sie liegen der folgenden Übersicht der bisherigen Erkenntnisse zur Filmbildung zugrunde.

1.2.1. Phänomenologie und Terminologie

Während der Ausdruck *Suspension* die kolloidale Verteilung eines Feststoffs in einer Flüssigkeit charakterisiert, bezeichnet *Emulsion* eine kolloidale Verteilung einer Flüssigkeit in einer Flüssigkeit. Daher rührt die Problematik bei der Bezeichnung der Endprodukte aus Emulsionspolymerisationen, da Polymere je nach Glasübergangstemperatur und Kettenlänge als viskose Flüssigkeiten oder als Festkörper aufzufassen sind. Darum wählt man häufig die allgemeinere Bezeichnung *Dispersion*, die mehrphasige Systeme bezeichnet, welche aus einer kontinuierlichen Phase und mindestens einer dispersen Phase bestehen. Synonym wird insbesondere im amerikanischen Sprachraum meist die Bezeichnung „*emulsion*“ verwendet, in Anlehnung an das Herstellungsverfahren, die Emulsionspolymerisation. Eine weitere gebräuchliche Bezeichnung ist *Latex*. Ursprünglich bezeichnet Latex die natürlich vorkommende Kautschukmilch und wurde ebenso für deren Substitutionsprodukte (Butadien-Styrol-Copolymerdispersionen) verwendet. In dieser Arbeit soll hauptsächlich der Begriff *Polymerdispersionen* verwendet werden.

Filmbildung bezeichnet die Gesamtheit der Prozesse, die ablaufen, damit sich aus einer trüben, wässrigen Polymerdispersion ein transparenter, rissfreier und mechanisch stabiler Polymerfilm bildet. Fälschlicherweise wird oft Transparenz als alleiniges Kriterium für das Endstadium der Filmbildung angesehen. Doch selbst wenn die Polymerpartikel noch nicht zu einem mechanisch stabilen Film verschmolzen sind, kann Transparenz vorliegen, da die noch vorhandenen Lücken zwischen den Partikeln kleiner sind als die Wellenlänge sichtbaren Lichts und dieses nicht streuen. Für das bloße Auge sind auch solche Proben transparent, der Prozess der Filmbildung ist aber nicht zu einem definitionsgemäßen Abschluss gekommen. Er kann nur oberhalb einer für jedes Polymersystem charakteristischen Temperatur vollständig ablaufen. Diese wird als *Minimale Filmbildungstemperatur* (MFT)¹ bezeichnet und hängt vom elastischen Modul der Partikel ab. Daher ist sie häufig nahezu identisch mit der Glasübergangstemperatur T_g des betrachteten Polymeren. Es wurden jedoch sowohl Fälle gefunden, für die $T_g < \text{MFT}$ als auch $T_g > \text{MFT}$ gilt [15, 16]. Die wichtigsten Einflüsse auf die MFT sollen hier kurz genannt werden: Das Einbringen hydrophiler Comonomere reduziert die MFT unter T_g , da diese die Wasseraufnahmekapazität des Polymers erhöhen und Wasser in solchen Systemen als Weichmacher wirkt [17, 18]. Analog kann ein mit dem Polymer kompatibler Emulgator als Weichmacher wirken und T_g und/oder MFT senken [19, 20]. In einigen Fällen wurde eine schwache Abhängigkeit der MFT von der Teilchengröße festgestellt. Bei einer ungefähren Verachtfachung der Teilchengröße liegt die Erhöhung der MFT zwischen 5 K [15] und 10 K [16]. Neueste Untersuchungen liefern neue Ansätze, um die MFT nicht mehr rein visuell zu bestimmen. So zeigten DuChesne et al. [21] einen einfachen Nachweis der Filmbildung über Interferenzmessungen.

Mittels Gravimetrie lässt sich der Filmbildungsprozess recht einfach verfolgen (siehe z.B. [22-25]). Auf Basis der in Abbildung 1.2 gezeigten Trocknungskurve, die bei solchen Experimenten typischerweise erhalten wird, wurden erste Modelle zur Filmbildung entworfen. Eine allgemein akzeptierte und häufig zitierte Einteilung des Filmbildungsprozesses in drei Stufen (Abbildung 1.3 und Abschnitte I bis III in Abbildung 1.2) geht letztlich auf eines dieser ersten Modelle zurück [22]:

I Verdampfen, Ordnung der Teilchen

Wasser verdunstet von der Latexoberfläche mit einer konstanter Rate, die der des reinen Serums [22, 24, 26] bzw. gerade 85 % der Verdunstungsrate von reinem Wasser [23, 24] entspricht. Diese Stufe endet damit, dass Polymerpartikel auf Kontakt kommen (im Idealfall bildet sich eine fehlerstellenfreie, dichteste Kugelpackung), der Volumenbruchanteil des Polymeren beträgt dann ~ 60 - 70 % (74 % für die dichteste Kugelpackung).

¹ Die MFT wird auf einer *Kofler-Bank* bestimmt. Im wesentlichen ist dies ein Metallblock auf dem ein Temperaturgradient eingestellt werden kann. Nach Aufbringen und vollständiger Trocknung der Polymerdispersion wird die MFT visuell bestimmt [1].

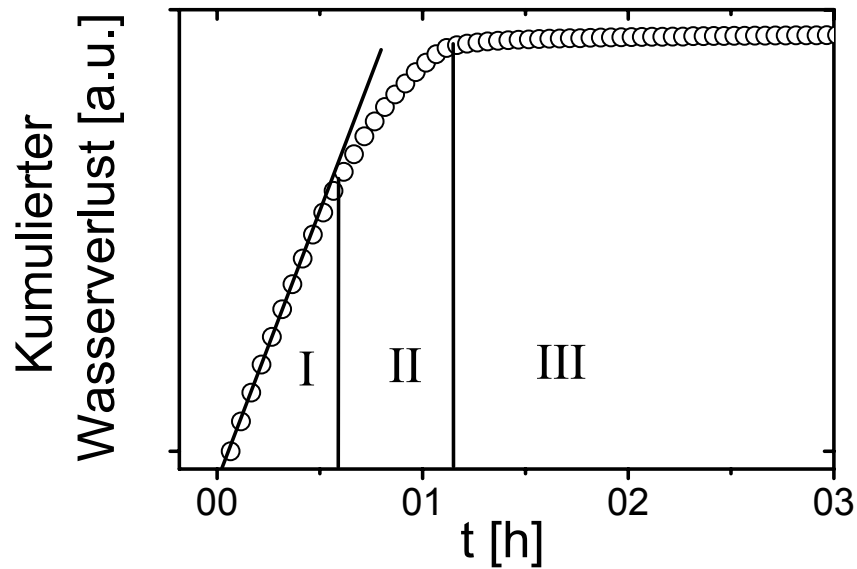


Abbildung 1.2: Typische Trocknungskurve eines Poly(n-butylmethacrylat)-Latex bei 40°C. Der kumulierte Wasserverlust beschreibt das Verdampfen von Wasser über die gesamte Probe gemittelt (diese trocknet mit einer Trocknungsfrent von der Peripherie zum Zentrum hin). Die Abschnitte **I** (Konstante Trocknungsrate, — lineare Anfangssteigung), **II** (Ende der konstanten Trocknungsrate) und **III** (Drastischer Rückgang der Trocknungsrate) entsprechen dem im Text beschriebenen Drei-Stufen-Modell nach Vanderhoff [22].

II Teilchendeformation

Für Temperaturen oberhalb der MFT kommen die Teilchen nun durch Deformation in irreversiblen Kontakt (in einigen Fällen kann dieser Schritt reversibel sein [27]). Die Verdampfungsrate nimmt dabei ab, denn durch den Kontakt der Partikel reduziert sich die für die Wasserverdampfung zur Verfügung stehende Oberfläche.

III Polymerkettendiffusion über Teilchengrenzen

Restwasser verdunstet jetzt diffusionskontrolliert, entweder durch Kanäle zwischen den Teilchen oder durch die geschlossene, poröse Polymerhaut. Die Verdampfungsrate geht stark zurück. Sie hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers ab. Für Temperaturen oberhalb T_g diffundieren in dieser Stufe Polymerketten über die Interpartikelgrenzen hinweg, was zur Bildung eines mechanisch stabilen Films führt.

Im Folgenden soll anhand dieser drei Stadien die Filmbildung genauer beschrieben werden.

1.2.2. Stufe 1 – Verdampfen von Wasser und Ordnung der Teilchen

Bringt man eine Polymerdispersion auf eine Oberfläche auf, so hängt deren Trocknungsverhalten von dem sich ausbildenden Meniskus ab. Drei unterschiedliche Verhaltensweisen sind in der Literatur beschrieben [25, 28-30]:

- i. Stellt sich ein *konvexer Meniskus* ein (was für einen Großteil der Dispersionen auf Glas zutrifft), so trocknet der Film mit einer Trocknungsfrent von außen nach innen.

- ii. Im Falle eines *konkaven Meniskus* (durch Aufbringen der Dispersion in Behältnissen mit senkrechten Wänden, also z.B. Bechergläser oder Teflonformen) trocknen die Dispersionen mit einer Trocknungsfront vom Zentrum nach außen.
- iii. Seifenfreie, monodisperse Dispersionen haben auf Glas einen Kontaktwinkel von nahezu 90° und somit einen *flachen Meniskus*. Dies führt zu homogener Trocknung, d.h. die trübe Dispersion geht kontinuierlich in einen transparenten Film über. Man beobachtet keine Trocknungsfront [30-33].

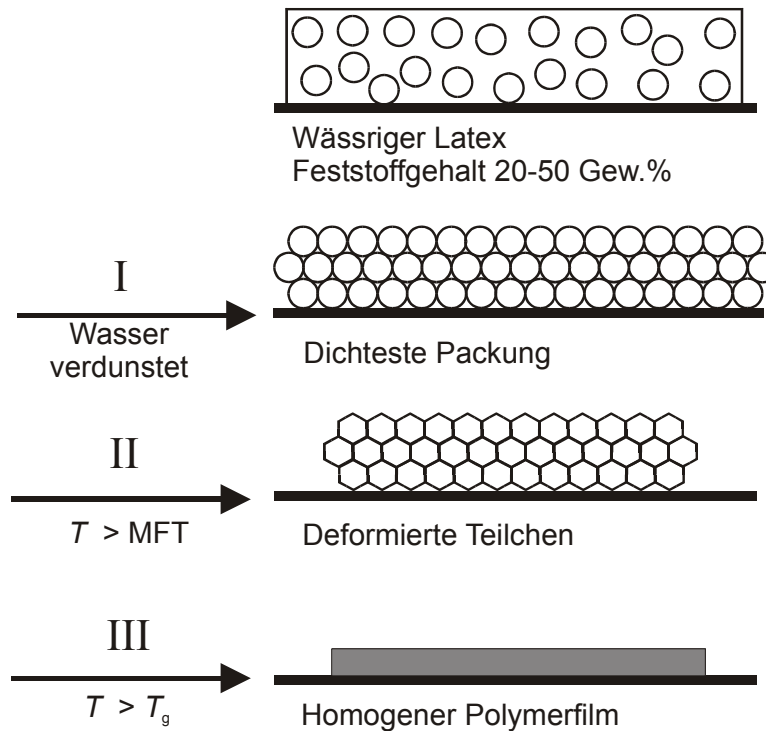


Abbildung 1.3: Schematisches Modell des Filmbildungsprozesses aus wässrigen Polymerdispersionen (nach [14]).

Die ersten aufgestellten Modelle, die anhand gravimetrischer Trocknungskurven entworfen wurden (Abbildung 1.2), konnten das Auftreten einer Trocknungsfront nicht erklären. So stellte Croll [23, 24] ein häufig zitiertes Modell auf, welches homogenes Trocknen beschreibt (entsprechend iii.). Seine experimentellen Beobachtungen widersprachen aber diesem Bild: Die untersuchten Dispersionen trockneten mit einer Trocknungsfront. In diesem Zwei-Stufen-Modell verdunstet Wasser von einer Grenzfläche, die in den Film wächst und eine poröse, trockene Schicht ausgeflockter Partikel an der Grenzfläche zu Luft (Abbildung 1.4) zurücklässt. Durch diese muss der Wasserdampf diffundieren, was die Tatsache erklärt, dass die Verdampfungsrate kleiner ist als die von reinem Wasser. Die poröse Schicht wächst im Verlauf des Trocknens in Richtung auf das Substrat. Unter ihr bildet sich ein Übergangsbereich dicht gepackter Teilchen über einer Wasserphase, die mobile Teilchen enthält. An der Grenzfläche zwischen Übergangsschicht und poröser Phase findet Wasserverdampfung statt. Ein kontinuierlicher Wasserfluss aus der Wasserphase unterhalb der Übergangsschicht erklärt die konstante Wasserverlustrate über einen vergleichsweise langen Zeitraum. Die kontinuier-

liche Verringerung der Verdampfungsrate (vgl. Abschnitt II in Abbildung 1.2) wird im Rahmen des Croll-Modells mit einer Veränderung in der Phase unter der porösen Schicht gedeutet: Zu Beginn des Abschnitts II in Abbildung 1.2 erreicht die Übergangsschicht das Substrat, die Wasserphase verschwindet. Nun sinkt die Wasserkonzentration in der Übergangsschicht kontinuierlich, was das Sinken der Verdampfungsrate erklärt (Abbildung 1.4).

Ein ähnliches Modell wurde bereits von Sheetz [26] ausgehend von theoretischen Überlegungen vorgeschlagen.

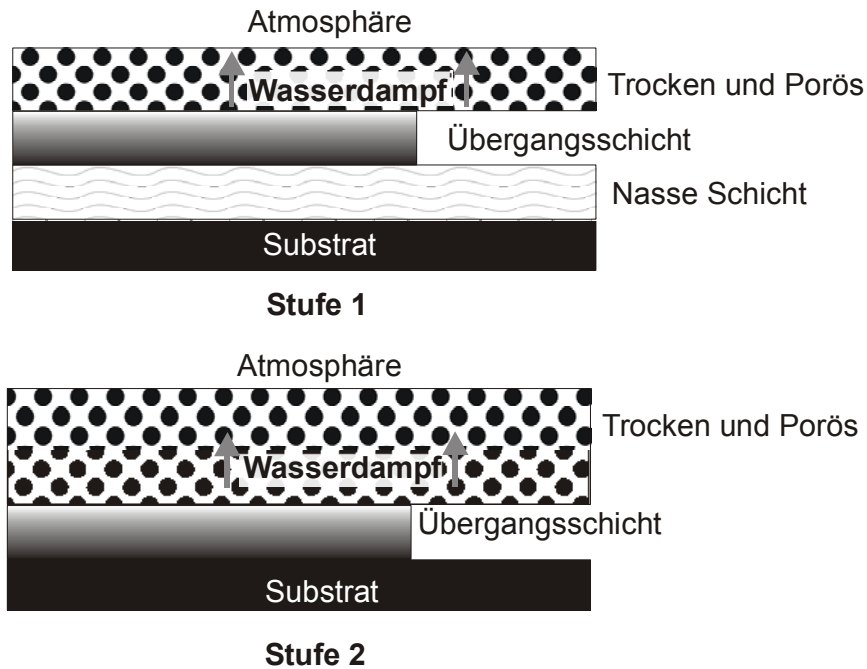


Abbildung 1.4: Zwei-Stufen-Modell der Filmbildung nach Croll [23, 24]. In Stufe 1 verdunstet Wasser durch eine trockene und poröse Schicht. In Stufe 2 geht die Verdampfungsrate stark zurück; die niedrige Konzentration an Wasser erniedrigt das chemische Potential bezüglich der Verdampfung.

Weitere Untersuchungen [34-37] legen nahe, dass die im Croll-Modell beschriebene poröse Schicht mit der Bildung einer Haut gleichzusetzen ist, die in einigen Fällen schon mit dem bloßen Auge zu sehen ist [35, 36], in anderen Fällen mit Hilfe von Raster-Elektronenmikroskopie [34] oder AFM [37] untersucht wurde.

Hwa [29] beschreibt als erster uneinheitliches, laterales Trocknen, also das in i. und ii. beschriebene Verhalten. Er unterschied drei Regionen im sich bildenden Film (siehe Abbildung 1.5): A) eine äußere, optisch transparente, trockene Region, C) eine zentrale, trübe, nasse Region, B) eine trübe Schicht zwischen den beiden anderen. Okubo [35] bestimmte gravimetrisch die Wassergehalte der einzelnen Regionen mit folgenden Ergebnissen: 5, 10 und 65 Gew.% Wasser respektive für die „trockene“ Region, die Zwischenschicht und die nasse Region.

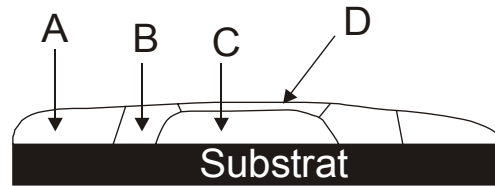


Abbildung 1.5: Schematisches Diagramm (Seitenansicht) einer Acrylat-Dispersion beim Trocknen. Man erkennt eine transparente „trockene“ Region (A), eine trübe nasse Emulsion im Zentrum der Probe (C) und eine „ausgeflockte“ Zone (B) zwischen diesen beiden Regionen. In einigen Untersuchungen wurde Hautbildung festgestellt (D). Entnommen aus [35].

Ein Modell zur Erklärung des uneinheitlichen Trocknens folgt aus Kleinwinkel-Neutronenstreuungsmessungen (SANS) von Chevalier et al. [30, 32]: Während nahezu des gesamten Trocknungsprozesses war der Teilchenabstand am Messpunkt konstant, um dann schlagartig zu einem Abstand entsprechend einer kristallinen Anordnung zu kollabieren, wenn die Trocknungsfront durchläuft. Die Interpretation von Chevalier [30, 32] ist in Abbildung 1.6 a) gezeigt. Wasser verdunstet von der feuchten Dispersion, diese hat einen Kontaktwinkel von $\sim 60^\circ$ zur Kante des trockenen Film. Diese wandert als Trocknungsfront in das Zentrum.

Winnik [14] und Juhué [33] untersuchten in solchen Dispersionen den „*last spot to dry*“, also das Zentrum einer Probe, in dem die Trocknungsfront zusammenläuft und das folglich zuletzt trocknet. Sie fanden mit AFM, dass dieser Bereich höher geordnet ist als der restliche Film und damit dieser Punkt nicht repräsentativ für die gesamte Probe ist. Daraus resultiert der wichtige Ratschlag, Messungen nicht ausschließlich an diesem Punkt vorzunehmen.

Eine zweite Erklärung für das Phänomen der Trocknungsfront folgt aus Untersuchungen mittels optischer Mikroskopie [38] (siehe Abbildung 1.6 b)). In diesem Bild wird angenommen, dass der Flüssigkeitsmeniskus unter die Höhe der Teilchen fällt, sobald diese auf dem Substrat immobilisiert wurden. Das Verdampfen des Wassers findet vornehmlich von der Phase immobilisierter Teilchen statt. Dadurch wird ein Teilchen- und Wasserfluss in Richtung auf die immobilisierten Partikel erzeugt. Für große Winkel Θ in Abbildung 1.6 b) ist dieser Fluss stark genug, um bereits immobilisierte Partikel anzuheben und weitere Partikellagen darunter anzuordnen. Daher kann dieses Modell auch erklären, dass Filme, die von der Peripherie mit einer Trocknungsfront in das Zentrum trocknen häufig am Rand dicker sind als im Zentrum, wie z.B. von Feng [39] beschrieben (die untersuchten Filme waren im Zentrum $\sim 25\%$ dünner als an der Peripherie).

Aktuelle Veröffentlichungen versuchen das Voranschreiten einer Trocknungsfront mathematisch zu modellieren. Zunächst wurde dies für nicht-deformierbare Partikel versucht [40]. Erweiterungen dieses Modells berücksichtigen unterschiedliche Mechanismen bei der Deformation der Partikel [41] (vergleiche auch Abschnitt 1.2.3). Die Anwendbarkeit dieses Modells konnte auch durch experimentelle Verfolgung der Trocknungsfront mit einer Digitalkamera demonstriert werden [42].

Dispersionen mit einer engen Partikelgrößenverteilung aus denen durch Waschen der größte Teil der Salze und des Emulgators entfernt wurde (in diesem Sinne also eine geringe ionische Stärke aufweisen) tendieren dazu, ohne Trocknungsfront in einen kontinuierlichen Polymerfilm überzugehen [30-33]. Untersuchungen mit AFM zeigen, dass die Oberflächen solcher Filme hochgeordnet sind. Die Anordnung der Partikel wird von der Ausbildung eines Kolloidgitters (fcc) in der trocknenden Dispersion dominiert. Deshalb spiegelt das in Abbildung 1.3 wiedergegebene Modell am ehesten das Verhalten solcher Dispersionen wieder. Gleichzeitig muss erwähnt werden, dass solche Dispersionen nur geringe Feststoffgehalte (~ 13 Gew.%) haben und somit für die praktische Anwendung weitgehend unbedeutend sind.

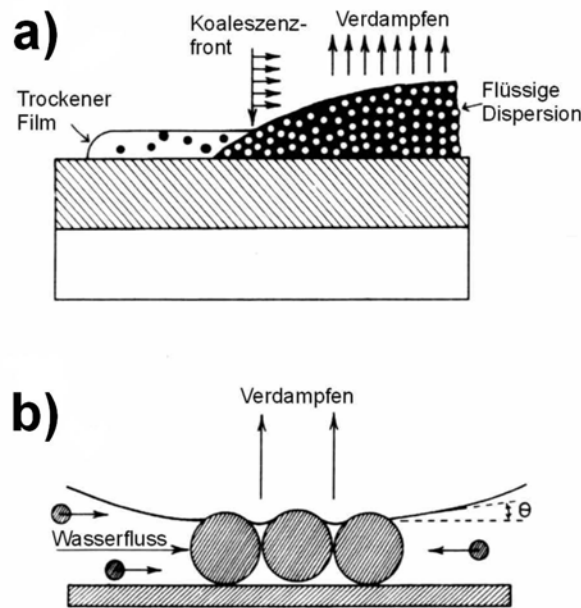


Abbildung 1.6: Modell der Trocknungsfront. **a)** Wasser verdampft von der Oberfläche der flüssigen Dispersion. Dieser flüssige Tropfen hat ungefähr einen 60° -Winkel zur trockenen Filmkante, die als Koaleszenzfront in das Zentrum wächst [32]. **b)** Verdampfen von Wasser beginnt dort, wo der Wasserstand unterhalb der Teilchen angelangt ist. Dadurch kommt ein Teilchen- und Wasserfluss in diesen trockenen Bereich zustande. Dies kann als Mechanismus für die Bildung und das Fortschreiten einer Trocknungsfront angesehen werden [38].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Trocknungsprozess entscheidend von dem Zusammenwirken der Dispersionseigenschaften und dem verwendeten Substrat beeinflusst wird. Darauf geht die Form des Meniskus zurück, der über die Art der entstehenden Trocknungsfront entscheidet. Welcher genaue Mechanismus dem Trocknen zugrunde liegt, ist nicht vollständig geklärt. Man muss annehmen, dass in den meisten Fällen Kombinationen der oben beschriebenen Mechanismen zusammenwirken.

1.2.3. Stufe 2 – Partikeldeformation

Bereits im Jahre 1956 sagte Brown [43] anhand theoretischer Betrachtungen voraus, dass die Polymerpartikel sich im Verlauf der Filmbildung in rhombische Dodekaeder deformieren sollten (Abbildung 1.7 a)). Joanicot et al. [30] konnten 1990 den ersten experimentel-

len Beweis dieser Vorhersage mit Hilfe von Transmissions-Elektronenmikroskopieuntersuchungen (TEM) erbringen. Etwas später wurden solche Strukturen auch mit der Gefrierbruchs-TEM untersucht (siehe [44] und Abbildung 1.7 b)).

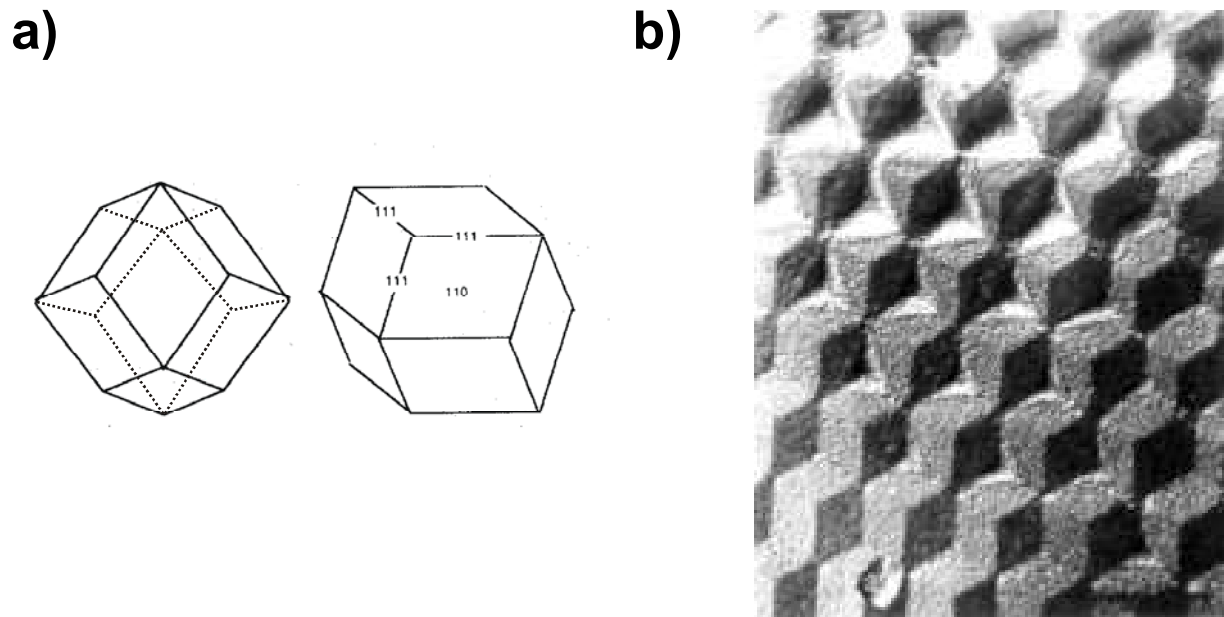


Abbildung 1.7: a) Ausbildung rhombischer Dodekaeder in der Deformationsphase der Filmbildung [32]. b) Gefrierbruchs-Transmissionselektronenmikroskopische (FFTEM) Aufnahme eines Polymerfilms, der bei 36°C aus einer seifenfreien P(BMA)-Dispersion ($\varnothing = 337$ nm) hergestellt wurde [31].

Welche Ursachen letztlich zur Partikeldeformation führen, ist Gegenstand jahrzehntelanger Diskussionen. Aktuelle Zusammenfassungen der unterschiedlichen Theorien finden sich in [45] und [46]. Allen bisher beschriebenen Mechanismen ist gemeinsam, dass sie das Problem auf die Deformation zweier benachbarter Partikel zurückführen. Unterschiedlich ist dabei die Beschreibung der Partikeleigenschaften. Zwei verschiedene Ansätze können identifiziert werden:

- i. Das *Frenkel-Modell* [47] (ursprünglich zur Beschreibung des Sinterns in Metallen und Keramiken entwickelt) nimmt viskose Teilchen an, die unter dem Einfluss von Oberflächenspannung deformieren. Neuere Arbeiten haben auch Viskoelastizitätseffekte in dieses Modell eingearbeitet [48].
- ii. Entsprechend dem klassischen *Hertz-Modell* [49] werden elastische Partikel angenommen. Johnson, Kendall und Roberts [50] haben diese Theorie erweitert, um Oberflächenspannung einzubeziehen (*JKR-Theorie*). Erweiterungen auf viskoelastische Materialien wurden ebenso beschrieben [51].

Durch diese Ansätze ist die Art des Widerstandes gegen eine Deformation festgelegt. Die vier klassischen Beschreibungen der Teilchendeformation unterscheiden sich in der Identifizierung der treibenden Kraft zur Deformation und sind im Folgenden kurz beschrieben: *Trocke-*

nes Sintern [47, 52], Kapillarthorie [43], Nasses Sintern [26, 53, 54] und das Sheetz-Modell einer Oberflächenschicht [26].

Trockenes Sintern

In diesem Modell (1951 von Dillon et al. [52] vorgeschlagen) wird die Grenzflächenspannung zwischen Polymer und Luft, γ_{pl} , als Triebkraft für den Deformationsprozess angesehen. Die durchgeführten Experimente [52] stimmen mit den Vorhersagen im Rahmen der Frenkel-Theorie [47] überein. Das Modell beinhaltet die Vorstellung, dass Partikel erst deformieren, wenn die Dispersion bereits getrocknet ist. Dies ist gleichzeitig der Hauptkritikpunkt (siehe z.B. Brown [43]): Im allgemeinen wird davon ausgegangen, dass das Verdampfen von Wasser und die Partikeldeformation parallel verlaufen.

Kapillarthorie

Durch den Kontakt dreier Partikel ist eine poröse Struktur mit interstitiellen Kapillaren vom Radius r proportional zum Kugelradius R definiert (Abbildung 1.8). Im Verlauf des Trocknens zieht sich die Grenzfläche Wasser-Luft in diese Kapillaren zurück. Nach Brown [43] sind die dadurch entstehenden Kapillarkräfte F_C die primäre Triebkraft für die Teilchen deformation. Diesen steht hauptsächlich der elastische Widerstand der Partikel F_R entgegen. Unter Annahme dicht gepackter Kugeln bestimmte Brown den Kapillardruck p_c zu:

$$p_c = 12,9 \frac{\gamma_{lw}}{R},$$

mit der Grenzflächenspannung Luft-Wasser, γ_{lw} . Der sich daraus ergebende Kompressionsdruck liegt in der Größenordnung von 10 MPa (für $R \approx 100$ nm), was sehr viel größer ist als der notwendige Druck, um eine Polymerschmelze zu verdichten. Aus diesen Betrachtungen konnte Brown ein Kriterium für die Filmbildung ableiten. Folgende Ungleichung muss demnach erfüllt sein:

$$G < \frac{35\gamma_{lw}}{R}.$$

Dabei ist G der Schermodul der Teilchen. Dessen Zeitabhängigkeit und der Weichmachereffekt des im Polymer gelösten Wassers sind in diesem Modell nicht berücksichtigt. Obwohl dieses Modell nach wie vor eines der populärsten ist, hat es einige Schwächen, die hier kurz genannt werden sollen:

- i. Die Kapillarkräfte werden fehlerhaft bestimmt [26, 55].
- ii. Die Annahme der Teilchen als elastische Körper ist unzureichend, denn Polymere haben viskoelastische Eigenschaften [15, 56].
- iii. Die Annahme, dass der Kontaktwinkel zwischen Polymer und Wasser 0° beträgt, ist nicht realistisch [26].

- iv. Hauptkritikpunkt vieler Autoren [15, 26, 57] ist, dass Kapillarkräfte allein nicht ausreichen, um vollständige Deformation zu erzielen, selbst wenn kleine Teilchen betrachtet werden.

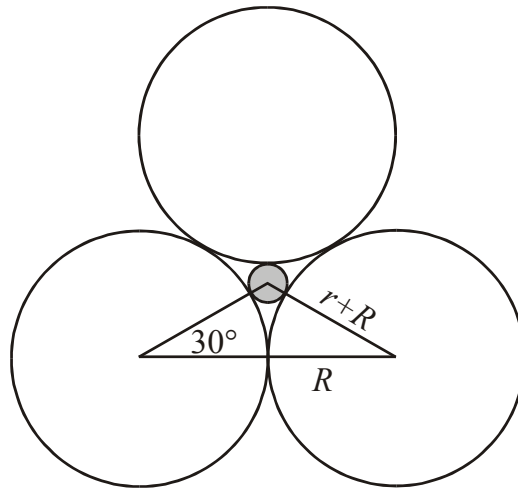


Abbildung 1.8: Geometrische Bestimmung des Kapillarradius r aus dem Kugelradius R im Rahmen der Brownschen Kapillarthorie der Deformation [43].

Nasses Sintern

Diese Theorie wurde erstmals von Vanderhoff et al. [53] vorgeschlagen. Die Deformation wird hierbei durch die Polymer-Wasser-Oberflächenspannung γ_{wp} vorangetrieben. Experimentelle Arbeiten von Sheetz [26] und Dobler [54] weisen allerdings daraufhin, dass die Kompaktierung unter nassen Bedingungen langsam vonstatten geht und deshalb das nasse Sintern kein dominanter Mechanismus bei der Filmbildung ist. Des Weiteren ist die Abgrenzung von Kapillareffekten schwierig.

Oberflächenschicht

In diesem 1965 von Sheetz [26] entworfenen Modell wird eine sich aufgrund der horizontalen Komponente der Kapillarkräfte gebildete Polymerhaut verantwortlich gemacht für das Entstehen einer Kompressionsarbeit auf den darunter liegenden feuchten Film (vgl. Abbildung 1.4). Diese Kompressionsarbeit resultiert aus dem Dampfdruck des Wassers, welches durch die Haut diffundieren muss. Für eine hypothetische Dispersion schätzt Sheetz diese Arbeit aus $W = -PdV$ ab, mit dem Wasserdampfdruck P und der Volumenänderung dV des Latex aufgrund des Wasserverlustes. Die resultierende Änderung der freien Energie ist mit 344 J für diese hypothetische Dispersion wesentlich größer als die Änderungen, die sich aufgrund der Reduktion der Partikel-Wasser-Grenzfläche (1,13 J) bzw. der Verminderung der Partikel-Luft-Grenzfläche (6,75 J) ergeben. Deshalb schließt Sheetz die letztgenannten Fälle aus. Auch experimentell konnte Sheetz dieses Modell belegen. Überraschenderweise fand es aber in der wissenschaftlichen Welt wenig Beachtung.

Neuere Arbeiten zur Partikeldeformation gründen sich auf diesen vier klassischen Modellen und versuchen im wesentlichen Korrekturen und Verfeinerungen anzubringen. Aufgrund der Vielzahl an Publikationen sei an dieser Stelle auf die bereits oben angesprochenen Zusammenfassungen verwiesen [45, 46].

Abschließend lässt sich sagen, dass es Einigkeit nur in einem Punkt gibt: Der Deformationsmechanismus ist komplex und stark abhängig von der Natur der Dispersion und den Filmbildungsbedingungen. Selbst die Frage, ob die Deformation in An- oder Abwesenheit von Wasser abläuft, ist bis heute nicht hinreichend beantwortet.

1.2.4. Stufe 3 – Interdiffusion der Polymerketten

Voyutskii [58] prognostizierte 1958, dass allein der Kontakt zwischen Latexpartikeln nicht ausreicht, um einen mechanisch stabilen und kontinuierlichen Film zu bilden. Hierzu müssen Polymerketten die Teilchengrenzflächen überwinden, also von einem zum anderen Latexkern diffundieren. Als Triebkraft dieser Interdiffusion ist der Entropiebeitrag anzusehen, der aufgrund der zusätzlichen Konformationsmöglichkeiten der Ketten entsteht. Die Zahl der möglichen Konformationen ist an Grenzflächen geringer als im Bulkpolymer. Für kurze Ketten wird die Diffusion dem Fickschen Gesetz folgen. Interessanter ist jedoch das Diffusionsverhalten langkettiger Polymere, die Verschlaufungen erzeugen können ($M_w > M_c$, mit der kritischen Molmasse für Verschlaufungen, M_c). Denn nur dadurch wird signifikante mechanische Verstärkung erzeugt. Diese Diffusion sollte dem Reptationsmodell [59] folgen.

Die Weiterentwicklung von Neutronenstreuung und strahlungslosem Energietransfer (DET) in den letzten 15 Jahren haben Experimente möglich gemacht, die die Interdiffusion von Polymermolekülen in homogenen Latexpartikeln beweisen. Hahn et al. [60] zeigten 1986 die Anwendbarkeit von SANS. Sie mischten eine deuterierte P(BMA)-Dispersion mit einer undeuterten. Aus dem Anwachsen des Radius der deuterierten Partikel konnte der effektive Diffusionskoeffizient der Polymerketten zu $D_{eff} = 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 90°C bestimmt werden. Er ist mit einem Fickschen Diffusionsmodell erklärbar. Linné et al. [61] fanden aus Untersuchungen an Polystyrol-Dispersionen, dass für vollständige mechanische Stärke die Interdiffusion auf der Größenordnung des Polymergyrationsradius R_g liegt. Eine aktuelle Übersicht zu SANS-Experimenten an filmbildenden Dispersionen findet sich in [62].

Über die erste Anwendung von strahlungslosem Energietransfer zur Untersuchung der Filmbildung wurde 1990 von Pekcan et al. [63] berichtet. Diese Technik verfolgt das Konzentrationsprofil von mit Donor- bzw. Akzeptorchromophoren markierten Polymerketten, die sich zu Beginn in isolierten, separaten Partikeln befinden. Das Mischen von donor- und akzeptormarkierten Ketten bei der Interdiffusion kann anhand der Zunahme der Quanteneffizienz ihres Energietransfers bestimmt werden. Ausführliche Untersuchungen an einer P(BMA)-Dispersion (1:1-Mischung von mit Phenanthren bzw. Anthracen markierten Partikeln) finden sich in [64-66]. Die Diffusionsraten wachsen mit steigender Temperatur und sinkendem Molekulargewicht. Die Temperaturabhängigkeit folgt dabei einem Arrhenius-

Verhalten [64]. Außerdem wurde der Effekt von *Koaleszenzhilfen* untersucht. Dies sind flüchtige, organische Verbindungen, die häufig zu Polymerdispersionen gegeben werden. Sie reduzieren den Modulus der Partikel und fördern auf diese Weise die Deformation, erniedrigen also die MFT. Nach dem Filmbildungsprozess verdampfen sie, die T_g des Polymeren steigt, und es bleibt ein Film mit guten mechanischen Eigenschaften zurück [67, 68]. Mit DET konnte gezeigt werden, dass Koaleszenzhilfen auch die Polymerinterdiffusion beschleunigen [69-71]. So erhöhen 3 Gew.% Texanol™ (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-mono-isobutyrate) den Diffusionskoeffizienten um eine Größenordnung, d.h. Texanol™ wirkt als Weichmacher, der das freie Volumen bei konstanter Temperatur erhöht. Nicht-ionische Emulgatoren zeigen einen ähnlichen Einfluss auf die Interdiffusion [69].

Wie oben angesprochen sollten insbesondere die frühen Stadien der Interdiffusion dem Reptationsmodell folgen. Alle bisherigen Studien konnten allerdings Ficksche Diffusionsmodelle mit Erfolg anwenden. Dies liegt vermutlich an der breiten Molekulargewichtsverteilung der Polymeren, die eine Verteilung der Diffusionskoeffizienten bedingt. Folglich sind Messungen nicht sensibel auf Unterschiede zwischen Diffusionsmechanismen. Diesem Problem wurde mit der Dispergierung anionisch hergestellter (und somit engverteilter) Polystyrole begegnet. Diese Dispersionen wurden mit SANS untersucht [72], allerdings ohne die erwarteten Reptationseffekte zu finden. Es wird vermutet [14], dass diese mit der sensitiveren DET-Methode ermittelt werden könnten. Solche Experimente wurden jedoch an Dispersionen mit enger Molekulargewichtsverteilung der Polymerketten noch nicht durchgeführt.

1.2.5. Einfluss des Emulgators auf die Filmbildung

Emulgatoren sind nahezu immer in Polymerdispersionen enthalten (einige häufig eingesetzte sind in Abbildung 1.10 gezeigt). Ihre erwünschte Eigenschaft ist die Stabilisierung der Dispersion. Sie beeinflussen aber auch die Teilchenordnung, den Trocknungsmechanismus, das Ausmaß der Teilchendeformation sowie Rate und Ausmaß der Polymerinterdiffusion. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Arten von Emulgatoren:

i. *Ionische Emulgatoren*

Am häufigsten werden anionische Emulgatoren eingesetzt, wie z.B. das NLS, aber auch Varianten wie das NDBS oder NOS₂₅ (vgl. Abbildung 1.10). In seltenen Fällen werden auch kationische Emulgatoren verwendet.

ii. *Nicht-ionische Emulgatoren*

Typische Vertreter dieser Emulgatorklasse sind Polyethoxylate von Alkylphenolen, die sich durch die unterschiedliche Kettenlänge der Poly(ethylenoxid)-Einheiten unterscheiden.

Als ein Maß für die Konzentration des Emulgators in der Dispersion kann der *Emulgatorbedeckungsgrad* χ betrachtet werden, der als Anteil der mit Emulgator belegten Partikeloberfläche zur Gesamtpartikeloberfläche definiert ist.

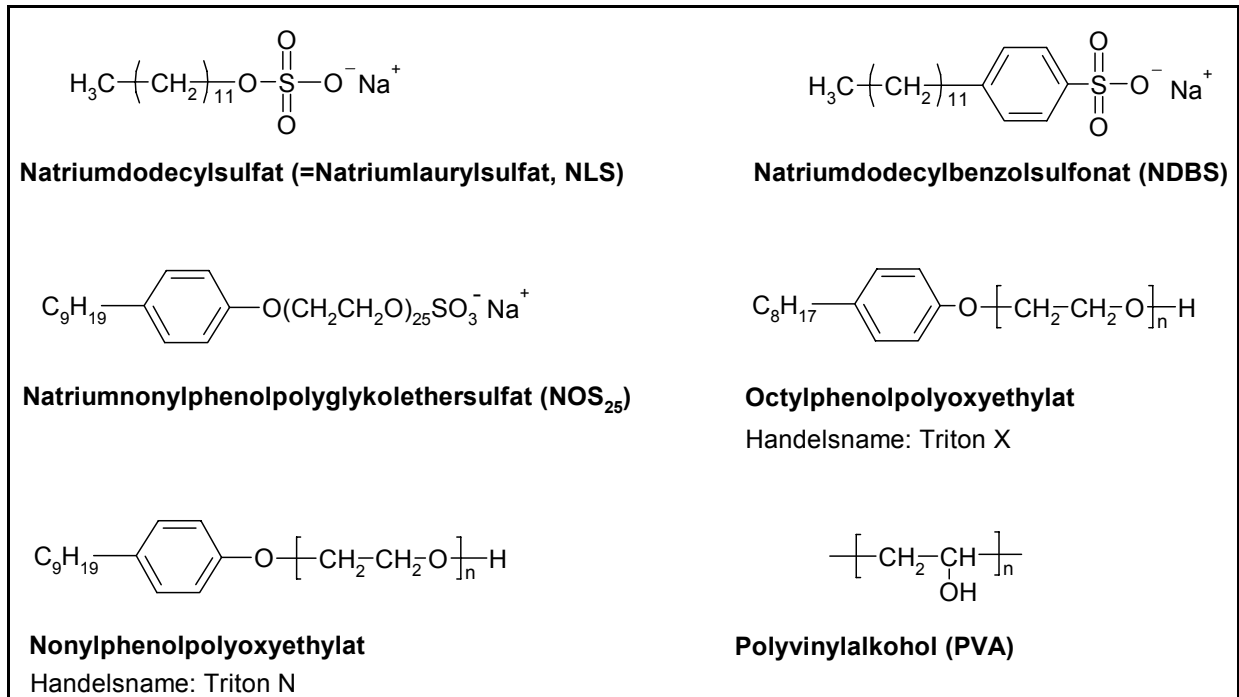


Abbildung 1.10: Auswahl ionischer und nicht-ionischer Emulgatoren, die typischerweise in der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden. Die Octyl- und Nonylphenoxylate (Triton[®] X und N) werden als Gemische mit verschiedenen langen Polyethylenoxid-Einheiten verwendet, für die Kettenlänge n wird jeweils ein Mittelwert angegeben.

1.2.5.1. Einfluss auf die Trocknung

Wie bereits angesprochen (Abschnitt 1.2.2) beeinflusst der Emulgator den Mechanismus der Filmbildung. In einigen Fällen hat der Emulgator zudem Einfluss auf die Verdampfungsrates des Wassers während der Trocknung.

Ein hydrophiler Emulgator kann zu langsameren Verdampfungsrates in späteren Filmbildungsstadien ($c_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \text{ Gew.}\%$) führen, da er das Wasser zurückhält [73]. Poly(vinylalkohol) (P(VA)) hat einen ähnlichen Effekt in Poly(vinylacetat)-Dispersionen (P(VAc)) [73]. Es wurde aber auch der gegenteilige Effekt gefunden: Die Anwesenheit von NDBS in P(VAc)-Dispersionen beschleunigt die Verdampfungsrates in den späten Stadien der Filmbildung. Isaacs [73] erklärt dies mit der durch den Emulgator bedingten Flockung und Gelbildung, welche eine größere Verdampfungsoberfläche ermöglichen.

Eine alternative Erklärung für die Beschleunigung des Trocknungsvorganges fanden Winnik und Feng [28]: Sie nehmen an, dass der Emulgator eine hydrophile Membran bildet, die den Wassertransport begünstigt. In ihren Experimenten beobachten sie, dass die Zugabe von NLS zu einer Emulgatorfreien Acrylat-Dispersion die Trocknungsrates beschleunigt. Dieser Effekt ist ausgeprägt und reproduzierbar. Die Beschleunigung ist dabei unabhängig von der zugegebenen Menge (2, 4, 6 oder 8 Gew.%).

1.2.5.2. Effekt auf Teilchenordnung und -packung

Bei Untersuchungen mit AFM [74, 75] wurde festgestellt, dass Monolagen von Emulgator auf der Oberfläche der P(BMA)-Latexpartikel (entsprechend einem Emulgatorbedeckungsgrad von $\chi = 100\%$) zu höchster Ordnung und dichtester Packung führen. Als Maß für diesen Einfluss wurde die Rauheit der Filmoberflächen Δ gewählt, die sich aus der Differenz von Maxima und Minima entlang des aus der AFM-Messung erhaltenen Höhenprofils ergibt (sog. *peak-to-valley*-Abstände) [74, 75]. Δ wurde in Abhängigkeit nachgegebener Mengen des ionischen Emulgators NOS_{25} untersucht und zeigt für $\chi = 100\%$ ein Minimum (Abbildung 1.11 a)) [74]. Nachfolgende Untersuchungen mit einem nicht-ionischen Emulgator ergaben dasselbe [75]: Volle Bedeckung der Latexpartikel führt zu einem Höchstmaß an Ordnung und dichtester Packung sowie minimaler Rauheit an der Filmoberfläche.

In einer ähnlichen Studie untersuchten Roulstone et al. [76] die Permeabilität eines P(BMA)-Films bezüglich Wasserdampf in Abhängigkeit von der NLS-Konzentration (Abbildung 1.11 b)). Auch hier wird ein Minimum für $\chi = 100\%$ erreicht. Es gibt in dieser Untersuchung keinen Beweis dafür, dass NLS in die Polymerpartikel eindringt. Stattdessen zeigt die optische Mikroskopie, dass NLS bei höheren Konzentrationen eine separate Phase und „Leitungen“ mit hoher Permeabilität ausbildet.

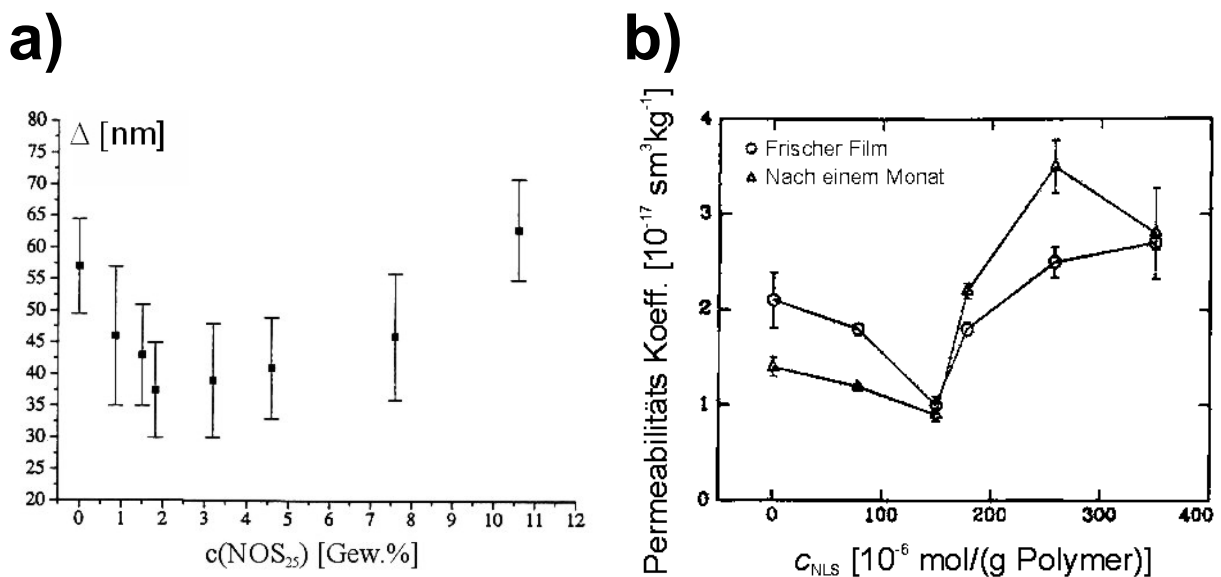


Abbildung 1.11: a) Rauheit der Oberflächen Δ (Definition im Text) von P(BMA)-Filmen in Abhängigkeit von der Konzentration nachträglich hinzugegebener Emulgators NOS_{25} , bestimmt mit AFM [74]. b) Abhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten in Bezug auf Wasserdampf von der Konzentration an NLS in einem P(BMA)-Film. Dargestellt ist der Zustand direkt nach der Filmbildung (\circ) und nach Altern über einen Monat (\triangle) [76].

1.2.5.3. Schicksal des Emulgators

Kientz und Holl [77] haben drei allgemeine Fälle für den Verbleib des Emulgators nach der Filmbildung diskutiert:

- i. Der Emulgator löst sich in der Polymerphase und wirkt als Weichmacher.

- ii. Es bilden sich separate Emulgatorphasen innerhalb des Films, die sich in „Taschen“ sammeln oder an die Grenzflächen mit Luft oder Substrat abgesondert werden.
- iii. Aufgrund von Adsorption an den Partikeloberflächen kommt es zur Ausbildung eines kontinuierlichen Emulgatornetzwerkes.

Experimentelle Hinweise konnten für jede der drei angesprochenen Möglichkeiten gefunden werden. Im Folgenden sollen diese Fälle kurz vorgestellt werden. Für weitere Informationen sei auf die ausführliche Darstellung dieser Thematik in [12] verwiesen.

Lösung und Plastifizierung

Es sind nur wenige Fälle bekannt, in denen *ionische* Emulgatoren sich im untersuchten Polymerfilm lösen. Meist liegt eine Inkompatibilität zwischen Polymer und Emulgator vor, so dass letzterer ausgeschwitzt wird (siehe nächsten Abschnitt). In P(VAc)-Filmen können sich NLS und NDBS jedoch lösen [78]. Weitere Untersuchungen von Vijayendran et al. [79] ergaben, dass nicht jeder anionische Emulgator in die P(VAc)-Partikel eindringen kann. Vielmehr ist die Löslichkeit des Emulgators abhängig von seiner Größe, Ladungsdichte und Form. Erstaunlicherweise kann sie durch Anwesenheit eines nicht-ionischen Emulgators inhibiert werden. Auch in einem Vinylacetat-Acrylat-Copolymer konnte die Löslichkeit von NLS nachgewiesen werden [79].

Völlig gegensätzlich ist das Verhalten der *nicht-ionischen* Emulgatoren. Deren bessere Kompatibilität mit dem Polymermaterial ermöglicht die Löslichkeit in einer Vielzahl von Polymersystemen. Mit Permeabilitätsmessungen [76], aber auch DMA- (Dynamisch-Mechanische Analyse) [19, 77] und DET-Untersuchungen [69, 80] konnte die Löslichkeit einer Reihe von Nonylphenoxylaten mit unterschiedlich langen P(EO)-Einheiten (10, 20 und 40 Ethylenoxideinheiten) nachgewiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Abschätzung der Löslichkeit eines nicht-ionischen Emulgators in einem bestimmten Polymersystem möglich ist, wenn man den HLB-Wert (von engl. *Hydrophilic Lipophilic Balance*) betrachtet [20]. Der HLB-Wert gibt das Verhältnis der hydrophilen zu den lipophilen Anteilen in dem Emulgator wieder.

Phasenseparation und Ausschwitzen von Emulgator

Eine kaum zu überschauende Zahl von Untersuchungen mit verschiedenen Emulgatoren und Polymersystemen wurde durchgeführt, um insbesondere das Ausschwitzen des Emulgators zu untersuchen. Für die Gesamtheit der Untersuchungen sei auf die in [12] zitierte Literatur verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit soll versucht werden, einige möglichst generelle Aspekte dieses Effektes herauszustellen.

Aus einer Vielzahl von Untersuchungen folgt, dass bei einer Inkompatibilität zwischen Emulgator und Polymer der Emulgator aus dem Film ausgeschwitzt wird. In den meisten Fällen wurde beobachtet, dass *anionische* Emulgatoren (z.B. NLS und NDBS) sowohl an die Polymer/Substrat- als auch an die Polymer/Luft-Grenzfläche ausgeschwitzt werden [81-83].

In vielen Fällen wird der Emulgator bis zur Sättigung in den oberen 1 bis 1,5 nm des Polymerfilms angereichert [82].

Mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) konnten drei Schlüsselfaktoren für das Ausmaß des Ausschwitzens eines Emulgators bestimmt werden [77]:

- i. Die Ausgangsverteilung des Emulgators im nassen Latex.
- ii. Desorption des Emulgators während der Filmbildung.
- iii. Mobilität des Emulgators während der Trocknung und im trockenen Film.

Diese Faktoren sind auf molekularer Ebene abhängig von den spezifischen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Emulgator. So konnte mit Hilfe von Spektroskopie die spezifische Wechselwirkung der Sulfatgruppe in NLS mit Carbonsäuregruppen nachgewiesen werden [84], die durch Neutralisation der Säurefunktion eliminiert werden konnte. Durch Anwesenheit eines aromatischen Ringes in Nachbarschaft zur Sulfatgruppe (NDBS) wird diese Wechselwirkung ebenso beeinflusst [85].

Es gibt experimentelle Beweise für die Desorption von Emulgatoren von koaleszierenden Teilchen während der Filmbildung [86, 87]. Solche Untersuchungen wurden in neueren Arbeiten auf die Fragestellung erweitert, inwiefern die Zugabe von Koaleszenzhilfsmitteln die Desorption beeinflusst. Untersuchungen mit AFM zeigen, dass Texanol das Ausschwitzen von SDS aus einem P(BMA)-Latex fördert [33]. Diese Filme trocknen von außen nach innen und zeigen eine erhöhte Konzentration ausgeschwitzten Emulgators im Zentrum des Films.

Das Ausschwitzen von *nicht-ionischem* Emulgator hängt vom HLB-Wert ab. Bradford und Vanderhoff [88] haben mittels Elektronenmikroskopie die Oberflächen von Filmen aus einer Poly(styrol-co-butadien)-Dispersion² mit nachträglich zugefügten Nonylphenoxylaten untersucht. Für mehr als 20 Ethylenoxid-Einheiten (EO) beobachteten sie ein Ausschwitzen des Emulgators. Emulgatoren mit kürzeren EO-Einheiten (4-15) wurden im Polymer gelöst. Offensichtlich nimmt die Löslichkeit dieser Emulgatoren mit zunehmender Länge der EO-Ketten ab. Bei diesen Untersuchungen ergab sich weiterhin, dass das Substrat kaum einen Einfluss auf die Ausschwitzrate oder -menge hat.

Existenz von Membranen und kontinuierlichen Phasen

Lichtstreuuntersuchungen an P(VAc)-Filmen, die mit Polyvinylalkohol (P(VA)) stabilisiert waren, zeigen, dass eine kontinuierliche Matrix des P(VA) gebildet wird, in der jedes Latex-Teilchen von P(VA) umgeben ist [89, 90]. Dieses kontinuierliche P(VA)-Netzwerk verbessert die mechanischen Eigenschaften von P(VAc) [17]. Das P(VA) vermindert das Ausmaß an Koaleszenz (EM). Ein eingeschränkter Zwischenteilchenkontakt und Interdiffusion führen zu Faserverbindungen zwischen den Teilchen, was zum Aufklären des Films führt [89]. Aus Untersuchungen mit DMA, konnten Informationen über die Grenzschicht zwischen

² Diese Dispersion enthielt bereits einen ionischen Emulgator (2 Gew.%). Bradford und Vanderhoff konnten aber demonstrieren, dass dieser nicht ausgeschwitzt wird. Sie nahmen daher an, dass diese Dispersion eine gute Basis zur Untersuchung des Ausschwitzens nicht-ionischer Emulgatoren darstellt.

P(VA) und P(VAc) gewonnen werden. Derart wurde auch der Volumenbruch von P(VA) in der kontinuierlichen Phase bestimmt. Werden die Filme erhitzt, so kommt es zu Phasenumordnungen durch molekulare Diffusion. Unverbundene P(VA) Cluster koaleszieren und bilden eine kontinuierliche Matrix in der die P(VAc)-Teilchen eingebettet sind.

1.3. Die forcierte Rayleighstreuung (FRS)

Die Grundidee dieser Methode, die auch als holographische Gittertechnik (engl.: *holographic grating technique*) bezeichnet wird, ist die Erzeugung eines dynamischen Gitters in der Probe mittels Laserinterferenz. Dies ermöglicht die Bestimmung des Diffusionsverhaltens von geeigneten Sondenmolekülen bzw. mit Farbstoffen markierten Substanzen durch ein Bragg-Streuexperiment am erzeugten Gitter. Im Jahre 1972 wurde die Durchführung der forcierten Rayleighstreuung erstmals von Eichler [91, 92] beschrieben.

Die FRS ist insbesondere zur Untersuchung langsamer Diffusionsprozesse geeignet, typischerweise sind Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-21} bis $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ zugänglich [93]. In der Vergangenheit wurde diese Methode erfolgreich auf zahlreiche Fragestellungen angewendet: Polymerdiffusion in der Schmelze [94-96], Kolloiddiffusion in hoch-konzentrierten Dispersionen [97, 98], Sondendiffusion am Glasübergang [99-107], Diffusion in heterogenen Materialien (z.B. Blockcopolymerschmelzen [108-112]), Sondendiffusion in Polymerlösungen [113, 114], in Oligomerschmelzen [115] und in Emulgatorsystemen [116].

Der Ablauf einer FRS-Messung lässt sich in drei Schritte unterteilen: i) Die *Interferenz* zweier Laserstrahlen wird im Probenvolumen erzeugt. ii) Durch eine Photoreaktion wird die Amplitudenmodulation des Interferenzgitters als Modulation der Farbstoffkonzentration in der Probe gespeichert. iii) Aufgrund der Diffusion der Farbstoffsonde wird das Konzentrationsgitter abgebaut (*Dynamisches Gitter*); die Relaxationszeit dieses Prozesses kann aus einem Bragg-Streuexperiment gewonnen werden.

Anhand dieser drei Prozesse soll in den nächsten Abschnitten kurz die Grundlage für das Verständnis der FRS-Messungen dargelegt werden. Eine ausführlichere und allgemeinere Darstellung findet sich in [117].

1.3.1. Zwei-Strahl-Interferenz und Interferenzgitter

Betrachtet man Laserlicht in der TEM₀₀-Mode (das bedeutet u.a., dass ein Gaußförmiges Strahlenprofil vorliegt), so lässt sich die Interferenzzone zweier Strahlen entsprechend Abbildung 1.12 a) beschreiben. Vereinfachend wird dabei angenommen, dass die Strahlen als ebene Wellen beschrieben werden können [117]. Die zur Beschreibung des Interferenzgitters notwendigen Größen sind in der Abbildung 1.12 eingeführt: Zwei Laserstrahlen (A und B) der Intensität $I_0/2$ und der Wellenlänge λ interferieren unter einem Winkel Θ . Die Ausbreitungsrichtung der beiden Strahlen ist durch die Wellenvektoren \vec{k}_A und \vec{k}_B festgelegt, durch die auch der Gittervektor \vec{q} definiert ist (Abbildung 1.12 b)):

$$\vec{q} \equiv \vec{k}_A - \vec{k}_B. \quad [1.1]$$

Aus der Winkelbeziehung der Wellenvektoren lässt sich ein Ausdruck für den Betrag des Gittervektors $|\vec{q}|$ ableiten (siehe Abbildung 1.12 b)):

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin(\Theta/2)}{\lambda}. \quad [1.2]$$

$|\vec{q}|$ hängt mit der Gitterkonstanten Λ des entstehenden Interferenzgitters zusammen:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} = \frac{\lambda}{2 \sin(\Theta/2)}. \quad [1.3]$$

Die Wellenvektoren \vec{k}_A und \vec{k}_B , die Wellenlänge λ und der einschließende Winkel Θ sind im untersuchten Material zu bestimmen. Bei Betrachtung von Gl.[1.3] ist also noch ein Effekt des Brechungsindex n zu beachten. Für die Wellenlänge im Medium (Index i) gilt: $\lambda_i = \lambda/n$. Für den Winkel gilt das Snelliussche Brechungsgesetz: $n \sin(\Theta_i/2) = \sin(\Theta/2)$. Einsetzen in Gl.[1.3] ergibt dann, dass diese unabhängig vom Brechungsindex ist.

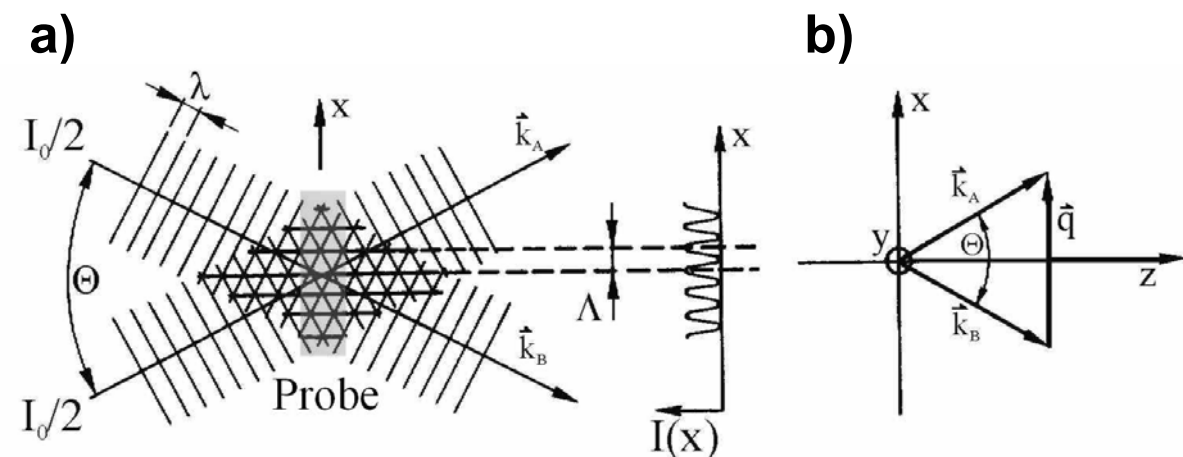


Abbildung 1.12: Erzeugung eines Interferenzgitters zweier Laserstrahlen (A und B) der Wellenlänge λ mit der Intensität I_0 und Wellenvektoren \vec{k}_A und \vec{k}_B . **a)** Skizze des entstehenden Interferenzgitters mit der Gitterkonstanten Λ . **b)** Bestimmung des Streuvektors \vec{q} [117].

Durch Variation des Winkels Θ kann die Gitterkonstante Λ variiert werden. Der Maximalwert für Λ ist zum einen durch den Durchmesser des Laserstrahls limitiert, zum anderen durch die experimentellen Möglichkeiten der exakten Strahlteilung. Typische experimentell erreichbare Werte liegen bei $\sim 100 \mu\text{m}$ [117]. Als untere Grenze ergibt sich ein Wert von $\Lambda = \lambda/2$, wenn die zwei Anregungsstrahlen antiparallel sind ($\Theta = 180^\circ$).

Die bisher beschriebene *Transmissionsgeometrie* lässt allerdings nur Winkel von $\Theta < 90^\circ$ zu. Um auch höhere Winkel einzustellen, bedient man sich der sog. *Reflexionsgeometrie*. Hierbei kommen die Strahlen von beiden Seiten der Probe.

Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten erhält man nun eine Abhängigkeit vom Brechungsindex der Probe. Es gilt [93]:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|\vec{q}|} = \frac{\lambda_i}{2 \sin((\pi - \Theta_i)/2)} = \frac{\lambda}{2\sqrt{[n^2 - \sin^2(\Theta/2)]}} \quad [1.4]$$

Unabhängig von der Strahlengeometrie bei der Erzeugung des Gitters lässt sich die Intensitätsverteilung entlang der x -Achse in Abbildung 1.12 bestimmen, es ergibt sich [117]:

$$I(x) = I_0 [1 + \cos(|\vec{q}|x)]. \quad [1.5]$$

Dabei wurde angenommen, dass S-Polarisation (d.h. die Amplituden der beiden Strahlen stehen senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung) vorliegt. Die Intensität ist voll moduliert und variiert zwischen 0 und $2I_0$. Für weitere Polarisationskombinationen siehe [117].

Die bisher angestellten Überlegungen berücksichtigen noch nicht die räumlich beschränkte laterale Ausdehnung der Interferenzzone. Die Intensitäten variieren demnach ebenso als Funktion von x, y, z , zusätzlich zur Modulation in x -Richtung. Nimmt man TEM₀₀-Mode an, so erhält man nach längerer Rechnung (siehe [118, 119]) die in Abbildung 1.13 gezeigte Interferenzzone für gleiche Intensitäten.

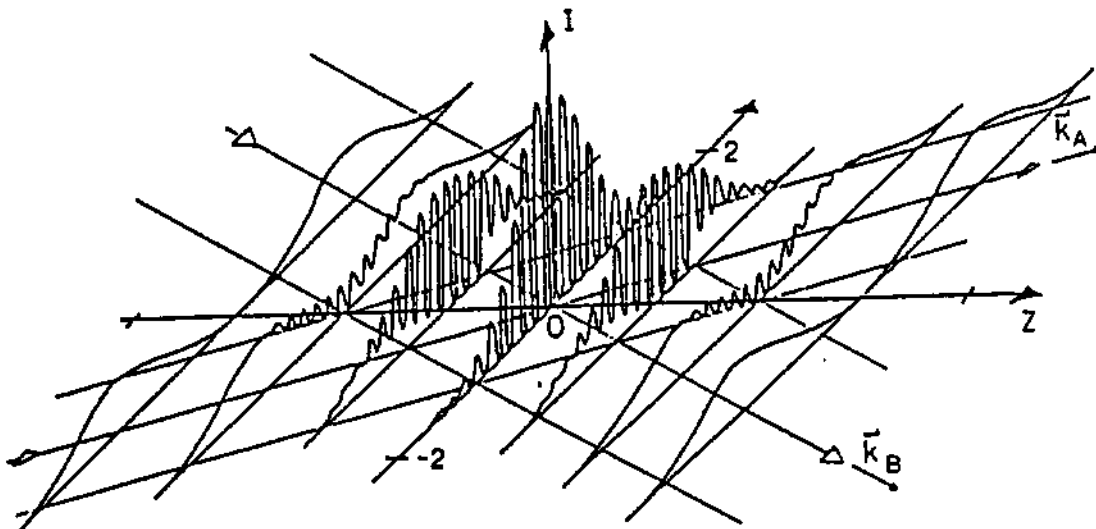


Abbildung 1.13: Intensitätsverteilung im Volumengitter gebildet durch Überlagerung von zwei Strahlen mit Gaußschem Strahlprofil und identischen Intensitäten [117].

Die bisher beschriebenen Überlegungen gelten nur unter der Annahme idealer ebener Wellen. Um diese Näherung zu erfüllen, müssen im Experiment die folgenden drei Randbedingungen berücksichtigt werden [117]:

- i. Die Breite des Überlappungsbereiches der Strahlen in der Probe entlang der x -Achse in Abbildung 1.12, die sog. Wechselwirkungszone w , sollte groß sein im Vergleich zur Gitterkonstanten

$$w \gg \Lambda. \quad [1.6]$$

Diese Bedingung limitiert das Fokussieren der Strahlen, um die Intensität zu erhöhen. Der Laserstrahl sollte auf einen Durchmesser von ca. 1 mm aufgeweitet werden, um Gl.[1.6] gut zu erfüllen.

- ii. Die Überlappungslänge z_0 der zwei Strahlen in der Ausbreitungsrichtung muss groß sein im Vergleich zur Probendicke d

$$z_0 \gg d. \quad [1.7]$$

Dadurch wird unter Umständen der Winkel Θ zwischen den Strahlen limitiert, weil mit steigendem Winkel die Überlappungslänge abnimmt.

- iii. Die Abschwächung des Anregungsstrahls in der Probe muss vernachlässigbar sein

$$\kappa d \ll 1, \quad [1.8]$$

mit dem Absorptionskoeffizienten κ des Materials bei der Wellenlänge λ . Diese Bedingung schließt den Gebrauch jener Wellenlängen aus, die vom untersuchten Material stark absorbiert werden.

Die Beschreibung laser-induzierter Gitter vereinfacht sich, wenn die Bedingungen i.-iii. erfüllt sind. In den weiteren Betrachtungen wird, falls nicht anders angegeben, von deren Einhaltung ausgegangen.

1.3.2. Materialantwort, Erzeugung des Gitters in der Probe

Bringt man eine Probe in die oben beschriebene Interferenzregion (wie in Abbildung 1.12 a) bereits angedeutet), so bildet sich aufgrund von Licht-Materie-Wechselwirkungen (beispielsweise Absorption) eine räumliche Modulation einer Materialeigenschaft, z.B. der Population eines elektronisch angeregten Zustands. Im einfachsten Fall koppelt die Materialanregungsamplitude ΔX an die Intensitätsmodulationsamplitude ΔI [117]:

$$\Delta X = g(\lambda)\Delta I \quad [1.9]$$

mit dem Kopplungskoeffizienten $g(\lambda)$, der von Art der Materialanregung und der Wellenlänge abhängt. Die Materialanregung wiederum koppelt an den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten κ , die dann ebenso eine gitterähnliche Modulation mit den Amplituden $\Delta n(\lambda)$ und $\Delta \kappa(\lambda)$ zeigen. Das heißt jede Modulation einer Materialeigenschaft mit der Amplitude ΔX wird begleitet von einem optischen Gitter mit den Amplituden:

$$\Delta n = (\partial n / \partial X)\Delta X, \quad [1.10]$$

$$\Delta \kappa = (\partial \kappa / \partial X)\Delta X. \quad [1.11]$$

Im Falle einer Photoreaktion eines beigemischten Farbstoffes sind folglich die Brechungsindexmodulation $\Delta n(x,t)$ bzw. die Modulation des Absorptionskoeffizienten $\Delta \kappa(x,t)$ proportional zur Modulation der Konzentration $\Delta C(x,t)$ an ungebleichtem Farbstoff. Häufig ist eine der

Kopplungskonstanten sehr klein, so dass das Gitter entweder vom *Phasentyp* ($\Delta\kappa = 0$) oder vom *Amplitudentyp* ($\Delta n = 0$) ist.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde den Proben ein Farbstoff beigemischt, der bei der verwendeten Laserwellenlänge zu einer farblosen Verbindung reagiert. Somit führt die Intensitätsmodulation im Interferenzvolumen zu insgesamt zwei Konzentrationsmodulationen, nämlich bezüglich der Konzentration gebleichten Farbstoffs und ungebleichten Farbstoffs. Aufgrund der gegebenen Intensitätsmodulation weisen diese beiden Konzentrationsgitter einen Phasenunterschied von π auf.

Zunächst wird die Konzentrationsmodulation des ungebleichten Farbstoffs betrachtet. Wegen der in Gl.[1.9] gezeigten direkten Proportionalität folgt für die Konzentrationsmodulation des ungebleichten Farbstoffs zum Zeitpunkt $t = 0$ direkt nach dem Einbleichvorgang [93]:

$$C(x,0) = C_{\min} + \frac{1}{2}(C_{\max} - C_{\min}) \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \right], \quad [1.12]$$

mit der minimalen Konzentration an ungebleichten Farbstoff C_{\min} (entsprechend den Maxima des Intensitätsverlaufes). C_{\max} ist die Ausgangskonzentration des Farbstoffs vor dem Einbleichen.

1.3.3. Detektion und dynamischer Zerfall des Gitters

Auch die Theorie der Lichtstreuung an holographischen Gittern ist in der Literatur bereits ausführlich beschrieben [117]. Daher sollen hier nur die wesentlichen Gleichungen aufgezeigt werden. Die Effizienz des Gitter ξ ist nach Kogelnik gegeben durch [117, 120]

$$\xi = \frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\kappa d}{\cos(\Theta/2)}\right) \left[\sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda \cos(\Theta/2)}\right) + \sinh^2\left(\frac{\pi \Delta\kappa d}{4 \cos(\Theta/2)}\right) \right], \quad [1.13]$$

mit d : Probendicke,
 Θ : Bragg-Winkel.

Der erste Term dieser Gleichung entspricht dem Intensitätsverlust durch Absorption des Farbstoffs. Für reine Phasenhologramme ($\Delta\kappa = \kappa = 0$) kann also eine maximale Effizienz von $\xi_{\max} = 1$ erreicht werden. Für reine Amplitudenhologramme ($\Delta n = 0$) liegt die maximale Effizienz allerdings nur bei $\xi_{\max} = 0,04$.

Für kleine Werte von $d\Delta n$ und $d\Delta\kappa$ geht die Entwicklung von Gl.[1.13] in folgenden Zusammenhang über:

$$\xi = k_1 \Delta n^2 + k_2 \Delta\kappa^2, \quad [1.14]$$

k_1 und k_2 sind konstante Parameter. In diesem Fall spricht man von *schwachen Gittern*. Δn und $\Delta\kappa$ sind, wie in Gln.[1.10] und [1.11] gezeigt, der Konzentrationsänderung proportional. Damit ist auch der zeitliche Intensitätsverlauf der zeitlichen Änderung der Konzentration proportional (vgl. [93]).

Im Falle Fickscher Diffusion folgt der Abbau des Konzentrationsgitters dem 2. Fickschen Gesetz:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t). \quad [1.15]$$

Diese Differentialgleichung ist durch Separationsansatz leicht zu lösen. Für den zeitabhängigen Teil ergibt sich:

$$C(t) = C_0 \cdot \exp(-Dq_\lambda^2 t) = C_0 \cdot \exp(-t/\tau). \quad [1.16]$$

Unter der Annahme schwacher Gitter [117] ist die Streueffizienz des Gitters proportional zum Quadrat der Modulationsamplitude (vgl. Gl.[1.14]). Daher ist das FRS-Signal ebenso durch einen exponentiellen Abfall beschrieben:

$$I(t) = I(0) \cdot (\exp(-t/\tau))^2 = I(0) \cdot \exp(-2 \cdot t/\tau). \quad [1.17]$$

In einem räumlich inhomogenen Medium wird der FRS-Abfall nicht-exponentiell, da die Sonde durch Bereiche hoher und niedriger Mobilität diffundiert. Diese Situation trifft man auch in Polymermaterialien in der Nähe des Glasübergangs [93]. Sie wird durch eine Verteilung von Relaxationszeiten oder Diffusionskoeffizienten beschrieben. Diese Verteilung wird üblicherweise durch eine gestreckte Exponentialfunktion (Kohlrausch-Williams-Watts, KWW) anstelle von Gl.[1.17] beschrieben. Die FRS-Intensität wird also

$$I(t) = I(0) \left(\exp\left(-\left(t/\tau\right)^\beta\right) \right)^2. \quad [1.18]$$

Der Streckungsparameter, $\beta \leq 1$, stellt ein Maß für die Inhomogenität der Probe dar. Der Diffusionskoeffizient ist gegeben durch

$$D = \frac{1}{q_\lambda^2 \langle \tau \rangle}. \quad [1.19]$$

Die mittlere Relaxationszeit ist durch $\langle \tau \rangle = \tau \cdot \beta^{-1} \cdot \Gamma(\beta^{-1})$ mit der Gammafunktion Γ gegeben.

Um das Signal-Rausch-Verhältnis für turbide Proben zu verbessern, ist es häufig wünschenswert, die Streueffizienz durch Anwendung *stärkerer* Gitter zu erhöhen³. In diesem Fall sind die Werte von $d\Delta n$ und $d\Delta \kappa$ nicht mehr klein, die Näherung Gl.[1.14] und die daraus abgeleitete Gl.[1.17] sind nicht mehr gültig. Für den Fall starker Gitter ist die vollständige Kogelnik-Formel (Gl.[1.13]) für die Streueffizienz zu verwenden [120, 121]. In Abschnitt 3.3.3 wird begründet werden, dass es im Rahmen dieser Arbeit ausreichend ist, lediglich den Fall für Phasengitter zu betrachten. Man erhält dann für den Intensitätsverlauf mit dem Kogelnik Ergebnis für Phasengitter ($\Delta \kappa = \kappa = 0$ in Gl.[1.13]):

³ In der Praxis geschieht das durch Erhöhung der Bleichzeit und/oder der Laserleistung.

$$I(t) = \frac{I(0)}{\sin^2 \alpha} \cdot \sin^2 \left(\alpha \cdot \exp \left(- (t/\tau)^\beta \right) \right), \quad \text{Transmissions Phasengitter,} \quad [1.20]$$

$$I(t) = \frac{I(0)}{\tanh^2 \alpha} \cdot \tanh^2 \left(\alpha \cdot \exp \left(- (t/\tau)^\beta \right) \right), \quad \text{Reflexions Phasengitter.} \quad [1.21]$$

Der Parameter α ist dabei ein Maß für die Stärke des Gitters. Im Grenzfall schwacher Gitter ($\alpha \rightarrow 0$) degenerieren beide Ausdrücke zu einer einfachen KWW-Funktion.

Zur Vermeidung von Artefakten war es notwendig, die Belichtungszeiten bei den FRS-Experimenten zu variieren und sowohl KWW- als auch die exakte Anpassungsfunktion in der Behandlung der Messdaten zu verwenden. Detaillierter wird hierauf in Abschnitt 3.3 eingegangen.

1.3.4. Betrachtung des komplementären Gitters

Wie bereits angesprochen muss bei der forcierten Rayleighstreuung nicht nur das Konzentrationsgitter des ungebleichten Farbstoffs berücksichtigt werden, sondern auch das um $\Lambda/2$ verschobene sogenannte *komplementäre* Gitter des gebleichten Farbstoffs. Im allgemeinen Fall muss zunächst davon ausgegangen werden, dass die dynamischen Eigenschaften dieser beiden Spezies nicht notwendigerweise identisch sind, und folglich die beiden Gitter auf unterschiedlichen Zeitskalen abgebaut werden. Formal muss also der folgende Intensitätsabfall für die Streuintensität betrachtet werden [122]:

$$I(t) = \left(A_1 \exp(-t/\tau_1) - A_2 \exp(-t/\tau_2) + B_{koh} \right)^2 + B_{ink}^2, \quad [1.22]$$

mit den Amplituden $A_{1,2}$, dem kohärenten Untergrund B_{koh} und dem inkohärenten Streuuntergrund B_{ink} .

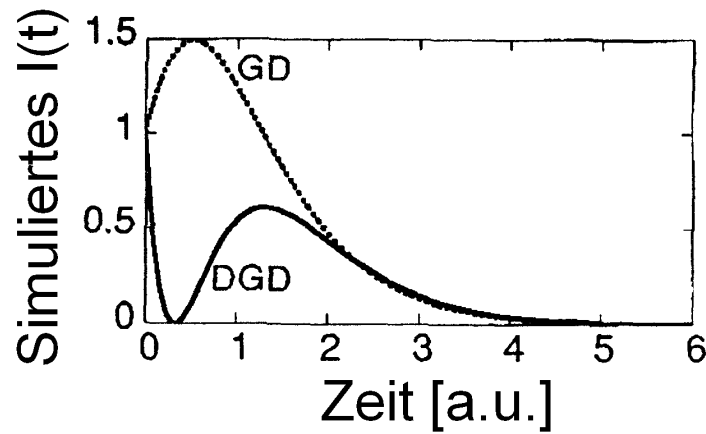
Die zugehörigen Diffusionskoeffizienten ($D_{1,2} = 1/(\tau_{1,2} q^2)$, entsprechend Gl.[1.19]) spiegeln nun die Diffusion von Photoprodukt und -edukt wider.

In Abhängigkeit vom Verhältnis der Relaxationszeiten $\varepsilon = \tau_1/\tau_2$ sowie dem Amplitudenverhältnis $\alpha = A_2/A_1$ können recht unterschiedliche Signalverläufe vorhergesagt werden, die auch in verschiedenen Experimenten beobachtet wurden [123-125]. Es sind dies folgende Profile: Reiner Signalabfall (DO = engl. **Decay Only**), Wachstum und Abfall (GD = engl. **Grow-Decay**) und Abfall-Wachstum-Abfall (GDG = engl. **Grow Decay Grow**) (vgl. Abbildung 1.14 a)).

Entsprechend Abbildung 1.14 b) kann das zu erwartende FRS-Profil in Abhängigkeit der Verhältnisse α und ε vorhergesagt werden. Erhält man Signale entsprechend dem GDG- oder GD-Profil, so ist es offensichtlich, dass man eine Auswertung entsprechend Gl.[1.22] wählen muss. Im Falle eines DO-Profiles ist zunächst nicht klar, ob eine Auswertung mit einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion (Gl.[1.17]) gewählt werden darf, oder ob der zugrundeliegende Gitterzerfall auf das komplementäre Gitter zurückgeführt werden muss (entsprechend Gl.[1.22]). Spiegel et al. [122] konnten zeigen, dass selbst bei einem Verhältnis

von $\varepsilon = 0,95$ noch Intensitätsverläufe beobachtet werden, die zunächst monoexponentiell erscheinen (vgl. auch Abbildung 1.14 b)).

a)



b)

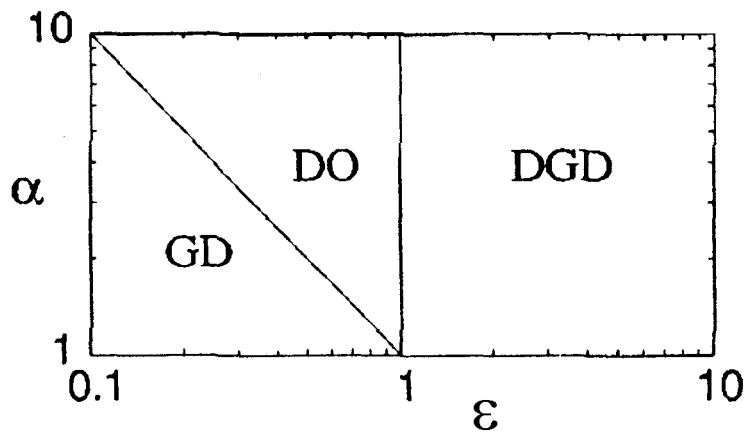


Abbildung 1.14: a) Simulierte FRS-Profile, die sich aus Gl.[1.22] ergeben. Dabei wurde $B_{koh} = B_{ink} = 0$ gesetzt. Für die Wachstums-Abfall-Kurve (GD) war $\varepsilon = \tau_1/\tau_2 = 0,98$ und $\alpha = A_2/A_1 = 1,01$. Für die Abfall-Wachstums-Abfall-Kurve (DGD) war $\varepsilon = 1,03$ und $\alpha = 1,01$. b) Aufteilung der ε, α -Ebene entsprechend dem zu erwartenden Signal für den Punkt (ε, α) . Reiner Signalabfall (DO), GD und DGD sind unter a) beschrieben. Entnommen aus [122].

Um zu entscheiden, ob eine Auswertung mit einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion gerechtfertigt ist, schlagen Spiegel et al. [122] eine Kumulantenanalyse vor. Dazu werden der erste und zweite Kumulant entsprechend den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$K_1 = k_1(0) = -\frac{1}{2} \frac{d \ln(I)}{dt}, \quad [1.23]$$

$$K_2 = k_2(0) = \frac{1}{2} \frac{d^2 \ln(I)}{dt^2}. \quad [1.24]$$

Als Kriterium für die Verwendung einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion gilt dann:

$$\frac{K_2}{K_1^2} \approx 0. \quad [1.25]$$

1.4. Diffusion in heterogenen Materialien

Die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit haben es notwendig gemacht, Modelle zu verwenden, welche die Diffusion einer hydrophoben Sonde in einem sich ausbildenden Polymerfilm beschreiben. Die bislang bekannten Mechanismen der Filmbildung legen die in Abbildung 1.15 gezeigte Betrachtungsweise nahe (vgl. Abschnitt 1.2.2): Weitgehend deformierte Polymerpartikel haben sich nahezu auf Kontakt zusammengelagert. Getrennt sind sie noch durch eine Zwischenschicht, die aus Emulgator, Restwasser und weiterem hydrophilen Material besteht. Drei denkbare Ansätze für die Diffusion einer hydrophoben Sonde in diesem heterogenen Szenario sind in Abbildung 1.15 angedeutet: Die Sonde diffundiert

- i. ausschließlich in den Polymerpartikeln.
- ii. im wesentlichen in den Polymerpartikeln, kann aber die Grenzfläche zwischen den Partikeln überwinden.
- iii. sowohl in den Polymerpartikeln als auch in der hydrophilen Zwischenschicht.

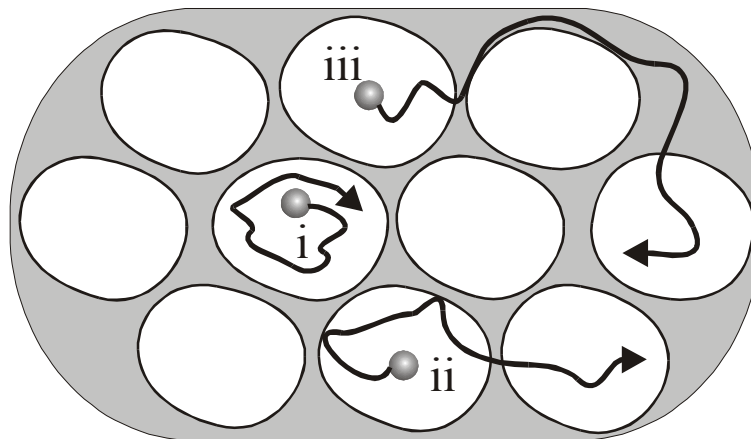


Abbildung 1.15: Schematische Skizzierung des möglichen Diffusionsverhaltens einer hydrophoben Sonde in einem sich ausbildenden Polymerfilm. **i.** Beschränkung der Diffusion auf die Polymerphase, Wechsel zwischen zwei Polymerteilchen ist nicht möglich. **ii.** Diffusion in der Polymerphase, Austausch zwischen den Polymerpartikeln ist durch Überwindung einer hydrophilen Barriere möglich. **iii.** Die Sonde diffundiert sowohl in der Polymer- als auch in der Grenzflächenphase; dabei ist der Austausch zwischen den beiden Phasen unbehindert möglich.

Im Ergebnisteil wird begründet werden, dass der erste beschriebene Fall im Rahmen dieser Arbeit nicht zu berücksichtigen ist. Für die beiden übrigen Fälle sollen in diesem Abschnitt die theoretischen und mathematischen Grundlagen für eine Ergebnisanalyse beschrieben werden.

Das unter ii. beschriebene Verhalten wurde bereits für Wasser-in-Öl-Emulsionen mit PFG-NMR-Experimenten (gepulste Feldgradienten Kernspinresonanz) gefunden und ist in Abschnitt 1.4.1 beschrieben. Auch der Fall iii. wurde bereits auf ähnliche Szenarien angewendet und ist in der Literatur als Zwei-Zustands-Modell beschrieben. Dieses Modell wird in Abschnitt 1.4.2 vorgestellt.

1.4.1. Barrieren-Diffusion

Ein Transportmechanismus, der die Diffusion eines hydrophoben Farbstoffs in einer filmbildenden Polymerdispersion beschreiben könnte, ist die durch Barrieren behinderte Diffusion. In diesem Grenzfall ist die Bewegung der Sonde ausschließlich auf die Polymerphase beschränkt. Die hydrophilen Membranen stellen Barrieren gegen den Transport über größere Distanzen dar. In der ersten Phase der Filmbildung sind die Membranen noch voll intakt, und die Bewegung der Sonde ist auf die Diffusion innerhalb eines Partikels beschränkt. Erst wenn die Membranen aufzubrechen beginnen, wird Sondendiffusion über große Distanzen möglich sein (und somit vollständiges Abklingen des FRS-Signals). Wenn das Aufbrechen der Membranen ein kontinuierlicher Prozess ist, kann man die Grenzflächen als teilweise durchlässig betrachten. Die Langzeit-Sondendiffusion wird also aufgrund der Membranen mehr oder weniger durch Barrieren behindert sein.

Eine solche barrierenbeschränkte Diffusion wurde in hoch konzentrierten Wasser-in-Öl-Emulsionen beobachtet, in denen die Wasserdiffusion durch gepulste Feldgradienten NMR untersucht wurde [126]. Da es keinen analytischen Rahmen gab, um die NMR-Daten zu analysieren, führten die Autoren Brownsche Dynamiksimulationen durch. Unter der Annahme, dass die Teilchengrenzflächen teilweise reflektieren (die Wassermoleküle haben also eine endliche Wahrscheinlichkeit die Emulsionströpfchen im Diffusionsprozess zu verlassen), konnten die Messdaten gut reproduziert werden. Die Eigenschaften dieses Diffusionsmodells sind: Gaußsches Verhalten der Echoamplituden (diese entsprechen den Streuintensitäten $I(q,t)$ in den FRS-Experimenten):

$$\ln(I(q,t)) \propto q^2, \quad [1.26]$$

für kleine q und ein zeitabhängiger Diffusionskoeffizient

$$\frac{D(t)}{D_0} = \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6D_0 t}, \quad [1.27]$$

der einen Abfall von einem konstanten Wert bei kurzen Zeiten (entsprechend Gauß-Diffusion für kurze Zeiten innerhalb des Tropfens) auf einen niedrigeren konstanten Wert für lange Zeiten (entsprechend Langzeit-Gauß-Diffusion durch mehrere Tropfen) zeigt, wobei der Abfall des Diffusionskoeffizienten die Existenz einer Barriere anzeigt.

1.4.2. Zwei-Zustands-Modell der Sondendiffusion

Der Fall einer hydrophoben Sonde, die sowohl in der Polymer- als auch in der Grenzflächenschicht diffundiert, kann im Rahmen eines Zwei-Zustands-Modells (ZZM) beschrieben werden, welches bereits in früheren Arbeiten auf Daten aus gepulsten Feldgradient NMR-Messungen angewendet wurde [127, 128].

Man nimmt an, dass die Sonde zwischen einer langsamen Phase (im weiteren durch den Index s für engl. *slow* charakterisiert) der Polymerphase in den Latexteilchen und einer

schnellen Phase (im weiteren durch den Index f für engl. *fast* charakterisiert), entsprechend der hydrophilen Grenzschichtphase, ausgetauscht wird⁴. Die Wahrscheinlichkeit die Sonde in der langsamen bzw. schnellen Phase zu finden ist jeweils durch p_s und p_f gegeben.

Die Sonde diffundiert mit dem Fickschen Diffusionskoeffizienten D_s innerhalb einer mittleren Aufenthaltszeit τ_s in den Latexteilchen, anschließend mit einem Fickschen Diffusionskoeffizienten D_f in der mittleren Zeit τ_f in der Grenzflächenregion, bis es in das Innere eines weiteren Latexteilchens eindringt⁵.

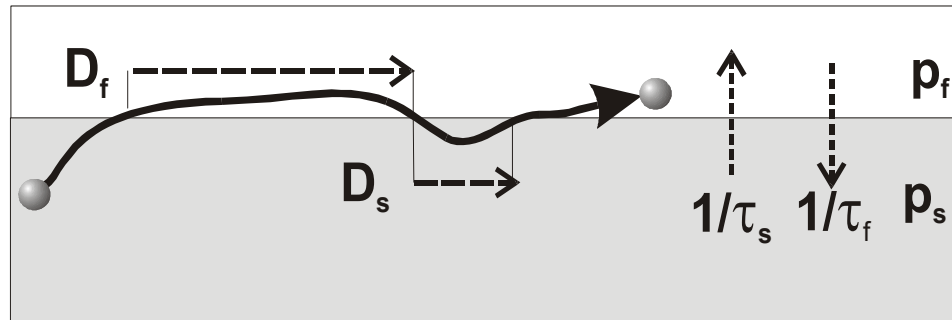


Abbildung 1.16: Visualisierung des Modells einer Zwei-Zustands-Diffusion einer hydrophoben Sonde in einer *schnellen* Phase mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit p_f und Diffusionskoeffizienten D_f sowie in einer *langsamen* Phase mit Aufenthaltswahrscheinlichkeit p_s und einem Diffusionskoeffizienten D_s . Die mittleren Aufenthaltszeiten der Sonde in den beiden Phasen τ_s und τ_f bestimmen die Austauschraten der Sonde zwischen den beiden Phasen.

Detailliertes Gleichgewicht verlangt, dass folgender Zusammenhang gilt:

$$\frac{\tau_s}{\tau_f} = \frac{p_s}{p_f}. \quad [1.28]$$

Da für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $p_f + p_s = 1$ gilt, erhält man daraus

$$p_f = \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_s}. \quad [1.29]$$

Im Rahmen der FRS-Messungen wird die Diffusion lediglich entlang der x-Achse verfolgt (siehe Abschnitt 1.3 und Abbildung 1.12). Deshalb kann die Diffusion eines Farbstoffmoleküls in filmbildenden Dispersionen als lineares Diffusionsproblem im Rahmen eines Zwei-Zustands-Modells behandelt werden, wie es in Abbildung 1.16 schematisch skizziert ist. Nach Kärger [127, 128] sind die Ratengleichungen für Ficksche Diffusion und Austausch durch

$$\frac{\partial}{\partial t} P_f(x, t) = D_f \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_f(x, t) - \frac{1}{\tau_f} P_f(x, t) + \frac{1}{\tau_s} P_s(x, t) \quad \text{und} \quad [1.30]$$

⁴ Dabei wird angenommen, dass die Austauschwahrscheinlichkeit unabhängig von der Vorgeschichte des Sondenmoleküls ist, der Austausch zwischen den beiden Phasen kann also als stationärer Markoff Prozess betrachtet werden.

⁵ Im Rahmen dieses Modells wird vorausgesetzt, dass die Aufenthaltszeiten durch eine Poissonverteilung gegeben sind [129].

$$\frac{\partial}{\partial t} P_s(x, t) = D_s \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_s(x, t) - \frac{1}{\tau_s} P_s(x, t) + \frac{1}{\tau_f} P_f(x, t), \quad [1.31]$$

$$P(x, t) = P_f(x, t) + P_s(x, t) \quad [1.32]$$

gegeben. $P_s(x, t)$ und $P_f(x, t)$ geben die Wahrscheinlichkeitsdichten an, die Sonde am Ort x zum Zeitpunkt t in der jeweiligen Phase anzutreffen, $P(x, t)$ ist die Gesamtwahrscheinlichkeitsdichte. Die Anfangsbedingungen sind entsprechend Gl.[1.12] gegeben durch

$$P_i(x, 0) = a_i + b_i \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right), \quad i = s, f. \quad [1.33]$$

Aus Gl.[1.28] folgt

$$\frac{a_s}{a_f} = \frac{b_s}{b_f} = \frac{p_s}{p_f}. \quad [1.34]$$

Zur Bestimmung der FRS-Intensität muss die Fourier-Transformation von $P(x, t)$ für den Bragg-Winkel berechnet werden:

$$I(t) = I(0) \cdot P(q_\Lambda, t)^2, \quad \text{mit } q_\Lambda = \frac{2\pi}{\Lambda}. \quad [1.35]$$

Die Fourier-Transformation von [1.30] und [1.31] ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_f(q, t) = \left(-D_f q^2 - \frac{1}{\tau_f}\right) P_f(q, t) + \frac{1}{\tau_s} P_s(q, t) \quad \text{und} \quad [1.36]$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P_s(q, t) = \left(-D_s q^2 - \frac{1}{\tau_s}\right) P_s(q, t) + \frac{1}{\tau_f} P_f(q, t). \quad [1.37]$$

Diese beiden Differentialgleichungen können auf ein 2×2 -Matrix-Eigenwertproblem reduziert werden. Zu Lösen ist also:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{P} = -\bar{A} \vec{P} \quad [1.38]$$

$$\text{mit } \vec{P} \equiv \begin{pmatrix} P_f \\ P_s \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \bar{A} \equiv \begin{pmatrix} A_{ff} & A_{fs} \\ A_{sf} & A_{ss} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} D_f q^2 + \frac{1}{\tau_f} & -\frac{1}{\tau_s} \\ -\frac{1}{\tau_f} & D_s q^2 + \frac{1}{\tau_s} \end{pmatrix}. \quad [1.39]$$

Es gilt weiterhin:

$$\bar{A} = \bar{S} \bar{R} \bar{S}^{-1}, \quad [1.40]$$

$$\text{mit der Matrix der Eigenvektoren} \quad \bar{S} \equiv \begin{pmatrix} S_{ff} & S_{fs} \\ S_{sf} & S_{ss} \end{pmatrix}, \quad [1.41]$$

und der Diagonalmatrix der Eigenwerte $\bar{R} \equiv \begin{pmatrix} r_f & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$, [1.42]

mit $\bar{A}\bar{S} = \bar{S}\bar{R}$ und $\bar{S}^{-1}\bar{A}\bar{S} = \bar{R}$ (Ähnlichkeitstransformation).

Die einfache Bestimmung der Eigenwerte ergibt:

$$r_{f/s} = \frac{1}{2} \left[(A_{ff} + A_{ss}) \pm \sqrt{(A_{ff} - A_{ss})^2 + 4A_{fs}A_{sf}} \right]. \quad [1.43]$$

Aus $\bar{A}\bar{S} = \bar{S}\bar{R}$ kann \bar{S} bestimmt werden zu

$$\bar{S} = \begin{pmatrix} A_{fs}/N_f & -(r_f - A_{ff}) \\ (r_f - A_{ff})/N_f & A_{sf}/N_s \end{pmatrix}, \quad [1.44]$$

mit der Normierung $1 = S_{ff}^2 + S_{sf}^2$, aus der folgt

$$N_f \equiv \sqrt{A_{fs}^2 + (r_f - A_{ff})^2} \quad \text{und} \quad [1.45]$$

$$N_s \equiv \sqrt{A_{sf}^2 + (r_f - A_{ff})^2}. \quad [1.46]$$

Weiterhin wird \bar{S}^{-1} benötigt, für welches gilt:

$$\bar{S}^{-1} = \frac{1}{N_\sigma} \begin{pmatrix} N_f A_{sf} & N_f (r_f - A_{ff}) \\ -N_s (r_f - A_{ff}) & N_s A_{fs} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{ff} & \sigma_{fs} \\ \sigma_{sf} & \sigma_{ss} \end{pmatrix}, \quad [1.47]$$

$$\text{mit } N_\sigma = A_{fs}A_{sf} + (r_f - A_{ff})^2. \quad [1.48]$$

Eingesetzt in Gl.[1.38] erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{P} = -\bar{S}\bar{R}\bar{S}^{-1}\bar{P}. \quad [1.49]$$

Zunächst betrachtet man

$$\bar{\Pi} \equiv \begin{pmatrix} \Pi_f \\ \Pi_s \end{pmatrix} = \bar{S}^{-1}\bar{P}, \quad [1.50]$$

und somit

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\Pi} = -\bar{R}\bar{\Pi}. \quad [1.51]$$

Eigenvektoren die dieses Matrixproblem lösen sind

$$\Pi_{f,s}(t) = e^{-r_{f,s}t} \Pi_{f,s}(0), \quad [1.52]$$

$$\text{mit } \bar{\Pi}(0) = \bar{S}^{-1}\bar{P}(0) = \bar{S}^{-1}P_0 \begin{pmatrix} p_f \\ p_s \end{pmatrix} = P_0 \begin{pmatrix} \sigma_{ff}p_f + \sigma_{fs}p_s \\ \sigma_{sf}p_f + \sigma_{ss}p_s \end{pmatrix}. \quad [1.53]$$

Man setzt nun $P_0 = 1$. Dann gilt für die Anfangsbedingungen: $P_f(0) = P_f(q_\Lambda, 0) = p_f$ und $P_s(0) = p_s$.

Daraus ergibt sich:

$$\Pi_f(t) = e^{-r_f t} [p_f A_{sf} + p_s (r_f - A_{ff})] N_f / N_\sigma \quad \text{und} \quad [1.54]$$

$$\Pi_s(t) = e^{-r_s t} [-p_f (r_f - A_{ff}) + p_s A_{fs}] N_s / N_\sigma. \quad [1.55]$$

Schließlich erhält man mit Gl.[1.50] unter Berücksichtigung von Gl.[1.44]:

$$\bar{P}(t) = \bar{S} \bar{\Pi}(t), \quad [1.56]$$

$$P_f(t) = S_{ff} \Pi_f(t) + S_{fs} \Pi_s(t) \quad \text{und} \quad [1.57]$$

$$P_s(t) = S_{sf} \Pi_f(t) + S_{ss} \Pi_s(t). \quad [1.58]$$

Das Ergebnis entspricht dem von Zimmerman und Brittin [130], welches für den analogen Fall von NMR-Feldgradient-Experimenten von Kärger erhalten wurde [127, 128]:

$$P(q_\Lambda, t) = P_s(q_\Lambda, t) + P_f(q_\Lambda, t) = p'_s \exp(-D'_s q_\Lambda^2 t) + p'_f \exp(-D'_f q_\Lambda^2 t), \quad \text{mit} \quad [1.59]$$

$$D'_{s(f)} = \frac{1}{2} \left\{ D_s + D_f + q_\Lambda^{-2} (\tau_s^{-1} + \tau_f^{-1}) \mp \sqrt{[D_f - D_s + q_\Lambda^{-2} (\tau_f^{-1} - \tau_s^{-1})]^2 + 4q_\Lambda^{-4} \tau_s^{-1} \tau_f^{-1}} \right\}, \quad [1.60]$$

$$p'_f = (p_s D_s + p_f D_f - D'_s) / (D'_f - D'_s); \quad p'_s = 1 - p'_f. \quad [1.61]$$

Das – und das + Zeichen in Gl.[1.60] beziehen sich in dieser Reihenfolge auf D'_s und D'_f .

Unter Berücksichtigung von Gl.[1.35] kann die FRS-Intensität im Rahmen dieses Modells beschrieben werden. Eine detaillierte Beschreibung der Auswertungsmethode ist in Abschnitt 4.3.2 beschrieben.

Kapitel 2

Untersuchte Dispersionen und Sonden

Es wurden mittels Emulsionspolymerisation hergestellte Modelldispersionen untersucht, die von den Firmen BASF AG und Clariant zur Verfügung gestellt wurden. Im Folgenden werden nach Vorstellung der eingesetzten Farbstoffsonden die untersuchten Dispersionen und deren kolloid- und polymerchemische Charakterisierung vorgestellt.

2.1. Eingesetzte Farbstoff-Sonden

Der Großteil der durchgeführten Messungen wurde mit dem Fulgidfarbstoff Aberchrome[®] 540 durchgeführt; diese Sonde wird im Folgenden ausführlich beschrieben. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Farbstoffe Phenanthrenchinon (PQ) und ein ortho-Nitrostilben (ONS) eingesetzt, die kurz vorgestellt werden sollen.

2.1.1. Aberchrome[®] 540

Der Farbstoff α -2,5-Dimethyl-3-furylethyliden(isopropyliden)-succinanhydrid (Aberchrome[®] 540, ACR) gehört zur Klasse der Fulgide (substituierte Succinanhydride, siehe Abbildung 2.1). Ausführliche Untersuchungen dieser Verbindungsklasse sind von Stobbe [131, 132] und Hänel [133] beschrieben.

Die Synthese und Farbstoffeigenschaften von ACR wurden eingehend von Heller [134, 135] untersucht. Die farblose, offene Ringform (**1** in Abbildung 2.2) geht unter Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{\max} \approx 350$ nm) durch einen konrotatorischen Ringschluss in die tief rote, geschlossene Form (**2** in Abbildung 2.2) über. Das 7,7a-Dihydrobenzo[a]furan-5,6-dicarboxylanhydrid (**2** in Abbildung 2.2) wiederum absorbiert bei einem λ_{\max} von 480 nm und bildet die offene Form der Verbindung. Das entsprechende Absorptionsspektrum ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Diese Erscheinung wird allgemein als Photochromie bezeichnet. Sie ist ausführlicher in [136-138] beschrieben.

Die Photochromie macht es möglich, ACR in der FRS zu verwenden. Es absorbiert bei einer mit einem Laser leicht zugänglichen Wellenlänge. Außerdem lässt sich der Farbstoff durch Bestrahlen mit UV-Licht wieder regenerieren. Dadurch können Proben im Idealfall beliebig oft vermessen werden. Nachteilig ist die Tatsache, dass auch bei einer Temperatur

von 100°C der oben beschriebene Ringschluss stattfindet [134]. Messungen mit ACR können also im allgemeinen nur unterhalb dieser Temperatur durchgeführt werden⁶.

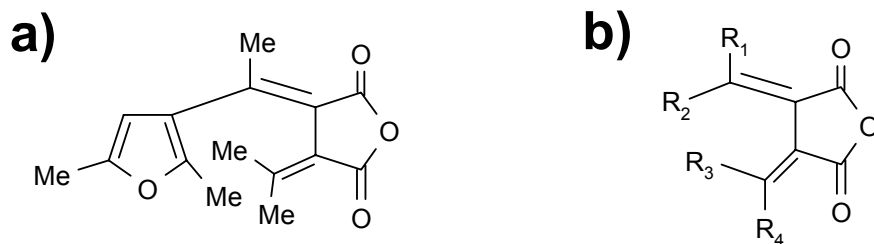


Abbildung 2.1: a) Strukturformel des Farbstoffs α -2,5-Dimethyl-3-furylethyliden(isopropyliden)-succinanhydrid (Aberchrome® 540, ACR), b) Allgemeine Strukturformel der Fulgidfarbstoffe.

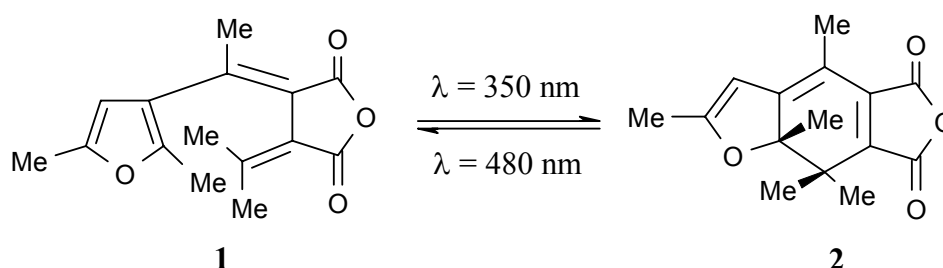


Abbildung 2.2: Photoreaktion des Aberchrome® 540. Die farblose offene Ringform (1) geht unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($\lambda = 350 \text{ nm}$) in die rot gefärbte, geschlossene Form (2) über. Durch Einstrahlen in das Absorptionsmaximum von $\lambda = 480 \text{ nm}$ lässt sich diese Reaktion umkehren.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Konzentration von ACR auf einen Wert von $< 0,2 \text{ Gew.}\%$ im trockenen Film eingestellt. Dadurch liegt die Konzentration an Farbstoff weit unterhalb der Grenze von $\sim 1 \text{ Gew.}\%$, ab der ein Weichmachereffekt des Farbstoffs auf das Polymermaterial angenommen werden muss (vgl. die Arbeiten von Wang [140] und Zhang [141] zum Weichmachereffekt kleiner Moleküle in Polymermaterialien).

2.1.2. Phenanthrenchinon

Einige Vergleichsmessungen wurden mit dem Farbstoff 9,10-Phenanthrenchinon (PQ; Abbildung 2.4) durchgeführt. Die Photochemie und der Einsatz dieser Sonde in der FRS sind ausführlich in [142-144] beschrieben. Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Sonde ist, dass sie sich photochemisch induziert an Polymerketten anlagert (einen Beweis hierfür liefern die in [105] beschriebenen MALDI-Untersuchungen) und somit in einem FRS-Experiment sowohl die Diffusion einer Polymerkette als auch der freien Sonde verfolgt werden kann.

⁶ Wird auf Sauerstoff-Freiheit in der verwendeten Probe geachtet, so lassen sich Untersuchungen mit ACR bis zu einer Temperatur von 180°C durchführen [139].

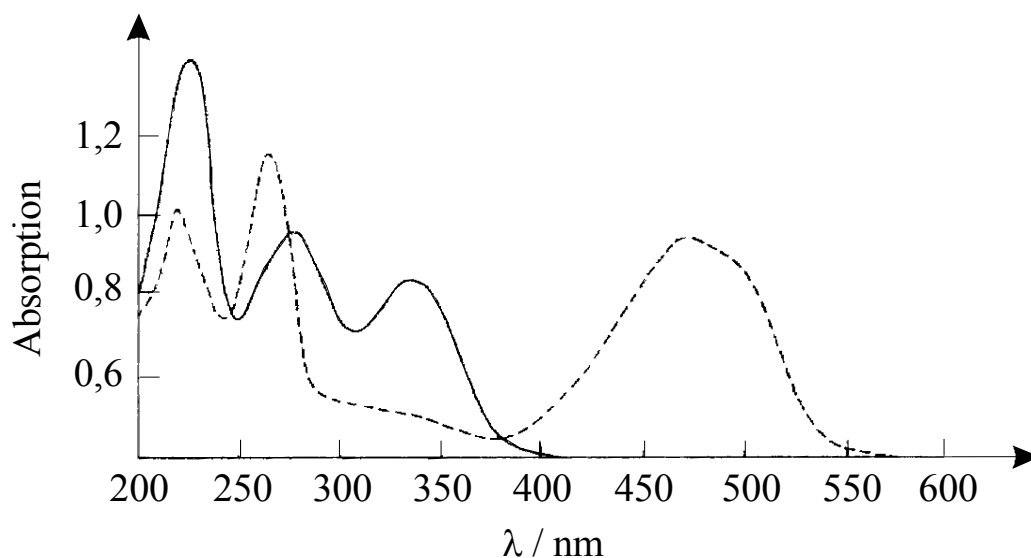


Abbildung 2.3: Absorptionsspektrum von $9,8 \times 10^{-5}$ -M Lösungen des Fulgides (**1** in Abbildung 2.2) (—) und 7,7a-Dihydrobenzo[a]furan-5,6-dicarboxylanhydrid (**2** in Abbildung 2.2) (----) in Hexan (gezeigt ist das dekadische Absorptionsvermögen $\log(I_0/I)$ mit der Ausgangsintensität I_0 und der durch Absorption geschwächten Intensität I). Entnommen aus [134].

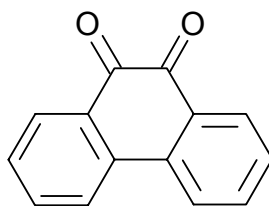


Abbildung 2.4: Strukturformel des Farbstoffs Phenanthrenchinon (PQ).

2.1.3. ONS

Auch dieser Farbstoff wurde lediglich für einige Vergleichsmessungen verwendet. ONS (Ortho-Nitrostilben = 4-Carboxy-2-nitro-4'-dimethylaminostilben) wurde schon häufig als Sonde in der FRS verwendet (siehe z.B. [93, 95, 102, 103]). Die Photochemie dieser Sonde ist in den zitierten Arbeiten ausführlich beschrieben. Hier soll lediglich die Strukturformel gezeigt werden (Abbildung 2.5).

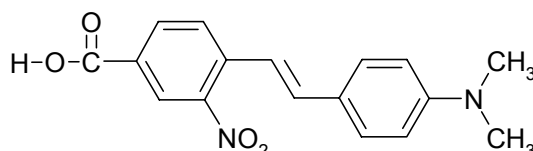


Abbildung 2.5: Strukturformel der FRS-Sonde 4-Carboxy-2-nitro-4'-dimethylaminostilben (ONS) nach [145]. Das Absorptionsmaximum von ONS liegt bei $\lambda = 430$ nm.

2.2. Acrylatdispersionen

Dispersionen auf der Basis von n-Butylmethacrylat werden in der Literatur zur Filmbildung häufig beschrieben und untersucht [11-14, 146], so dass man sie als eines der wenigen Standardsysteme bezeichnen kann. Auch in dieser Arbeit erwiesen sich Filme aus diesen Dispersionen als ideale Kandidaten für Messungen mit der forcierten Rayleighstreuung.

Zum einen wurden von der Firma BASF AG zur Verfügung gestellte Dispersionen untersucht. Insbesondere der Wunsch nach Kontrolle über Art und Gehalt an Emulgator in den Dispersionen führte zur Synthese eigener Dispersionen, die den BASF-Proben nachempfunden sind (eine ausführliche Darstellung der Synthesen findet sich in [147]). Eine dieser Dispersionen wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht (vgl. Anhang B.7.4)

Wie u.a. in [146] beschrieben, lassen sich Alkylmethacrylate leicht miteinander copolymerisieren. Auch Styrol eignet sich zur Copolymerisation mit Methacrylaten. Durch Variation der Monomerverhältnisse ist so über einen großen Bereich die Glasübergangstemperatur (T_g) des resultierenden Films einstellbar.

2.2.1. Synthese durch Emulsionspolymerisation

Die Dispersionen wurden von der BASF AG zur Verfügung gestellt und durch Emulsionspolymerisation synthetisiert. Beispielhafte Synthesevorschriften sind im Anhang (B.7.1, B.7.2 und B.7.3) aufgeführt. In Tabelle 2-1 sind die Ansätze für diese Dispersionen angegeben. Bei allen Ansätzen wurde Natriumlaurylsulfat (NLS) als Emulgator eingesetzt. Der durch Gaschromatographie bestimmte Restgehalt an Monomeren liegt bei allen Dispersionen unterhalb 300 ppm.

Zum einfacheren Verständnis der vorgestellten Untersuchungen wird in dieser Arbeit in angebrachten Fällen folgende Terminologie für die Dispersionen verwendet:



Der Index x bezeichnet den rechnerischen Emulgatorbedeckungsgrad (siehe Anhang A.2.1) in der Probe. Mit $Y\%$ wird, falls vorhanden, der Massenanteil copolymerisierter Acrylsäure angegeben. Mit dem Index z wird schließlich der Radius der Partikel angegeben.

2.2.2. Charakterisierung der Dispersionen

Die Dispersionen sind zunächst über ihren Feststoffgehalt (FG) charakterisiert. Dieser gibt das Verhältnis der Trockenmasse zur Gesamtmasse der Dispersion an. Zur Bestimmung werden definierte Mengen an Dispersion eingewogen und bei 100-140°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die in dieser Arbeit untersuchten Dispersionen liegt der Feststoffgehalt bei ~ 30 %. Eine weitere Größe ist die Lichtdurchlässigkeit der Dispersionen (LD). Sie ist definiert als das Verhältnis der Transmission von reinem Wasser zur Transmission der Dispersion. Die LD kann mit einer einfachen Anordnung aus Glühbirne, Küvette und Fozelle bestimmt werden. Ist der relative Brechungsindex (Brechungsindex des Poly-

mers / Brechungsindex von Wasser) bekannt, so lässt sich aus der LD die mittlere Größe der Teilchen abschätzen (siehe auch [1]). Das Serum, also die wässrige Phase einer Dispersion, die neben Emulgatoren und Initiatorresten auch Elektrolyte und Restmonomer enthalten kann, wird durch den pH-Wert charakterisiert. Alle diese Angaben sind in Tabelle 2-2 aufgeführt.

Dispersion	Laborjournal	Monomere	Ansatzverhältnis [%]
P ₄₀ (BMA) ₁₀₀	ZK1334/2269	BMA	100
P ₄₀ (BMAco1%AS) ₁₀₀	ZK1334/2280	BMA, AS	99 : 1
P(BMAcoMMAcoAS) ₁₀₀	ZK1334/2281	BMA, MMA, AS	71 : 28 : 1
P(BMAcoS _{co} AS) ₁₀₀ [*]	ZK1334/2282	BMA, S, AS	71 : 28 : 1
P ₆₅ (BMAco1%AS) ₁₇₀	ZK1945/3213	BMA, AS	99 : 1
P ₁₆ (BMAco1%AS) ₄₀	ZK1945/3214	BMA, AS	99 : 1
P(BMAco5%AS) ₁₀₀ [*]	ZK1945/3218	BMA, AS	95 : 5
P(BMAco10%AS) ₁₀₀ [*]	ZK1945/3219	BMA, AS	90 : 10
P(EHAcoAS) ₄₀ [*]	ZK1377/74	EHA, AS	99 : 1
P ₃₀ (BMA) ₁₂₀ [#]	ZK10 [#]	BMA	100

Tabelle 2-1: Zusammensetzung der untersuchten n-Butylmethacrylat-Dispersionen. Angegeben sind die Dispersionsbezeichnungen und die zugehörigen Laborjournalnummern der BASF AG, die eingesetzten Monomere (BMA = n-Butylmethacrylat, AS = Acrylsäure, MMA = Methylmethacrylat, S = Styrol) und die Ansatzverhältnisse in Gewichtsprozent. * Für diese Dispersionen wurde kein Wert für den Emulgatorbedeckungsgrad bestimmt. Dies hängt vor allem mit der aus der Copolymerenzusammensetzung resultierenden Schwierigkeit zusammen, einen rechnerischen Emulgatorbedeckungsgrad zu bestimmen. # Diese Probe wurde im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und ist den BASF-Proben nachempfunden; zur Synthese siehe Anhang B.7.4.

Das Serum ist auch durch die An- oder Abwesenheit peroxidischer Verbindungen charakterisiert, was großen Einfluss auf die Langzeitstabilität der Farbstoffsonde hat. Aufgrund der Relevanz für die Probenherstellung finden sich Angaben hierzu im Anhang B.5.1.

Wie bereits in Abschnitt 1.2.5 gezeigt wurde, spielt auch die Bedeckung der Teilchenoberfläche mit Emulgatormolekülen eine Rolle für die Filmbildungseigenschaften. Dieses Charakteristikum wird durch den Emulgatorbedeckungsgrad χ angegeben. Dieser gibt das Verhältnis von mit Emulgator belegter Fläche zur Gesamtoberfläche der Teilchen an. Genaue Informationen über diese Größe erhält man aus Seifentitrationen (siehe z.B. [1]). Ist allerdings der Platzbedarf eines Seifenmoleküls auf Teilchenoberflächen des untersuchten Polymersystems bereits bekannt, so lässt sich der Emulgatorbedeckungsgrad rechnerisch mit guter Genauigkeit bestimmen (siehe Anhang A.2.1). Ergebnisse aus diesen Rechnungen sind in Tabelle 2-2 angegeben.

Wesentliches Merkmal der Polymerteilchen in den Dispersionen ist deren Radius R und die Verteilungsfunktion der Radien, die Teilchengrößenverteilung (TGV):

$$\sigma = \frac{\sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}}{\langle R \rangle} \cdot 100 \text{ [%]}.$$

Dispersion	Laborjournal	MFT [°C]	T_g [°C]	χ [%]	FG [%]	LD	pH
P ₄₀ (BMA) ₁₀₀	ZK1334/2269	27	34	41	28,0	66	7,5
P ₄₀ (BMAco1%AS) ₁₀₀	ZK1334/2280	32	34	39	28,9	68	7,5
P(BMAcoMMAcoAS) ₁₀₀	ZK1334/2281	56	64	n.b.	29,1	68	7,5
P(BMAcoScoAS) ₁₀₀	ZK1334/2282	46	47	n.b.	28,7	63	7,5
P ₆₅ (BMAco1%AS) ₁₇₀	ZK1945/3213	28	32	65	30,2	35	7,5
P ₁₆ (BMAco1%AS) ₄₀	ZK1945/3214	26	34	16	29,5	93	7,3
P(BMAco5%AS) ₁₀₀	ZK1945/3218	32	38	n.b.	29,7	67	7,8
P(BMAco10%AS) ₁₀₀	ZK1945/3219	32	48	n.b.	28,9	63	7,5
P(EHAcoAS) ₄₀	ZK1377/74	< 0	- 37	n.b.	27,3	94	7,5
P ₃₀ (BMA) ₁₂₀	ZK10	23	n.b.	28	28,9	n.b.	1,0 [*]

Tabelle 2-2: Charakteristische Größen der untersuchten Polymerdispersionen. Angegeben ist die Minimale Filmbildungstemperatur (MFT, bei der BASF AG bestimmt), die Glasübergangstemperatur T_g der trockenen Filme (bestimmt aus DSC-Messungen), der rechnerische Emulgatorbedeckungsgrad χ , der Feststoffgehalt (FG), die Lichtdurchlässigkeit (LD, bei der BASF AG bestimmt) und der pH-Wert des Serums. **n.b.:** nicht bestimmt. * Bei der Herstellung dieser Probe wurde im Gegensatz zu den BASF-Dispersionen auf ein nachträgliches Neutralisieren der Dispersion verzichtet (vgl. die Synthesevorschriften in Anhang B.7).

Diese Größen wurden über die Methode der Kapillarhydrodynamischen Fraktionierung (CHDF, Anhang A.1.1 und B.1) und mit der Asymmetrischen Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF, Anhang A.1.2 und B.2) bestimmt. Ergebnisse aus den CHDF- und AFFF-Messungen sind in Tabelle 2-3 angegeben. Die Auswertungen der erhaltenen Messkurven sind in Anhang B.1 und B.2 ausgeführt.

Die Polymerketten in den Dispersionsteilchen sind durch ihr mittleres Molekulargewicht (M_n und M_w) und die Uneinheitlichkeit U :

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

charakterisiert. Die im Anhang B.5.2 beschriebene Aufarbeitung der Dispersionen machte die Bestimmung dieser Größen durch Untersuchung mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) möglich. In Abbildung 2.6 ist exemplarisch die Molekulargewichtsverteilung für die Dispersion P₄₀(BMAco1%AS)₁₀₀ gezeigt.

2.2.3. Charakterisierung der Filmbildungseigenschaften

Unter den Filmbildungseigenschaften sollen im Rahmen dieser Arbeit verstanden werden: die Minimale Filmbildungstemperatur (MFT, zur Definition vgl. Abschnitt 1.2.1), die Glasübergangstemperatur T_g des trockenen Films, die Trocknungskinetik und die Trocknungsmorphologie.

Die MFT wurde bei der BASF AG auf einer Thermostair Filmbildungs-Bank (Firma Coesfeld, Dortmund) bestimmt. Die Nassfilm-Dicke betrug dabei 100 μm . Das Ablesen der MFT erfolgte nach einer Trocknungszeit von 24 h am Übergang zu transparentem Film auf der MFT-Bank. Zur T_g -Bestimmung der trockenen Filme wurden diese mittels dynamischer

Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) vermessen (Mettler Toledo Star System, Heiz- und Kühlrate jeweils 10 K/min, Messbereich - 50°C – 100 °C). MFT und T_g -Werte sind in Tabelle 2-2 angegeben.

Dispersion	Laborjournal	R_{CHDF} [nm]	σ_{CHDF} [%]	R_{AFFF} [nm]	σ_{AFFF} [%]
P ₄₀ (BMA) ₁₀₀	ZK1334/2269	107	6,7	112	6,0
P ₄₀ (BMAco1%AS) ₁₀₀	ZK1334/2280	101	4,4	87	6,8
P(BMAcoMMAcoAS) ₁₀₀	ZK1334/2281	99	5,6	94	5,8
P(BMAcoScoAS) ₁₀₀	ZK1334/2282	92	6,0	83	7,6
P ₆₅ (BMAco1%AS) ₁₇₀	ZK1945/3213	169	8,9	n.b.	n.b.
P ₁₆ (BMAco1%AS) ₄₀	ZK1945/3214	41	12,9	n.b.	n.b.
P(BMAco5%AS) ₁₀₀	ZK1945/3218	106	6,5	n.b.	n.b.
P(BMAco10%AS) ₁₀₀	ZK1945/3219	103	7,4	n.b.	n.b.
P(EHAcoAS) ₄₀	ZK1377/74	42	6,7	41	7,1
P ₃₀ (BMA) ₁₂₀	ZK10	117	n.b.	132	4,9

Tabelle 2-3: Mittels Kapillarhydrodynamischer Fraktionierung (CHDF, bei der BASF AG bestimmt) und Asymmetrischer Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF) erhaltene Radien (R) und Teilchengrößenverteilungen (σ). Radien wurden aus den Peak-Maxima der Elutionskurven bestimmt, Teilchengrößenverteilungen aus dem zweiten Moment dieser Verteilungen (genauere Details im Anhang B.1 und B.2). **n.b.:** nicht bestimmt.

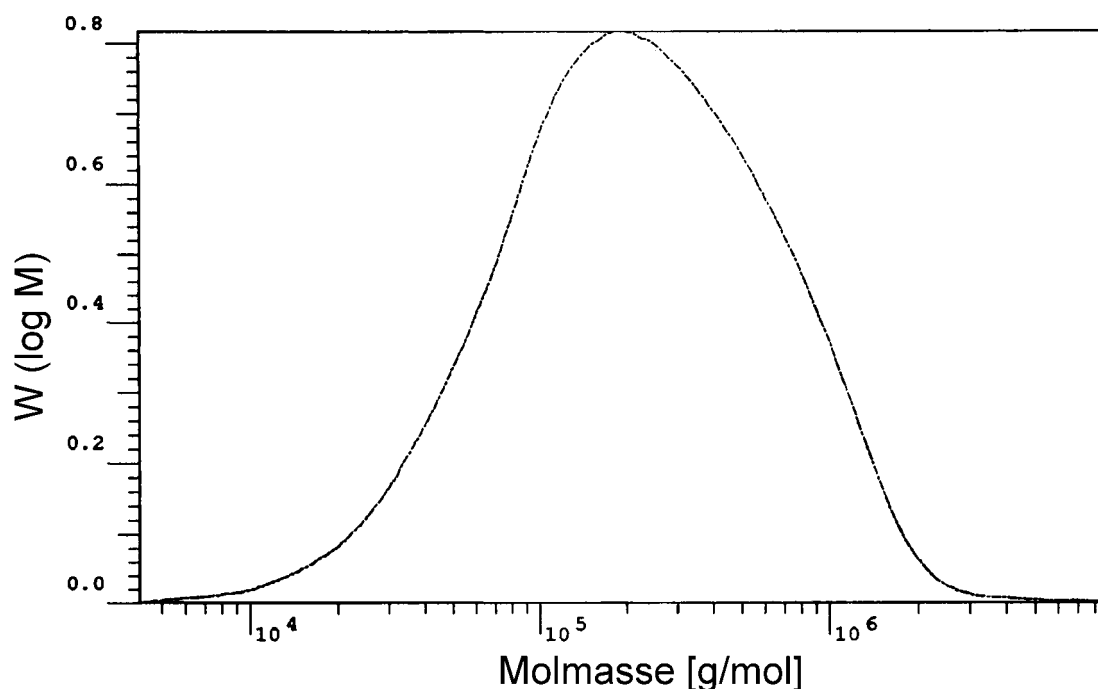


Abbildung 2.6: Molmassenverteilung des aufbereiteten Polymeren der Probe P₄₀(BMAco1%AS)₁₀₀ (zur Aufarbeitung siehe B.5.2). Die dargestellten Ergebnisse wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gewonnen (Eluent: THF, Detektor: Brechungsindex). Die Analyse der Verteilung ergibt $M_n = 1,10 \times 10^5$ g/mol, $M_w = 3,27 \times 10^5$ g/mol und $U = 1,96$. Die hier nicht gezeigte Verteilung für das Polymere der Dispersion P₄₀(BMA)₁₀₀ ergibt $M_n = 1,82 \times 10^5$ g/mol, $M_w = 4,40 \times 10^5$ g/mol und $U = 1,4$.

Die Trocknungskinetik soll exemplarisch an den Proben $P_{40}(\text{BMA})_{100}$, $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ und $P(\text{BMAco}5\%\text{AS})_{100}$ demonstriert werden. Die entsprechend Anhang B.4 aufgenommenen Trocknungskurven sind in Abbildung 2.7 gezeigt. Aufgetragen ist der kumulative Wasserverlust gegen die Zeit. Die drei Kurven liegen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinander. Daraus lässt sich schließen, dass der zunehmende Acrylsäureanteil in den gezeigten Dispersionen keinen Einfluss auf die Trocknungskinetik hat. Die Form der Kurven gleicht den in der Literatur beschriebenen [24].

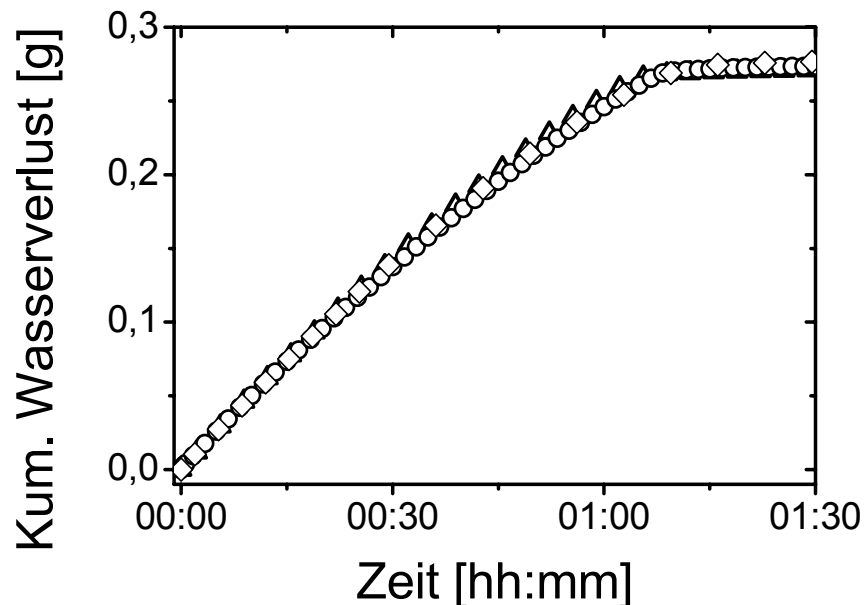


Abbildung 2.7: Trocknungskurven der Dispersionsproben $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ (\circ), $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ (\triangle) und $P(\text{BMAco}5\%\text{AS})_{100}$ (\diamond) in Form ihres kumulativen Wasserverlustes bei einer Trocknungstemperatur von 40°C , gemessen entsprechend der im Anhang B.4. beschriebenen Vorschrift.

Das Trocknen selbst erfolgt ähnlich dem Mechanismus des lateralen Trocknens mit einer von der Peripherie in das Zentrum verlaufenden Trocknungsfrent (vgl. die Modelle von Chevalier [32] und Denkov [38], die in Abschnitt 1.2.2 beschrieben sind). Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.8 für das Trocknen einer $P_{200}(\text{BMA})_{100}$ -Probe gezeigt. Die genaue Beobachtung des Trocknungsfortschreitens zeigt, dass hier eine Kombination beider zitierter Modelle zugrunde liegt: Zunächst erscheint eine transparente Region an der Peripherie der Probe. Später entwickelt sich aber auch im Zentrum der Probe eine transparente Region, die der ersten Trocknungsfrent nach außen entgegengläuft. Im letzten Bild der Photoserie erkennt man, dass dies dazu führt, dass die äußere Region mehr Polymermaterial enthält und sich ein äußerer dicker Ring bildet, ähnlich wie von Feng [39] beschrieben.

Die Trocknungsmorphologie der weiteren Acrylatproben unterscheidet sich nicht von der oben beschriebenen.



Abbildung 2.8: Trocknungsmorphologie einer Probe von $P_{200}(BMA)_{100}$ auf einer Quarzglasplatte ($\varnothing = 2$ cm) bei einer Temperatur von 40°C . Zur Erzielung eines besseren Kontrastes ist die Probe mit gefärbtem ACR vermischt. Um die Transparenz der Probe zu beurteilen, wurde unter den Probenhalter das Wort *Film* geschrieben. Deutlich sichtbar ist die an der Peripherie entstehende Verdickung.

2.3. Polymerdispersionen auf Basis von Polyvinylacetat

Ihre häufige Anwendung insbesondere als Bindemittel (beispielsweise für Außenfarben und Putze, vgl. [1]), lässt auch die Untersuchung der Filmbildung aus Dispersionen auf Basis von Polyvinylacetat interessant erscheinen. Häufig werden Copolymere mit Ethen oder n-Butylacrylat verwendet. Eine Einführung in die spezielle Chemie dieser Dispersionsklasse findet sich in [148]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine anwendungsnahe Dispersion der Firma Clariant untersucht.

2.3.1. Synthese und Charakterisierung

Es wurde die Dispersion mit der Bezeichnung S4626 + 2% 4-88 untersucht. Als Monomere kamen bei der Synthese durch Emulsionspolymerisation Vinylacetat und Ethen im Verhältnis 4:1 zum Einsatz. Als Initiatorsystem wurden Ammoniumpersulfat und Rongalit[®] (Natriumformaldehydsulfoxylat) verwendet. Als Emulgator bei der Polymerisation wurde ein Gemisch aus Mowiol 8-88 und Mowiol 18-88 eingesetzt⁷ (jeweils 2,5 Gew.% bezogen auf Vinylacetat). Nach der Polymerisation wurde Mowiol 4-88 (30 %ige Lösung) hinzugegeben (2 Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalt). Als Puffer bei der Polymerisation diente Natriumacetat (0,3 Gew.% bezogen auf Vinylacetat).

Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 56,3 %. Die Minimale Filmbildungstemperatur liegt unter 0°C und die Glasübergangstemperatur des trockenen Films liegt bei 5°C .

Die breite bimodale Teilchengrößenverteilung liegt zwischen $R = 300$ nm und $R = 15$ μm (vgl. Abbildung 2.9).

2.3.2. Charakterisierung der Polymerfilme

Die Dispersion lässt sich bei Raumtemperatur verfilmen. Dabei ist keine Trocknungsfrent zu beobachten. Die Trocknungskinetik einer solchen Verfilmung ist in Abbildung 2.10

⁷ **Mowiol[®]**: Diese Produktbezeichnung der Firma Clariant steht für eine Reihe von Polyvinylalkoholen. Die Nomenklatur zur Charakterisierung bezeichnet zum einen die Viskosität einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20°C , zum anderen den Hydrolysegrad. Mowiol 4-88 bezeichnet also beispielsweise einen Polyvinylalkohol dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 4 mPa*s zeigt und der 88 % freie Hydroxygruppen trägt.

gezeigt. Auch diese zeigt keine speziellen Besonderheiten, sie steht vielmehr im guten Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Trocknungsverhalten [24].

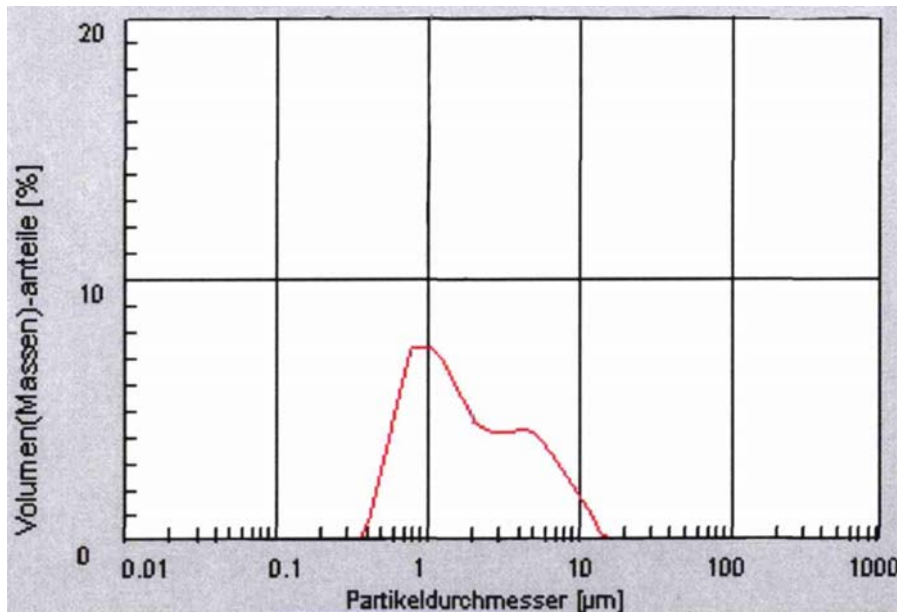


Abbildung 2.9: Teilchengrößenverteilung der Dispersion S4626 + 2% 4-88, bestimmt mit einem Mastersizer bei der Firma Clariant GmbH. Die sich ergebende Polydispersität liegt bei $\sigma \approx 44\%$ (für ein mittleres $R = 2,5 \mu\text{m}$, welches bei der massengewichteten Auswertung erhalten wird).

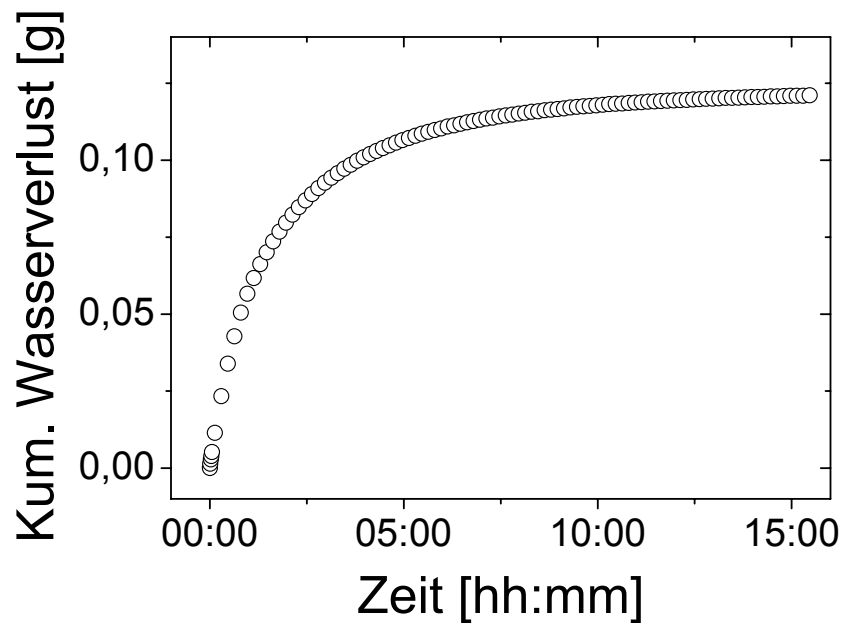


Abbildung 2.10: Trocknungskurve der Dispersionsprobe S4626 + 2% 4-88 in Form ihres kumulativen Wasserverlustes bei einer Trocknungstemperatur von 25°C , gemessen entsprechend der im Anhang B.4. beschriebenen Vorschrift (die Waage befand sich für diese Messung nicht in einem Trockenschrank).

Kapitel 3

Durchführung und Auswertung der Messungen

Die wichtigsten Informationen zur Durchführung der FRS-Messungen sollen in der Folge kurz genannt werden. Für Details zum experimentellen Aufbau sei auf den Anhang B.6 verwiesen. Die unterschiedlichen Anpassungsfunktionen und Auswertetechniken, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, werden im Anschluss ausführlich beschrieben.

3.1. Durchführung der FRS-Messungen

Die entsprechend Anhang B.5 zwischen zwei Quarzglasplatten hergestellte Polymerfilmprobe wird nach der Gewichtsbestimmung auf einer Analysenwaage in den in Abbildung 3.1 gezeigten Probenhalter eingeschraubt. Die gezeigten Teflonscheiben und O-Ringe dienen der Abdichtung des Systems. Abschließend wird der zusammengesetzte Probenhalter für ~ 15 min unter eine UV-Lampe gelegt, um den Farbstoff ACR möglichst vollständig in die rote Form zu überführen (vergleiche Abschnitt 2.1.1).

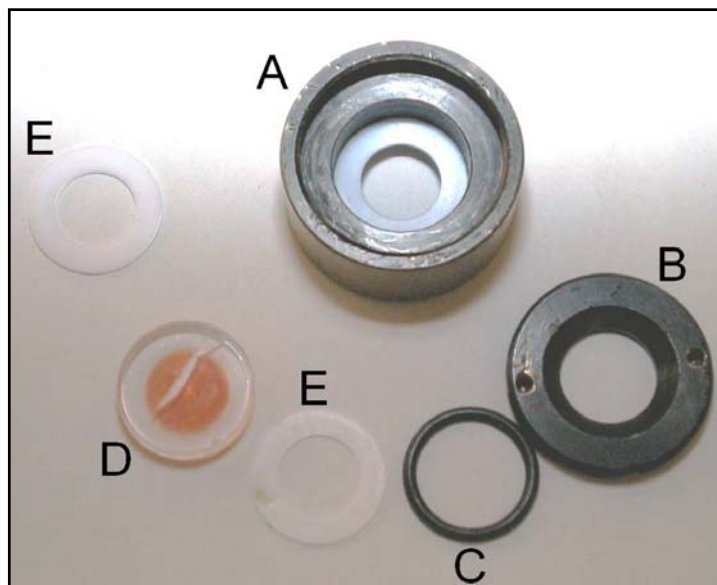


Abbildung 3.1: Für die FRS-Messungen an verfilmenden Polymerdispersionen eingesetzter Probenhalter. **A)** Probenhalterunterteil aus Messing, **B)** Probenhalteroberteil aus Messing, **C)** O-Ring, **D)** Polymerfilm zwischen zwei Quarzglasplatten ($\varnothing = 2$ cm), **E)** Teflonscheiben. Der Probenhalter wird folgendermaßen zusammengesetzt: Teflonscheibe in das Unterteil, darauf die Probe zwischen den Glasplatten, eine weitere Teflonscheibe, ein O-Ring und zuletzt wird das Oberenteil eingeschraubt.

Zur eigentlichen Messung wird der Probenhalter in den in Abbildung 3.2 gezeigten Messaufbau eingesetzt. Die Beschaffenheit der Heizeinheit (C in Abbildung 3.2) erlaubt es den Probenhalter (D in Abbildung 3.2) zu drehen. Dadurch ist es grundsätzlich möglich Messungen bei einem konstanten Abstand vom Probenzentrum durchzuführen, indem der Probenhalter gedreht wird. Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung des Messortes besteht durch die Verschiebung des Mikrometertisches, auf dem die Heizeinheit platziert ist.

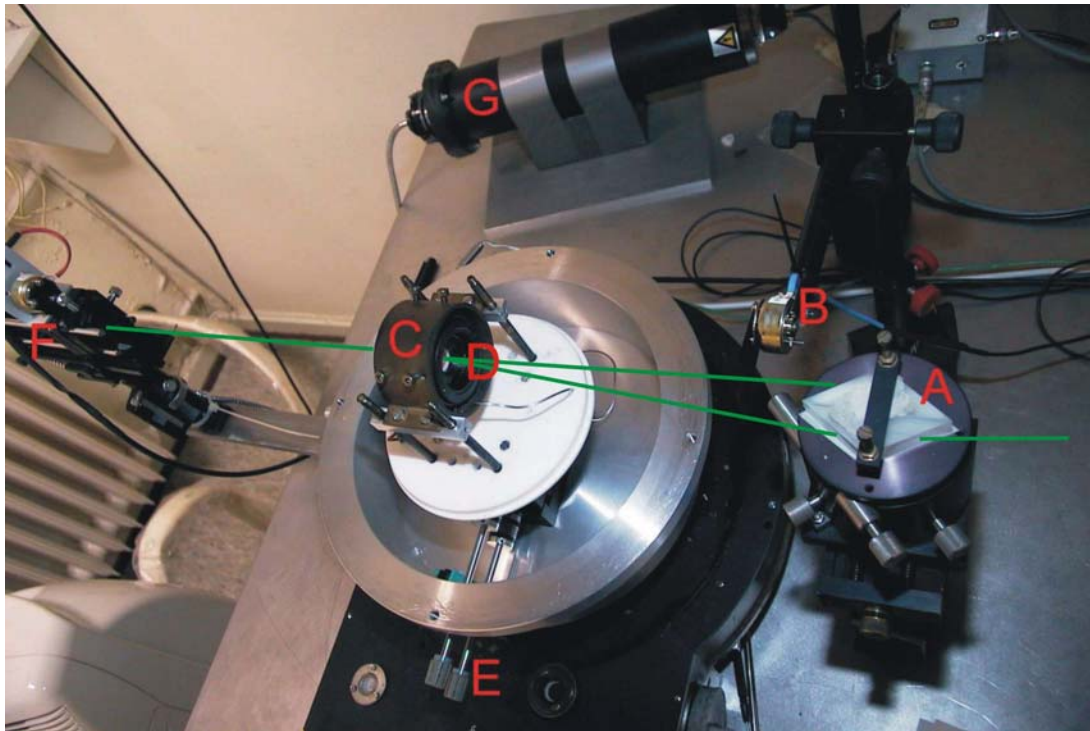


Abbildung 3.2: Zentraler Abschnitt des FRS-Messaufbaus. Die Laserquelle inklusive des Linsensystems zur Einstellung der Strahlgröße befindet sich rechts von diesem Ausschnitt. Zum besseren Verständnis ist der Strahlverlauf skizzenhaft eingefügt. **A)** Strahlteilerprisma, **B)** Verschluss zum Ausblenden des zweiten Teilstrahls, **C)** Heizeinheit, die den in Abbildung 3.1 gezeigten Probenhalter (**D)** aufnimmt, **E)** Mikrometerschrauben zur Verschiebung des Messtisches auf den die Heizeinheit montiert ist, **F)** Detektionseinheit zur Messung des Streulichts, bestehend aus Verschluss, Filter für die verwendete Laserwellenlänge, variabler Blende und Lichtleitfaser, die zum Photomultiplier (**G)** führt.

Nach ~ 20 min ist die Temperierung der Probe auf die Messtemperatur erfolgt und nach Einstellen des gewünschten Winkels zwischen den Laserstrahlen und entsprechender Justage des Messaufbaus kann die Messung gestartet werden.

Die Einbleichzeit wird an die jeweiligen Gegebenheiten der Probe angepasst. Üblicherweise ist eine Bleichzeit von 20-50 ms ausreichend. Falls die Probe jedoch erhöhte Trübung aufweist (z.B. im Falle hoher Wassergehalte), ist eine Erhöhung der Bleichzeit auf 100 ms erforderlich. Um die Sicherheit der Messdaten zu erhöhen, wurden in den meisten Fällen mindestens zwei Messungen bei identischem Winkel direkt hintereinander durchgeführt.

Zur späteren Bestimmung des vorliegenden Wassergehalts bei den jeweiligen Messungen wird der Probenhalter regelmäßig aus der Messanlage entfernt, auseinandergenommen und das Gewicht der Glasplatten mit dem Polymerfilm bestimmt. Zur Einstellung weiterer

Wassergehalte wurde häufig eine der Glasplatten entfernt und der Film im Trockenschrank getrocknet. Zur abschließenden Bestimmung der Wassergehalte wird der Film nach der letzten Messung in einem Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Auch zur Herstellung vollständig trockener Filme erwies sich die Trocknung im Vakuumtrockenschrank als notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Messaufbauten verwendet. Zum einen eine bestehende Anlage mit einem Argon-Ionen-Laser (Wellenlänge $\lambda = 488$ nm, detaillierte Informationen zu diesem Aufbau finden sich im Anhang B.6.1), zum anderen eine neu aufgebaute Anlage mit einem Nd-YAG-Laser (Wellenlänge $\lambda = 532$ nm, diese ist in Anhang B.6.2 beschrieben). Gründe für den Neuaufbau einer zweiten Anlage waren neben einer Erhöhung der Messkapazität die Etablierung eines kompakteren und wartungsfreundlicheren Lasersystems (der Festkörperlaser benötigt lediglich eine Luftkühlung im Vergleich zur Wasserkühlung des Argon-Ionen-Lasers, die Laserröhre des Letzteren ist sehr störanfällig und muss häufig ausgetauscht werden). Außerdem wurde für die neue Apparatur ein weitgehend automatisierter Ablauf des Messprozesses durch Verwendung computergesteuerter Verschlüsse erprobt, welcher es erlaubt Messpunkte bei kürzeren Zeiten zu ermitteln (der erste Messpunkt kann nun nach 0,08 s ermittelt werden, im Vergleich zu ~ 2 s für den alten Aufbau).

3.2. Bestimmung der Gitterkonstanten

Insgesamt drei geometrische Varianten zur Erzeugung des Interferenzgitters in der Probe wurden in dieser Arbeit verwendet. Die einfachste Methode ist die *Transmissionsgeometrie*, bei der die gittererzeugenden Strahlen auf der gleichen Seite der Probe eintreten (wie in Abbildung 3.2 angedeutet). Dieser Fall wurde in Abschnitt 1.3.1 ausführlich besprochen. Die Gitterkonstante bestimmt sich nach Gl.[1.3] aus der verwendeten Laserwellenlänge λ und dem Winkel Θ zwischen den beiden Laserstrahlen. Mit dem vorhandenen Goniometeropfaufbau (Anhang B.6) konnten insbesondere die großen Winkel bestimmt werden. Für kleinere Winkel ($\Theta < 12^\circ$) wurde die Distanz zwischen den beiden Strahlen in einer Entfernung von ~ 2 m gemessen und der Winkel über die Dreiecksbeziehungen bestimmt.

Bei der *Reflexionsgeometrie* kommen die Strahlen von beiden Seiten der Probe. Der Winkel konnte wiederum über das Goniometer bestimmt werden. Zur Bestimmung von Λ entsprechend Gl.[1.4] fehlt noch der Brechungsindex n der Probe. Dieser wurde mit einem Abbe-Refraktometer im Trockenschrank bei 40°C vom trockenen Film und der Dispersion bestimmt. Für die trockenen Filme ergab sich der Brechungsindex zu 1,476 ($P_{40}(\text{BMA})_{100}$) und 1,477 ($P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$) und 1,375 ($P_{40}(\text{BMA})_{100}$) bzw. 1,3722 ($P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$) für die Dispersionen. Zur Abschätzung des Brechungsindex der untersuchten Filmproben wurde näherungsweise folgender Ansatz gewählt:

$$n_{\text{Film}} = 1,333 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + 1,476 \cdot (1 - c_{\text{H}_2\text{O}}). \quad [3.1]$$

Dabei ist $c_{\text{H}_2\text{O}}$ der Wassergehaltsmassenbruch der Probe.

Betrachtet man die im FRS-Experiment zugänglichen Gitterkonstanten, so stellt man fest, dass ein experimentell nicht zugänglicher Bereich zwischen den für die Transmissions- und die Reflexionsgeometrie zugänglichen Größen entsteht. Die dritte Variante zur Erzeugung des Gitters ist in Abbildung 3.3 gezeigt, sie wurde im Rahmen dieser Arbeit eingeführt, um die vorgenannte „Messlücke“ zu schließen (diese liegt zwischen $\Lambda = 386$ nm und $\Lambda = 232$ nm für $\lambda = 532$ nm). Dafür werden in den Probenhalter auf beiden Seiten der Proben Glasprismen (Material BK-7, $n = 1,518$ für $\lambda = 532$ nm) aufgesetzt (siehe Abbildung 3.4). Zur Optimierung des optischen Überganges wurde zwischen die Quarzglasplatte des Probenhalters und die Glasprismen ein Tropfen Glycerin gegeben. Die Laserstrahlen werden nun senkrecht auf die Prismenoberfläche eingestrahlt. Entsprechend Abbildung 3.3 ergibt sich auch hier eine Transmissions- und eine Reflexionsanordnung.

Mit Hilfe von Gl.[1.3] ergibt sich nach kurzer Betrachtung der Winkelverhältnisse für die Transmissionsgeometrie:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{n_1 \cdot \sqrt{2}}, \quad [3.2]$$

mit dem Brechungsindex n_1 der aufgesetzten Glasprismen.

Analog ergibt sich für die Reflexionsgeometrie:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{4 \cdot n_2^2 - 2 \cdot n_1^2}}. \quad [3.3]$$

Hier geht zusätzlich der Brechungsindex der Probe n_2 mit ein. Für eine trockene Probe ergeben sich als Gitterkonstanten $\Lambda = 248$ nm und $\Lambda = 263$ nm, jeweils für die Transmissions- und Reflexionsgeometrie bei einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm.

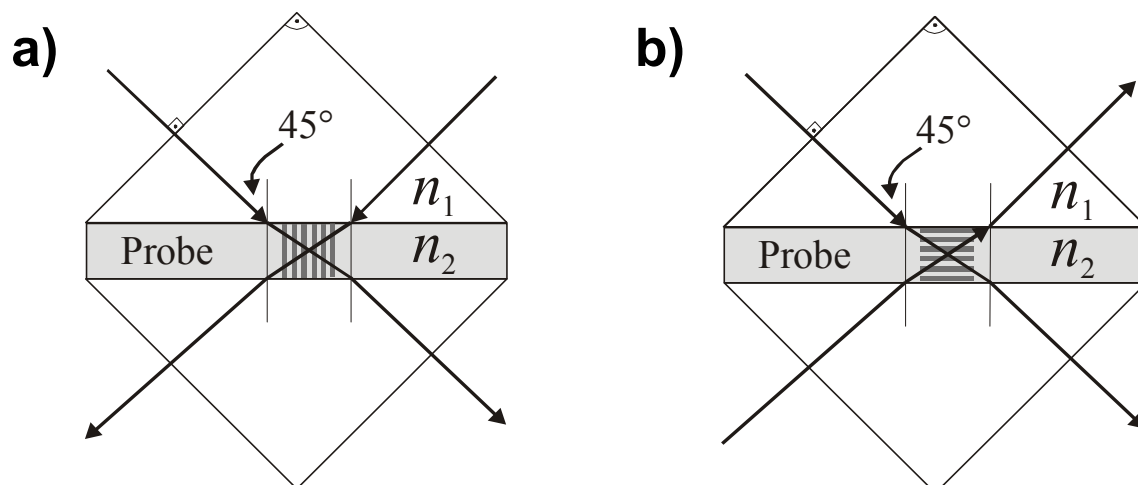


Abbildung 3.3: Strahlenverlauf bei der Gittererzeugung mit zwei zusätzlich aufgesetzten Glasprismen. Zur Vereinfachung wird die aus zwei Quarzglasplatten und dem Polymerfilm bestehende Probe als ein optisches Element betrachtet. Das entstehende Gitter in der Probe ist skizzenhaft angedeutet. **a)** Transmissionsgeometrie, **b)** Reflexionsgeometrie.

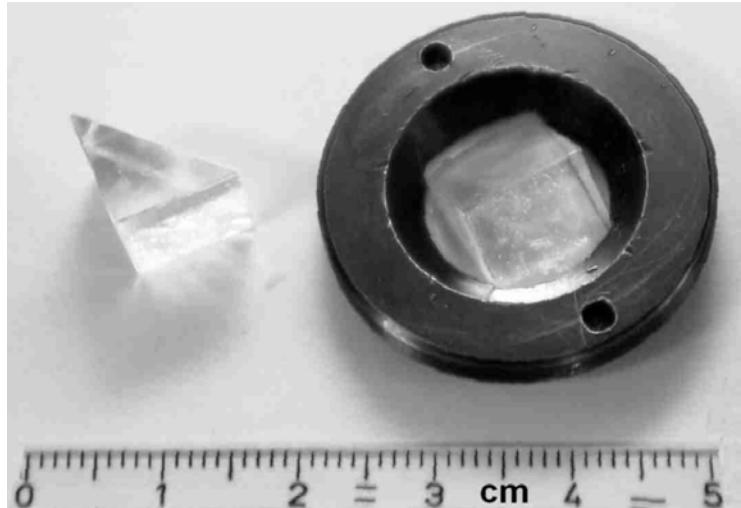


Abbildung 3.4: Fotografie des leicht veränderten Probenhalterdeckels, in den die Glasprismen eingesetzt werden können. Ein Probenhalterunterteil wurde in ähnlicher Weise präpariert. Eines der verwendeten Prismen ist links gezeigt.

3.3. Auswertung der FRS-Messungen

Insbesondere die Variation des Wassergehalts in den untersuchten Polymerfilmproben, aber auch die Verwendung zweier verschiedener Laserwellenlängen (vgl. Abschnitt 3.1) bedingen unterschiedliche Intensitätsabfälle bei den durchgeführten Messungen. In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen beobachteten Messsignale vorgestellt werden sowie deren jeweilige Auswertung und Interpretation im Hinblick auf die Bestimmung von Relaxationszeiten zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten.

3.3.1. Monoexponentieller Abfall

Im einfachsten Fall erhält man bei den FRS-Messungen einen monoexponentiellen Intensitätsabfall, der sich entsprechend Gl.[1.17] anpassen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Kurvenverläufe hauptsächlich für trockene Filme, aber auch für feuchte Filme bei großen Gitterkonstanten ($\Lambda > 1\mu\text{m}$) erhalten. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Insbesondere bei der Untersuchung von feuchten Polymerfilmproben ist bei der Auswertung ein Streuuntergrund zu berücksichtigen, denn neben Verunreinigungen in der Probe stellen vor allem die noch vorhandenen Wasserreste Streuzentren dar. Dieser Untergrund wird seinem Ursprung nach in der Anpassungsfunktion als kohärenter (W) und inkohärenter (Y_0) Streuuntergrund berücksichtigt:

$$I(t) = Y_0 + \left(W + A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)^2. \quad [3.4]$$

Der Anpassungsparameter A steht für die Amplitude zum Zeitpunkt $t = 0$ s (vgl. $I(0) = A^2$ in Gl.[1.17]). Der Parameter W wurde bei der Durchführung der Kurvenanpassungen zunächst auf Null festgesetzt. Erst wenn die Kurvenanpassung für die übrigen Parameter stabile Werte lieferte, wurde W zur Variation freigegeben, er blieb aber bei einem Wert von

Null (vgl. die Anpassungsergebnisse in Abbildung 3.5), d.h. das bei den durchgeführten Untersuchungen kein kohärenter Streuuntergrund vorhanden war.

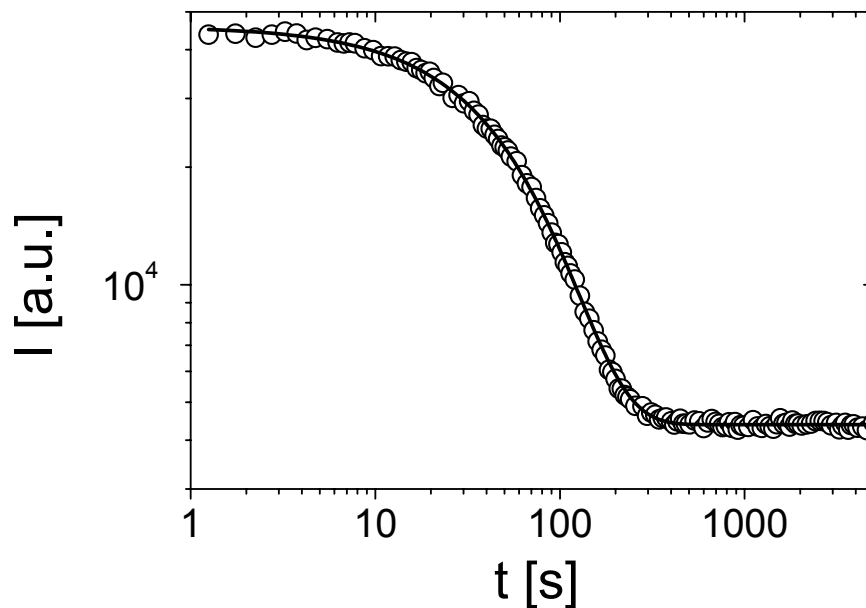


Abbildung 3.5: Doppelt-logarithmische Auftragung eines typischen monoexponentiellen Intensitätsabfalls bei dem FRS-Experiment. Gezeigt ist das Messergebnis an einer Probe aus $P_{100}(\text{BMA})_{100}$ bei einem Wassergehalt von 13 Gew.%. Die eingestellte Gitterkonstante beträgt $\Lambda = 14,2 \mu\text{m}$. Die Anpassung entsprechend Gl.[3.4] (durchgezogene Linie) ergibt $\tau = 120,6 \text{ s}$; $Y_0 = 4380$; $A = 203,8$ und $W = 0$.

3.3.2. Gestreckt Exponentieller Abfall

Bei der Mehrzahl der Messungen (insbesondere für hohe Wassergehalte) wurde eine signifikante Abweichung vom oben vorgeführten monoexponentiellen Verhalten beobachtet. In Abbildung 3.6 ist beispielhaft eine solche Messung gezeigt. Solche Kurven wurden mit einer Anpassungsfunktion ausgewertet, die einer Kohlrausch-Williams-Watts (KWW-Funktion) ähnelt (vergleiche auch [1.18]):

$$I(t) = Y_0 + \left(W + A \cdot \exp(-t/\tau)^\beta \right)^2. \quad [3.5]$$

Der Streckungsparameter $\beta < 1$ steht hierbei für die Breite der Verteilung von Relaxationszeiten. Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten muss in solchen Fällen die mittlere Relaxationszeit über die Gammafunktion Γ entsprechend

$$\langle \tau \rangle = \tau \beta^{-1} \cdot \Gamma(\beta^{-1}) \quad [3.6]$$

bestimmt werden.

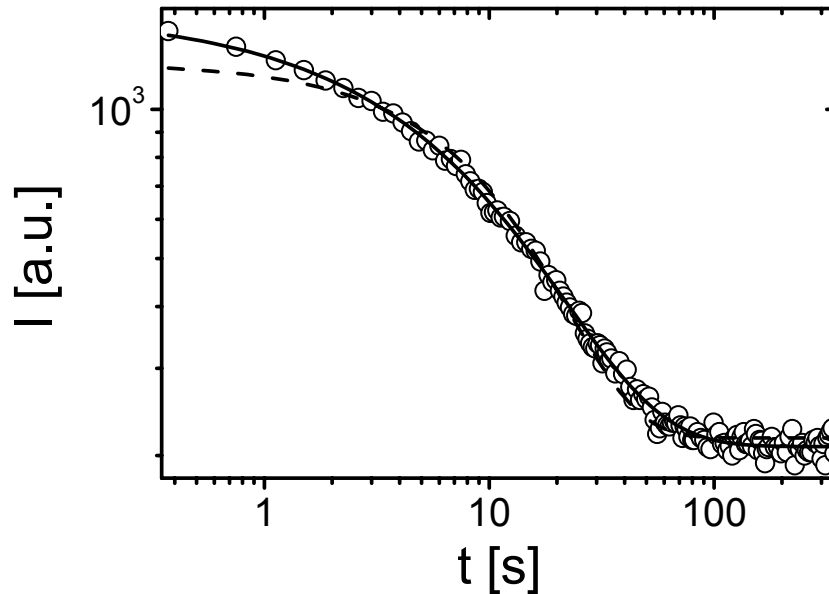


Abbildung 3.6: Bedeutung des Verbreiterungsparameters β . Gezeigt ist die Messkurve (in doppelt-logarithmischer Auftragung) einer $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ -Probe mit einem Restwassergehalt von ~ 10 Gew.%. Die Gitterkonstante beträgt $\Lambda = 1,1 \mu\text{m}$. Die gestrichelt dargestellte mono-exponentielle Anpassung entsprechend Gl.[3.4] liefert $Y_0 = 217$; $A = 1024$; $W = 0$ und $\tau = 25,5$ s. Die durchgezogene Linie zeigt die bessere Anpassung entsprechend Gl.[3.5] mit $Y_0 = 208$; $A = 36,9$; $\beta = 0,68$; $W = 0$ und $\tau = 23,4$ s.

3.3.3. Einfluss der Belichtungsstärke – starke und schwache Gitter

Die in vielen Fällen hohe Trübung der Proben bei hohen Wassergehalten erforderte eine Erhöhung der Belichtungszeiten. Dies führt häufig zur Verletzung der Annahme von schwachen Gittern. Es folgt die Notwendigkeit der Anwendung des Modells für starke Gitter (vergleiche Abschnitt 1.3.3). Der Effekt der Verlängerung der Belichtungszeit bei ansonsten gleichbleibenden Versuchsparametern ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

Dort sind zwei Abklingkurven für unterschiedliche Belichtungszeiten ($t_e = 20$ ms; $t_e = 100$ ms) bei konstanter Gitterkonstante ($\Lambda = 0,36 \mu\text{m}$) gezeigt. Die größere Einbleichzeit ($t_e = 100$ ms) ergibt eine größere Relaxationszeit $\tau = 122$ s, und einen größeren Verbreiterungsparameter $\beta = 1,03$, verglichen mit $\tau = 104$ s und $\beta = 0,87$ für die niedrigere Belichtungszeit ($t_e = 20$ ms), wenn die Daten mit einer Anpassungsfunktion entsprechend Gl.[3.5] ausgewertet werden. Ein Wert von $\beta > 1$ ist im Sinne eines Verteilungsbreitenparameters unphysikalisch, so dass es angebracht war die Auswertungsgleichung zu ändern. Berücksichtigt man die in Abschnitt 1.3.3 eingeführte Kogelnik-Formel für Transmissions-Phasengitter

$$I(t) = Y_0 + \frac{I_0}{\sin^2 \alpha} \cdot \sin^2 \left(\alpha \cdot \exp \left(- (t/\tau)^\beta \right) \right), \quad [3.7]$$

so erhält man $\tau = 105$ s, $\beta = 0,93$, $\alpha = 0,919$ für $t_e = 100$ ms und $\tau = 103$ s, $\beta = 0,87$, $\alpha = 0,002$ für $t_e = 20$ ms. Die Parameter für die kurze Belichtungszeit stimmen mit denen aus dem gestreckt exponentiellen Anpassungsversuch überein. Es handelt sich in diesem Fall also um ein *schwaches* Gitter (dies signalisiert auch der Gitterstärkenparameter α , der in diesem Fall ≈ 0).

Die große Abweichung für die lange Belichtungszeit rechtfertigt die Verwendung von Gl.[3.7] anstelle von Gl.[3.5] zur Anpassung dieser Kurven; hier handelt es sich offensichtlich um ein *starkes* Gitter.

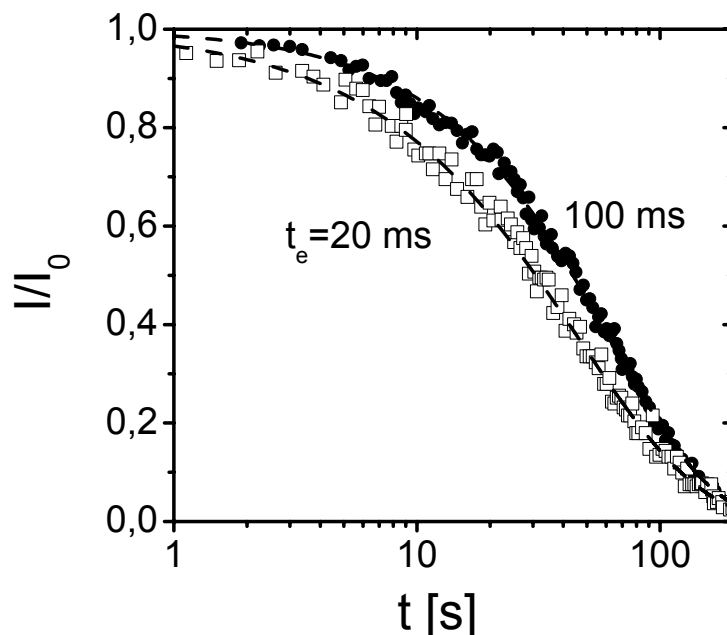


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des auf die Anfangsintensität I_0 normierten FRS-Intensitätsverlaufs von der Einbleichzeit t_e . Gezeigt sind Ergebnisse an einer entsprechend Anhang B.5.2 aufgearbeiteten, schmelz-gepressten Probe aus der Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ bei 40°C und einer Gitterkonstante von $\Lambda = 0,36 \mu\text{m}$. Die Intensitätsabfälle wurden für zwei verschiedene Belichtungszeiten t_e mit Gl.[3.7] angepasst. (\square : $t_e = 20 \text{ ms}$, gestrichelte Kurve, $\tau = 103 \text{ s}$; $\beta = 0,87$; $\alpha = 0,002$; \bullet : $t_e = 100 \text{ ms}$, gestrichelte Kurve, $\tau = 105 \text{ s}$; $\beta = 0,93$; $\alpha = 0,919$). Anpassungen mit einer gestreckten Exponentialfunktion entsprechend Gl. [3.5] ergeben $\tau = 104 \text{ s}$; $\beta = 0,87$; $W = 0$ für $t_e = 20 \text{ ms}$ und $\tau = 122 \text{ s}$; $\beta = 1,03$; $W = 0$ für $t_e = 100 \text{ ms}$. Da der inkohärente Streuuntergrund von den Messdaten abgezogen wurde, gilt für alle Anpassungen $Y_0 = 0$.

Für Transmissions-Amplitudengitter müsste man den Sinus in Gl.[3.7] durch einen *Sinus Hyperbolicus* ersetzen. Dies ist für den gegebenen Fall nicht sinnvoll: Anpassungen für das stärkere Gitter im gegebenen Beispiel ergeben $\tau = 123 \text{ s}$, $\beta = 1,03$. Diese Werte verbessern nicht die aus der linearen Näherung (Gl.[3.5]) erhaltenen. Eine allgemeine Anpassungsfunktion, die sowohl Phasen- als auch Amplitudenanteile berücksichtigt, ergibt nur einen schwachen Amplitudenanteil zur Streueffizienz und damit keine Verbesserung. Es wird daher angenommen, dass die Gitter in dieser Arbeit Phasengitter sind. Dies scheint der Tatsache zu widersprechen, dass die Messungen innerhalb der Absorptionsbande von ACR durchgeführt wurden. Rechnungen auf der Basis von Kramers-Kronig-Dispersiongleichungen zeigen, dass Phototransformation eines Fulgidfarbstoffs zu signifikanten Brechungsindexänderungen führen kann - sogar schon innerhalb der Absorptionsbande der gefärbten Form [149]. Die Annahme der Phasennatur der Gitter stimmt mit der bekannten Photochemie des Farbstoffs ACR übereinstimmt [121, 150-153]. Für die Auswertungen in dieser Arbeit heißt das: Sobald in den Anpassungen mit Gl.[3.5] β -Werte größer eins erhalten wurden, sind die Anpassungen mit Gl.[3.7] anstelle von Gl.[3.5] durchgeführt worden.

3.3.4. Einfluss der Laserwellenlänge

Wie bereits beschrieben wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Messanlage aufgebaut und in Betrieb genommen (Abschnitt 3.1). Auf dieser Anlage kamen ein neues Lasersystem (Nd-YAG-Laser mit $\lambda = 532$ nm) und ein elektronisch gesteuertes Verschluss-System zur Erprobung. Aufgrund einer längeren Umbau- und Reparaturphase an der bisher benutzten Apparatur (Argon-Ionen Laser mit $\lambda = 488$ nm) wurde ein größerer Teil der beschriebenen Messungen mit der neuen Anlage durchgeführt. Während mit der alten Messanlage die oben beschriebenen Mess-Signale (monoexponentielle und gestreckt exponentielle Intensitätsverläufe) erhalten wurden, trat nun eine stark veränderte Linienform des Intensitätssignals auf. Diese zeigt einen Anstieg des Signals auf ein Intensitätsmaximum bei den nun zugänglichen kurzen Zeiten ($t < 1$ s) und einen sich daran anschließenden Abfall (vgl. Abbildung 3.8). Dieser Signalabfall unterscheidet sich jedoch deutlich von den bisher beobachteten, insbesondere im Bereich nach dem Maximum: Hier scheint $I(t)$ zunächst proportional zu $\log(t)$.

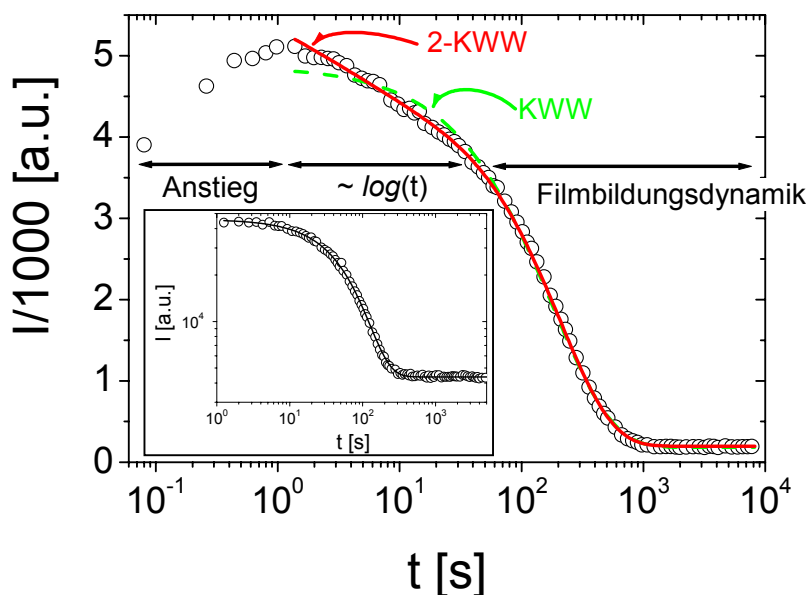


Abbildung 3.8: Einfluss der verwendeten Laserwellenlänge auf die Signatur des Intensitätsverlaufs bei den FRS-Messungen. Gezeigt ist die FRS-Messkurve für eine Filmprobe aus der Dispersion $P_{150}(\text{BMA})_{100}$ bei einem Wassergehalt von 10 Gew.% und einer Gitterkonstanten $\Lambda = 31,4$ μm . Die Laserwellenlänge war $\lambda = 532$ nm (Nd-YAG). Der Kurvenverlauf zeigt zunächst einen Anstieg, daran anschließend einen Bereich der proportional zu $\log(t)$ ist. Erst daran schließt sich die eigentliche Filmbildungsdynamik an. Die gestrichelte grüne Linie zeigt eine KWW-Anpassung (Gl.[3.5]) mit dem Ergebnis: $Y_0 = 184$; $I_0 = 4684,3$; $\tau_1 = 395,7$; $\beta = 0,8915$; und $C = 0$. Die durchgezogene rote Linie zeigt das Ergebnis einer Anpassungsprozedur mit einer 2-KWW-Funktion Gl.[3.8]. Aus dieser ergibt sich $Y_0 = 198$; $I_0 = 5999,9$; $B = 0,16046$; $\tau_1 = 2,44$; $\beta_1 = 0,5215$; $\tau_2 = 412,1$; $\beta_2 = 1$ und $C = 0$. Zum Vergleich ist eine typische Messung bei $\lambda = 488$ nm mit zugehörigen KWW-Fit im Inset gezeigt..

Es war zunächst nicht klar, wie diese Intensitätsverläufe im Rahmen der Auswertung zu interpretieren sind. Das erhaltene Kurvenprofil ähnelt den von Spiegel et al. [122] beschriebenen Wachstums-Abfall-Kurven, die im Rahmen der Analyse des Einflusses eines komplementären Gitters auf das Streusignal erhalten werden (siehe auch Abschnitt 1.3.4).

Daher wurde versucht die erhaltenen Daten mit der von Spiegel vorgeschlagenen zweifach exponentiellen Anpassungsfunktion (Gl.[1.22]) zu beschreiben. Diese Kurvenanpassung konnte den Signalverlauf nicht befriedigend beschreiben. In Abbildung 3.8 wird exemplarisch an einer Messung der Probe $P_{150}(\text{BMA})_{100}$ bei einer Gitterkonstanten von $\Lambda = 31,4 \mu\text{m}$ gezeigt, wie solche Kurvenverläufe stattdessen ausgewertet wurden. Die Kurve wurde auf zwei Arten angepasst: mit einer KWW-Funktion (Gl.[3.5]) und mit einer 2-KWW Funktion, entsprechend:

$$I(t) = Y_0 + I_0 \left(C + B \exp\left(-\left(t / \tau_1\right)^{\beta_1}\right) + (1 - B - C) \exp\left(-\left(t / \tau_2\right)^{\beta_2}\right) \right)^2. \quad [3.8]$$

Durch Ausklammern der Anfangsintensität I_0 und Einführung des Parameters B , kann an letzterem der Anteil des ersten Prozesses am Gesamtsignal festgestellt werden (dazu wird B auf Werte ≤ 1 beschränkt). Der Parameter C gibt den Anteil kohärenten Streuuntergrundes an.

Die letztgenannten Anpassungen beginnen bei dem beobachteten Maximum des Intensitätsverlaufs. Der davor liegende Intensitätsanstieg wird also in dieser Betrachtung vernachlässigt. Die KWW-Anpassung (Gl.[3.5]) beschreibt nur den hinteren Teil der Kurve gut. Die 2-KWW-Funktion beschreibt hingegen den gesamten Kurvenverlauf. Obwohl der langsame Prozess mit beiden Funktionen ähnlich beschrieben wird, ist die 2-KWW Funktion die bessere Anpassung und wurde für die Auswertung gewählt. Die aus dieser Auswertung gewonnen Größen (vgl. Abschnitt 4.6) sind bezüglich ihrer Wassergehaltsabhängigkeit völlig konsistent mit den bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ erzielten Resultaten; beide Analysen erfassen offensichtlich dieselbe (Filmbildungs)-Dynamik. Dies ist eine weitere Rechtfertigung der Auswertung der Signalverläufe bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ mit einer 2-KWW-Funktion (Gl.[3.8]). Der erste Prozess, der sich aus Anpassungen mit Gl.[3.8] ergibt ist in Abbildung 3.9 in Form des resultierenden apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} in Abhängigkeit von Λ für eine vollständige Messreihe gezeigt. D_{app} wird in Abschnitt 4.2.2 ausführlich eingeführt. Man sieht, dass der dynamische Prozess nicht dem Fickschen Gesetz gehorcht (selbst im trockenen Film nicht!), somit nur ein von der eingestellten Gitterkonstante Λ abhängiger *apparenter* Diffusionskoeffizient angegeben werden kann (Gl.[4.1]). Im Gegensatz zu dem Hauptprozess ist dieser Prozess aber unabhängig vom eingestellten Wassergehalt in der Probe. Dies berechtigt zu der Annahme, dass dieser Prozess nicht mit der Filmbildung zusammenhängt; er wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter analysiert.

Das unerwartet komplizierte Mess-Signal wird derzeit intensiv untersucht [154]. Der Umbau der alten Messanlage machte es möglich, auch für die Wellenlänge $\lambda = 488 \text{ nm}$ das Mess-Fenster zu kürzeren Zeiten hin auszudehnen. Auch bei dieser Wellenlänge wird ein leichter Anstieg des Mess-Signals für $t < 1 \text{ s}$ erhalten ([149] und Anhang G.1). Dieser Effekt scheint somit unabhängig von der eingestellten Wellenlänge zu sein. Hingegen ist das Auftreten eines zusätzlichen Prozesses (*log t*-Bereich, vgl. Abbildung 3.8) von der verwendeten Wellenlänge abhängig [149]. Ob dieser Effekt mit einer Überlagerung von phasen- und amp-

Kapitel 4

Trocknung der Dispersionen

Durch Aufbringen einer zweiten Quarzglasplatte auf den noch feuchten Polymerfilm war es möglich Proben mit einem Restwassergehalt zu präparieren (vgl. Anhang B.5.1.2). Auf diese Weise konnte mit der FRS die Dynamik einer hydrophoben Farbstoffsonde in Abhängigkeit vom Restwassergehalt in den Proben untersucht werden. In diesem Kapitel werden zunächst die sich ergebenden Intensitätsabfälle in Abhängigkeit von der eingestellten Gitterkonstante Λ und dem Restwassergehalt vorgestellt. Die erhaltene starke Abweichung vom Fickschen Diffusionsverhalten führte im Rahmen der Auswertung zur Bestimmung eines von der Gitterkonstanten Λ abhängigen apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} . Die Λ -Abhängigkeit von D_{app} wird mit einem Diffusionsmodell beschrieben. Daran anschließend wird untersucht, wie sich Veränderungen der Dispersionseigenschaften (z.B. der Radius der Polymerpartikel) auf die Sondendiffusion auswirken und inwiefern sich daraus resultierende Änderungen des Diffusionsverhaltens im Rahmen des verwendeten Modells erklären lassen.

4.1. Heterogene Trocknung - Einfluss des Messortes

In Abschnitt 2.2.3 wurde bereits erwähnt, dass die untersuchten Dispersionen von außen nach innen trocknen, also lateral heterogen. Das legt nahe, dass die untersuchten Proben eine Abhängigkeit der Messgrößen vom Messort zeigen sollten. In Abbildung 4.1 ist für eine Probe mit einem Restwassergehalt von ~ 1 Gew.% gezeigt, wie sich die Wahl des Messortes auf den gemessenen Diffusionskoeffizienten auswirkt. In diesem Fall wird für Messungen in der Nähe des Zentrums der Probe eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten festgestellt (sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Diffusionskoeffizienten wurden entsprechend der in Abschnitt 3.4 vorgestellten Auswertestrategie ermittelt). Für sehr hohe Wassergehalte (~ 20 Gew.%) werden die Proben bzgl. dieses Effekts homogener, die Abhängigkeit vom Messort verschwindet. Für mittlere Wassergehalte war der Effekt am stärksten: Die Relaxationszeiten variierten mit einem Faktor 2 (die langsameren Zeiten wurden im Probenzentrum bestimmt). Um diese zusätzliche Fehlerquelle zu umgehen, wurde bei der Mehrzahl der Messungen versucht, in einem konstanten Abstand ΔR vom Probenzentrum Messungen durchzuführen und zwar bei $\Delta R \approx 0,5\text{--}0,8$ cm.

Ist dieser Abstand einmal eingestellt, ist es leicht ihn beizubehalten; die verwendeten Probenhalter (vergleiche Abschnitt 3.1) erlauben durch Drehen die Selektion des nächsten Messpunktes. Der Abstand vom Probenzentrum bleibt hierbei konstant.

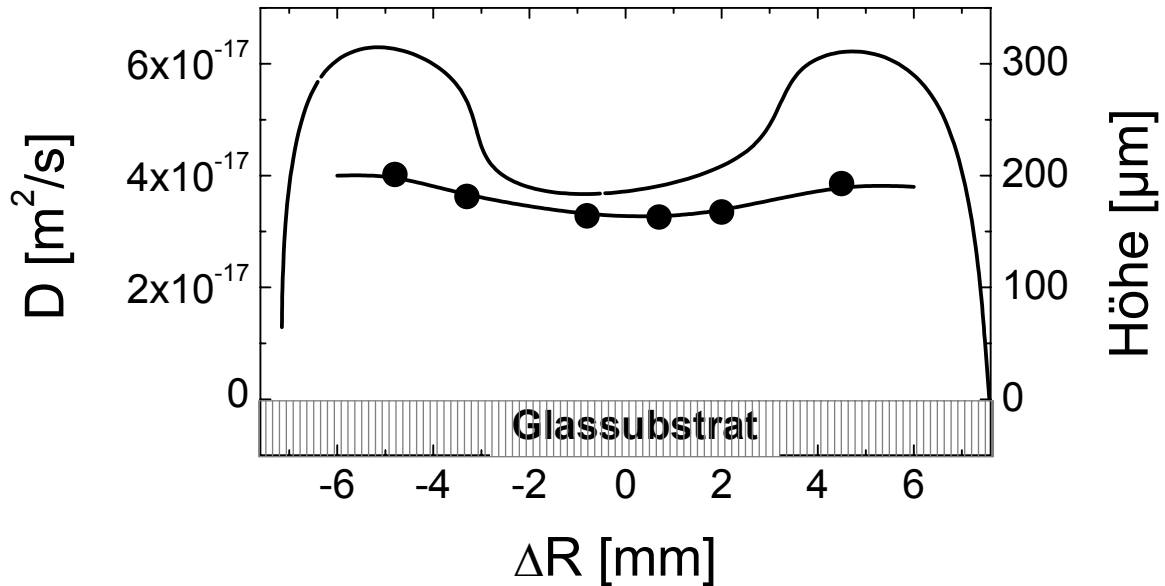


Abbildung 4.1: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D (\bullet) der Farbstoffsonde ACR vom Messort in einem feuchten $\text{P}_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$ -Film ($c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ Gew.%) mit durchgezogener Hilfslinie. Auf der x-Achse ist mit ΔR der Abstand des Messpunktes vom Mittelpunkt des Probenhalters gegeben. Die obere Linie skizziert schematisch das Höhenprofil des Films. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

4.2. Einfluss des Wassergehaltes – Anomale Diffusion

Wie in Abschnitt 1.3 beschrieben ist ein wesentliches Merkmal für Ficksche Diffusion im Rahmen von FRS-Messungen, dass die reziproken Relaxationszeiten proportional zum Quadrat des Gittervektors gefunden werden. Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist, dass diese Abhängigkeit für Filme während der Filmbildung nicht gefunden wird, sondern stattdessen eine nicht-lineare Abhängigkeit. In diesem Kapitel soll dieses anomale (im Vergleich zu Fickscher Diffusion) Verhalten vorgeführt und mit Hilfe der in Abschnitt 1.4 vorgestellten Modelle analysiert werden.

4.2.1. FRS-Intensitätsverläufe

Bereits an den im Experiment bestimmten Intensitätsabfällen lassen sich Charakteristika der verfilmenden Dispersionen aufzeigen. In Abbildung 4.2 sind repräsentative Intensitätsabfälle bei verschiedenen Gitterkonstanten für eine Probe von $\text{P}_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ mit einem Wassergehalt von 7 Gew.% gezeigt.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde von den gemessenen Intensitäten der Streuuntergrund (Y_0 in Gln. [3.4] und [3.5]) abgezogen und die Daten auf die extrapolierte Intensität I_0 zur Zeit 0 (durch dividieren von $I(t)$ mit A^2 aus den Gln. [3.4] und [3.5]) normiert (der kohärente Streuuntergrund W in Gln. [3.4] und [3.5] war in allen Anpassungen 0 und musste bei der Normierung nicht berücksichtigt werden). Gezeigt sind die entsprechenden Kurvenanpassungen sowohl mit monoexponentiellen Funktionen (Gl.[3.4]) als auch mit gestreckten Exponentialfunktionen (Gl.[3.5]). Für große Gitterkonstanten lassen sich die Intensitätsabfälle gut mit einem monoexponentiellen Kurvenverlauf beschreiben. Für kleinere Gitterkonstanten weichen die Kurven jedoch erheblich vom monoexponentiellen Verhalten ab. Mit der in Abschnitt 1.3.3. angedeuteten Interpretation bedeutet dies, dass auf diesen Längenskalen eine Verteilung von Relaxationszeiten vorliegt, was als Anzeichen für das Vorliegen von Heterogenitäten verstanden werden kann.

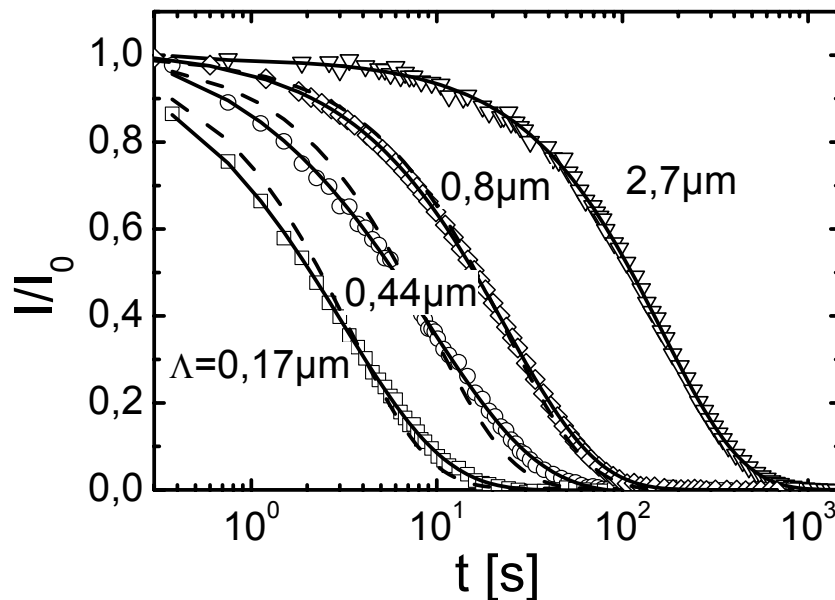


Abbildung 4.2: Normierte FRS-Intensitätsabfälle I/I_0 für verschiedene Gitterkonstanten ($\Lambda = 0,17; 0,44; 0,8; 2,7 \mu\text{m}$) in einem $\text{P}_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$ -Film mit einem Restwassergehalt von 7 Gew.%. Durchgezogene Linien zeigen gestreckte Exponentialfunktionen entsprechend Gl.[3.5]. Die gestrichelten Linien zeigen die bestmöglichen exponentiellen Kurvenanpassungen entsprechend Gl.[3.4]. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

Die Abweichungen der Intensitätsabfälle vom monoexponentiellen Verhalten sind in Abhängigkeit vom Wassergehalt unterschiedlich stark ausgeprägt. Als ein Maß für diese Abweichungen soll nun die Größe des Verbreiterungsparameters β betrachtet werden. In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit des β -Parameters von der Gitterkonstante für drei verschiedene Restwassergehalte gezeigt. Für hohe Wassergehalte (10 Gew.%) nimmt β bis auf Werte von 0,7 ab, was auf starke Heterogenitäten auf diesen Längenskalen hinweist. Für einen Wassergehalt von 7 Gew.% ist der Effekt weniger stark ausgeprägt. Für trockene Filme (0-2 Gew.%) ist der β -Parameter nahezu unabhängig von der Gitterkonstanten Λ und nähert sich dem Wert 1, entsprechend monoexponentiellem Verhalten. In jedem Fall wird für Gitter-

konstanten größer $2 \mu\text{m}$ der β -Parameter eins. Auf diesen Größenordnungen sind keine Heterogenitäten mehr detektierbar.

Die durch die Gitterkonstante definierte Längenskala entspricht allerdings nicht der tatsächlich von jeder Sonde zurückzulegenden Diffusionsstrecke. In Anhang F wird eine sinnvolle Abschätzung für die Diffusionsstrecke und damit die charakteristische Längenskala des jeweiligen Experiments gezeigt. Es ergibt sich, dass die Gitterkonstante Λ gerade durch den Faktor 2π zu teilen ist, um die charakteristische Längenskala zu bestimmen. Somit lässt sich schon aus dem Verhalten für den Verbreiterungsparameter β (Abbildung 4.3) feststellen, dass die Heterogenitäten in der Probe auf einer Größenordnung von $< 200 \text{ nm}$ vorliegen, also auf der Größenordnung der Teilchendurchmesser.

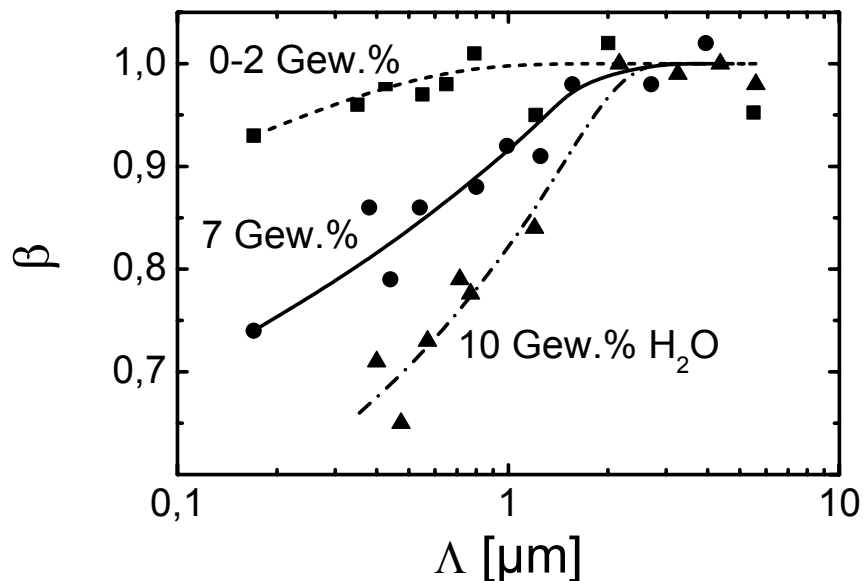


Abbildung 4.3: Abhängigkeit des β -Parameters vom Gitterabstand Λ bei verschiedenen Wassergehalten ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 10, 7, 0\text{-}2 \text{ Gew.}\%$) im $\text{P}_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$ -Latexfilm. Der gezeigte Verbreiterungsparameter β wurde aus Kurvenanpassungen der FRS-Intensitätsabfälle mit Gl.[1.18] bestimmt. Über die β -Werte bei gleicher Gitterkonstante Λ wurde gemittelt. Verfilmungs- und Mess-temperatur war jeweils 40°C .

Ein qualitativer Blick auf die Wassergehaltsabhängigkeit der Intensitätsabfälle ist ebenso aufschlussreich. In Abbildung 4.4 sind FRS-Intensitätsabfälle bei verschiedenen Wassergehalten und einer Gitterkonstanten von $0,8 \mu\text{m}$ gezeigt.

Auch in dieser Auftragsung sind bestmögliche monoexponentielle und gestreckt exponentielle Anpassungskurven für jeden Intensitätsabfall gezeichnet. Offensichtlich weichen die Intensitätsverläufe für zunehmenden Wassergehalt vom monoexponentiellen Verhalten ab. In Abbildung 4.5 ist dieser Zusammenhang als Abhängigkeit des β -Parameters vom Wassergehalt gezeigt. Bis zu einem Wassergehalt von $2 \text{ Gew.}\%$ ist die Probe homogen, der β -Parameter hat den Wert eins. Für wachsende Wassergehalte nimmt er weiter ab, um bei $10 \text{ Gew.}\%$ Wasser einen auch für höhere Wassergehalte konstanten Wert von $\sim 0,8$ anzunehmen.

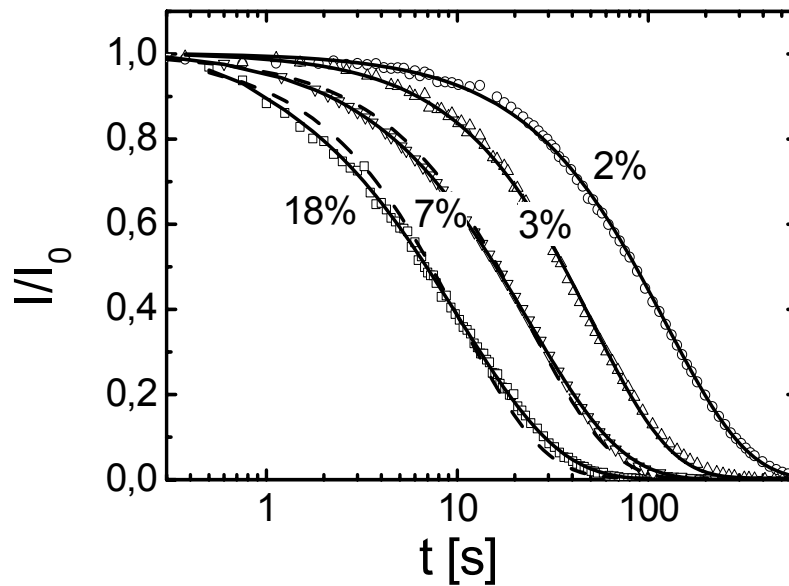


Abbildung 4.4: Normierte FRS-Intensitätsabfälle I/I_0 bei einer Gitterkonstante von $\Lambda = 0,8 \mu\text{m}$ in Filmen aus der Dispersion $\text{P}_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ mit variierendem Restwassergehalt ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 18, 7, 3, 2 \text{ Gew.}\%$). Die durchgezogenen Linien zeigen gestreckte Exponentialfunktionen entsprechend Gl.[3.5]. Die gestrichelten Linien zeigen die bestmöglichen Anpassungen mit exponentiellen Kurven nach Gl.[3.4]. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

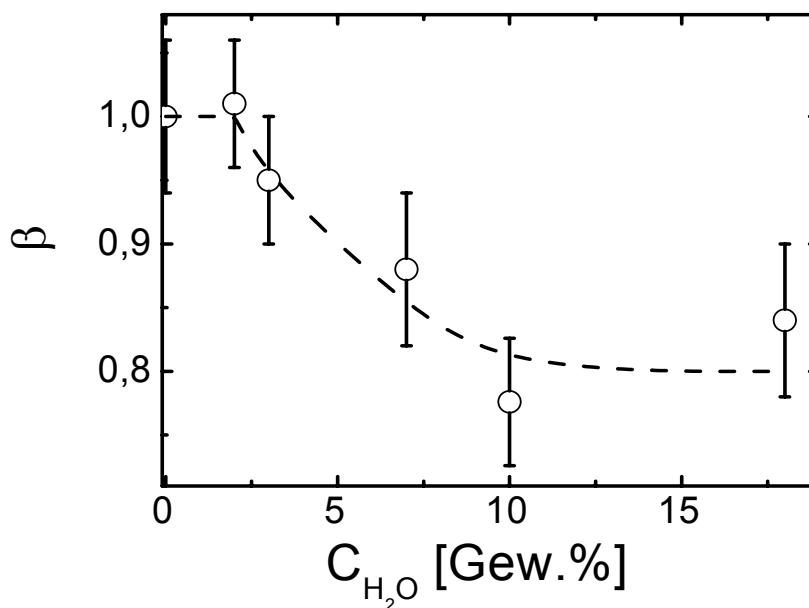


Abbildung 4.5: Abhängigkeit des β -Parameters vom Wassergehalt bei FRS-Messungen mit einem Gitterabstand von $\Lambda = 0,8 \mu\text{m}$. Die gezeigten β -Werte entstammen den jeweils optimalen Anpassungsfunktionen der Intensitätsabfälle in Abbildung 4.4. Über die β -Werte bei gleichem Wassergehalt wurde gemittelt. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

Zusammengefasst folgt aus den bisherigen Betrachtungen, dass das Vorhandensein von Restwasser in filmbildenden Polymerdispersionen einen großen Einfluss auf das dynamische Verhalten einer Farbstoffsonde in diesen Proben hat: Für hohe Wassergehalte und Längenskalen auf der Größenordnung der Teilchendurchmesser der untersuchten Latexteilchen werden

erhebliche Abweichungen vom monoexponentiellen Verhalten der Intensitätsabfälle beobachtet, die auf Heterogenitäten in der Probe zurückgeführt werden. Für größere Längenskalen und für trockene Filme werden monoexponentielle Intensitätsabfälle gefunden, wie man sie für homogene Proben erwarten würde.

4.2.2. Bestimmung apparenter Diffusionskoeffizienten

Nach der qualitativen Diskussion anhand der Rohdaten soll nun eine detaillierte quantitative Analyse der Messergebnisse folgen. Entsprechend Gl.[1.19] sollten für Ficksche Diffusion die inversen Relaxationszeiten der Messungen linear von q^2 abhängen. Eine entsprechende Auftragung ist in Abbildung 4.6 für eine $P_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$ -Probe mit unterschiedlichen Restwassergehalten gezeigt. Es sind hier deutlich zwei Bereiche zu unterscheiden:

- i. Für Proben mit einem Wassergehalt größer als 2 Gew.% weicht der Kurvenverlauf stark von der Linearität ab. Insbesondere für große Werte des Streuvektorquadrats erkennt man eine Zunahme der Abweichungen. Für kleine q^2 -Werte (bis $\sim 8 \mu\text{m}^2$) lässt sich hingegen ein linearer Bereich ausmachen (in Abbildung 4.6 mit durchgezogenen Linien angedeutet); offensichtlich liegt auf diesen Längenskalen Ficksche Diffusion vor.
- ii. Für einen Wassergehalt von 2 Gew.% und für trockene Filme liegt eine lineare Abhängigkeit vor. Für diese Proben folgt die Diffusion der Farbstoffsonde dem Fickschen Gesetz.

Für den letztgenannten Bereich lässt sich der Ficksche Diffusionskoeffizient entsprechend Gl.[1.19] aus der Steigung bestimmen. Für die Fälle mit mehr als 2 Gew.% Wasser liegt keine Ficksche Diffusion vor, es handelt sich vielmehr um eine anomale Diffusion. Dennoch lässt sich zur Veranschaulichung der Ergebnisse in Form von Diffusionskoeffizienten ein apparenter Diffusionskoeffizient D_{app} bestimmen. Für diesen gilt:

$$D_{app}(\Lambda) = \frac{1}{q_{\Lambda}^2 \langle \tau \rangle}. \quad [4.1]$$

Er gibt somit den hypothetischen Fickschen Diffusionskoeffizienten an jedem Punkt der Kurven in Abbildung 4.6 wieder.

Die derart bestimmten apparenten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.7 gegen die Gitterkonstante Λ aufgetragen. Die gezeigten Kurven lassen folgende qualitative Beschreibung des Diffusionsverhaltens einer hydrophoben Sonde während der Filmbildung zu: Auf kleinen Längenskalen ($\ll 1 \mu\text{m}$, entsprechend einer effektiven Diffusionslänge von etwa einem Teilchendurchmesser) ist die Diffusion zwischen 2 und 18 Gew.% Wasser nahezu unabhängig vom Restwassergehalt. Für eine Gitterkonstante von $0,2 \mu\text{m}$ (entsprechend dem größtmöglich zugänglichen Winkel mittels Reflektionsgeometrie) ist der Diffusionskoeffizient während des vollständigen Trocknungsprozesses konstant und sinkt erst zwischen 2 und 0 Gew.% ab. Ein gegensätzliches Verhalten wird für große Längenskalen gefunden: Für hohe

Restwassergehalte wird ein im Vergleich zu dem Verhalten auf kleinen Längenskalen, großer Diffusionskoeffizient beobachtet. Für Gitterkonstanten oberhalb von $3 \mu\text{m}$ steigt der Diffusionskoeffizient nicht weiter, sondern nimmt einen konstanten Plateauwert an. Dieser ist beispielsweise für einen Restwassergehalt von 18 Gew.% ca. sechzigmal größer als D_{app} bei einer Gitterkonstanten von $0,2 \mu\text{m}$. Der Diffusionskoeffizient ist nun deutlich abhängig vom Restwassergehalt in der Probe und sinkt im Verlauf der Filmbildung. Schließlich geht das anomale Diffusionsverhalten bei einem Wassergehalt von 2 Gew.% in Ficksches Diffusionsverhalten über. Im letzten Schritt zum trockenen Film sinkt der Diffusionskoeffizient der Sonde noch einmal um den Faktor zwei. Dieser letzte Effekt lässt sich auf die Löslichkeit von Wasser in P(BMA) und den daraus folgenden Weichmachereffekt zurückführen. In der Literatur wird ein vergleichbarer Wert für die Löslichkeit gefunden [155].

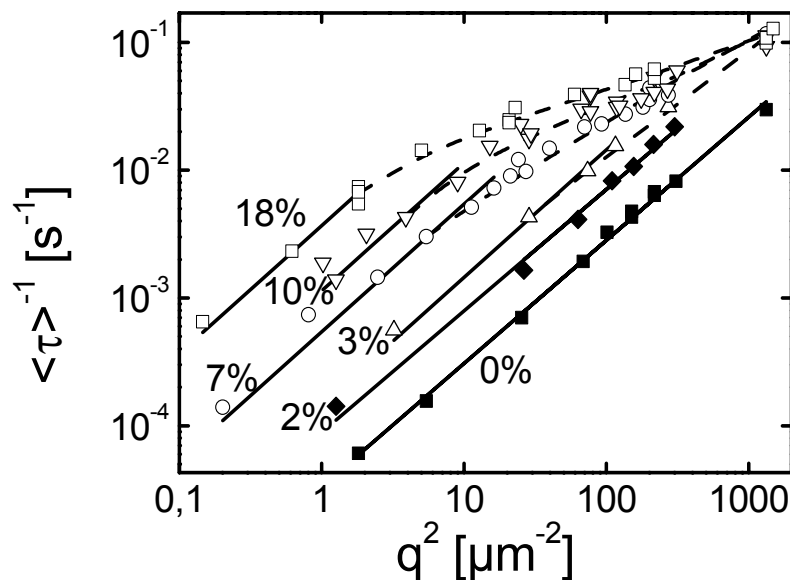


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der inversen mittleren Relaxationszeit $\langle \tau \rangle^{-1}$ vom Streuvektorquadrat, q^2 , für Filme aus der Dispersion $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ in unterschiedlichen Stadien der Filmbildung (Restwassergehalt $c_{\text{H}_2\text{O}} = 18, 10, 7, 3, 2, 0$ Gew.%, jeweils an den Kurven angegeben). Durchgezogene Linien zeigen lineare q^2 -Abhängigkeit entsprechend Fickschen Diffusionsverhaltens, Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

Um auszuschließen, dass dieses Verhalten nicht allein auf den physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Sonde (beispielsweise spezifische Wechselwirkungen der Anhydridgruppe des ACR mit den Carboxylgruppen des $P_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$) beruht, wurden Vergleichsuntersuchungen mit dem Farbstoff Phenanthrenchinon (siehe Abschnitt 2.1.2) durchgeführt (blau markiert in Abbildung 4.7).

Auch für diesen Farbstoff wird das oben bereits beschriebene Verhalten⁸ gefunden, so dass das beobachtete Verhalten offensichtlich eine Eigenschaft des sich bildenden Films im Verlauf des Abdampfens von Wasser widerspiegelt.

Verändert man die Polymerzusammensetzung leicht und betrachtet Filme aus $P_{40}(\text{BMA})_{100}$, so erhält man für D_{app} eine Auftragung gemäß Abbildung 4.8. Das Phänomen der anomalen Diffusion wird auch für diese Polymerdispersion gefunden. Es fällt bereits hier auf, dass die untersuchten Restwassergehalte sich stark von denen für die oben diskutierten Proben aus $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ unterscheiden. Auf diesen Unterschied soll in Abschnitt 4.5 genauer eingegangen werden.

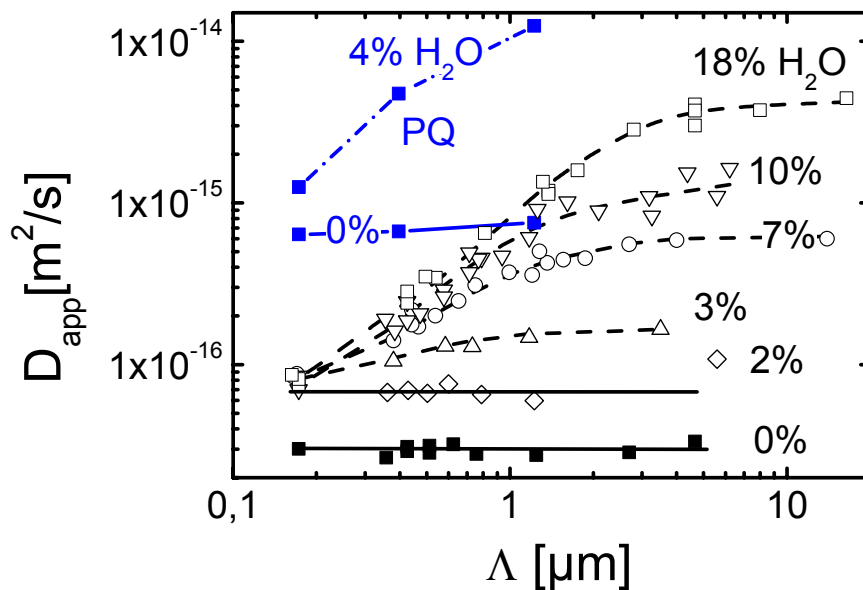


Abbildung 4.7: Der aus den Auftragungen in Abbildung 4.6 bestimmte apparente Diffusionskoeffizient D_{app} der Farbstoffsonde ACR ist hier gegen die eingestellte Gitterkonstante Λ aufgetragen. Die Restwassergehalte in den $P_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$ -Filmen ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 18, 10, 7, 3, 2, 0$ Gew.%) sind an den Kurven angegeben. Gestrichelte schwarze Linien sind die Ergebnisse einer Kurvenanpassung mit dem Zwei-Zustands-Modell entsprechend Gl.[4.3] (vgl. Abschnitt 4.3.2). Durchgezogene schwarze Linien zeigen das Erreichen eines Fickschen Diffusionskoeffizienten an und stellen den Mittelwert über die gezeigten Punkte dar. In blau sind die Ergebnisse für den Farbstoff Phenanthrenchinon (PQ) dargestellt (eingezeichnete blaue Linien sind Hilfslinien). Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

In einem weiteren Kontrollexperiment wurde überprüft, ob das gefundene anomale Diffusionsverhalten auf das Herstellungsverfahren aus einer wässrigen Dispersion zurückzuführen ist. Hierzu wurde das Polymermaterial aus der Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ isoliert und in mehreren Aufarbeitungsschritten von Salzen und Emulgatoren getrennt (zur Aufarbeitung siehe Anhang B.5.2). Das Polymer wurde in Toluol gelöst und nach Hinzufügen der Farbstoffsonde ACR wurde aus dieser Lösung ein Film mit einem Resttoluolgehalt von ~ 5 Gew.% hergestellt. Die Diffusion der Sonde in einem solchen Film zeigt keine Anomalie,

⁸ Der für PQ im Vergleich zu ACR größere Diffusionskoeffizient ist auf den kleineren effektiven Radius dieser Sonde zurückzuführen. Ein ähnlicher Unterschied im Diffusionsverhalten dieser Sonden konnte auch in anderen Polymersystemen gefunden werden [102, 103, 149].

sondern einen Λ -unabhängigen Fickschen Diffusionskoeffizienten (siehe Abbildung 4.8). Da Toluol in einem solchen Film als Weichmacher wirkt, ist verständlich, dass der Absolutwert des Diffusionskoeffizienten oberhalb der Werte für wässrige Polymerfilme liegt. Das entscheidende Ergebnis aus diesem Experiment ist, dass die Λ -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auf die Herstellung aus einer wässrigen Dispersion zurückzuführen ist. Stellt man Filme aus organischem Lösungsmittel her, wird eine solche Anomalie nicht gefunden.

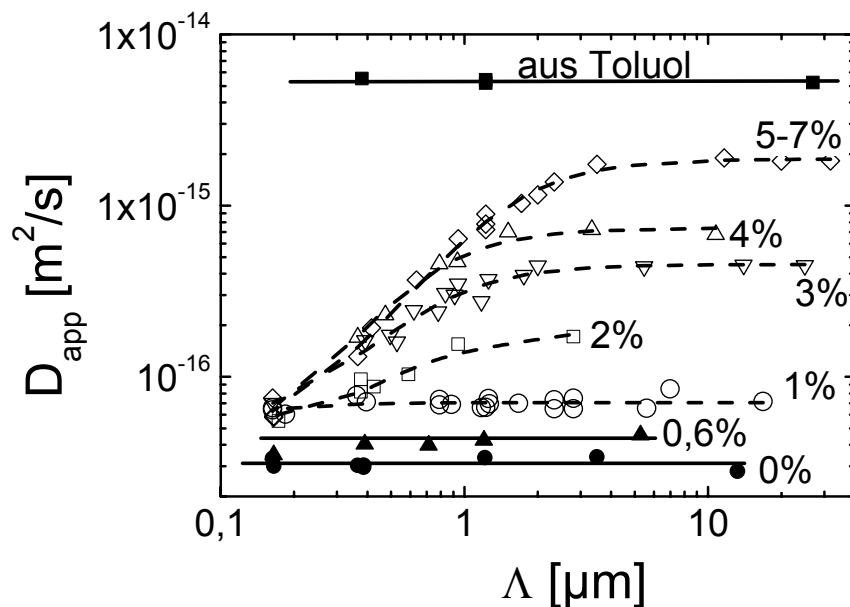


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} der Farbstoffsonde ACR von der Gitterkonstanten Λ für unterschiedliche Stadien der Filmbildung in Filmen aus $P_{40}(BMA)_{100}$ (Restwassergehalt $c_{H_2O} = 5-7; 4; 3; 2; 1; 0,6$ und 0 Gew.%, jeweils an den Kurven angegeben). Zum Vergleich ist der Diffusionskoeffizient von ACR im aufgereinigten Polymermaterial (vgl. Anhang B.5.2), aus Toluol getrocknet, gezeigt (Resttoluolgehalt ~ 5 Gew.%). Gestrichelte schwarze Linien sind die Ergebnisse einer Kurvenanpassung mit dem Zwei-Zustands-Modell entsprechend Gl.[4.3] (vgl. Abschnitt 4.3.2). Durchgezogene schwarze Linien zeigen das Erreichen eines Fickschen Diffusionskoeffizienten an und stellen den Mittelwert über die gezeigten Punkte dar. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

In dieser Form wurde anomale Diffusion mit der forcierten Rayleighstreuung noch nicht experimentell gefunden. Deshalb sollen zunächst Wege aufgezeigt werden, die eine Auswertung ermöglichen, mit deren Hilfe das Diffusionsverhalten der Sonde auf mikroskopischen Dimensionen beschrieben werden kann.

4.3. Modellanpassung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Diffusion der hydrophoben Sonde ACR in feuchten Filmen Abweichungen vom Fickschen Diffusionsverhalten zeigt. Zur Interpretation dieses Ergebnisses ist es notwendig, Modelle der Diffusion in solchen heterogenen Materialien anzuwenden.

Drei verschiedene Modellansätze sind denkbar: Die Sonde diffundiert

- i. ausschließlich in der Polymerphase.

- ii. in der Polymer- und in der hydrophilen Grenzschichtphase.
- iii. nur in der Grenzschicht und dringt nicht in die Partikel ein.

Der letzte Fall kann ausgeschlossen werden, da Messungen in aufgereinigtem, schmelzgepressten Polymer (zur Herstellung siehe Anhang B.5.2.2) die gleichen Größen für den Diffusionskoeffizienten liefern, wie sie für die aus Dispersion getrockneten Polymerfilme erhalten wurden (siehe auch Kapitel 5). Im Fall i. muss man annehmen, dass die hydrophile Grenzschicht zwischen den Polymerpartikeln eine Barriere für die hydrophobe Sonde darstellen sollte, während im Fall ii. die Sonde auf zwei Phasen verteilt ist, in denen sie aufgrund der Natur der Phasen unterschiedlich schnell diffundieren kann.

Zwei Modelle, das der Barrieren-Diffusion und ein Zwei-Zustands-Modell, sollen im nächsten Abschnitt auf die experimentellen Ergebnisse angewendet werden. Die dazu notwendigen theoretischen Konzepte wurden in Abschnitt 1.4 bereits ausführlich erläutert.

4.3.1. Analyse mit dem Modell der Barrieren-Beschränkten-Diffusion

Bereits die qualitative Betrachtung der Ergebnisse lässt vermuten, dass dieses Modell die Messergebnisse nicht befriedigend beschreiben kann; denn gerade die auf großen Längenskalen erhöhte Diffusion im Falle feuchter Filme ist schwierig mit der Existenz einer Diffusionsbarriere in Einklang zu bringen. Dennoch soll nun das vorgestellte anomale Verhalten des apparenten Diffusionskoeffizienten mit den von Balinov et al. [126] beschriebenen Ergebnissen aus NMR-PFG-Messungen verglichen werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Datenaufnahme unterscheiden sich auch Darstellung und Auswertung der Daten im Vergleich zwischen FRS und NMR-PFG. Während bei FRS-Messungen der zeitliche Abfall von Streuintensitäten bei konstantem Streuvektor bestimmt wird, nehmen NMR-PFG Messungen den Abfall der Echoamplitude auf, deren Logarithmus gegen ein verallgemeinertes Streuvektorquadrat aufgetragen wird, welches proportional zum Magnetfeldgradienten ist, während die Wartezeit τ konstant gehalten wird. Der Diffusionskoeffizient wird im Falle der NMR-PFG aus der Anfangssteigung bestimmt. In Abbildung 4.9 wird ein Satz von FRS-Daten bei einem Wassergehalt von 18 Gew.% in einer ähnlichen Weise aufgetragen. Die Unterschiede zu den Ergebnissen von Balinov sind offensichtlich. Während die Echoabfälle gaußförmig gefunden werden, also $I \propto q^2$, zeigt die Sondendiffusion in Latexfilmen starkes nicht-Gaußsches Verhalten.

Nur für kleine q fallen die Intensitäten linear mit q^2 ab. Aus den Anfangssteigungen können zeitabhängige Diffusionskoeffizienten $D(t)$ bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Balinov et al. [126] finden für große Zeiten einen Abfall von $D(t)$ und betrachten dies als ein Indiz für eine durch Barrieren beschränkte Diffusion. Im Falle von filmbildenden Dispersionen wird ein gegenteiliges Verhalten gefunden, $D(t)$ steigt für große Zeiten an, d.h. die Diffusion der Sonde wird nicht durch Barrieren behindert.

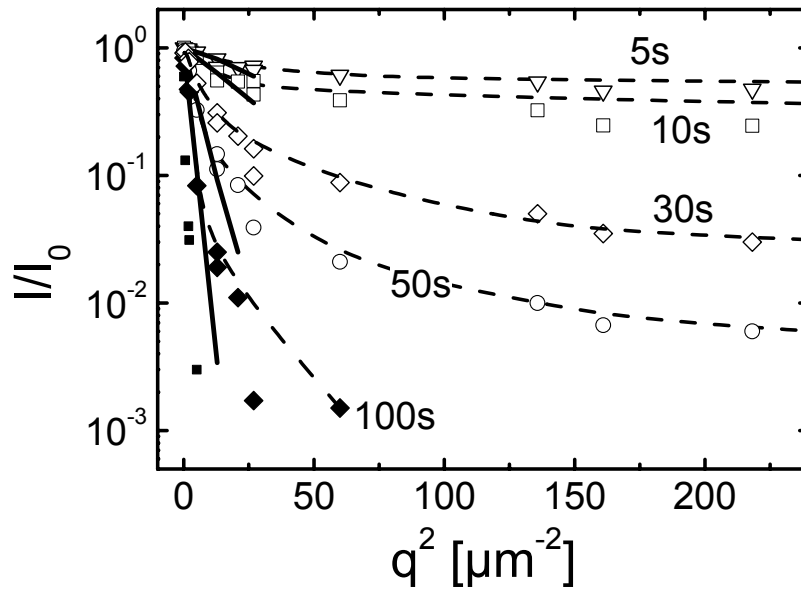


Abbildung 4.9: Normierte Streuintensitäten I/I_0 aufgetragen gegen das Streuvektorquadrat q^2 für verschiedene Zeiten aus Messungen an der Probe $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ mit einem Restwassergehalt von 18 Gew.%. Durchgezogene Linien zeigen die anfängliche lineare Abhängigkeit von q^2 . Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

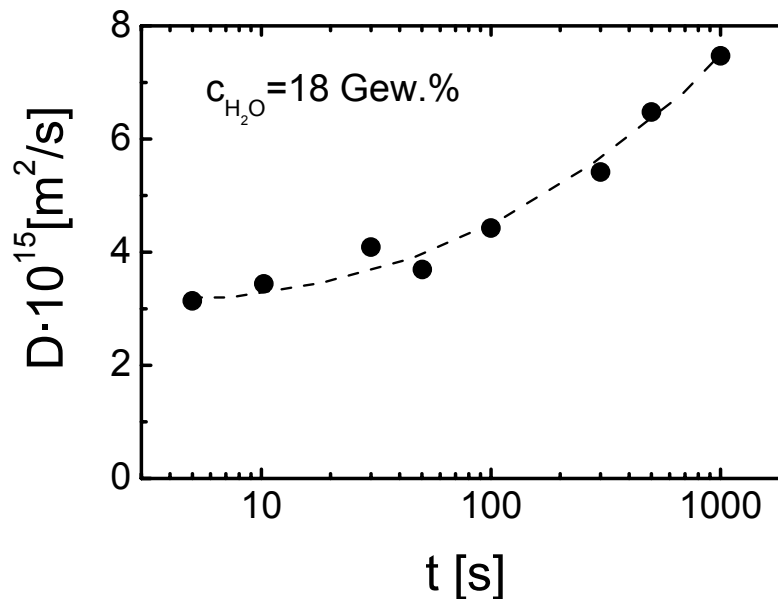


Abbildung 4.10: Zeitabhängige Diffusionskoeffizienten $D(t)$ bestimmt aus den Anfangssteigungen in Abbildung 4.9. Gestrichelt ist eine Hilfslinie eingezeichnet.

Wie also bereits vermutet ist der Mechanismus einer barrieren-beschränkten Diffusion nicht konsistent mit den gefundenen Charakteristika der Bewegung einer hydrophoben Sonde in feuchten Latexfilmen. Das Auftreten Gaußscher Diffusion in Abbildung 4.9 korrespondiert klar zum Übergang zu Fickscher Diffusion in Abbildung 4.7. Der Übergang zu nicht-gaußschem Verhalten geschieht wiederum bei einer Gitterkonstanten von $1\text{-}2 \mu\text{m}$.

4.3.2. Analyse mit dem Zwei-Zustands-Modell

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Diffusion einer hydrophoben Sonde in feuchten Latexfilmen ist die ausgeprägte Längenskalenabhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{app}(\Lambda)$, welche in Abbildung 4.7 gezeigt ist. Bisher konnte der mit wachsendem Wassergehalt stark ansteigende Diffusionskoeffizient auf großen Längenskalen Λ nicht erklärt werden. Zur Analyse der experimentellen Ergebnisse in Abbildung 4.7 mit dem in Abschnitt 1.4.2 beschriebenen Zwei-Zustands-Modell (ZZM) benötigt man einen Ausdruck für $D_{app}(\Lambda)$ innerhalb des Modells. Dieser kann aus folgender Gleichung gewonnen werden:

$$\tau_{app}^{Modell} = 1 / (D_{app}^{Modell} q_{\Lambda}^2) = \int_0^{\infty} P(q_{\Lambda}, t) dt = p'_s / (D'_s q_{\Lambda}^2) + p'_f / (D'_f q_{\Lambda}^2). \quad [4.2]$$

In Verbindung mit Gleichung [1.59] erhält man hieraus D_{app}^{Modell} als Funktion von $\Lambda = 2\pi/q_{\Lambda}$:

$$1 / D_{app} = p'_s / D'_s + p'_f / D'_f. \quad [4.3]$$

Hierbei sind $D'_{s(f)}$ und $p'_{s(f)}$ durch die Gleichungen [1.60] und [1.61] gegeben. Um zu überprüfen, ob das Modell die große Erhöhung der Diffusion auf großen Längenskalen reproduzieren kann, wird im ersten Schritt das Grenzwertverhalten von $D_{app}(\Lambda)$ untersucht. Wie bereits an anderer Stelle (Abschnitt 4.2.1 und Anhang F) besprochen, ist die signifikante Diffusionsdistanz der Sonde während der FRS-Messung gegeben durch $\delta = \Lambda / 2\pi$. Der Übergang von langsamer nicht-Fickscher Diffusion auf kurzen Längenskalen zu schneller Fickscher Diffusion auf großen Längenskalen erfolgt bei $\Lambda_{\text{Übergang}} \approx 1\text{-}2 \mu\text{m}$, was einem $\delta = 160 - 320 \text{ nm}$ entspricht, also auf der Größenordnung der Durchmesser der untersuchten Partikel liegt. Daraus wird geschlossen, dass der langsamen Phase im Modell der Transport der Sonde im Polymerkern der Latexteilchen zugeordnet werden kann. Es wird weiterhin angenommen, dass τ_s durch die mittlere Zeit genähert werden kann, die die Sonde benötigt, um eine Distanz auf der Größenordnung des Radius der Latexkugeln zu diffundieren, also $\tau_s = R^2 / 6D_s$. Bei Diffusion auf großen Längenskalen ($q_{\Lambda}^{-1} = \Lambda / 2\pi \gg R$) erfahren die Sonden häufige Austauschprozesse zwischen den Polymerteilchen und der Grenzschichtphase, die aufgrund der hohen Wasser- und Emulgatorkonzentration eine schnelle Bewegung, also $D_f \gg D_s$, erlaubt. Somit wird der apparente Diffusionskoeffizient im Grenzfall $\Lambda \rightarrow \infty$ der Mittelwert:

$$D_{sat} \equiv D_{app}(\Lambda \rightarrow \infty) = p_s D_s + p_f D_f \approx p_f D_f. \quad [4.4]$$

Im gegenteiligen Grenzfall für großes q_{Λ} findet man

$$D_0 \equiv D_{app}(\Lambda \rightarrow 0) = D_s / p_s. \quad [4.5]$$

Dies folgt aus den Gleichungen [1.35], [1.59] und [4.3].

Das ZZM reproduziert also die experimentellen Ergebnisse für die Grenzwerte von Bewegung auf großen und kleinen Distanzen im Verhältnis zur Teilchengröße.

Um zu überprüfen, ob das ZZM auch die vollständige Längenskalenabhängigkeit von $D_{app}(\Lambda)$ beschreiben kann, wurden die experimentellen Daten in Abbildung 4.7 mit Gl.[4.3] angepasst. Zu diesem Zweck wurden vier Parameter ausgewählt: Die mittleren Verschiebungen in den beiden Kompartimenten während den Zeiten τ_s und τ_f , $M_{s,f} = \sqrt{6D_{s,f} \cdot \tau_{s,f}}$ und die beiden Diffusionskoeffizienten D_s und D_f . Vorteil dieser Wahl ist die bessere Visualisierung und Interpretation des Transportprozesses in filmbildenden Dispersionen. Die Aufenthaltszeiten $\tau_{s,f}$ und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $p_{s,f}$ ergeben sich dann mit den Gln. [1.60] und [1.61] aus den Ergebnissen für die anzupassenden Parameter.

Zunächst wurde für jeden Wassergehalt der in Abbildung 4.7 bzw. Abbildung 4.8 gezeigten D_{app} -Kurven eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (χ^2 -Methode) durchgeführt (die mit der Auswertesoftware *Origin* verwendeten Anpassungsfunktionen sind in Anhang E aufgeführt). Dabei werden lediglich flache lokale Minima für χ^2 gefunden, d.h. die Ergebnisse der Kurvenanpassungen sind stark von den Startwerten der einzelnen Parameter abhängig. Einzige Ausnahme bildet der Parameter M_s ; für diesen zeigt sich ein scharf ausgeprägtes Minimum bzgl. χ^2 . Der Wert von M_s zeigt für alle Wassergehalte eine geringe Streuung, er liegt auf der Größenordnung des Polymerpartikelradius (~ 80 nm für P(BMAco1%AS)). Es wurde daher angenommen, dass M_s den Radius der im Verlauf der Filmbildung unveränderten Polymerkerne widerspiegelt. Daher wurde in der weiteren Analyse M_s als konstant angenommen. Dazu wurde M_s für alle D_{app} -Kurven auf den Mittelwert über alle M_s aus den Einzelanpassungen festgesetzt. Weitere Kurvenanpassungen wurden also lediglich mit den drei verbliebenen Parametern durchgeführt, was ebenso eine zu starke Korrelation der Parameter vermeidet.

Bei den weiteren Kurvenanpassungen stellte sich heraus, dass auch der Parameter D_s nur eine geringe Abhängigkeit vom Wassergehalt zeigt. Daraus ergab sich eine weitere Veränderung des Anpassungsverfahrens: Es wurden nun die D_{app} -Kurven für alle untersuchten Wassergehalte gleichzeitig angepasst. Der Parameter D_s wurde als globaler Parameter verwendet, d.h. dieser Parameter wurde als identisch für alle D_{app} -Kurven angenommen (also als vom Wassergehalt unabhängiger Parameter), konnte aber im Rahmen des Anpassungsverfahrens frei variiert werden. Die verbliebenen Parameter D_f und M_f wurden im Rahmen dieses in der Folge als *kollektive Anpassung* bezeichneten Auswerteverfahrens als wassergehaltsabhängig belassen und wurden für jeden Wassergehalt angepasst.

Die Anpassungskurven für $D_{app}(\Lambda)$, die sich aus der kollektiven Anpassung ergeben, sind in Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Sie reproduzieren die Längenskalenabhängigkeit von $D_{app}(\Lambda)$ quantitativ für alle Wassergehalte.

Die erhaltenen FRS-Messkurven wurden bislang zunächst durch Annahme eines Verbreiterungsparameter β angepasst, aus dem zusammen mit der Relaxationszeit ein apparenter Diffusionskoeffizient bestimmt wurde. Erst dann kam das ZZM zur Anwendung. Ein sinnvolles Modell sollte jedoch in der Lage sein, ohne den Umweg über die Bestimmung apparenter Diffusionskoeffizienten direkt die Rohdaten zu beschreiben. Auch für das ZZM lässt sich eine

Beschreibung der Intensitätsverläufe gewinnen, wenn man Gl.[1.59] in Gl.[1.35] einsetzt. Es sollte nun versucht werden, die Rohdaten im Sinne des Modells anzupassen. Dazu wurden bei konstantem Wassergehalt mehrere Intensitätsabfälle für unterschiedliche Gitterkonstanten Λ einer kollektiven Anpassungsprozedur unterworfen. Dabei wurden die Parameter $D_{s,f}$ und $M_{s,f}$ als Λ -unabhängig betrachtet. Die sich ergebenden Anpassungskurven sind in Abbildung 4.11 gezeigt und werden dort mit gestreckt exponentiellen Anpassungen verglichen. Man erkennt, dass beide Kurven ähnlich gut die Messkurven beschreiben. Nur für kleine Zeiten scheint die gestreckt exponentielle Kurve besser zu passen. Ob diese Abweichung systematisch ist oder auf experimentelle Unzulänglichkeiten, z.B. das Abschneiden der kurzen Zeiten, zurückzuführen ist, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht entschieden werden. Mit dieser Einschränkung kann man das Zwei-Stufen-Modell als gute Wiedergabe der gemessenen Intensitätsrelaxationskurven ansehen.

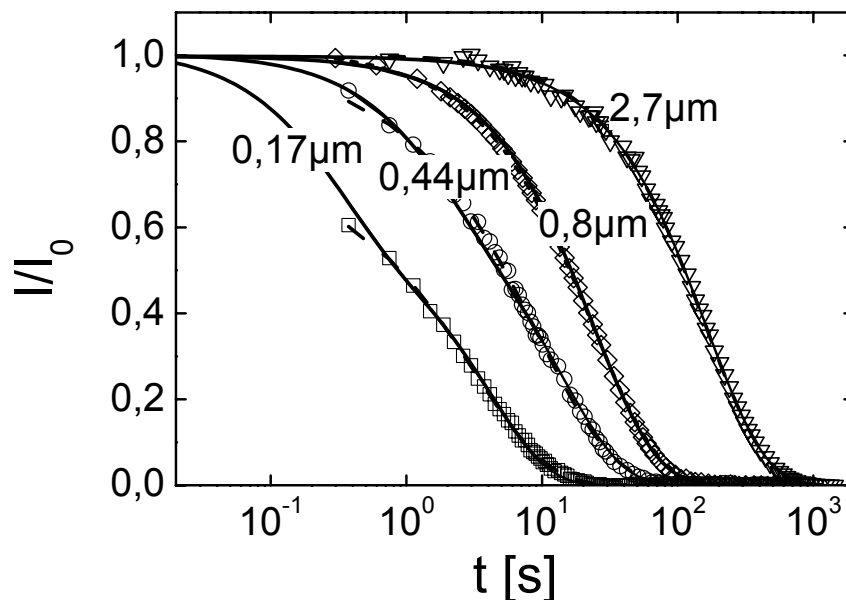


Abbildung 4.11: FRS-Intensitätsabfälle für verschiedene Gitterabstände ($\Lambda = 0,17; 0,44; 0,8; \text{ und } 2,7 \mu\text{m}$) in einem $\text{P}_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ Latexfilm mit 7 Gew.% Restwassergehalt. Die experimentellen Kurven sind identisch mit denen in Abbildung 4.4. Durchgezogene Linien sind biexponentielle Anpassungskurven der Abfälle (unter Verwendung der Gl.[1.59] in Gl.[1.35] und Extrapolation zu kurzen Zeiten) entsprechend dem Zwei-Zustands-Diffusionsmodell. Gestrichelte Linien sind gestreckt exponentielle Kurven entsprechend Gl.[3.5]. Im Gegensatz zu Abbildung 4.4 repräsentiert I_0 die Anfangsintensität innerhalb des ZZM; somit starten die gestreckt exponentiellen Anpassungskurven entsprechend Gl.[3.5] nicht bei $I = I_0$.

Die resultierenden Werte für $D_{s,f}$ sind in Abbildung 4.12 gegen den Restwassergehalt im Film aufgetragen. Die zugehörigen mittleren Weglängen $M_{s,f}$ finden sich in Abbildung 4.13 (gefüllte Symbole: kollektive Anpassungen von $D_{app}(\Lambda)$, offene Symbole: kollektive Anpassungen der FRS-Relaxationskurven). Innerhalb einer gewissen Streuung liefern beide Anpassungsverfahren das gleiche Bild: das dynamische Verhalten der Sonde in der langsamen Umgebung ist unabhängig von der Wasserkonzentration. D_s und M_s sind innerhalb der experimentellen Genauigkeit konstant. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von D_f und M_f . D_f

ist für feuchte Filme sehr viel größer als D_s . Für einen Wassergehalt von $c_{H_2O} = 2$ Gew.% fällt D_f jedoch auf den Wert von D_s . Ein ähnliches Verhalten ist bei den mittleren Verschiebungen zu beobachten. Während für die höchste, messbare Wasserkonzentration die Verschiebung in der schnellen Phase M_f noch ungefähr vier Teilchendurchmessern entspricht, fällt diese beim Trocknen um einen Faktor von ungefähr acht ab, bis sie bei einem Wassergehalt von 2 Gew.% den gleichen Wert erlangt wie für die Verschiebung in der langsamen Phase M_s .

In Abbildung 4.12 sind zusätzlich die Grenzwerte der Sondendiffusion für die kleinsten und größten experimentell zugänglichen Gitterkonstanten D_0 und D_{sat} , bestimmt aus Abbildung 4.7, angegeben. Man kann annehmen, dass sie eine gute Näherung für die theoretischen Grenzwerte $D_0 = D_{app}(\Lambda \rightarrow 0)$ und $D_{sat} = D_{app}(\Lambda \rightarrow \infty)$ sind, wie sie in Gl.[4.5] und [4.4] hergeleitet wurden. Vergleicht man die Paare D_s, D_0 und D_f, D_{sat} , findet man, dass die Vorhersagen aus den Gln. [4.5] und [4.4] durch das Experiment bestätigt werden: D_0 ist größer als D_s (vgl. Gl.[4.5] mit $p_s < 1$) und D_{sat} ist kleiner als D_f (vgl. Gl.[4.4] mit $p_f < 1$).

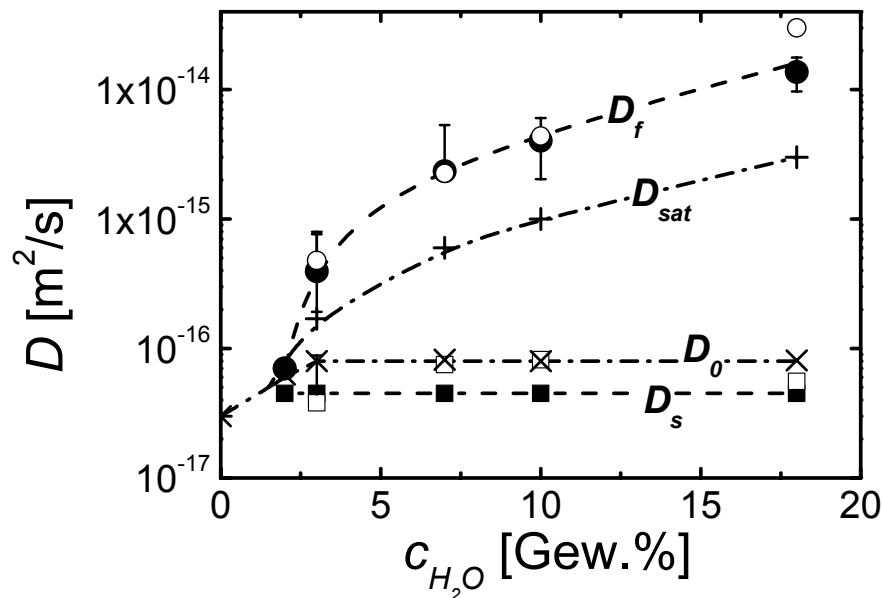


Abbildung 4.12: Wassergehaltsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Farbstoffsonde ACR in der Polymerphase D_s (■, □) und in der Grenzschichtphase D_f (○, ●) des Polymerfilms $P_{40}(\text{BMAco}1\%AS)_{100}$. Zum Vergleich sind auch die apparenten Diffusionskoeffizienten $D_0 \approx D_{app}(\Lambda \rightarrow 0)$ (×) und $D_{sat} \approx D_{app}(\Lambda \rightarrow \infty)$ (+) gezeigt, die aus den Auftragungen in Abbildung 4.7 für die kleinsten bzw. größten experimentell zugänglichen Gitterkonstanten bestimmt wurden. Geschlossene Symbole bezeichnen Ergebnisse, die aus den Kurvenanpassungen der Diffusionskoeffizienten $D_{app}(\Lambda)$ unter Verwendung der Gl.[4.3] erhalten wurden; offene Symbole beziehen sich auf direkte Anpassungen der FRS-Abklingkurven mit Hilfe der Gl.[1.59] in Gl.[1.35].

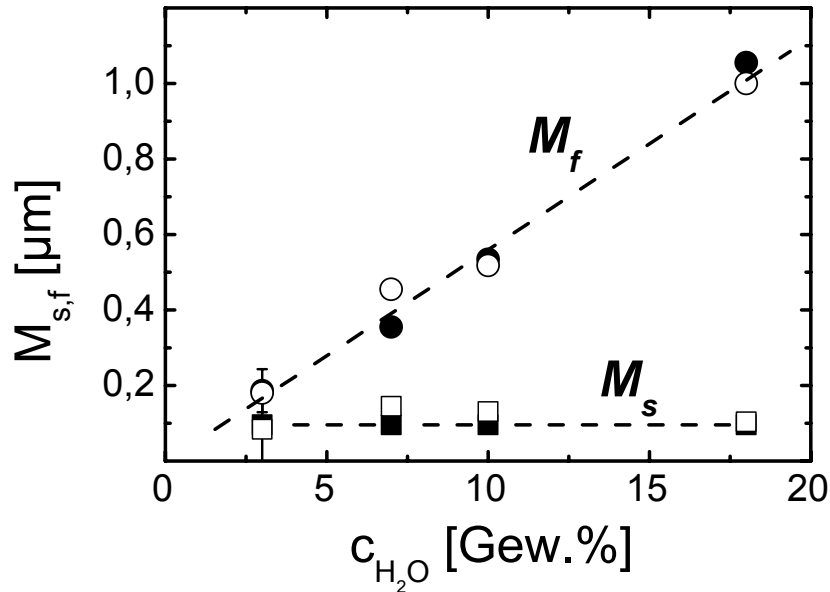


Abbildung 4.13: Wassergehaltsabhängigkeit der mittleren Weglängen M_s (○, ●) und M_f (□, ■) der hydrophoben Sonde ACR in der jeweiligen Phase des Polymerfilms $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$. Geschlossene Symbole bezeichnen Ergebnisse, die aus den Kurvenanpassungen der Diffusionskoeffizienten $D_{app}(\lambda)$ erhalten wurden; offene Symbole beziehen sich auf direkte Anpassungen der FRS-Abklingkurven. Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet.

Aus den Kurvenanpassungen wurden auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten p_s und p_f durch Verwendung der Gl.[1.29] und der Gl.[4.5] ermittelt. In der einfachsten Betrachtung kann man die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auch mit dem Volumenbruchanteil der jeweiligen Phase identifizieren (vgl. die Herleitung des Modells in Abschnitt 1.4.2). Die erhaltene Wassergehaltsabhängigkeit für den Parameter p_s , also den Anteil langsamer Phase, ist in Abbildung 4.14 gezeigt. p_s aus Gl.[1.29] bestimmt tendiert für wachsende Wassergehalte dazu kleiner zu werden und einen Sättigungswert von 0,7 oberhalb von $c_{H_2O} = 10$ Gew.% zu erreichen. Bestimmt man jedoch p_s aus der Gl.[4.5], also aus der experimentell bestimmten Größe D_0 und dem Anpassungsparameter D_s , so zeigen sich diese wenig konsistent mit den nach Gl.[1.29] bestimmten. Sie streuen stärker und sind größer als die vorgenannten Werte. Hier zeigt sich eine der Grenzen des ZZM. Eine Ursache der aufgezeigten Inkonsistenz könnte in der Tatsache begründet sein, dass im Rahmen des ZZM die beiden Phasen als gleichartig betrachtet werden. Die Löslichkeit von ACR in den Phasen s und f kann jedoch verschieden sein (beispielsweise durch bevorzugte Wechselwirkungen mit einer der beiden Phasen). Daraus folgt, dass p_s und p_f nicht mit den Volumenbrüchen dieser Phasen identifiziert werden dürfen. Immerhin spiegelt zumindest die Wassergehaltsabhängigkeit von p_s aus Gl.[1.29] die erwartete Tendenz (ein Absinken von p_s für hohe Wassergehalte) wider.

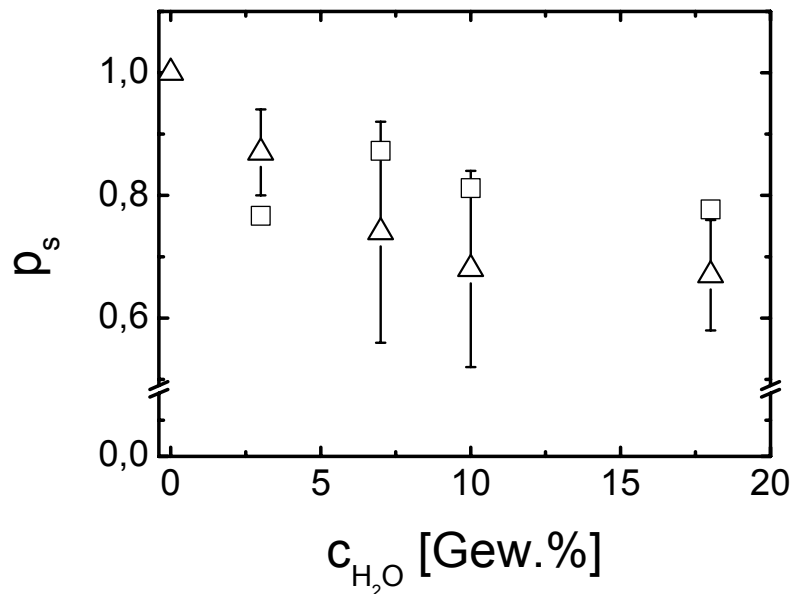


Abbildung 4.14: Auftragung des Modellparameters p_s gegen den Restwassergehalt in einem Film aus der Dispersion $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$. Verglichen werden in dieser Auftragung die Ergebnisse für p_s aus Gl.[1.29] (\triangle) und aus Gl.[4.5] (\square).

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die anomale Diffusion der hydrophoben Farbstoffsonde Aberchrome im Verlauf der Filmbildung aus einer Polymerdispersion durch Anwendung eines Zwei-Zustands-Diffusionsmodells (ZZM) erklärt werden kann. In diesem Bild, welches in Abbildung 4.15 noch einmal schematisch gezeigt ist, diffundiert die Sonde sowohl in der Polymerphase (diese wird im Rahmen des ZZM als langsame Phase bezeichnet) und in der Grenzflächenphase (im ZZM als schnelle Phase bezeichnet). Diese Grenzflächenphase setzt sich im wesentlichen aus Emulgator und Restwasser zusammen und soll deshalb im Rahmen dieser Arbeit als *hyperplastifiziert* bezeichnet werden (diese Bezeichnung soll der Tatsache Ausdruck geben, dass Wasser in dieser Phase einen sehr starken Weichmachereffekt bewirkt, der größer ist als der plastifizierende Effekt in einer Polymerphase). Übertritte zwischen diesen beiden Phasen sind der Sonde frei möglich, die Vorstellung einer Diffusionsbarriere wurde aufgrund der durchgeführten Analyse mit einem entsprechenden Modell (vgl. Abschnitt 4.3.1) fallengelassen. Die Austauschraten zwischen den beiden Phasen sind durch die reziproken Aufenthaltszeiten der Sonde in den jeweiligen Phasen (τ_s^{-1} und τ_f^{-1}) gegeben.

In den folgenden Abschnitten soll die universelle Anwendbarkeit des ZZM überprüft werden. Hierzu wurde der Teilchenradius, die Copolymerenzusammensetzung und die Konzentration des Emulgators variiert. Da der Parameter M_s bei den bisherigen Überlegungen mit dem Partikelradius gleichgesetzt wurde, sollte sich eine Änderung des Partikelradius insbesondere in einer Veränderung dieses Parameters widerspiegeln. Die Änderung des Acrylsäureanteils in den Polymerdispersionen sollte wiederum die hydrophilen Eigenschaften der Partikeloberflächen verändern. Man sollte erwarten, dass dies einen Einfluss auf die Parameter der schnellen Phase D_f und M_f hat. Letztlich sollte eine Erhöhung der Emulgatorkonzentration eine Veränderung der schnellen Phase zufolge haben (denn der Emulgator NLS löst

sich nicht in P(BMA) (vgl. Abschnitt 1.2.5.3). Auch diese Variation sollte einen Einfluss auf die sich ergebenden Parameter M_f und D_f haben.

In der angegebenen Reihenfolge sollen diese Variationen der filmbildenden Dispersionen mit Hilfe des ZZM analysiert werden, dabei werden die angegebenen Vermutungen überprüft.

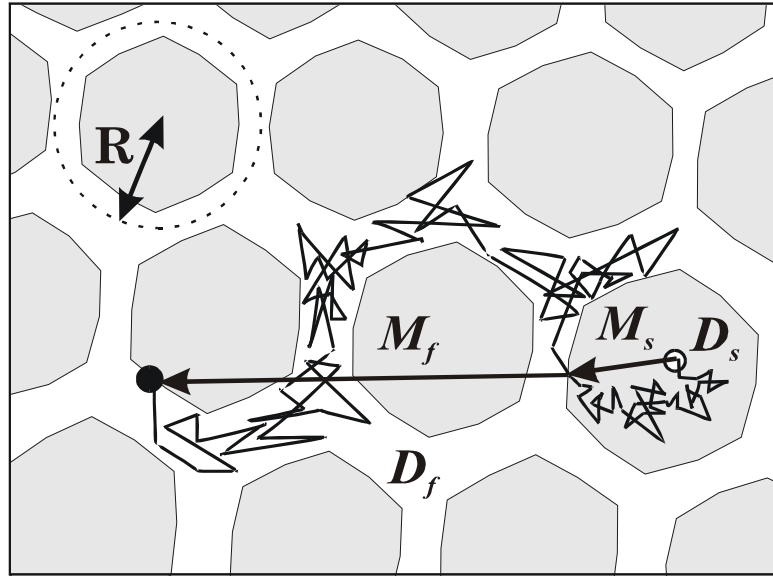


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Sondendiffusion in den hydroplastifizierten (M_s, D_s) und hyperplastifizierten (M_f, D_f) Kompartimenten eines sich bildenden Polymerfilms entsprechend den experimentellen Ergebnissen und dem Zwei-Zustands-Diffusionsmodell.

4.4. Variation des Teilchenradius

Ein bemerkenswertes Ergebnis der Kurvenanpassungen mit dem Zwei-Zustands-Diffusionsmodell kann in Abbildung 4.13 abgelesen werden: Der Parameter M_s , also die mittlere Verschiebung der Sondenmoleküle in der langsamen Phase während der Zeit τ_s , liegt gerade bei ~ 80 nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Radius der untersuchten Teilchen. Um herauszufinden, ob dieses Ergebnis zufällig ist oder ob ein systematischer Zusammenhang zwischen M_s und dem Partikelradius besteht, wurden weitere P(BMAcoAS)-Proben mit variierendem Partikelradius untersucht.

Zum Vergleich mit den Daten für die Polymerdispersion $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ wurden die Proben $P_{16}(\text{BMAco1\%AS})_{40}$ und $P_{65}(\text{BMAco1\%AS})_{170}$ bei einem Wassergehalt von 11 ± 1 Gew.% vermessen. Die sich ergebenden apparenten Diffusionskoeffizienten für diesen Wassergehalt sind in Abbildung 4.16 für alle drei Dispersionen gegen Λ aufgetragen. Bereits aus dieser Auftragung geht hervor, dass der Teilchenradius der untersuchten Dispersionen einen großen Einfluss auf das Diffusionsverhalten der Sonde hat. Eine Analyse mit dem ZZM ermöglicht die Quantifizierung der Unterschiede mittels der eingeführten Parameter. In Abbildung 4.17 ist der Einfluss der Radienvariation auf den Modellparameter M_s gezeigt.

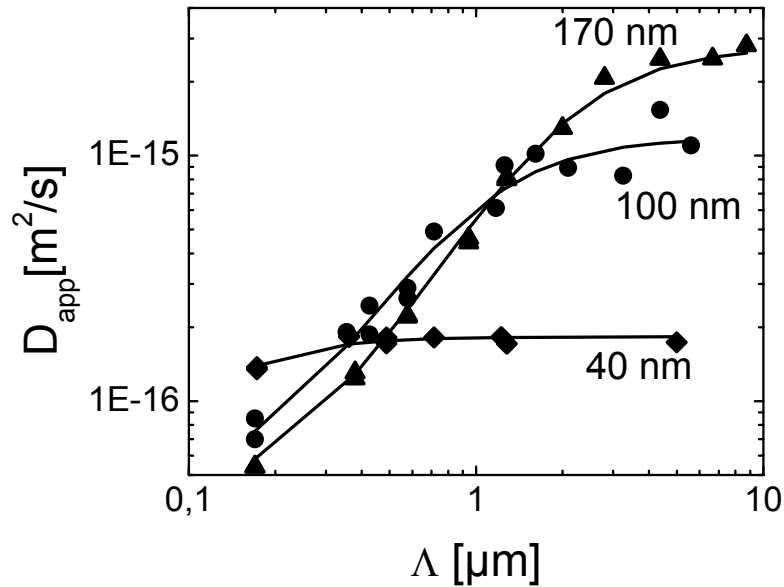


Abbildung 4.16: Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten $D_{app}(\Lambda)$ der Sonde ACR von der Gitterkonstanten Λ in feuchten Latexfilmen der Dispersionen $P_{16}(\text{BMAco1\%AS})_{40}$ (\blacklozenge), $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ (\bullet) und $P_{65}(\text{BMAco1\%AS})_{170}$ (\blacktriangle) bei einem Restwassergehalt von 11 ± 1 Gew.%. Durchgezogene Linien sind Kurvenanpassungen entsprechend Gl.[4.3]. Der Partikelradius ist an den Kurven angegeben.

Das Ergebnis ist eine klare lineare Korrelation zwischen der Verschiebung M_s und dem Radius der Partikel R , eine lineare Regression ergibt $M_s \approx 0,85 \cdot R$. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die langsame Phase aus den intakten inneren Teilen der Polymerpartikel besteht, die ähnliche Transporteigenschaften zeigen wie das entsprechende durch Wasser plastifizierte Bulk-Polymer.

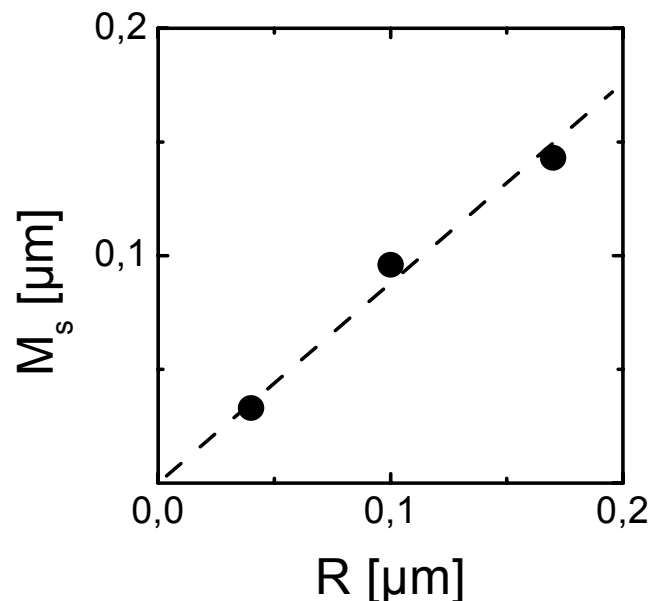


Abbildung 4.17: Korrelation der mittleren Verschiebung in der langsamen Phase M_s mit dem Radius R der untersuchten Latexpartikel. Untersucht wurden die Dispersionen $P_{16}(\text{BMAcoAS})_{40}$, $P_{40}(\text{BMAcoAS})_{100}$ und $P_{65}(\text{BMAcoAS})_{170}$. M_s wurde über die Anpassung der Daten in Abbildung 4.16 gewonnen. Gestrichelt eingezeichnet ist das Ergebnis einer linearen Regression mit $M_s = 0,85 \cdot R$.

4.5. Variation der hydrophilen Grenzschicht

Eine weitere interessante Variationsgröße ist die hydrophile Grenzschicht zwischen den Partikeln. Man darf annehmen, dass einpolymerisierte Acrylsäuregruppen in den Dispersionspartikeln aufgrund ihrer Hydrophilie sich im wesentlichen an den Teilchenoberflächen, an der Grenzfläche zu Wasser aufhalten. In der Dispersion tragen sie derart zu einer zusätzlichen Stabilisierung bei. Im sich bildenden Film bestimmen sie die Eigenschaften der Grenzflächenphase mit. Es soll nun mit der FRS und dem ZZM untersucht werden, ob sich dieser Unterschied in der Polymerzusammensetzung im Diffusionsverhalten der hydrophoben Sonde zeigt. Zunächst soll die Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ mit der Probe $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ verglichen werden.

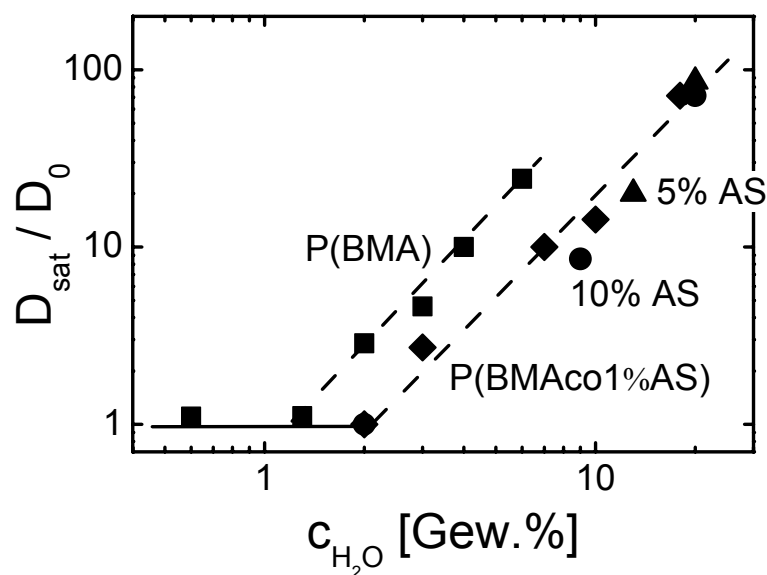


Abbildung 4.18: Wassergehaltsabhängigkeit des Verhältnisses von $D_{\text{sat}} = D_{\text{app}}(\Lambda \rightarrow \infty)$ zu $D_0 = D_{\text{app}}(\Lambda \rightarrow 0)$ für die ACR-Diffusion in Polymerfilmen aus $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ (■), $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ (◆), $P_{40}(\text{BMAco5\%AS})_{100}$ (▲) und $P_{40}(\text{BMAco10\%AS})_{100}$ (●). Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet.

Die Abhängigkeit der apparenten Diffusionskoeffizienten von der Gitterkonstanten Λ ist bereits in Abbildung 4.7 für $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ und in Abbildung 4.8 für $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ dargestellt. Im Vergleich fällt zunächst auf, dass die Filme aus $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ bis zu einem Wassergehalt von 18 Gew.% vermessen wurden, während die Filme aus $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ lediglich bis zu einem Gehalt von 6 Gew.% untersucht wurden. An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Größe des maximal zugänglichen Wassergehalts einzuführen, die als $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ bezeichnet werden soll. Ein Ziel bei allen FRS-Messungen war stets, die Filme bereits in den frühen Stadien der Filmbildung zu untersuchen: das heißt, sobald die Trübung der Filme es zuließ, wurden die Filme vermessen. Der Unterschied bezüglich $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ zwischen den beiden angesprochenen Proben ist also signifikant und lässt Rückschlüsse auf die Wasseraufnahmekapazität des jeweiligen Latex zu. Zunächst soll zum Vergleich der Proben noch das Verhältnis aus dem Sättigungsdiffusionskoeffizienten D_{sat} und dem Diffusionskoeffizienten für kleine Git-

terkonstanten D_0 untersucht werden⁹ (Abbildung 4.18). Der Vergleich der beiden Materialien liefert folgendes Bild:

- i. P(BMA)-Dispersionen, die 1 Gew.% Acrylsäure enthalten, werden bereits bei wesentlich höheren Restwassergehalten transparent als reine P(BMA)-Dispersionen. $c_{H_2O}^{\max}$ wächst von 6 Gew.% für das reine P(BMA) auf 18 Gew.% für die Probe mit 1% Acrylsäure.
- ii. Bei vergleichbaren Restwassergehalten ist das Verhältnis aus D_{sat}/D_0 kleiner für die Probe, die Acrylsäure enthält.
- iii. Der Übergang von einem heterogenen feuchten Film zu einem Film, in dem Wasser homogen verteilt ist, findet bei einem charakteristischen Wassergehalt statt. Dieser Übergangswassergehalt wird in der Folge als Ω bezeichnet. Er lässt sich aus Abbildung 4.18 leicht ablesen, D_{sat}/D_0 wird bei Ω gerade 1. Für die Probe $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ ergibt sich $\Omega = 2$ Gew.%, für den acrylsäurefreien Latex $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ findet man $\Omega = 1$ Gew.%.

Es ist also mit der FRS möglich, den Einfluss der Variation der Hydrophilie der Grenzschicht zu untersuchen. Zur weiteren Analyse dieses Effekts wurden Dispersionen mit höheren Acrylsäuregehalten hergestellt und untersucht. In Abbildung 4.18 sind weitere D_{sat}/D_0 -Verhältnisse für die Proben $P(\text{BMAco5\%AS})_{100}$ und $P(\text{BMAco10\%AS})_{100}$ eingetragen. Im Rahmen des Fehlers liegen diese auf der Kurve für die Probe mit 1 % Acrylsäure, so dass nach den gezeigten stichprobenartigen Messungen keine systematischen Messreihen für diese Dispersionen durchgeführt wurden. Aus Abbildung 4.18 folgt, dass für Acrylsäuregehalte oberhalb 1 Gew.% kein weiterer Effekt auf die Diffusion der hydrophoben Sonde ACR festzustellen ist. Für 1 Gew.% Acrylsäure ist bereits eine Sättigung erreicht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die forcierte Rayleighstreuung genügend Sensitivität besitzt, um die Änderung der Polymerenzusammensetzung eines gegebenen Polymersystems widerzuspiegeln. Eine umfassende Diskussion dieser Ergebnisse finden sich in Abschnitt 4.8.

4.6. Variation des Emulgatorbedeckungsgrades

Wie in Abschnitt 1.2.5 beschrieben, wurde in bisherigen Untersuchungen gefunden, dass die Konzentration des eingesetzten Emulgators in der Dispersion einen Einfluss auf die Filmbildung hat. Es war daher naheliegend, zu untersuchen, ob mit der FRS ebenfalls ein Einfluss des NLS-Gehaltes auf die Filmbildung der Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ nachweisbar ist. Die Wahl fiel bewusst auf die Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$, denn diese war zum einen bereits vollständig untersucht, zum anderen enthält sie keine Acrylsäuregruppen, so dass die bekannte Wechselwirkung freier Acrylsäuregruppen mit NLS [84] ausgeschlossen werden kann. Da eine analytische Methode zur Bestimmung des Oberflächenbedeckungsgrades χ nicht zur Verfügung stand (üblicherweise wird dazu eine Seifentitration durchgeführt, vgl. [1]), wurde

⁹ Das Verhältnis D_{sat}/D_0 gibt das Ausmaß der Anomalie der Sondendiffusion an und spiegelt somit die Heterogenität eines Latexfilms wider. Für einen homogenen Film gilt $D_{sat}/D_0 = 1$.

dieser mit dem Literaturwert für den Flächenbedarf eines NLS-Moleküls auf einem P(BMA)-Latex berechnet (siehe Anhang A.2.1). Des Weiteren wurde versucht einen niedrigeren Bedeckungsgrad einzustellen, als er durch die Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ vorgegeben war. Hierzu wurden eigene Synthesen durchgeführt. Eine Dispersion mit einem Bedeckungsgrad von 16 % wurde mit einem vergleichbaren Partikelradius ($R = 117 \text{ nm}$) synthetisiert (Anhang B.7.4). Allerdings konnten aus dieser Dispersion keine Filme hergestellt werden, da die Stabilisierung in diesem Fall derart schwach ist, dass die Zugabe geringer Mengen des kristallinen Farbstoffs schon nach kurzer Zeit (2-3 h) die Koagulation des Polymeren verursachte. Durch Nachgabe von NLS wurde die Stabilisierung erhöht, so dass die Farbstoffsonde zu einer Probe mit einem Oberflächenbedeckungsgrad von 30 % gegeben werden konnte. Zur Analyse des Einflusses des Emulgatorbedeckungsgrades χ auf die Filmbildung wurden Proben mit einem Bedeckungsgrad von $\chi = 30, 40, 60, 100, 150$ und 200% mit der FRS untersucht. Die letzten vier Proben wurden durch Zugabe von NLS zur Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ erhalten (vgl. Anhang A.2.2). Bedeckungsgrade größer als 100% stellen selbstverständlich nur hypothetische Bedeckungsgrade dar. Der überschüssige Emulgator wird möglicherweise in Mizellen vorliegen und im Verlauf der Filmbildung entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 1.2.5.3 ausgeschwitzt werden oder separate Phasen ausbilden. Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse für jeden untersuchten Emulgatorbedeckungsgrad beschrieben werden. Ein Vergleich aller untersuchten Proben schließt sich daran an.

4.6.1. Emulgatorbedeckungsgrad 30 %

Die Dispersion $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ erwies sich ähnlich wie die ursprüngliche Dispersion $P_{20}(\text{BMA})_{120}$ als äußerst labil. Nach Zugabe des Farbstoffes ACR konnten die Dispersionen ~ 1 -2 Tage verwendet werden, dann koagulierten sie. Wie in allen bisher beschriebenen Untersuchungen wurde auch in dieser Messreihe versucht, den maximal zugänglichen Wassergehalt $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ zu ermitteln. Er liegt in diesem Fall bei $\sim 4 \text{ Gew.}\%$. Dies ist bereits signifikant weniger als bei der Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$, für die $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}} = 6 \text{ Gew.}\%$ gilt. Auch für diese Probe wird die bereits beschriebene anomale Diffusion gefunden, die für einen trockenen Film in Ficksches Diffusionsverhalten übergeht (siehe Anhang G). Der Diffusionskoeffizient für den trockenen Film $D = 2,51 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ist etwas geringer als für die $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ -Probe ($D = 3,00 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$). Es sei an dieser Stelle betont, dass die Anpassung mit dem ZZM in diesem Fall nur eine grobe Näherung darstellt, da aufgrund der instabilen Dispersion und des geringen zur Verfügung stehenden Materials nur eine geringe Datendichte erreicht werden konnte (insbesondere Filme mit hohem Wassergehalt erwiesen sich als schwer präparierbar).

In Abbildung 4.19 ist D_{app} gegen die Gitterkonstante Λ für die untersuchten Restwassergehalte aufgetragen. Eingetragen sind dort ebenso die aus der Anpassungsprozedur erhaltenen Kurven entsprechend dem ZZM. Das verwendete Anpassungsverfahren entspricht

weitestgehend dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen: Zunächst wurden die D_{app} -Kurven einzeln analysiert, es ergaben sich streuende Werte für den Parameter M_s . Dieser wurde im Rahmen einer kollektiven Anpassung aller Kurven konstant gesetzt. Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Vorgehen erwies es sich in diesem Fall als zweckmäßig D_s nicht als globalen Parameter zu setzen, sondern für jede einzelne Kurve anzupassen.

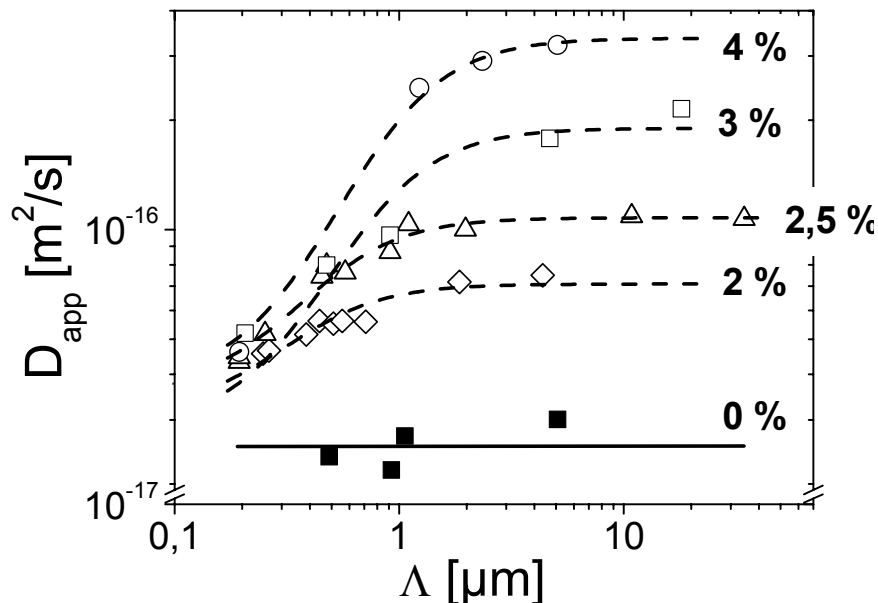


Abbildung 4.19: Apparenter Diffusionskoeffizient des Systems $P_{30}(BMA)_{120}$ für verschiedene Restwassergehalte ($c_{H_2O} = 4; 3; 2,5; 2$ und 0 Gew.% wie an den Kurven angegeben). Die gestrichelten Linien sind Anpassungen entsprechend dem ZMZ (Gl.[4.3]). Die durchgezogene Linie zeigt das Erreichen Fickscher Diffusion an und wurde durch Mittelung der D_{app} -Werte für 0 Gew.% Wasser bestimmt. Verförmungs- und Messtemperatur war jeweils $40^\circ C$.

Die aus der Modell-Anpassung erhaltenen Parameter sollen hier kurz im Rahmen eines Vergleichs mit denen für die Probe $P_{40}(BMA)_{100}$ vorgestellt werden. In Abbildung 4.20 sind die Diffusionskoeffizienten für die langsame und schnelle Phase D_s und D_f für beide Proben gegen die Gitterkonstante Λ aufgetragen. Man erkennt, dass die Kurven für D_f nahezu aufeinanderliegen. Im Rahmen der Messgenauigkeit müssen sie als identisch betrachtet werden. Das Verhalten von D_s spiegelt den schon erwähnten Unterschied bezüglich der Diffusion im trockenen Film wieder. D_s ist für die Probe $P_{30}(BMA)_{120}$ etwas kleiner als für $P_{40}(BMA)_{100}$.

Die Ergebnisse für die mittleren Verschiebungen M_s und M_f sind für die selben Proben in Abbildung 4.21 gezeigt. Hier ergibt sich ein ähnliches Bild: Die Verschiebungen in der schnellen Phase sind für beide χ nahezu identisch. Auch die Verschiebung in der langsamen Phase fällt auf einen identischen Wert.

Es lässt sich daraus schließen, dass die Veränderung des Bedeckungsgrades von $\chi = 30\%$ auf 40% kaum nachweisbare Veränderungen mit sich bringt. Für die Parameter im ZMZ werden weitgehend identische Werte gefunden. Auffällig ist, dass der maximal zugängliche Wassergehalt $c_{H_2O}^{max}$ bei diesem Schritt von 4 auf 6 Gew.% anwächst.

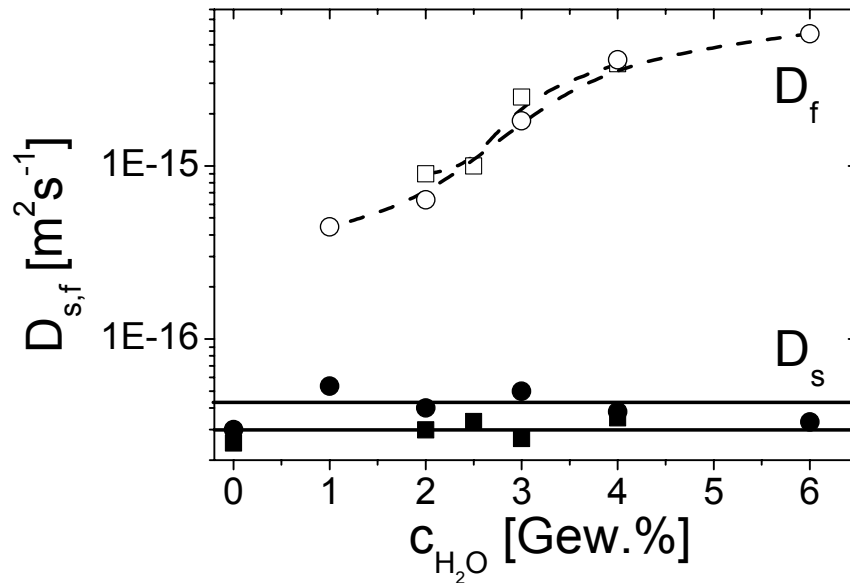


Abbildung 4.20: Parameter, die sich im Rahmen des ZZM (Gl.[4.3]) für die Probe $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ (■, □) ergeben. Gezeigt sind die Diffusionskoeffizienten D_s und D_f aus dem Modell im Vergleich zu den für die Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ (●, ○) erhaltenen. Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien geben den Mittelwert über die D_s -Werte an.

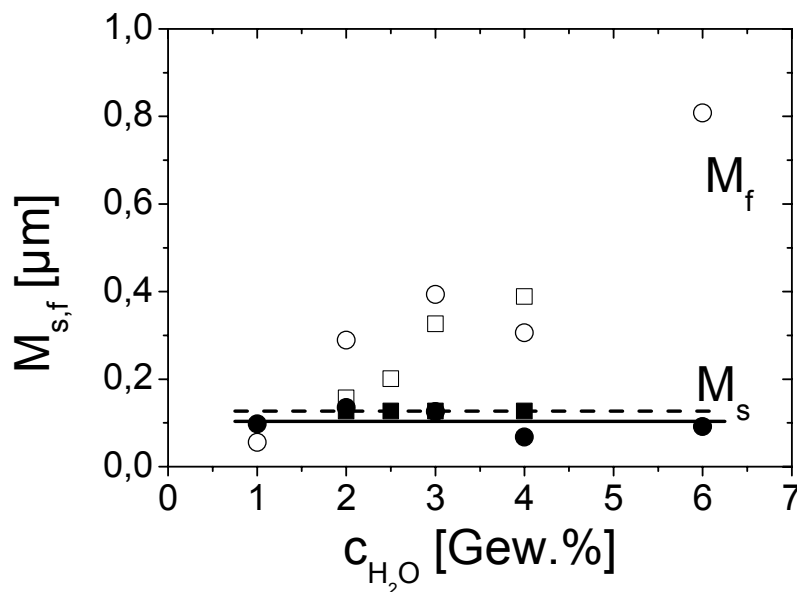


Abbildung 4.21: Auftragung der mittleren Verschiebungen M_s und M_f aus dem ZZM (Gl.[4.3]) für die Proben $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ (■, □) und $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ (●, ○). Die Linien geben die Mittelwerte über die M_s -Werte an: $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ (---), $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ (—).

Aus der Beschreibung der Dispersionen in Abschnitt 2.2.2 geht hervor, dass die Eigenschaften der zusätzlich synthetisierten Dispersion $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ nicht vollständig mit denen der Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ übereinstimmen. Die Vergleichbarkeit dieser Proben ist also nicht notwendigerweise gegeben und soll hier kurz anhand der drei wichtigsten Unterschiede diskutiert werden:

- i. Die Partikel der Dispersion $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ haben einen größeren Radius als die der Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$. Dies scheint keinen großen Einfluss zu haben: Der Parameter M_s wird

für die größeren Partikel etwas größer erhalten (vgl. Abbildung 4.21), was man auch erwarten würde.

- ii. Der pH-Wert der Dispersion $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ ist sehr viel kleiner ($\text{pH} = 1$) als für die Dispersion $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ ($\text{pH} = 7,5$). Dies liegt daran, dass die eigens hergestellten Dispersionen im Unterschied zu den BASF-Dispersionen nicht nachträglich neutralisiert wurden (vgl. Anhang B.7.4 und B.7.1). Da keine Acrylsäuregruppen in den Dispersionen vorhanden sind, deren pH-Wert abhängige Protonierung bzw. Deprotonierung die Wechselwirkung mit der Farbstoffsonde stark beeinflussen könnten, wird dieser Unterschied in der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt.
- iii. Die Dispersion $P_{30}(\text{BMA})_{120}$ wurde nicht wie die BASF-Dispersionen desodoriert. Daraus resultiert ein evtl. höherer Restmonomergehalt in dieser Dispersion. Größere Mengen Restmonomer wirken im Polymeren als zusätzliche Weichmacher. Dies sollte sich insbesondere in einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten für trockene Filme auswirken. Dies wird nicht beobachtet. Wie oben bereits angegeben liegt der Diffusionskoeffizient für trockene Filme unter dem für die Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$.

Demnach sind die Unterschiede zwischen den Dispersionen für den Vergleich in bezug auf den Emulgatorgehalt nicht weiter relevant.

4.6.2. Emulgatorbedeckungsgrad 40 %

Die Ergebnisse für diese Probe wurden bereits im Abschnitt 4.2.2 dargestellt. Die Parameter aus den Anpassungen mit dem ZZM wurden im vorhergehenden Abschnitt mit denen für den Fall $\chi = 30 \%$ verglichen.

4.6.3. Emulgatorbedeckungsgrad 60 %

Für diesen Bedeckungsgrad ergab sich eine Erhöhung von $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ auf einen Wassergehalt von 19 Gew.%. Die erhaltenen apparenten Diffusionskoeffizienten im Wassergehaltsbereich von 6-19 Gew.% waren nicht voneinander zu unterscheiden; daher wurden sie in einer Kurve zusammengefasst (siehe Abbildung 4.22). Änderungen im Diffusionsverhalten der Sonde traten erst unterhalb von $c_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ Gew.% auf. Die aus Abbildung 4.22 bestimmten Sättigungsdiffusionskoeffizienten D_{sat} liegen für diesen Bedeckungsgrad signifikant über denen für $\chi = 40 \%$. Dies äußert sich auch in den ermittelten Modellparametern, die in Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 gegen den Wassergehalt aufgetragen sind. Zum Vergleich ist jeweils der Parameter für die schnelle Phase in der Probe mit $\chi = 40 \%$ eingetragen. Der Diffusionskoeffizient in der schnellen Phase hat für $\chi = 60 \%$ einen ähnlichen Verlauf wie für $\chi = 40 \%$, ist aber um etwas mehr als eine Dekade zu höheren Diffusionskoeffizienten verschoben. Drastischer ist der Unterschied bei den mittleren Verschiebungen: für den maximal zugänglichen Wassergehalt (6-19 Gew.%) wird für $\chi = 60 \%$ ein Wert von $M_f \approx 4 \mu\text{m}$ erreicht, während für $\chi = 40 \%$ lediglich $M_f \approx 1 \mu\text{m}$ erreicht wird (für einen Wassergehalt von

6 Gew.%). Hingegen sind für einen Wassergehalt ≤ 3 Gew.% kaum Unterschiede bezüglich M_f zu erkennen.

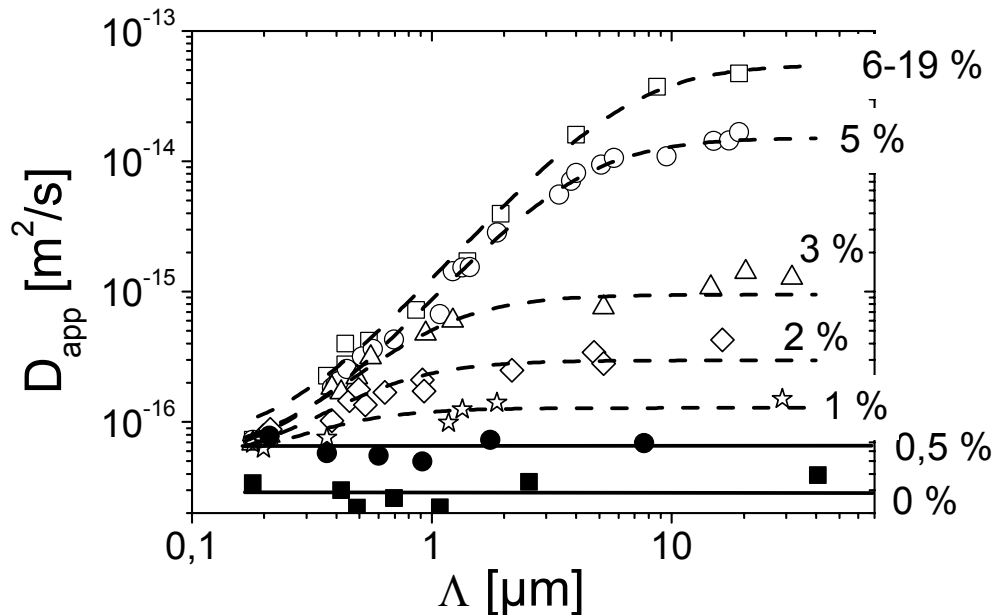


Abbildung 4.22: Apparenter Diffusionskoeffizient D_{app} für die Probe $P_{60}(\text{BMA})_{100}$ für verschiedene Restwassergerhalte ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 6-19; 5; 3; 2; 1; 0,5$ und 0 Gew.% wie an den Kurven angegeben). Eingezeichnet sind als gestrichelte Linien die Anpassungsfunktionen entsprechend dem ZZM (Gl.[4.3]). Die durchgezogenen Linien zeigen das Erreichen Fickscher Diffusion an und wurden durch Mittelung der D_{app} -Werte für 0 Gew.% und $0,5$ Gew.% Wasser bestimmt. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

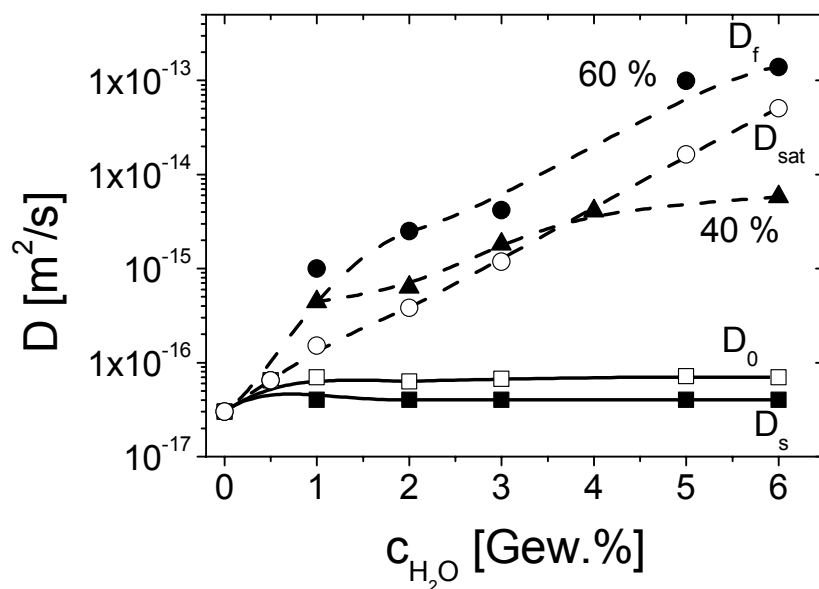


Abbildung 4.23: Parameter aus dem Zwei-Zustands-Modell für die $P_{60}(\text{BMA})_{100}$ -Probe. Dargestellt sind die Diffusionskoeffizienten in den beiden Phasen D_s (■) und D_f (●). Zum Vergleich ist D_f für die $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ -Probe eingetragen (▲). Außerdem sind die apparenten Diffusionskoeffizienten $D_0 = D_{app}(\Lambda \rightarrow 0)$ (□) und $D_{sat} = D_{app}(\Lambda \rightarrow \infty)$ (○) gezeigt. Hilfslinien sind gestrichelt und durchgezogen eingezeichnet. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

Die Erhöhung der Oberflächenbedeckung von 40 auf 60 % zeigt sehr viel drastischere Veränderungen als der Übergang von 30 auf 40 %. Dies zeigt sich in einer Erhöhung der

Modellparameter M_f und D_f . Während $D_f(60\%)$ über den gesamten Wassergehaltsbereich etwa eine Dekade größer ist als $D_f(40\%)$, sind die mittleren Verschiebungen für kleine Wassergehalte bis 3 Gew.% identisch und zeigen erst für Wassergehalte zwischen 5 und 6 Gew.% einen Unterschied, wobei $M_f(60\%)$ etwa viermal größer wird als $M_f(40\%)$.

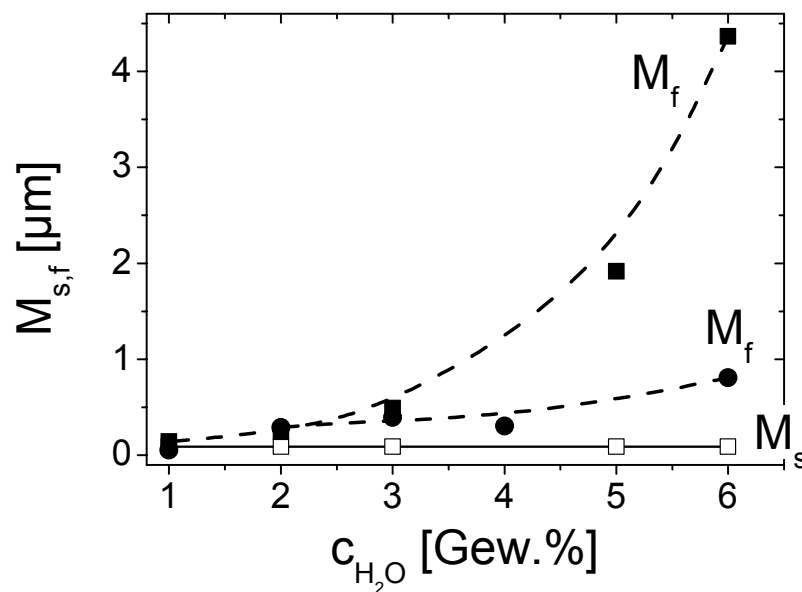


Abbildung 4.24: Parameter aus dem Zwei-Zustands-Modell für die $P_{60}(\text{BMA})_{100}$ -Probe. Dargestellt sind die mittleren Verschiebungsquadrate in den beiden Phasen M_s (□) und M_f (■). Zum Vergleich ist die Wassergehaltsabhängigkeit von M_f (●) für die $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ -Probe mit eingezeichnet. Hilfslinien sind gestrichelt und durchgezogen eingezeichnet. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

4.6.4. Emulgatorbedeckungsgrad 100 % bis 200 %

Die Fälle mit $\chi = 100, 150$ und 200% können gemeinsam betrachtet werden. Für diese hohen Bedeckungsgrade beobachtet man ein Sättigungsverhalten, ähnlich wie es schon bei der Variation des Acrylsäuregehalts beobachtet wurde. Die Sättigungsdiffusionskoeffizienten D_{sat} sind für diese drei Proben ähnlich. Charakteristisch ist auch für diese Proben, dass der Wert für $c_{H_2O}^{\max}$ groß ist im Vergleich zur Probe mit $\chi = 40\%$. Als Grenzwerte ergeben sich $c_{H_2O}^{\max}(100\%) = 24$ Gew.%, $c_{H_2O}^{\max}(150\%) = 19$ Gew.% und $c_{H_2O}^{\max}(200\%) = 17$ Gew.%. Auch für diese Proben wird das unerwartete Ergebnis erhalten, dass D_{app} für hohe Wassergehalte kaum eine Abhängigkeit vom gravimetrisch bestimmten Wassergehalt zeigt; daher wurde für $\chi = 100\%$ ähnlich wie im Fall $\chi = 60\%$ der Bereich von 6-24 Gew.% Wasser in einer D_{app} -Kurve zusammengefasst werden (vgl. Anhang 0). Für die Probe mit $\chi = 150\%$ war es im Vergleich zu den vorgenannten χ -Werten möglich in diesem Bereich distinkte Unterschiede zwischen den einzelnen Wassergehalten auszumachen (siehe Abbildung 4.25).

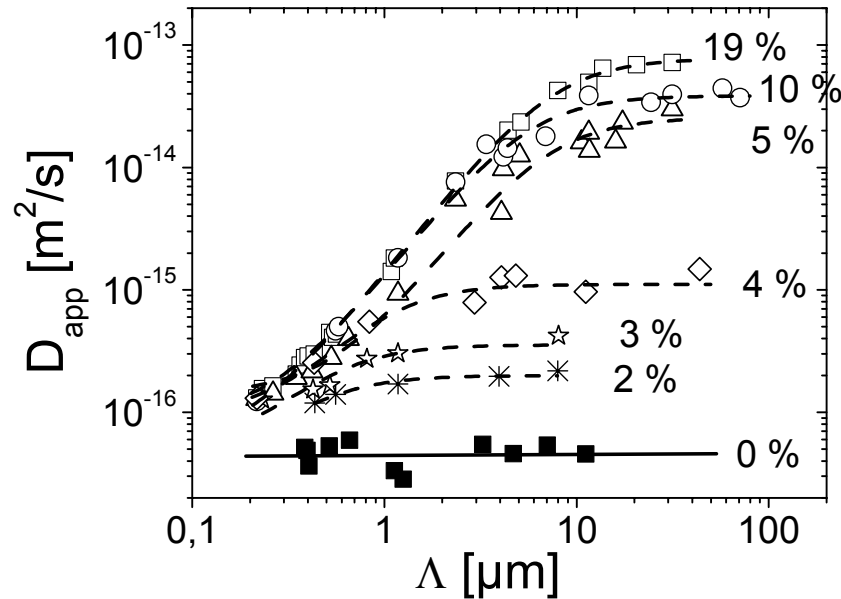


Abbildung 4.25: Apparenter Diffusionskoeffizient D_{app} für die Probe $\text{P}_{150}(\text{BMA})_{100}$ für verschiedene Restwasseranteile ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 19; 10; 5; 4; 3; 2$; und 0 Gew.% an den Kurven angegeben). Eingezeichnet sind als gestrichelte Linien die Anpassungsfunktionen entsprechend dem ZMZM (Gl.[4.3]). Die durchgezogene Linie zeigt das Erreichen Fickscher Diffusion an und wurde durch Mittelung der D_{app} -Werte für 0 Gew.% Wasser bestimmt. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C .

Repräsentativ ist in diesem Abschnitt lediglich die Abhängigkeit von D_{app} für die Probe mit $\chi = 150\%$ gezeigt (Abbildung 4.25), die übrigen Ergebnisse finden sich in Anhang G. Die Parameter aus den Kurvenanpassungen mit dem ZMZM zeigen einen ähnlichen Verlauf wie für den Fall mit $\chi = 60\%$, so dass diese Parameter im nächsten Abschnitt im Gesamtvergleich gezeigt werden sollen.

4.6.5. Vergleich der verschiedenen Emulgatorbedeckungsgrade

Der Einfluss des Emulgatorbedeckungsgrades soll nun zunächst modellfrei beschrieben werden. Daran schließt sich ein Vergleich der Parameter an, die sich aus dem ZMZM ergeben.

4.6.5.1. Allgemeiner Vergleich

Die untersuchten Dispersionen zeigen keinerlei Unterschiede bezüglich ihrer Trocknungsmorphologie. In Abbildung 2.8 wurde bereits das Trocknungsverhalten einer $\text{P}_{200}(\text{BMA})_{100}$ -Probe gezeigt. Auch die Dispersion $\text{P}_{30}(\text{BMA})_{120}$ zeigt dieses Verhalten: sie trocknet von der Peripherie in das Zentrum und hinterlässt einen Polymerfilm, der an der Peripherie einen dicken Wulst hat, falls der Filmbildungsprozess nicht durch Aufbringen einer zweiten Quarzglasplatte unterbrochen wird.

Die Intensitätsverläufe der FRS-Signale ähneln den in Abschnitt 4.2.1 ausführlich diskutierten. Der Parameter β zeigt jedoch für diese Untersuchungen nicht so eine deutliche Abhängigkeit von $c_{\text{H}_2\text{O}}$ und Λ , wie es in Abschnitt 4.2.1 festgestellt wurde. Im Anhang G sind die β -Werte für die untersuchten χ -Werte gezeigt (Abbildung G.3 ($\chi = 30\%$), Abbildung G.8

($\chi = 60\%$), Abbildung G.11 ($\chi = 100\%$), Abbildung G.15 ($\chi = 150\%$), Abbildung G.19 ($\chi = 200\%$). Ein Absinken der β -Werte für kleine Gitterkonstanten Λ lässt sich aus diesen Auftragungen nur schwer erkennen, vielmehr scheinen die Werte unabhängig von Λ zwischen $\beta = 1$ und $\beta \approx 0,6$ zu streuen. Ein Grenzwert für trockene Filme lässt sich nur bis zu $\chi = 60\%$ erkennen: Bis zu diesem Bedeckungsgrad wird $\beta = 1$ für trockene Filme, so wie bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Für $\chi \geq 100\%$ wird $\beta < 1$ für trockene Filme, so wie es für die feuchten Filme in Abschnitt 4.2.1 beobachtet wurde. Zwei mögliche Ursachen können zur Erklärung dieses Phänomens herangezogen werden:

- i. Für Fälle in denen die verwendete Laserwellenlänge $\lambda = 532$ nm war, wurde zur Auswertung eine zweifachen KWW-Funktion (Gl.[3.8], vgl. ebenso Abschnitt 3.3.4) verwendet. Dies kann eine zusätzliche Fehlerquelle des ermittelten β -Wertes darstellen.
- ii. Das Entstehen von zusätzlichen Inhomogenitäten in der Probe, insbesondere für Filme mit hohem NLS-Gehalt.

Der Punkt **i.** kann ausgeschlossen werden, denn damit ist nicht erklärbar, dass für niedrige NLS-Gehalte β -Werte von 1 für die trockenen Filme erhalten werden (das zitierte Auswerteverfahren wurde für jeden χ -Gehalt verwendet). Der zweite Punkt scheint plausibler: Die erhöhte NLS-Konzentration bedingt Inhomogenitäten in der Probe, die den β -Wert stark vom gewählten Messort abhängig machen. Mit zunehmendem NLS-Gehalt dominiert dann der Einfluss des gewählten Messortes gegenüber der evtl. vorliegenden Abhängigkeit von der Gitterkonstanten Λ . Für $\chi \geq 100\%$ nehmen die Inhomogenitäten derart zu, dass selbst für trockene Filme β -Werte kleiner als 1 erhalten werden.

Als ein weiteres Indiz für den Einfluss der Erhöhung des NLS-Gehalts ist in Abbildung 4.26 die χ -Abhängigkeit von $c_{H_2O}^{\max}$ gezeigt. $c_{H_2O}^{\max}(\Lambda)$ durchläuft ein Maximum, welches bei einer Oberflächenbedeckung von $\chi \approx 100\%$ erreicht ist. In den vorhergehenden Abschnitten wurde bereits herausgestellt, dass der Sättigungsdiffusionskoeffizient D_{sat} (der Grenzwert von D_{app} für große Λ) mit zunehmendem χ größer wird. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt für den maximal zugänglichen Wassergehalt $c_{H_2O}^{\max}$. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.27 die D_{app} -Kurven aller untersuchten Emulgatorbedeckungsgrade für $c_{H_2O}^{\max}$ gezeigt. Im Bereich von $\chi = 30-60\%$ erkennt man ein starkes Anwachsen von D_{sat} . Hingegen lassen sich die D_{app} -Kurven für $\chi \geq 60\%$ kaum voneinander unterscheiden. Diese Unterschiede sind im Bereich $\Lambda < 1\mu\text{m}$ nicht sehr stark ausgeprägt.

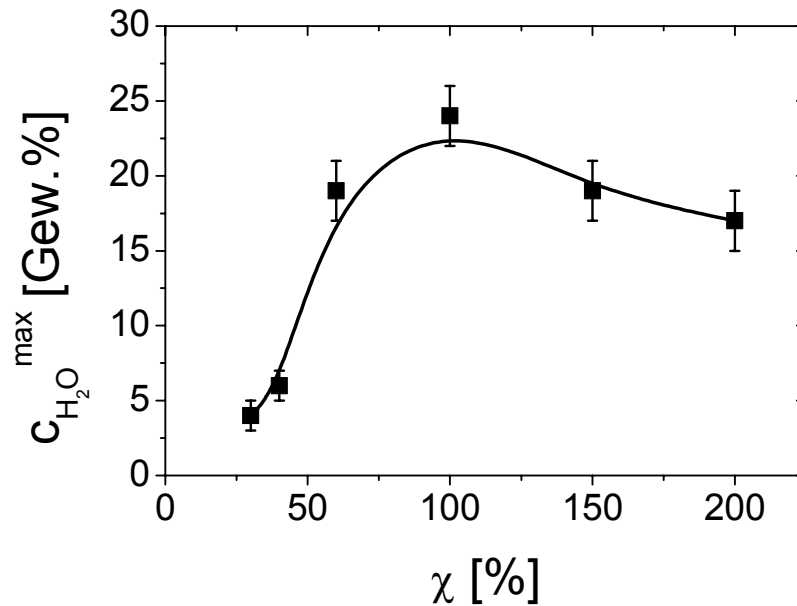


Abbildung 4.26: Abhängigkeit des maximal zugänglichen Wassergehalts für FRS-Messungen $c_{H_2O}^{\max}$ vom Emulgatorbedeckungsgrad χ in den in den Abschnitten 4.6.1 bis 4.6.4 vorgestellten Filmproben aus P(BMA).

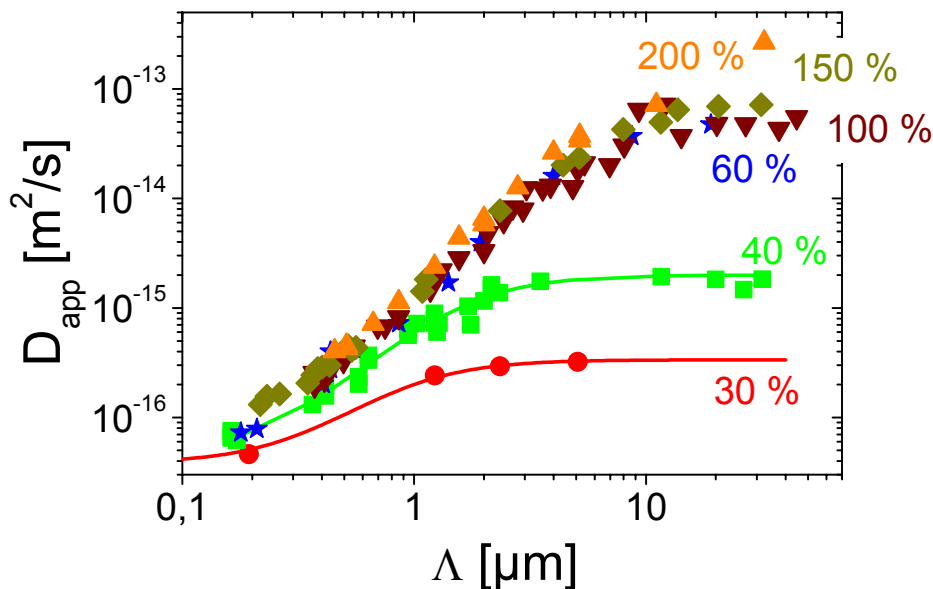


Abbildung 4.27: Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} von der Gitterkonstanten Λ . Gezeigt sind die Kurven für $c_{H_2O}^{\max}$ für variierende Werte des Emulgatorbedeckungsgrades χ in P(BMA)-Filmen. Für $\chi = 30\%$ und $\chi = 40\%$ sind durchgezogene Linien die Ergebnisse aus Kurvenanpassungen mit dem ZZM (Gl.[4.3]). Für die weiteren Daten wurde aus Gründen der besseren Übersicht keine der Anpassungskurven eingezeichnet, diese sind in Abbildung 4.22 ($\chi = 60\%$), Abbildung G.10 ($\chi = 100\%$), Abbildung 4.25 ($\chi = 150\%$) und Abbildung G.18 ($\chi = 200\%$) eingetragen. Die zu den hier gezeigten Kurven korrespondierenden $c_{H_2O}^{\max}$ -Werte lassen sich aus Abbildung 4.26 entnehmen.

Die Erhöhung des NLS-Gehalts hat einen ähnlichen Effekt auf die hydrophile Grenzfläche, wie die Erhöhung des Anteils von Acrylsäuregruppen (Abschnitt 4.5) und soll nun ebenso in Form der Abhängigkeit des Verhältnisses D_{sat}/D_0 vom Wassergehalt analysiert werden.

Eine solche Auftragung ist in Abbildung 4.28 für die verschiedenen untersuchten χ -Werte gezeigt.

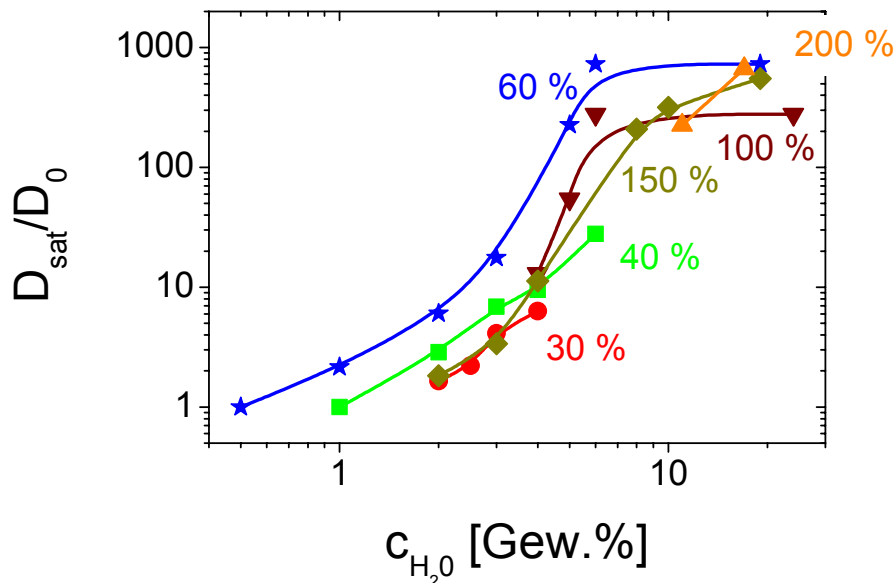


Abbildung 4.28: Wassergehaltsabhängigkeit des Verhältnisses von $D_{sat} \approx D_{app}(\Lambda \rightarrow \infty)$ zu $D_0 \approx D_{app}(\Lambda \rightarrow 0)$ für die ACR-Diffusion in Polymerlatex-Filmen aus P(BMA) mit variierenden Emulgatorbedeckungsgraden (an den Kurven angegeben).

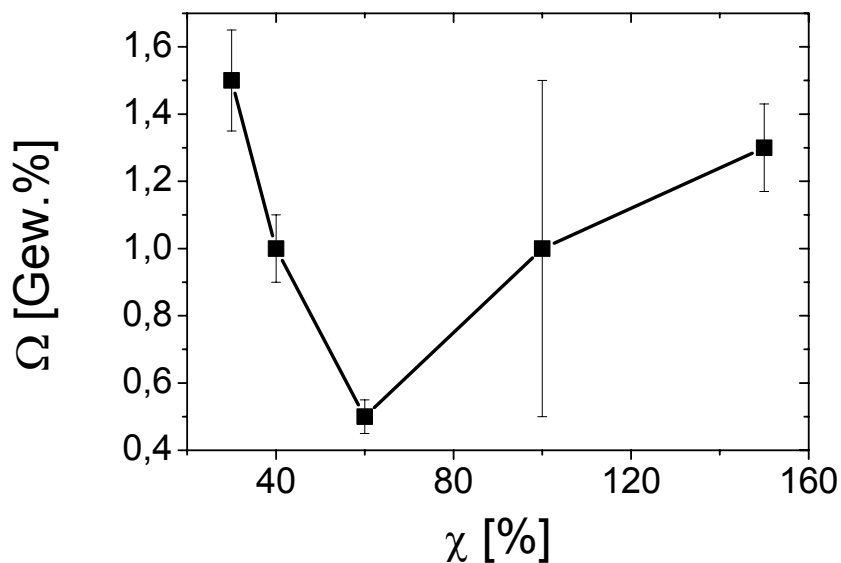


Abbildung 4.29: Abhängigkeit des Übergangswassergehalt Ω vom Emulgatorbedeckungsgrad χ in den P(BMA) Dispersionen.

Ähnlich wie im Fall der Acrylsäurevariation kann auch aus diesen Auftragungen der Übergangswassergehalt Ω von einem heterogenen feuchten Film zu einem Film mit homogener Wasserverteilung ermittelt werden. In diesem Fall muss Ω teilweise durch Extrapolation der Kurven auf $D_{sat}/D_0 = 1$ ermittelt werden. In Abbildung 4.29 ist Ω in Abhängigkeit von χ gezeigt. Dabei ist der Wert von Ω für $\chi = 100\%$ aufgrund der geringen Datendichte mit dem größten Fehler behaftet, was in Abbildung 4.29 durch einen entsprechend großen Fehlerbal-

ken gekennzeichnet ist. Ω zeigt ein Minimum bei $\chi \approx 60\%$. Filme mit diesem Bedeckungsgrad erreichen also erst bei sehr niedrigen Wassergehalten den Bereich eines Films mit homogen verteiltem Wasser.

4.6.5.2. Vergleich im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells

Aus der Auftragung in Abbildung 4.27 lässt sich bereits schließen, dass eine Erhöhung der NLS-Konzentration im wesentlichen Veränderungen auf großen Längenskalen bewirkt (im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells (ZZM) sollte sich dies in einer Veränderung der Parameter M_f und D_f auswirken), während auf kleinen Längenskalen kaum Änderungen zu erkennen sind (d.h. man kann erwarten, dass die Parameter M_s und D_s ähnlich sein werden).

Diese qualitative Einschätzung soll nun durch einen Vergleich der Parameter aus dem ZZM belegt werden. Die Anpassungskurven sind jeweils in den Auftragungen des apparenten Diffusionskoeffizienten gegen die Gitterkonstante in den vorhergehenden Abschnitten bzw. im Anhang G eingezeichnet.

In Abbildung 4.30 ist die Wassergehaltsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der schnellen Phase D_f für die untersuchten Emulgatorbedeckungsgrade aufgetragen (die jeweiligen Einzelauftragungen von D_f für die einzelnen Bedeckungsgrade finden sich im Anhang G). Für den Wassergehalt 0 Gew.% sind die aus den Auftragungen von D_{app} abgelesenen Werte eingetragen (dies sind also experimentelle Werte, die nicht durch Kurvenanpassungen erhalten wurden. Da aber für $c_{H_2O} = 0$ Gew.% $D_{sat} = D_0 = D_f = D_s$ gilt, liefern diese Punkte eine gute Ergänzung zu der gezeigten Auftragung). Dabei wurden für die Sättigungsbereiche für hohe Wassergehalte (also beispielsweise der Bereich $c_{H_2O} = 6-19$ Gew.% im Falle $\chi = 60\%$) zusätzliche Hilfspunkte gesetzt, um die Kurven übersichtlicher zu gestalten (im gegebenen Fall wird der Wert für D_f , der für den Bereich 6-19 Gew.% Wasser erhalten wurde, den Wassergehalten 6, 10, 14 und 19 Gew.% zugeordnet); angepasst wurde selbstverständlich nur die für den jeweiligen Wassergehaltsbereich erhaltene Kurve.

Zwei generelle Tendenzen sind aus der Auftragung für D_f zu erkennen:

- i. Betrachtet man Ebenen mit konstantem Wassergehalt (wie in Abbildung 4.31 für $c_{H_2O} \approx 6$ Gew.% gezeigt), so werden mit zunehmendem Emulgatorbedeckungsgrad anwachsende D_f gefunden. Dieser Trend endet bei $\chi = 60-100\%$.
- ii. Ab einem $\chi = 60\%$ zeigt die Wassergehaltsabhängigkeit von D_f das Erreichen eines Plateauwertes für Wassergehalte größer als 6 Gew.%.

Punkt i. wird in Abschnitt 4.8 eingehender diskutiert werden. Punkt ii. soll hier kritisch betrachtet werden: Die Plateauwerte werden für Wassergehalte erreicht, für die die D_{app} -Werte über größere Wassergehaltsbereiche gemittelt werden mussten, da die einzelnen Kurvenverläufe nicht voneinander zu unterscheiden waren. Der wahre Verlauf des Parameters kann also durchaus von dem hier gezeigten Plateauwert abweichen. Diese Unsicherheit zeigt sicherlich auch die Grenzen der verwendeten Methode auf. Um gerade diesen Wassergehaltsbereich

genauer zu untersuchen, wäre es erforderlich die Wassergehaltsbestimmung zu verbessern. Die verwendete gravimetrische Bestimmung mittelt über die gesamte Probe und ist in den diskutierten Fällen nicht genau genug.

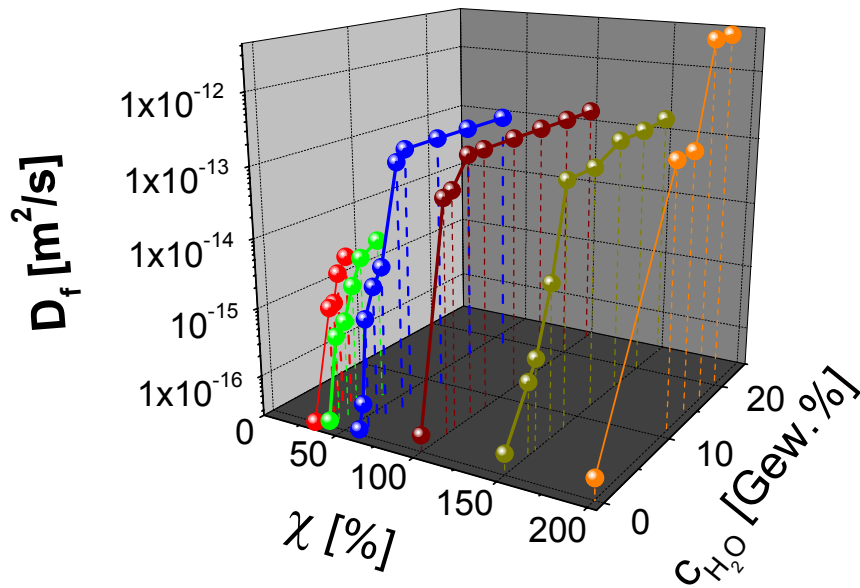


Abbildung 4.30: Auftragung des Diffusionskoeffizienten in der schnellen Phase D_f in Abhängigkeit vom Restwassergehalt c_{H_2O} und dem Emulgatorbedeckungsgrad χ in feuchten P(BMA)-Filmen. Die zugrundeliegenden Messdaten wurden in den Abschnitten 4.6.1 bis 4.6.4 vorgestellt.

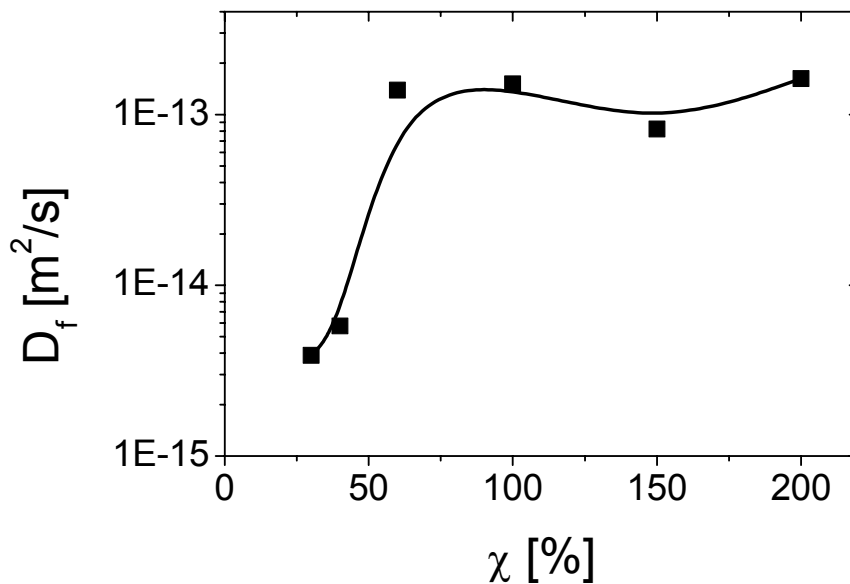


Abbildung 4.31: Auftragung des Diffusionskoeffizienten in der schnellen Phase D_f für einen Restwassergehalt von $c_{H_2O} \approx 6$ Gew.% gegen den Emulgatorbedeckungsgrad χ in P(BMA)-Filmen. Die zugrundeliegenden Messdaten wurden in den Abschnitten 4.6.1 bis 4.6.4 vorgestellt

Ein vergleichbares Resultat liefert die Auftragung der mittleren Verschiebung in der schnellen Phase M_f . Die Abhängigkeit dieses Parameters von χ und c_{H_2O} ist in Abbildung 4.32 gezeigt. Für vergleichbare Wassergehalte wächst auch dieser Parameter bis zu einem χ von 60 %. Für $\chi = 100$ % bleibt er auf vergleichbaren Werten, um dann nochmals leicht anzu-

wachsen, wenn χ auf 150 bzw. 200 % erhöht wird. Die Wassergehaltsabhängigkeit folgt der von D_f . Für $c_{H_2O} > 6$ Gew.% wird ein Plateauwert erreicht. Für den letztgenannten Punkt gelten die selben Einschränkungen wie für den oben diskutierten Punkt ii. der Beschreibung der Abhängigkeit von D_f . Es ist daher auch nicht sinnvoll, den weiteren Anstieg von M_f für $\chi \geq 150\%$ und $c_{H_2O} > 15$ Gew.% bzw. das zweite Plateau der D_f -Abhängigkeit für $\chi = 200\%$ mit einem Zwei-Stufen-Prozess zu interpretieren. Dazu bedarf es weiterer genauere Messungen.

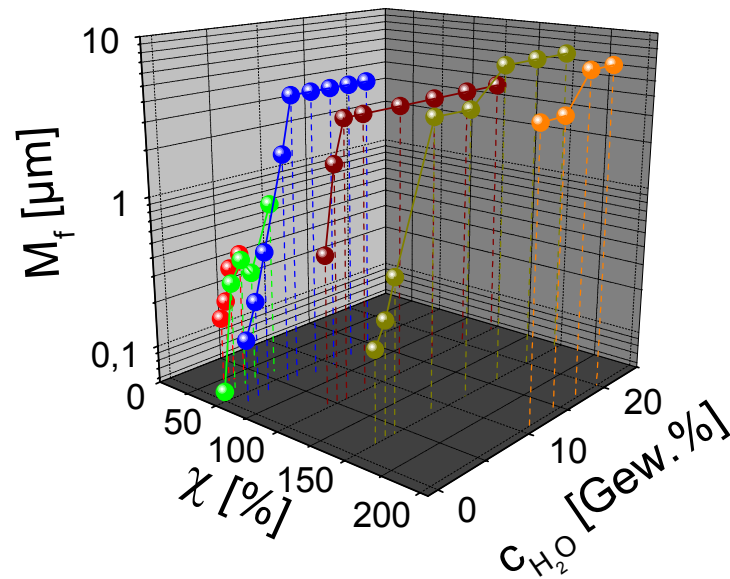


Abbildung 4.32: Auftragung der mittleren Verschiebung in der schnellen Phase M_f in Abhängigkeit vom Restwassergehalt c_{H_2O} und dem Emulgatorbedeckungsgrad χ in P(BMA)-Filmen. Die zugrundeliegenden Messdaten wurden in den Abschnitten 4.6.1 bis 4.6.4 vorgestellt.

Die Parameter M_s und D_s , die die Dynamik der Sonde in der langsamen Phase beschreiben, zeigen keine starke Abhängigkeit vom Emulgatorbedeckungsgrad. In Abbildung 4.33 ist die Wassergehaltsabhängigkeit von M_s für alle χ -Werte gezeigt. Im Gegensatz zu der Beschreibung der Anpassungsprozedur in Abschnitt 4.3.2 wird hier deutlich, dass nicht in allen Fällen ein vom Wassergehalt unabhängiger Parameter M_s erhalten wurde. Für die χ -Gehalte 40, 150 und 200 % wurde der Parameter in der kollektiven Anpassung nicht konstant gehalten. In Abbildung 4.34 ist die Wassergehaltsabhängigkeit von D_s für alle χ -Werte gezeigt. Auch dieser streut unabhängig vom Bedeckungsgrad und unabhängig vom Wassergehalt um einen Mittelwert.

Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 4.35 der sich ergebende Parameter p_s in Abhängigkeit vom Wassergehalt für alle χ -Werte gezeigt. Für diese Auftragung gilt das in Abschnitt 4.3.2 gesagte: Der generelle Trend, ein Absinken von p_s für zunehmende Wassergehalte wird für alle Bedeckungsgrade erhalten. Eine systematische Abhängigkeit von χ lässt sich daraus jedoch nicht ablesen.

Als zusätzliches Material sind in Abbildung 4.36 die sich ergebenden Diffusionskoeffizienten für völlig trockene Filme gegen χ aufgetragen. Diese zeigen einen leichten Anstieg bei zunehmendem χ . Ob dies mit einem Weichmachereffekt des im großen Überschuss zugegebenen NLS zusammenhängt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Dieser Effekt sollte sich auch in einer Zunahme der Glasübergangstemperatur T_g der trockenen Filme äußern. Diese Werte konnten aufgrund instrumenteller Probleme für diese Arbeit jedoch nicht mehr ermittelt werden.

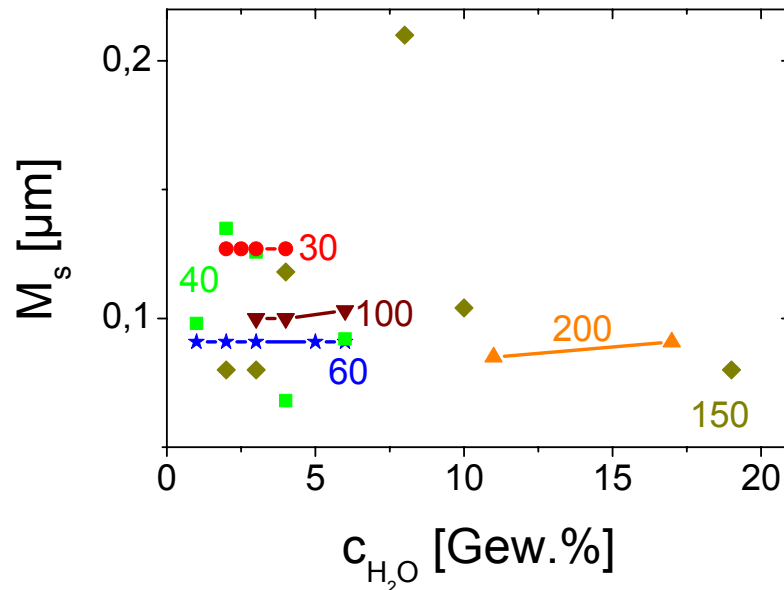


Abbildung 4.33: Wassergehaltsabhängigkeit des Parameters M_s aus dem ZZM (Gl.[4.3]) für unterschiedliche Emulgatorbedeckungsgrade χ (in [%] an den Kurven angegeben) im Latex P(BMA). Hilfslinien sind durchgezogen eingezeichnet.

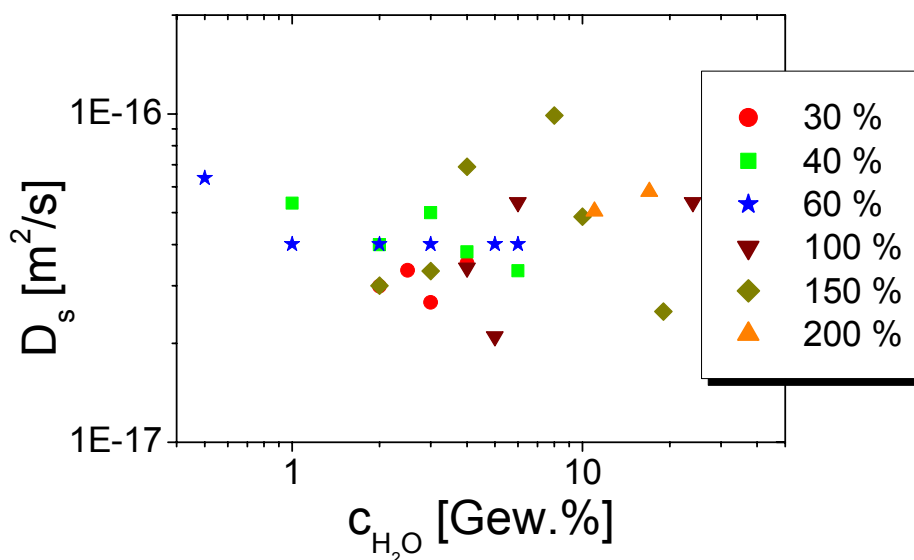


Abbildung 4.34: Wassergehaltsabhängigkeit des Parameters D_s aus dem ZZM (Gl.[4.3]) für unterschiedliche Emulgatorbedeckungsgrade χ (in der Abbildung angegeben) im Latex P(BMA).

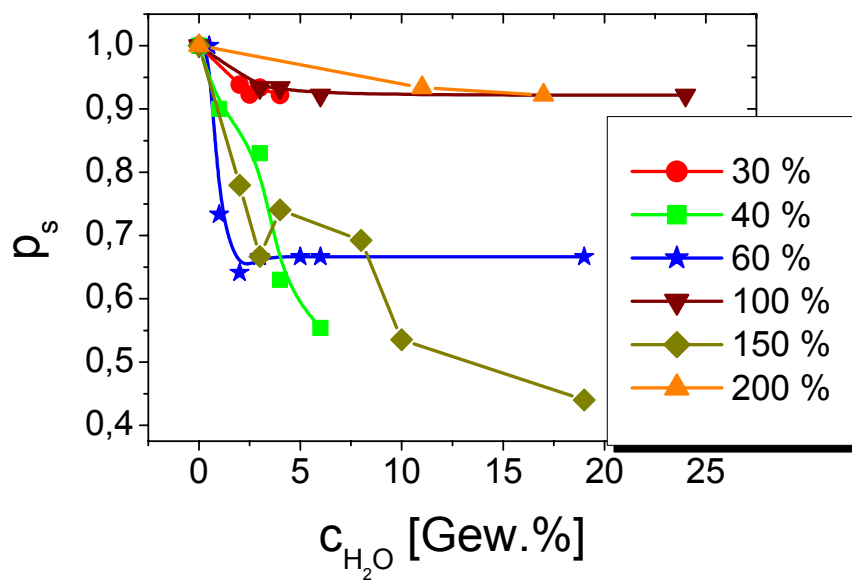


Abbildung 4.35: Parameter p_s für die untersuchten χ -Werte in P(BMA)-Filmen bestimmt aus Gl.[1.29]. Hilfslinien sind durchgezogen eingezeichnet.

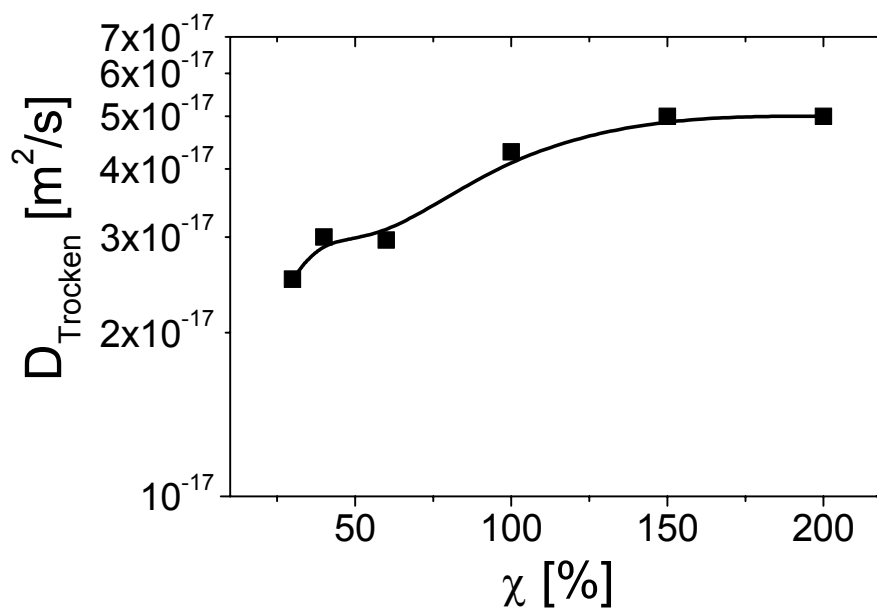


Abbildung 4.36: Diffusionskoeffizient für völlig trockene Filme aus P(BMA)-Dispersionen in Abhängigkeit vom Emulgatorbedeckungsgrad χ in den Dispersionen. Eine Hilfslinie ist durchgezogen eingezeichnet.

4.7. Variation des Polymermaterials – PVAc-Dispersionen

Bevor die vorgestellten Resultate in einem zusammenfassenden Abschnitt diskutiert werden, soll hier kurz demonstriert werden, welche Ergebnisse für die Diffusion der hydrophoben Sonde ACR erhalten werden, wenn ein völlig anderes (im Vergleich zu den bisher betrachteten P(BMA)-Systemen) Polymersystem betrachtet wird.

Hierzu stand eine mit Polyvinylalkohol (P(VA)) stabilisierte Poly(vinylacetat)-Dispersion (P(VAc)) zur Verfügung ($T_g = 5^\circ\text{C}$, $\text{MFT} < 0$, vgl. Abschnitt 2.3 zur weiteren Charakterisierung dieser Probe). Im Unterschied zu den bisher betrachteten Untersuchungen wurde die Filmherstellung bei Raumtemperatur durchgeführt und die sich daran anschließenden Messungen mit der FRS bei 25°C .

Bei diesen Untersuchungen werden für feuchte Polymerfilme keine Abweichungen vom Fickschen Diffusionsverhalten beobachtet, wie bereits aus der Auftragung der inversen Relaxationszeiten gegen das Streuvektorquadrat in Abbildung 4.37 zu erkennen ist. Die trockene Probe zeigt allerdings Abweichungen vom Fickschen Diffusionsverhalten. Zur weiteren Analyse wurde der bisherige Weg beschritten und ein apparenter Diffusionskoeffizient bestimmt. Dieser ist in Abbildung 4.38 gegen die Gitterkonstante Λ aufgetragen.

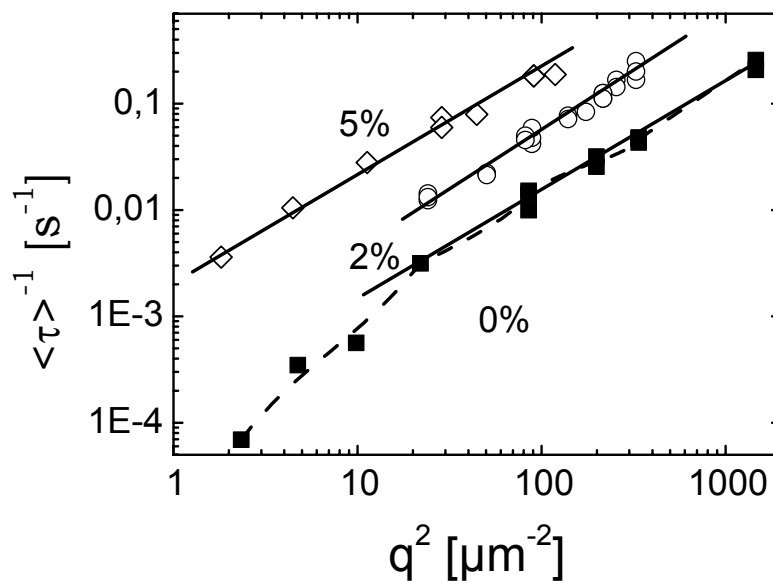


Abbildung 4.37: Abhängigkeit der inversen mittleren Relaxationszeit $\langle \tau \rangle^{-1}$ vom Streuvektorquadrat, q^2 , für Filme aus der P(VAc)-Dispersion in unterschiedlichen Stadien der Filmbildung (Restwassergehalt $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5, 2, 0$ Gew.%, jeweils an den Kurven angegeben). Durchgezogene Linien zeigen eine lineare q^2 -Abhängigkeit entsprechend Fickschem Diffusionsverhalten. Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 25°C .

Zunächst soll festgehalten werden, dass die zugänglichen Wassergehalte in einem ähnlichen Bereich liegen, wie sie z.B. für die Dispersion $\text{P}_{40}(\text{BMA})_{100}$ beobachtet wurden. Die Λ -Abhängigkeit weicht allerdings von der bisher diskutierten ab. D_{app} ist für die Wassergehalte

5 und 2 Gew.% unabhängig von Λ . Für einen Wassergehalt von 0 Gew.% fällt er jedoch für Gitterkonstanten größer $1 \mu\text{m}$ zu kleineren Werten ab.

Da aufgrund der breiten, bimodalen Verteilung der zur Verfügung stehenden P(VAc)-Dispersion (vgl. Abschnitt 2.3.1) es nicht möglich war, zu beurteilen, ob die Besonderheit der Λ -Abhängigkeit der Diffusion auf spezielle Eigenheiten des Polymermaterials zurückzuführen ist oder lediglich eine Konsequenz aus der Form der Teilchengrößenverteilung darstellt, wurde auf eine weitere systematische Untersuchung dieser Dispersion verzichtet. Weitere P(VAc)-Dispersionen wurden erst am Ende dieser Arbeit zur Verfügung gestellt; diese haben eine unimodale Teilchengrößenverteilung und werden in laufenden Arbeiten untersucht [154].

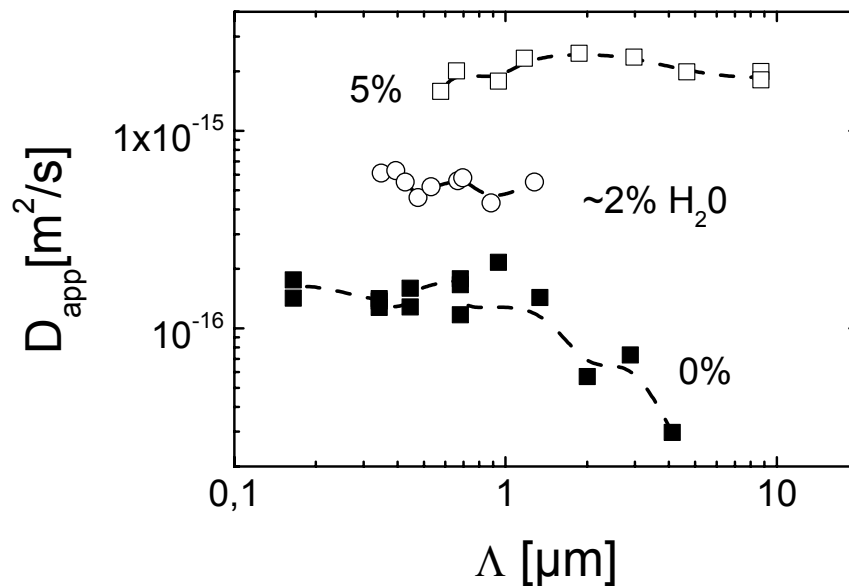


Abbildung 4.38: Apparenter Diffusionskoeffizient D_{app} der Sonde ACR in feuchten Filmen einer P(VAc)-Dispersion ($c_{\text{H}_2\text{O}}$ in Gew.% ist an den Kurven angegeben) in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten Λ . Hilfslinien sind gestrichelt eingezeichnet. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 25°C .

4.8. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel wurde demonstriert, dass die Dynamik der hydrophoben Sonde ACR in feuchten Polymerfilmen Abweichungen vom Fickschen Diffusionsverhalten in homogener Umgebung zeigt. Dies äußert sich in Abweichungen von der linearen q^2 -Abhängigkeit der Relaxationsraten τ^{-1} (Abbildung 4.6). Es war somit nur möglich einen Λ -abhängigen apparenten Diffusionskoeffizienten D_{app} anzugeben. Dieser ist auf großen Längenskalen ($\Lambda \gg 1 \mu\text{m}$) stark vom Wassergehalt abhängig und ist bei großen Wassergehalten bis zu vier Dekaden größer als auf kleinen Längenskalen ($\Lambda < 1 \mu\text{m}$). Die Diffusion auf kleinen Längenskalen ist dabei weitgehend unabhängig vom Wassergehalt $c_{\text{H}_2\text{O}}$. Für $c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2$ Gew.% ist die $\text{P}_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ -Probe homogen, d.h. D_{app} ist unabhängig von Λ . Der erreichte Wassergehalt (2 Gew.%) entspricht dem Literaturwert für die Wasserlöslichkeit des verwendeten Polymermaterials [155].

Zu Beginn der gezeigten Untersuchungen wurde aufgrund der Hydrophobie von ACR angenommen, dass sich diese Sonde einzig in der Polymerphase löst. Daraus wurde gefolgert, dass eine Diffusion über große Distanzen erst dann erfolgen kann, wenn durch die beim Trocknungsprozess auftretende Deformation der Partikel genügend große Kontaktflächen zwischen den Latexteilchen entstanden sind. Dabei sollte die Grenzschicht zwischen den Partikeln als eine Barriere wirken. Dies sollte dazu führen, dass die Diffusion auf großen Längenskalen (aufgrund der Behinderung durch die Barrieren) langsamer als auf kleinen Längenskalen erfolgt ($D_{app}(\Lambda)$ nimmt mit zunehmendem Λ ab). Dies wurde jedoch nicht beobachtet und auch quantitativ sind die vorgestellten Ergebnisse nicht mit einem Barrieren-Modell in Einklang zu bringen (Abschnitt 4.3.1).

Die gefundene Wassergehalts- und Längenskalenabhängigkeit wurde folgendermaßen interpretiert: Die Sonde ACR diffundiert in mindestens zwei Phasen. Der Wert von D_{app} auf sehr kleinen Längenskalen lässt vermuten, dass $D(\Lambda \rightarrow 0)$ die Diffusion im Polymermaterial widerspiegelt. In welchen Phasen sich die Sonde noch aufhält, ist zunächst nicht offensichtlich. Eine Betrachtung der Strukturformel des Farbstoffs lässt jedoch Ähnlichkeiten mit nicht-ionischen Emulgatoren erkennen (Sauerstoff in der Anhydridgruppe bringt hydrophile Anteile in die Struktur ein). Es erscheint also plausibel anzunehmen, dass die Sonde auch in einer Grenzflächenphase aus Wasser, Salzen und dem Emulgator diffundiert. Dabei ist nicht auszuschließen, dass der Farbstoff in einer durch NLS-Moleküle stabilisierten Form, beispielsweise in einer Mizelle, durch die Grenzflächenphase transportiert wird. Aus dieser qualitativen Beschreibung folgte die quantitative Analyse der Λ -Abhängigkeit von D_{app} mit einem Zwei-Zustands-Modell (ZZM). Dieses ermöglicht den Zugang zu Parametern, die die Diffusion der Sonde in der Polymer- und der Grenzflächenphase quantitativ beschreiben: dem Diffusionskoeffizienten in der Polymerphase, D_s , dem Diffusionskoeffizienten in der Grenzflächenphase, D_f , der mittleren Verschiebung in der Polymerphase, M_s , und der mittleren Verschiebung in der Grenzflächenphase, M_f . In diesem Modell wird angenommen, dass die Sonde zwischen den zwei genannten Phasen wechseln kann und Ficksche Diffusion in diesen beiden Phasen möglich ist. Allerdings schließt die Anwendbarkeit dieses Modells nicht aus, dass die Sonde in mehr als zwei unterschiedlichen Phasen diffundiert. Das Modell stellt also nur die einfachste Näherung zur Beschreibung der anomalen Diffusion dieser Sonde dar. Aus der obigen Diskussion folgt, dass mit dem Modell einige Effekte nicht mehr zu analysieren sind. So wird die Abweichung des Verteilungsparameters β von 1 (Abbildung 4.3 und Abbildung 4.5) vollständig mit der Existenz zweier Phasen erklärt, jedoch könnte das Vorliegen von Inhomogenitäten in den Latexpartikeln eine Verteilung der Diffusionskoeffizienten in den einzelnen Phasen bewirken, denen man mit einem zusätzlichen β_s (für die Polymerphase) und in analoger Weise für die Grenzflächenphase mit einem β_f gerecht werden müsste. Es ist bei der vorliegenden Datenlage sicherlich nicht sinnvoll die Zahl der Parameter auf mehr als vier zu erhöhen.

Der Modellparameter M_s zeigt eine klare Korrelation mit dem Radius der untersuchten Polymerpartikel. Dies ist eine weitere Bestätigung für das Modell, insbesondere für die Identifikation der langsamen Phase mit der Polymerphase. Eine weitere Analyse der Proben mit verändertem Radius ($P_{16}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{40}$, $P_{65}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{170}$) ist nicht sinnvoll, da bei der Synthese der NLS-Gehalt nicht verändert wurde, das heißt er ist mit dem der Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ identisch. Durch die Radienvariation ändert sich aber der Oberflächenbedeckungsgrad χ drastisch. Daher wurden diese Dispersionen nicht weiter untersucht. Der vorgeführte Vergleich in bezug auf die langsame Phase ist jedoch durch unterschiedliche χ -Werte unbeeinflusst. Ein Beleg hierfür ist die Untersuchung der systematischen Änderung der NLS-Konzentration. Dabei zeigte sich, dass der Parameter M_s durch Zugabe von NLS nicht systematisch verändert wird (Abschnitt 4.6).

Als Beweis für die Interpretation der schnellen Phase als Grenzflächenphase kann die Variation des Acrylsäuregehalts angesehen werden. Der Übergang von acrylsäurefreien Dispersionen zu Proben mit 1 Gew.% Acrylsäure bewirkt eine Erhöhung von $c_{H_2O}^{\max}$ und zeigt eine signifikante Erniedrigung des Verhältnisses D_{sat}/D_0 bei identischen Wassergehalten. Zur Beschreibung des Trocknungsprozesses wurde der Grenzwassergehalt Ω eingeführt, bei dem gerade $D_{sat}/D_0=1$, d.h. Ω spiegelt den Übergang von einem feuchten Film mit heterogen verteiltem Wasser zu einem nahezu trockenen Film mit homogen verteiltem Wasser wider. Ω liegt für die acrylsäurefreie Dispersion bei 1 Gew.%. Bei einer Erhöhung des Acrylsäureanteils auf 1 Gew.% steigt Ω signifikant auf 2 Gew.%. Dieses Ergebnis kann anschaulich erklärt werden: Die Acrylsäure erhöht aufgrund ihrer Hydrophilie die Wasseraufnahmekapazität des Polymeren. Dies erklärt das Ansteigen von $c_{H_2O}^{\max}$, denn somit verschwinden lichtstreuende Heterogenitäten früher (das Wasser wird bereits homogen „eingelagert“) als ohne Acrylsäuregruppen. Der Film klärt bei höheren Wassergehalten auf und kann bei diesen Wassergehalten vermessen werden. Das Verhältnis von D_{sat}/D_0 verringert sich aufgrund der Anwesenheit von Acrylsäuregruppen, da der Grenzflächenphase weniger Wasser zur Verfügung steht. So sind bei einer höheren nominalen Wasserkonzentration die dynamischen Eigenschaften der Grenzflächenphase identisch mit einer Probe ohne Acrylsäure bei einer niedrigeren Gesamtwasserkonzentration.

Unerwartet ist die Tatsache, dass eine Erhöhung des Acrylsäureanteils über 1 Gew.% keinen weiteren Effekt zeigt. Aufgrund der obigen Diskussion lässt sich vermuten, dass nun weitere Acrylsäuregruppen nicht zur Verfügung stehen, um die Wasseraufnahmekapazität zu erhöhen. Spekulativ lässt sich dies folgendermaßen interpretieren: Die Erhöhung des Acrylsäureanteils bei der Emulsionspolymerisation hat nicht zu einem zusätzlichen Einbau von Acrylsäure in das Copolymere geführt, sondern zur verstärkten Ausbildung von Polyacrylsäure. Diese ist gut wasserlöslich und liegt beim Verfilmungsprozess vermutlich zusammen mit Wasser in den gebildeten Zwickeln vor. Aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeit von ACR wird dieser Bereich von der Methode der FRS nicht detektiert, was den angesprochenen Effekt erklärt.

Was bedeuten diese Ergebnisse nun für das in Abschnitt 1.2 vorgestellte Filmbildungsmodell? Durch Trocknen der Filme bis zu einem Restwassergehalt von ~ 18 Gew.% sind die Polymerpartikel bereits in Kontakt gekommen und Polymer füllt den Großteil des vorhandenen Volumens. Während des weiteren Trocknens bleiben die Partikelkerne unverändert und sind mit Wasser plastifiziert (die Konzentration von Wasser in der Polymerphase beträgt ~ 2 Gew.%, entsprechend der maximalen Löslichkeit). Diese Partikelkerne sind von einer hydrophilen Schicht umgeben, die aus Emulgator, Salz und Wasser besteht. Zu dieser Schicht gehört auch die Peripherie der Latexteilchen, und zwar aufgrund enthaltener Oberflächenladungen (diese entstehen durch Verwendung des Initiators Natriumperoxodisulfat bei der Polymerisation) und evtl. enthaltener hydrophiler Gruppen (Acrylsäure!). Der Volumenanteil dieser Phase liegt bei etwa 30 % ($1-p_s$!), d.h. die Dicke der Schicht beträgt $\sim 0,12 R$. Daraus folgt, dass die lokale Konzentration von Wasser hier bei über 50 Gew.% liegt (bei einem Gesamtwassergehalt von 20 Gew.%). Dies legt die Bezeichnung *hyperplastifiziert* für diese Phase nahe. Das Verdampfen von Wasser erfolgt nach dieser Vorstellung zunächst ausschließlich aus der Grenzflächenphase, was durch ein Absinken des Parameters D_f gekennzeichnet ist. Erst wenn dieser den Wert für D_s erreicht hat (also $D_f = D_s = D_0 = D_{sat}$ gilt), erfolgt weiteres Trocknen homogen aus dem gesamten Polymer. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass der Emulgator durch Ausbildung eines perkolierten Netzwerkes den Transport von Wasser aus dem sich bildenden Film ermöglicht.

Es war naheliegend, zu überprüfen, ob eine Erhöhung des NLS-Gehalts einen Einfluss auf die dynamischen Eigenschaften der Grenzflächenphase hat, da sich NLS im untersuchten Latex nicht löst. Folgende Effekte sind hier zu diskutieren: Drei Größen zeigen in Abhängigkeit von dem Emulgatorbedeckungsgrad χ das Erreichen von Extrem- bzw. Sättigungswerten (in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 1.2.5.2 zitierten Arbeiten zur Permeabilität von Filmen [76] und zur Rauheit ihrer Oberflächen [75]). So durchläuft der für die FRS-Messungen maximal zugängliche Wassergehalt $c_{H_2O}^{\max}$ ein Maximum für $\chi = 100$ %, während der Grenzwassergehalt Ω bei $\chi \approx 60$ % minimal wird. Der Modellparameter D_f (Diffusionskoeffizient in der schnellen Phase) erreicht (bei konstantem Wassergehalt) einen Sättigungswert für $\chi \approx 60-100$ %. Diese Effekte lassen sich folgendermaßen interpretieren: Der Wassertransport erfolgt zunächst über ein von der Grenzschichtphase gebildetes Kanalsystem. Dieses ist bei einer Oberflächenbedeckung von 100 % optimal, während es bei geringerer Oberflächenbedeckung nur unvollständig ausgebildet ist. Daher erfolgt der Abtransport aus der Grenzflächenphase nur unvollständig und der Grenzwassergehalt steigt mit abnehmender Oberflächenbedeckung. Für formale Oberflächenbedeckungen größer 100 % bildet das überschüssige NLS Mizellen die zusätzlich Wasser binden (analog zur homogenen Lösung von Wasser durch die polaren Gruppen des Polymers). Somit steigt Ω wieder an. Auch das Maximum für $c_{H_2O}^{\max}$ ist so zu erklären. Da das mizellare NLS nicht am Kanalsystem beteiligt ist, hat es auch keinen Einfluss auf den Transport der Sonde durch die Grenzflächenschicht, woraus die Sättigung von D_f für größere Emulgatorgehalte als $\chi = 100$ % resultiert.

Wie erwartet zeigen die Parameter M_s und D_s keine systematische Abhängigkeit von der NLS-Konzentration. Im untersuchten Fall wurde also tatsächlich nur die Grenzflächenphase variiert.

Die obige Diskussion erlaubt die Frage, inwiefern die Berechnung der Oberflächenbedeckung aus Literaturdaten berechtigt war. Die Tatsache, dass Extremwerte von den Latexfilm charakterisierenden Größen im Bereich zwischen 60 und 100 % erhalten werden, zeigt, dass die Berechnung nicht völlig zutrifft. Aus den erhaltenen Daten lässt sich abschätzen, dass bereits bei einem berechneten Bedeckungsgrad von 80 % eine vollständige Bedeckung (also ein wahres $\chi = 100\%$) der Polymerpartikel mit NLS-Molekülen erreicht ist. Da der Oberflächenbedarf pro NLS-Molekül stark von der Zusammensetzung der Partikeloberfläche abhängt (z.B. Oberflächenladungen und deren Verteilung), ist verständlich, dass der verwendete Literaturwert das untersuchte Latexsystem nicht exakt beschreibt. Zur groben Abschätzung ist die rechnerische Bestimmung von χ jedoch gut geeignet.

Bei den Untersuchungen an einer Polyvinylacetat-Dispersion zeigen sich andere Signaturen des apparenten Diffusionskoeffizienten. Dies zeigt, dass die Methode der FRS zwischen unterschiedlichen Materialien unterscheiden kann. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse werden aber auch die Grenzen des verwandten Modells deutlich: Die Radien der Polyvinylacetat-Partikel sind derart breit verteilt, dass von weiteren Untersuchungen an dieser Probe abgesehen werden musste.

Kapitel 5

Trockene Filme

Möchte man im Anwendungsbereich bei der Herstellung von Polymerbeschichtungen vollständig auf organische Lösungsmittel verzichten, so sollten die aus rein wässrigen Dispersionen hergestellten Filme eine möglichst identische Produktqualität zeigen.

Daher steht in diesem Kapitel die Fragestellung im Vordergrund, inwieweit die Methode der FRS Unterschiede zwischen Polymerfilmen aufzeigen kann, die in unterschiedlichen Verfahrensweisen hergestellt wurden. Dazu wurden neben Filmen aus wässrigen Dispersionen auch Filme aus einer organischen Lösung des aufgereinigten Polymers oder aus einer Polymerschmelze präpariert.

5.1. Variation der Polymermaterialien

Trockene Filme der Dispersionen wurden jeweils entsprechend Anhang B.5.1.1 hergestellt. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten waren, wie schon im vorhergehenden Kapitel berichtet wurde, nicht von der eingestellten Gitterkonstante abhängig, entsprachen also Fickschem Diffusionsverhalten. Um die trockenen Filme weiter zu charakterisieren wurde die Messtemperatur variiert. Die erhaltene Temperaturabhängigkeit für ausgewählte Proben ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Bei einer Temperaturerhöhung werden erwartungsgemäß steigende Diffusionskoeffizienten erhalten. Die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen des trockenen Polymermaterials reflektieren sich in der unterschiedlichen Größe der gefundenen Diffusionskoeffizienten. Die Ergebnisse für die Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ sind hier nicht gezeigt. Sie sind weitgehend identisch mit denen für die Probe $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$.

Es wurde auch untersucht, ob die Erhöhung des NLS-Gehalts in den Proben (vgl. Abschnitt 4.6) einen Einfluss auf die Diffusion in einem trockenen Film hat. Dazu wurde exemplarisch ein Film der Probe $P_{200}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ untersucht. Die erhaltene Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist identisch mit der für die Probe $P_{40}(\text{BMAco1\%AS})_{100}$ ermittelten. Die Zugabe von NLS hat also keinen Einfluss auf die Diffusion von ACR im trockenen Film.

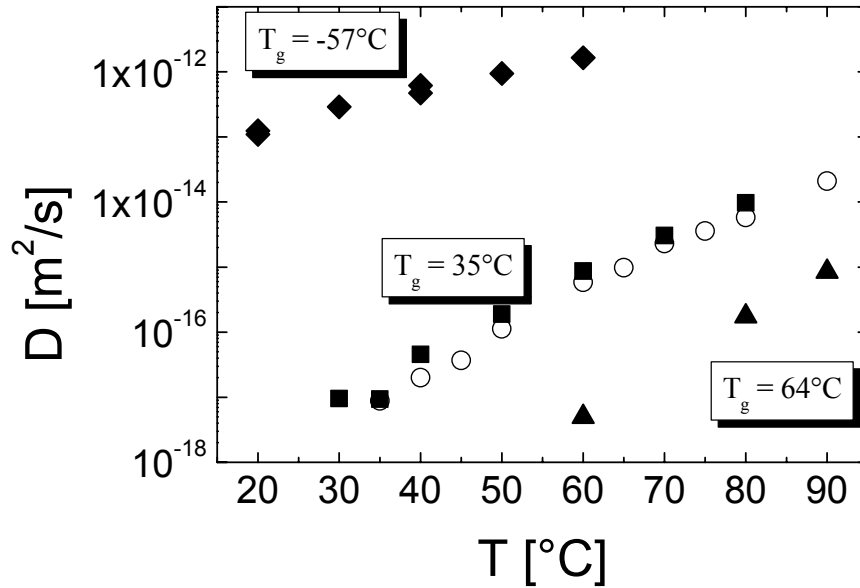


Abbildung 5.1: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Sonde ACR in trockenen Filmen aus den Dispersionen $P_{200}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ (○), $P(\text{BMAcoMMAcAS})_{100}$ (▲), $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ (■) und $P(\text{EHAcAS})_{40}$ (◆). Die Filmbildungstemperatur lag jeweils bei $T_g + 5$ K, Für $P(\text{EHAcAS})_{40}$ bei Raumtemperatur.

Es lag nahe, die Unterschiede im Absolutwert des Diffusionskoeffizienten in Abbildung 5.1 auf die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen zurückzuführen. In Abbildung 5.2 sind daher die Diffusionskoeffizienten gegen die Differenz $T - T_g$ aufgetragen.

Wie bereits erwähnt ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(T)$ der Proben $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ und $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ identisch; in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass beide Proben die gleiche T_g haben. $D(T)$ ist für diese Proben in Form einer Masterkurve in Abbildung 5.2 eingezeichnet. Nach Korrektur auf den Abstand der Messtemperatur vom Glasübergang kommen auch die Diffusionskoeffizienten für die übrigen untersuchten Filme auf dieser Masterkurve zu liegen. Die Unterschiede im Absolutwert des Diffusionskoeffizienten, wie sie in Abbildung 5.1 gezeigt sind, gehen also allein auf die unterschiedlichen T_g -Werte zurück.

Um die Diffusion der Sonde weiter zu charakterisieren wurde der Logarithmus der Diffusionskonstanten gegen T_g/T aufgetragen (Abbildung 5.3). Aus den Steigungen der erhaltenen Geraden lassen sich Aktivierungsenergien für den Diffusionsprozess bestimmen.

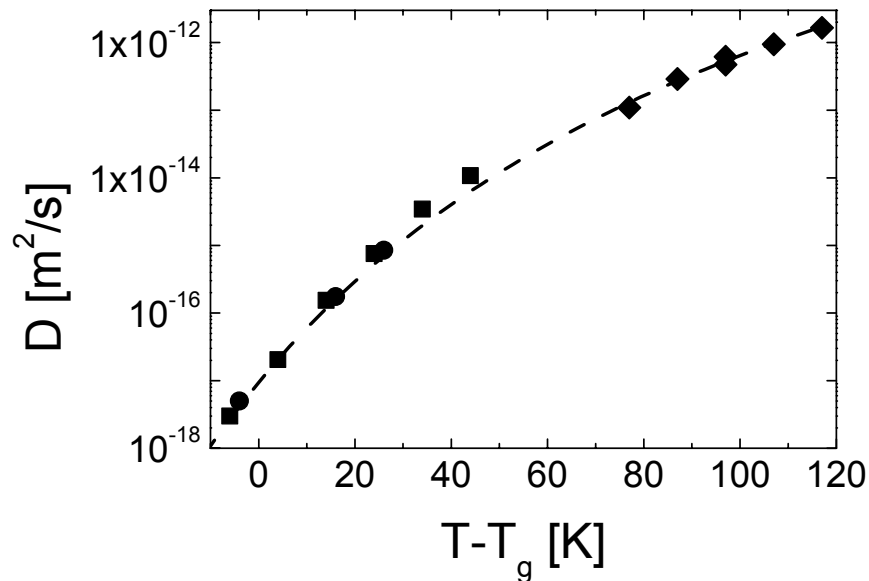


Abbildung 5.2: Diffusionskoeffizienten der hydrophoben Sonde ACR in trockenen Filmen der Proben P(BMAcoMMAcoAS)₁₀₀ (\bullet), P(BMAcoScoAS)₁₀₀ (\blacksquare) und P(EHAcoAS)₄₀ (\blacklozenge) aufgetragen gegen die Differenz der Messtemperatur zur Glasübergangstemperatur ($T - T_g$). Zum Vergleich ist die aus den Untersuchungen an P₄₀(BMA)₁₀₀ und P₄₀(BMAco1%AS)₁₀₀ erhaltene Masterkurve eingezeichnet.

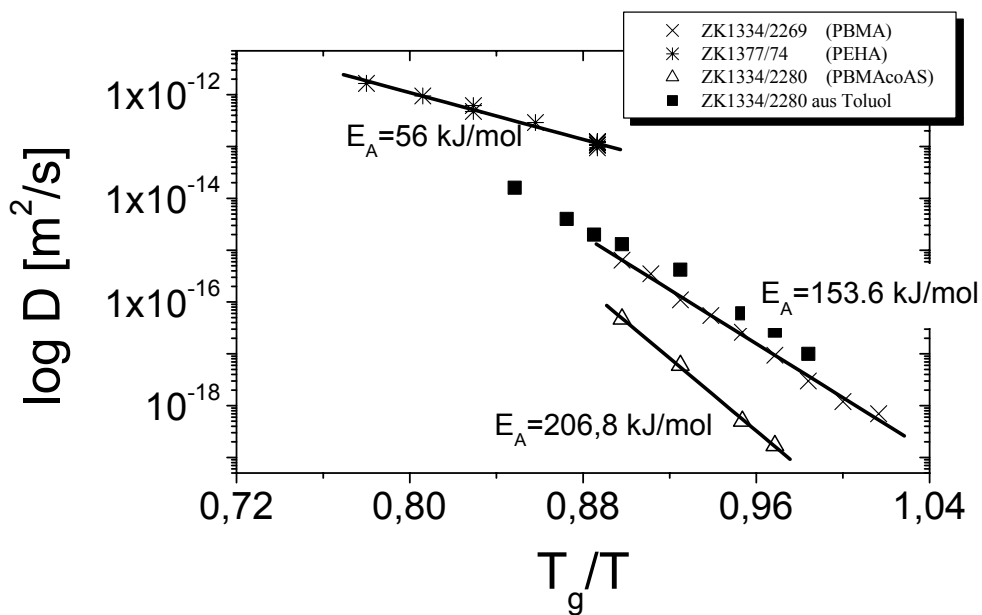


Abbildung 5.3: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergien in den verschiedenen Filmen.

5.2. Wechsel der Sonde

Es stellte sich weiterhin die Frage, ob die gemessenen Diffusionskoeffizienten von der chemischen Natur der Sonde abhängen. Es wurde daher ein Kontrollexperiment mit der Probe P₄₀(BMAco1%AS)₁₀₀ durchgeführt. Als Sonden wurden die Farbstoffe ACR und ONS eingesetzt. Die Auftragung in Abbildung 5.4 zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit weitge-

hend identische Resultate erhalten werden, die Diffusion der Sonde ACR ist also nicht durch spezifische Wechselwirkungen mit dem verwendeten Polymermaterial beeinflusst.

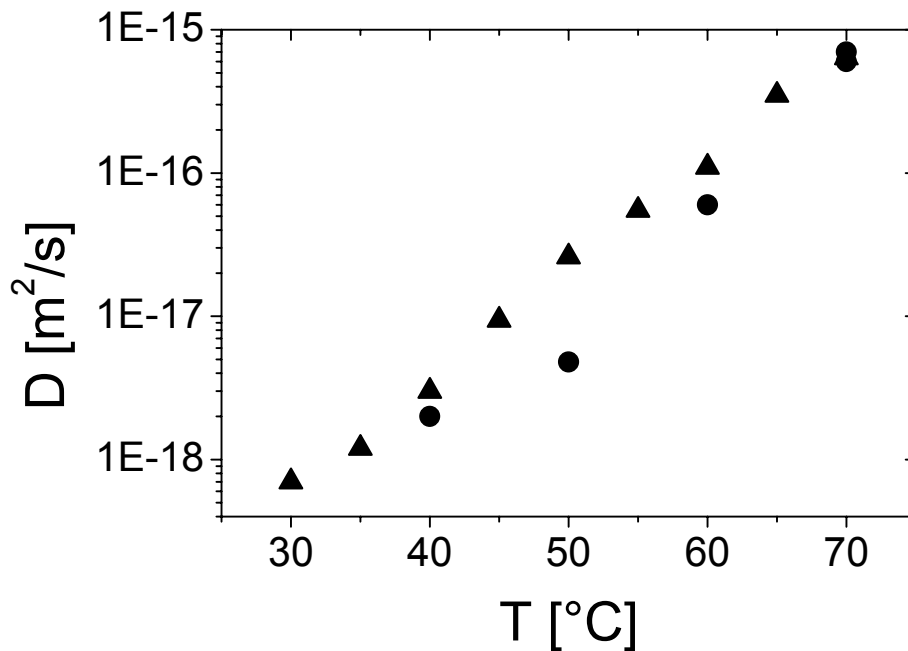


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Sonden ACR (▲) und ONS (●) in einem trockenen Film der Dispersion $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$.

5.3. Variation der Filmherstellung

Es soll nun überprüft werden, inwieweit der trockene Film, der aus einer Polymerdispersion hergestellt wurde, sich von Filmen unterscheidet, die nach einem anderen Verfahren hergestellt wurden. Hierzu wurde zunächst das Polymermaterial aus den Dispersionen $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$ und $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ isoliert (vgl. Anhang B.5.2). Mit den aufgereinigten Polymeren wurden Filme aus Toluol präpariert (Anhang B.5.2.1) und Filme direkt aus dem Polymermaterial schmelz-gepresst (Anhang B.5.2.2).

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für die Sonde ACR in diesen sechs verschiedenen Proben ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

Alle sechs Kurven fallen auf der bereits gezeigten Masterkurve zusammen. Das heißt, dass es mit der FRS nicht möglich ist, auf die Herstellungsmethode des Films zu schließen.

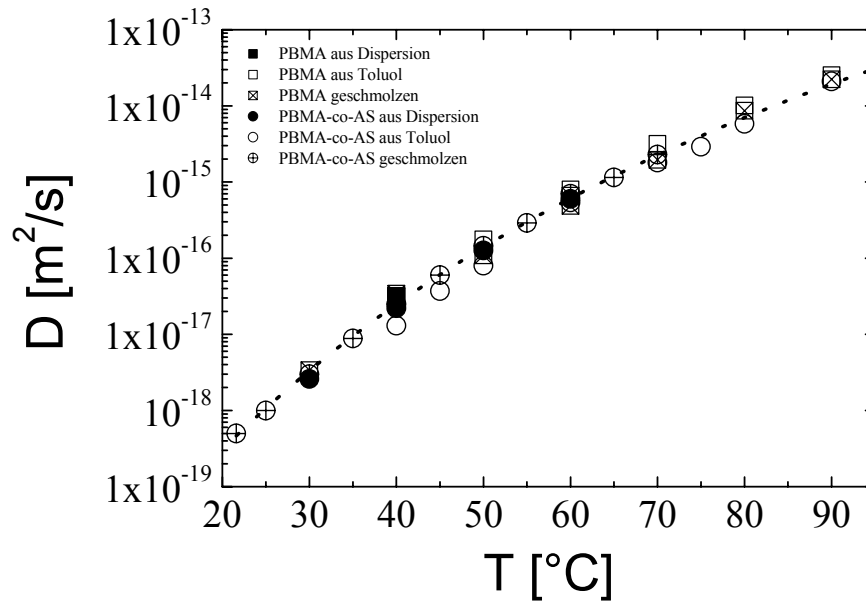


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Polymerfilmen aus den Proben $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ und $P_{40}(\text{BMAco}1\%\text{AS})_{100}$. Die Filme wurden jeweils auf drei verschiedene Arten hergestellt: Aus der wässrigen Dispersion, aus Toluol und schmelz-gepresst.

5.4. Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel wurden Ergebnisse zur Sondendiffusion in trockenen Polymerfilmen vorgestellt. Das wohl wichtigste Resultat ist, dass trockene Filme, unabhängig von ihrer Herstellungsweise (Filmbildung aus wässriger Dispersion, aus einem organischen Lösungsmittel und mittels Schmelz-Pressen), identische Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten der hydrophoben Sonde ACR von der Temperatur zeigen. Daraus muss geschlossen werden, dass für die Sonde im trockenen Film aus einer wässrigen Dispersion keine diffusionsbehindernden Rückstände (z.B. vom Emulgator) in der Probe vorliegen. Die vollständige Unabhängigkeit von der eingestellten Gitterkonstante schließt ebenso das Vorliegen einer für die Sonde zugänglichen schnellen Phase (wie sie für feuchte Filme gefunden wurde) aus.

Variiert man die chemische Zusammensetzung der Polymeren, so erhält man sehr unterschiedliche Absolutwerte für den gemessenen Diffusionskoeffizienten. Dieser Effekt ist aber allein auf die gleichfalls veränderten Glasübergangstemperaturen zurückzuführen. Eine Auftragung gegen den Abstand der Messtemperatur von der Glasübergangstemperatur lässt alle gewonnenen Datenpunkte auf ein und die selbe Kurve fallen.

Die Bestimmung von Aktivierungsenergien produziert Ergebnisse, die im Einklang mit bekannten Literaturwerten stehen.

Auch die Veränderung der chemischen Natur der eingesetzten Sonde bewirkt keine signifikanten Änderungen des gemessenen Diffusionskoeffizienten.

Kapitel 6

Wiederbefeuchtung von Filmen

Aus dem Anwendungsbereich ist die Problematik bekannt, dass aus wässrigen Dispersionen gewonnene Polymerfilme häufig schlechte Resistenz gegenüber Wasser aufweisen¹⁰. Erste vorläufige FRS-Untersuchungen zu dieser Fragestellung werden in diesem Kapitel kurz vorgestellt.

6.1. Erste Messungen zur Wiederaufnahme von Wasser

Um zu überprüfen, ob die FRS als Untersuchungsmethode geeignet ist eine, Wiederaufnahme von Wasser durch trockene Filme nachzuweisen, wurden trockene Filme entsprechend der in Anhang dargestellten Vorgehensweise für definierte Zeiten in Wasser gelegt (Anhang B.5.1.3). Das Ergebnis für die Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Überraschenderweise erhält man bereits nach kurzer Benetzungszeit ähnliche Kurvenverläufe, wie sie bereits im Trocknungsverlauf für feuchte Filme beobachtet wurden: Es wird erneut ein von der Gitterkonstanten Λ abhängiger apparenter Diffusionskoeffizient beobachtet, der für eine Erhöhung der Benetzungszeit weiter ansteigt. Nach 200 min wird eine Sättigungskurve erreicht, die sich auch nach weiteren 10 Stunden Benetzungszeit nicht verändert.

Ein auf die gleiche Art behandelter schmelz-gepresster Film zeigt dieses Verhalten nicht. Die Diffusion der Sonde wird dort unabhängig von der Gitterkonstanten erhöht; allerdings nur auf einen verhältnismäßig kleinen Wert, der die homogene Aufnahme von Wasser durch das Polymere, entsprechend der Wasserlöslichkeit im Polymeren, widerspiegelt.

6.2. Zusammenfassende Diskussion

Mit einem Wiederbefeuchtungsexperiment ist es möglich, die Herstellungsart eines trockenen Polymerfilms zu bestimmen. Wurde er aus einer wässrigen Dispersion präpariert, so erhält man eine charakteristische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten einer hydrophoben Sonde von der eingestellten Gitterkonstante, wie sie bereits beim Trocknen der entsprechenden Dispersion gefunden wurde. Man könnte sagen, dass der Polymerfilm sich an seine Herkunft erinnert. Ein aus dem aufgearbeiteten Polymermaterial hergestellter Film zeigt

¹⁰ D. Distler, Mündliche Mitteilung, BASF AG, (1999).

lediglich die homogene Wiederaufnahme von Wasser, wie sie aufgrund der Löslichkeit zu erwarten ist. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, vor allem im Hinblick auf die Resultate im trockenen Film. Dort war kein Unterschied bezüglich des Herstellungsverfahrens der Polymerfilme festzustellen.

Aufgrund dieses Ergebnisses muss geschlossen werden, dass in einem trockenen Polymerfilm, der aus einer wässrigen Dispersion hergestellt wurde, größere Anteile des hydrophilen Materials noch in Form eines perkolierten Netzwerkes vorliegen. Dieses ermöglicht die Aufnahme von Wasser und erzeugt wiederum eine schnelle Grenzflächenphase, die für die FRS-Sonde zugänglich ist. Vergleicht man Abbildung 6.1 mit dem Trocknungsszenario in Abbildung 4.8, so kann man den aufgenommenen Wassergehalt für die Sättigungskurve zu ~ 3 Gew.% abschätzen. Im Sinne des in Abschnitt 1.2 vorgestellten Filmbildungsmodells sind im untersuchten Polymerfilm längst nicht alle Grenzflächen zerstört; der Interdiffusionsprozess ist also noch nicht völlig abgeschlossen.

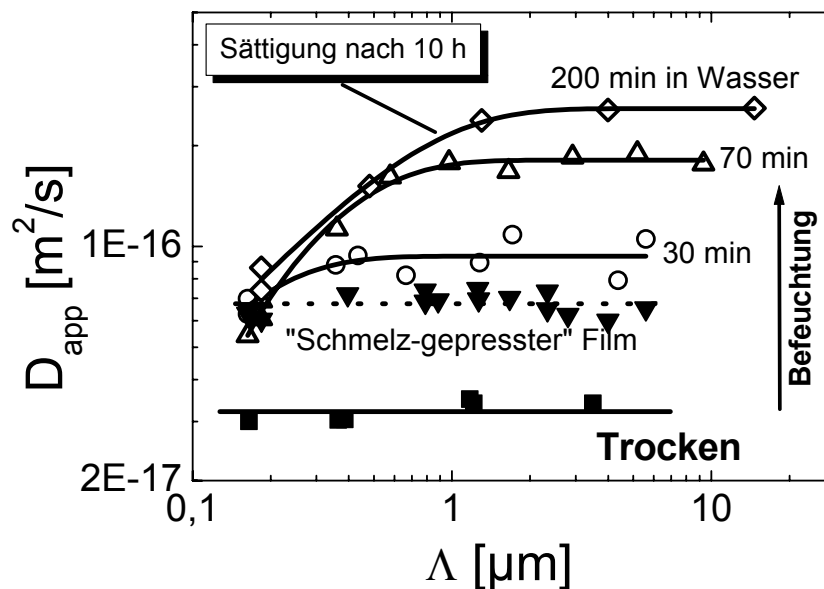


Abbildung 6.1: Untersuchung der Wiederbefeuchtung eines trockenen Films. Dargestellt ist die Diffusion der Sonde ACR in einem $P_{40}(BMA)_{100}$ -Film, der für definierte Zeiten (an den Kurven angegeben) bei Raumtemperatur in Wasser gelegt wurde. Zum Vergleich ist auch der erreichte Sättigungswert für einen Schmelz-gepressten Film aus dem aufgereinigten Polymermaterial gezeigt.

Offen bleibt die Frage, warum die Methode der FRS nicht geeignet ist diese Tatsache bereits im trockenen Film zu demonstrieren. Nichtsdestotrotz stellt gerade diese Form der Untersuchung eine interessante Möglichkeit zur Qualitätskontrolle von industriellen Produkten dar.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde der Prozess der Filmbildung aus wässrigen Polymerdispersionen erstmals mit der forcierten Rayleighstreuung (FRS), einer holographischen Lichtstremethode, untersucht. Mit dieser Methode sind in optisch transparenten Materialien Diffusionskoeffizienten D von Farbstoffsonden im Bereich zwischen $10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ zugänglich. Dieser breite dynamische Bereich und die einfache Probenpräparation (Einrühren der Sonde in die Dispersion) machen die FRS zu einer sehr gut geeigneten Methode zur Untersuchung des Filmbildungsprozesses.

Die durchgeführten Experimente geben Aufschluss über das Diffusionsverhalten der hydrophoben Farbstoffsonde Aberchrome (ACR) in feuchten und trockenen Filmen aus verschiedenen Poly(n-butylmethacrylat-co-acrylsäure)-Dispersionen sowie bei der Wiederbefeuchtung trockener Filme.

In feuchten Polymerfilmen weicht die Dynamik von ACR, abhängig von der im Experiment zwischen $\sim 0,1$ und $\sim 40 \mu\text{m}$ einstellbaren Längenskala, signifikant von Fickscher Diffusion ab. Dieses anomale Diffusionsverhalten äußert sich in Abweichungen des für Ficksche Diffusion charakteristischen „ q^2 -Verhaltens“ der Relaxationsrate τ^{-1} ($\tau^{-1} = Dq^2$; q : Streuvektor) sowie im Auftreten von gestreckt exponentiellen Intensitätsrelaxationskurven. Besonders prägnant konnte diese „Anomalie“ durch die Einführung eines apparenten, längenskalenabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_{app}(\Lambda)$ ($\Lambda = 2\pi/q$) beschrieben werden. Dieser apparente Diffusionskoeffizient nimmt für kleine Längenskalen ($\Lambda \rightarrow 0$) Werte an, die in etwa einem homogen hydroplastifizierten Polymermaterial entsprechen, während auf großen Längenskalen ($\Lambda \rightarrow \infty$) eine drastische Beschleunigung der Sondendiffusion um mehrere Größenordnungen beobachtet wird (Abbildung 4.7). Diese „Anomalien“ der Sondendiffusion sind um so ausgeprägter, je höher der Restwassergehalt ist und verschwinden bei charakteristischen Wassergehalten, welche die Löslichkeit von Wasser in den untersuchten Polymeren widerspiegeln. Die Sondendiffusion entspricht also in nahezu trockenen Filmen normaler Fickscher Diffusion in homogenen Medien. Weiterer Wasserverlust führt zu einem Absinken des Fickschen Diffusionskoeffizienten auf einen Grenzwert für völlig trockene Filme.

Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse wurde gefolgert, dass ACR nicht wie erwartet ausschließlich in der Polymerphase diffundiert. Auch die Annahme der Existenz hydrophiler Diffusionsbarrieren zwischen den Polymerteilchen konnte das Diffusionsverhalten von ACR nicht hinreichend beschreiben. Die Ergebnisse konnten hingegen erfolgreich mit einem Zwei-Zustands-Modell (ZZM) qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Dieses Modell legt

folgendes Szenario des Filmbildungsprozesses nahe: Die Sonde diffundiert in einer schnellen und in einer langsamen Phase entsprechend dem Fickschen Gesetz. Der Austausch zwischen diesen Phasen ist der Sonde ohne Einschränkung möglich. Die beobachtete Abweichung von Fickscher Diffusion resultiert aus der Mittelung des Experiments über die Dynamik in beiden Phasen. Aufgrund der Ergebnisse wurde die langsame Phase mit der Polymerphase und die schnelle Phase mit einer hydrophilen Grenzflächenphase (bestehend aus Wasser, Emulgator und Salzen) identifiziert. Diese Phasen sind durch vier Modellparameter charakterisiert: den Diffusionskoeffizienten und die mittlere Verschiebung der Sonde in der Polymerphase, D_s und M_s , sowie den Diffusionskoeffizienten und die mittlere Verschiebung in der Grenzflächenphase, D_f und M_f . M_s zeigt eine ausgeprägte Korrelation mit dem Partikelradius der untersuchten Polymerteilchen ($M_s = 0,85R$, Abbildung 4.17). Dieser Parameter ist ebenso wie D_s unabhängig von der Restwasserkonzentration im verfilmenden Latex. Die Eigenschaften der Grenzflächenphase sind hingegen stark abhängig vom Wassergehalt in der Probe. M_f erreicht dabei für hohe Wassergehalte Werte, die etwa vier Teilchendurchmessern entsprechen. D_f ist für hohe Wassergehalte bis zu vier Dekaden größer als D_s und sinkt im Verlauf der Trocknung. Für hohe Wassergehalte bildet demnach die hydrophile Grenzflächenphase ein perkoliertes Netzwerk aus, welches den Wassertransport aus dem Latex ermöglicht. Dies erklärt auch die Unabhängigkeit der Parameter M_s und D_s vom Wassergehalt.

Durch die Etablierung des Konzepts eines längenskalenabhängigen, apparenten Sondendiffusionskoeffizienten und dessen Analyse in Form von wassergehaltsabhängigen Größen (M_s , D_s , M_f , D_f) im Rahmen des Zwei-Zustands-Modells war ein Messprotokoll erstellt, welches es erlaubt, den Einfluss des Trocknungsprozesses auf die Eigenschaften von Polymer und Grenzschichtphase zu quantifizieren. Das Potential dieses Messprotokolls konnte durch Untersuchungen an Dispersionen demonstriert werden, bei denen die Eigenschaften der Partikelgrenzschicht durch Veränderung der Formulierung systematisch variiert wurde.

Bei einer Veränderung des Acrylsäuregehalts in Poly(n-butylmethacrylat-co-acrylsäure)-Dispersionen findet man einen deutlichen Unterschied zwischen einer acrylsäurefreien Dispersion und einer Dispersion mit 1 Gew.% copolymerisierter Acrylsäure: Die Anwesenheit von Acrylsäuregruppen erhöht die homogene Wasseraufnahmekapazität des Polymeren. Der Grenzflächenphase steht also weniger Wasser zur Verfügung. Dies führt bei gleichen Gesamtwasserkonzentrationen dazu, dass die Dynamik in dieser Phase für eine solche Probe langsamer ist als in einer acrylsäurefreien Dispersion. Höhere Acrylsäuregehalte als 1 Gew.% verändern das dynamische Verhalten der Sonde nicht weiter. Der Grund dafür könnte die Ausbildung von reiner Polyacrylsäure bei der Synthese sein, die ausschließlich in den wasserhaltigen Zwickeln zwischen den Partikeln angesiedelt ist. Somit steht dem P(BMA) keine weitere Wasseraufnahmekapazität zur Verfügung.

Die Eigenschaften der hydrophilen Grenzflächenphase sollten insbesondere durch die Erhöhung der Konzentration des Emulgators Natriumlaurylsulfat (NLS) beeinflussbar sein.

Dies wurde systematisch an einer Reihe von P(BMA)-Dispersionen untersucht, deren Emulgatorbedeckungsgrad zwischen 30 und 200 % variiert wurde.

In Übereinstimmung mit Untersuchungen zum Einfluss der Emulgators auf Oberflächenrauheit [74] und Wasserpermeabilität [76] von Latexfilmen findet man, dass die die Trocknung der Latexfilme charakterisierende Größen bei einer Oberflächenbedeckung der Latexpartikel von ca. 60-100 % Extremwerte aufweisen bzw. konstant werden. So wird der Grenzwassergehalt Ω , welcher den Übergang von einem heterogenen, feuchten Film zu einem homogenen, fast trockenen Film definiert, minimal (Abbildung 4.29) und der Sondendiffusionskoeffizient in der Grenzschichtphase D_f erreicht (bei konstantem Wassergehalt) einen Sättigungswert (Abbildung 4.31). Das Minimum für Ω erklärt sich aus der Annahme, dass bis zu diesem Wassergehalt das Wasser ausschließlich über ein von der Grenzschichtphase gebildetes Kanalsystem verdunstet. Dieses ist bei einer Oberflächenbedeckung von 100 % optimal, während es bei geringerer Oberflächenbedeckung nur unvollständig ausgebildet ist. Daher steigt Ω mit abnehmender Oberflächenbedeckung. Bei formalen Oberflächenbedeckungen größer 100 % bildet überschüssiges NLS Mizellen, die zusätzliches Wasser binden. Der Grenzwassergehalt steigt somit wieder an. Das mizellare NLS ist nicht am Kanalsystem beteiligt und somit auch keinen Einfluss auf den Sonden-transport durch die Grenzflächenschicht, wodurch sich die Sättigung von D_f für größere Emulgatorgehalte als $\chi = 100$ % erklärt.

Im Gegensatz zum deutlichen Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Grenzschichtphase war kein Einfluss auf die Polymerphase nachzuweisen; D_s und M_s erwiesen sich im wesentlichen als konstant (Abbildung 4.33 und Abbildung 4.34). Dies ist konsistent mit Arbeiten in der Literatur, nach denen sich NLS nicht in P(BMA) löst, sondern beim Trocknungsprozess an die Grenzfläche Film/Substrat und/oder Film/Luft ausgeschwitzt wird. Es ist naheliegend, dass dieses Ausschwitzen unterhalb des Grenzwassergehaltes Ω einsetzt.

Im Hinblick auf eine Qualitätskontrolle des hergestellten Produkts (dem Polymerfilm !) wurden Untersuchungen an völlig trockenen Filmen durchgeführt. Zentrale Fragestellung war, ob der Herstellungsprozess sich im trockenen Film mit der Methode der FRS unterscheiden lässt. Dazu wurde das Polymer von den untersuchten Dispersionen getrennt und aufgereinigt. Von diesem Polymermaterial wurden Filme aus Toluollösungen und durch Schmelz-Pressen hergestellt. Beim Vergleich dieser drei trockenen Filme zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sondendiffusion ein identisches Verhalten, trockene Filme sind mit der FRS bezüglich ihres Herstellungsprozesses nicht zu unterscheiden.

Dennoch lässt die Methode der FRS es zu, eine Aussage über die Herkunft der Polymerfilme zu machen, nämlich dann, wenn man das Wiederbefeuchtungsverhalten trockener Filme untersucht. In ersten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Wiederaufnahme von Wasser in Filmen, die aus wässrigen Dispersionen hergestellt wurden, darin äußert, dass die beim Trocknen der Filme beobachtete anomale Diffusion erneut auftritt (Abbildung 6.1). Diese Wiederaufnahme von Wasser ist nur begrenzt möglich. Es werden nur Wassergehalte bis zu einem Maximum von ~ 3 Gew.% erreicht. Filme, die durch Schmelz-Pressen herge-

stellt wurden und denen somit die Grenzflächenphase fehlt, zeigen nicht dieses Verhalten. Es ist lediglich ein Ansteigen des Diffusionskoeffizienten zu beobachten, welches aufgrund der Fickschen Natur der Diffusion als homogene Aufnahme von Wasser entsprechend der Löslichkeit von Wasser im Polymermaterial interpretiert werden kann.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in ihrer Gesamtheit in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Erkenntnissen zum Prozess der Filmbildung. Zusätzliche Klarheit wird über die späten Stadien der Filmbildung erhalten: Zunächst erfolgt die Verdampfung von Wasser ausschließlich über die Grenzflächenphase. Erst wenn der Wassergehalt in der Grenzfläche dem der Polymerkerne entspricht, wird homogen von der gesamten Probe Wasser verdampft. Die im letzten Schritt verlaufende Interdiffusion von Polymerketten zwischen den Latexkernen läuft in den untersuchten Fällen vermutlich unvollständig ab. Experimente zur Wiederaufnahme von Wasser zeigen, dass Reste eines perkolierten Emulgatornetzwerkes auch noch in sorgfältig getrockneten Filmen (mehrere Tage im Vakuumtrockenschrank) vorhanden sind.

Die Grenzen des verwendeten Ansatzes zeigen sich in zwei Punkten. Bei der Untersuchung von P(VAc)-Dispersionen ergab sich, dass eine Interpretation mit dem ZZM nur dann sinnvoll ist, wenn die Radien der untersuchten Polymerpartikel eng verteilt sind. Insbesondere die Identifikation der langsamen Phase mit der Polymerphase verlangt diese Probeneigenschaft. Die exakte Bestimmung des Wassergehaltes am Ort der Messung war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Vielmehr wurde durch die gravimetrische Bestimmung über die gesamte Probe gemittelt. Diese Problematik kam besonders bei den Untersuchungen zur Variation des Emulgatorbedeckungsgrades zum Tragen. In zukünftigen Arbeiten muss daher die Bestimmung des Wassergehalts verbessert werden. Unter Umständen ist dies durch Verwendung von Trübungsmessungen oder FTIR-Messungen, die über Eichungen angepasst werden könnten, möglich.

Die vorgestellten Untersuchungen demonstrieren, dass die Methode der FRS gut geeignet ist, weiterführende Fragestellungen zum Filmbildungsprozess aus Latexdispersionen zu beantworten. Ein Schwerpunkt in zukünftigen Arbeiten könnte die systematische Untersuchung der Wasserwiederaufnahme durch trockene Filme sein. Solche Arbeiten können gerade bei der Untersuchung anwendungsnaher Produkte, also im Sinne einer Qualitätskontrolle, hilfreich sein. Die Interpretation der Ergebnisse mit dem Zwei-Zustands-Modell stellt dabei eine gute Basis für weitere Untersuchungen dar. Folgende Variationen an den bisher untersuchten P(BMA)-Dispersionen bieten sich an: Zugabe von nicht-ionischem Emulgator, um die Eigenschaften der Polymerphase zu beeinflussen; Verwendung einpolymerisierbarer Emulgatoren und die Gewinnung komplementärer Informationen durch Sondenvariation und Polymerkettenmarkierung (laufende Arbeiten beschäftigen sich bereits mit diesen Fragestellungen [154, 157]).

Symbole und Abkürzungen

ACR	α -2,5-Dimethyl-3-furylethyliden(isopropyliden)-succinanhydrid, Aberchrome [®] 540
AFFF	Asymmetrische-Feld-Feldfluss-Fraktionierung
AFM	Raster-Kraftmikroskopie (engl.: <i>Atomic Force Microscopy</i>)
AG	Aktiengesellschaft
AK	Arbeitskreis
AS	Acrylsäure
a.u.	Beliebige Einheiten (engl.: <i>arbitrary units</i>)
BA	n-Butylacrylat
BMA	n-Butylmethacrylat
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CHDF	Kapillarhydrodynamische Fraktionierung (engl.: <i>Capillar HydroDynamic Fractionation</i>)
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: <i>Critical Micelle Concentration</i>)
DET	Strahlungsloser Energietransfer (engl.: <i>Direct Energy Transfer</i>)
DGL	Differentialgleichung
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMA	Dynamisch-Mechanische-Analyse (engl.: <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)
DSC	Dynamische Differenz-Wärmestrom-Kalorimetrie (engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EHA	2-Ethylhexylacrylat
EM	Elektronen-Mikroskopie
EO	Ethylenoxid
ESR	Elektronenspinresonanz
FFTEM	Gefrierbruchs-Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>Freeze-Fracture Transmission Electron Microscopy</i>)
FG	Feststoffgehalt
FRS	Forcierte Rayleighstreuung

GPC	G elpermeationschromatographie
HLB	engl.: <i>Hydrophilic Lipophilic Balance</i>
KWW	K ohlrausch W illiams W atts
LD	L icht d urchlässigkeit
MALDI	M atrix A ssistierte L aser D esorptions I onisations Spektroskopie
MFT	M inimale F ilmbildungstemperatur
MMA	M ethyl m ethacrylat
NDBS	N atrium d odecyl b enzylsulfonat
NLS	N atrium l aurylsulfat (= Natriumdodecylsulfat)
NMR	Magnetische Kernresonanz (engl.: <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOS₂₅	Natriumnonylphenolpolyglykoethersulfat
ONS	ortho-Nitrostilben
P(BMA)	Poly(n-butylmethacrylat)
P(EO)	Poly(ethylenoxid)
PQ	Phenanthrenchinon
P(VA)	Poly(vinylalkohol)
P(VAc)	Poly(vinylacetat)
S	Styrol
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: <i>Small Angle Neutron Scattering</i>)
SEM	Rasterelektronen-Mikroskopie (engl.: <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGV	Teilchengrößenverteilung
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
ZZM	Zwei-Zustands-Modell
a_m	Platzbedarf eines Emulgators auf einer Partikeloberfläche
A	Amplitude
$c_{H_2O}^{\max}$	Maximaler Restwassergehalt in Filmproben bei dem FRS-Messungen möglich sind
c_{H_2O}	Restwassergehalt in feuchten Polymerfilmen
$C(x,t)$	Farbstoffkonzentration im FRS-Gitter
d	Probendicke
D	Diffusionskoeffizient

D_0	Diffusionskoeffizient für den Grenzfall kleiner Gitterkonstanten ($\Lambda \rightarrow 0$)
D_{app}	Apparenter Diffusionskoeffizient
D_f	Diffusionskoeffizient in der schnellen Phase im ZZM
D_s	Diffusionskoeffizient in der langsamen Phase im ZZM
D_{sat}	Diffusionskoeffizient für den Grenzfall großer Gitterkonstanten ($\Lambda \rightarrow \infty$)
e	Eulersche Zahl
E_a	Aktivierungsenergie
F	Flottenverhältnis (= Massenverhältnis von Emulgator zu Monomer)
h	Stunden
$I(t)$	Intensität des Streusignals zum Zeitpunkt t
I_0	Streusignalintensität zum Zeitpunkt 0
K	Kelvin
m	Meter
M	Molekulargewicht
M_w	Massengemitteltes Molmassenmittel
M_n	Zahlengemitteltes Molmassenmittel
ml	Milliliter
min	Minuten
n	Brechungsindex
N_A	Avogadro-Konstante
$P_s(x,t)$	Wahrscheinlichkeitsdichte für die langsame Phase im ZZM
$P_f(x,t)$	Wahrscheinlichkeitsdichte für die schnelle Phase im ZZM
p_s	Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der langsamen Phase im ZZM
p_f	Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der schnellen Phase im ZZM
\vec{q}	Gittervektor
q_Λ	Streuvektorbetrag für den Bragg-Winkel
r	Allgemeiner Radius
R	Radius eines Kolloidteilchens
R_g	Gyrationsradius eines Polymerknäuels
s	Sekunden
t	Zeit
t_e	Einbleichzeit im FRS-Experiment
t_R	Retentionszeiten bei AFFF-Messungen

T	Temperatur
T_g	Polymerglasübergang
U	Uneinheitlichkeit
W	Kohärenter Streuuntergrund
$\langle x^2 \rangle$	Mittleres Verschiebungsquadrat
Y_0	Inkohärenter Streuuntergrund
\emptyset	Durchmesser
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
α	Gitterstärkenparameter
β	Verbreiterungsparameter
χ	Emulgatorbedeckungsgrad
δ	Effektive Diffusionslänge
Δ	Oberflächenrauheit
κ	Absorptionskoeffizient
λ	Lichtwellenlänge
ρ	Dichte
σ	Teilchengrößenverteilung
Λ	Gitterkonstante für das FRS-Gitter
τ	Relaxationszeit
τ_s	Mittlere Aufenthaltszeit in der langsamen Phase im ZZM
τ_f	Mittlere Aufenthaltszeit in der schnellen Phase im ZZM
Θ	Winkel zwischen den Interferenz erzeugenden Strahlen im FRS-Experiment
ξ	Streueffizienz des FRS-Gitters
Ω	Übergangswassergehalt

Anhang

A Charakterisierungsmethoden

A.1 Bestimmung von Teilchengrößen und deren Verteilung

Die in dieser Arbeit angegebenen Teilchenradien und Teilchengrößenverteilungen (TGV) wurden mittels Kapillarhydrodynamischer Fraktionierung (CHDF) und mit der Asymmetrischen Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF) bestimmt. In den folgenden zwei Abschnitten werden diese Methoden kurz vorgestellt. Experimentelle Angaben zu den Untersuchungen finden sich in Anhang B.1 und B.2.

A.1.1 Kapillarhydrodynamische Fraktionierung

Bei dieser Methode wird eine kleine Menge der zu untersuchenden Dispersion in einen wässrigen, emulgatorhaltigen Eluenten injiziert (vgl. [158]). Dieser wird durch eine feine Kapillare (typischer Innendurchmesser: 7-10 μm) gepumpt. Je größer die Teilchen in der Dispersion sind, um so weniger können sie sich der Wand nähern. Das entstehende parabolische Strömungsprofil sorgt somit für eine Trennung nach Teilchengrößen, denn die größeren Partikel halten sich eher im zentralen Bereich mit hoher Strömungsgeschwindigkeit auf (siehe Abbildung A.1). Die Teilchenfraktionen werden mit einem geeigneten Detektor (z.B. UV-Detektor) nachgewiesen. Nach Eichung der Apparatur mit einem geeigneten Standard können die Elutionskurven in Teilchengrößenverteilungen umgerechnet werden.

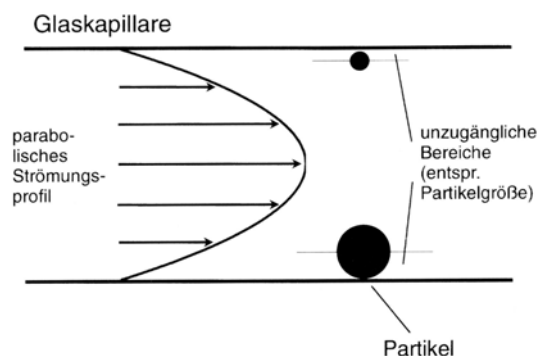


Abbildung A.1: Schematisches Trennprinzip der Kapillarhydrodynamischen Fraktionierung (CHDF). Je größer die Partikel sind, um so weniger können sie sich an den Rändern der Kapillare aufhalten. Somit werden sie bevorzugt vom stärkeren, mittleren Teil des parabolischen Strömungsprofils erfasst und von den kleineren Partikeln getrennt. Abbildung aus [1].

A.1.2 Asymmetrische-Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF)

Zusätzlich zu den Untersuchungen mittels CHDF bei der BASF AG wurde der Radius der Kolloidteilchen und deren Polydispersität mit der Asymmetrischen-Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF) bestimmt. Diese Methode folgt einem der CHDF ähnlichen Trenn-

prinzip und stand im Arbeitskreis zur direkten Verfügung. Hier soll kurz das Prinzip dieser Analytikmethode erläutert werden, für weitergehende Informationen sei auf [159] und darin zitierte Literatur verwiesen. Zur experimentellen Durchführung der Messungen vergleiche auch Anhang B.2.

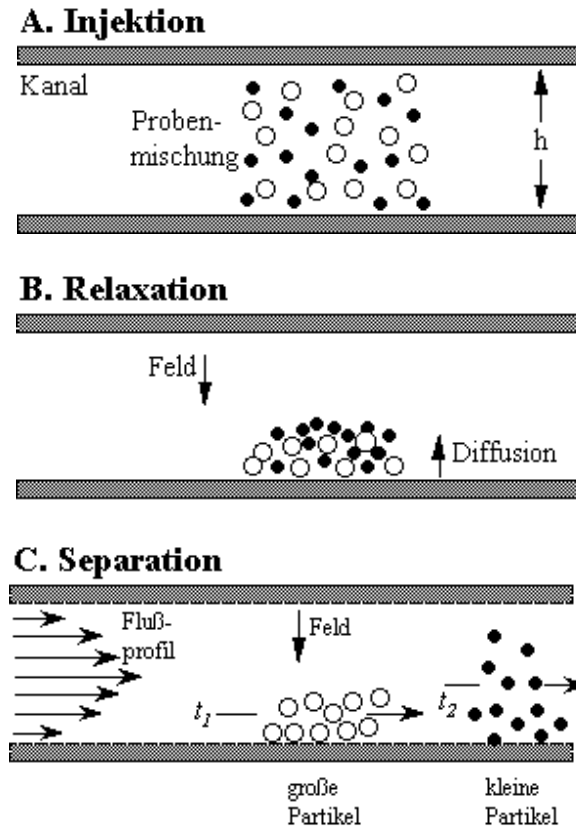


Abbildung A.2. Schematische Zeichnung des Trennprinzips der Asymmetrischen-Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF). Nach der Injektion der Probe (A) lässt man sie relaxieren (Gleichgewicht zwischen Feld und Diffusion, B). Die Trennung erfolgt dann bei der Elution aufgrund des parabolischen Flussprofils (C). h : Kanalhöhe; t_i : Retentionszeiten der Partikel i . Entnommen aus [160].

Zur Trennung wird eine verdünnte Probe der Dispersion in einen Flusskanal eingebracht (Abbildung A.2.A.), in dem durch einen weiteren Flüssigkeitsstrom ein Kraftfeld senkrecht zur Kanalrichtung erzeugt wird (Abbildung A.2.B.). Aufgrund dieses Querflusses entsteht ein Konzentrationsgradient entlang der Feldrichtung. Der Konzentrationsausgleich durch Diffusion ergibt eine Separation der Polymerpartikel entsprechend ihrer Größe (kleinere Partikel diffundieren schneller).

Zur Elution der Probe wird ein Fluss durch den Kanal geleitet. (Abbildung A.2.C.). Aufgrund des parabolischen Flussprofils werden die kleineren Partikel schneller eluiert als die großen. Zur Detektion werden typischerweise UV- oder Brechungsindexdetektoren verwendet. Durch eine Eichung mit Teilchen bekannter Größe kann man aus der Retentionszeit t_R , die eine Probe mit unbekannter Teilchengröße braucht, um den Kanal zu passieren, die Radienverteilung bestimmen.

Unter der Annahme eines ungestörten, parabolischen Flussprofils ergibt sich für den Retentionsparameter L folgender Zusammenhang:

$$L = \frac{DV^0}{\dot{V}_c w^2}, \quad [\text{A.1}]$$

mit dem Diffusionskoeffizient D , dem Totvolumen V^0 , der Flussrate am Querflussausgang \dot{V}_c und der Kanaldicke w . Zwischen dem Retentionsparameter L und dem Retentionsverhältnis $\rho = t^0/t_R$ gilt die Beziehung

$$\lim_{L \rightarrow 0} \rho = 6L. \quad [\text{A.2}]$$

Mit den Gleichungen [A.1] und [A.2] erhält man für die Retentionszeit t_R

$$t_R = \frac{t^0 \dot{V}_c w^2}{6DV^0}. \quad [\text{A.3}]$$

Die Totzeit t^0 kann unter Berücksichtigung der Kanalgeometrie berechnet werden. Aus der gemessenen Retentionszeit t_R kann über Gl.[A.3] der Diffusionskoeffizient D bestimmt und über die Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius R_{AFFE} berechnet werden. Die Radienverteilung kann unter Annahme einer Gauß-Verteilung angepasst werden. Das zweite Moment der Gauß-Verteilung entspricht der Radienpolydispersität σ der Probe.

A.2 Emulgatorbedeckungsgrad

Durch Seifentitration ist der Emulgatorbedeckungsgrad experimentell bestimmbar. Diese aufwendige Methode stand für diese Arbeit nicht zur Verfügung. In diesem Abschnitt wird eine rechnerische Methode zur Bestimmung des Emulgatorbedeckungsgrads vorgestellt. Im Anschluss daran wird für die in dieser Arbeit vorgestellten Dispersionen der Bedeckungsgrad angegeben und die Herstellung dieser Proben beschrieben.

A.2.1 Berechnung des Emulgatorbedeckungsgrades

Es wird eine Polymerkugel mit dem mittleren Radius $\langle R \rangle$ betrachtet. Näherungsweise wird als Dichte der Kugel die Polymerfestkörperdichte ρ_P angenommen, so dass sich für deren Masse

$$m_P = \frac{4}{3} \pi \langle R \rangle^3 \rho_P \quad [\text{A.4}]$$

ergibt. Die Mole Monomer in dieser Kugel sind mit

$$n_M = \frac{m_P}{M_M} \quad [\text{A.5}]$$

gegeben. Dabei bezeichnet M_M die Molmasse des Monomeren. Die Zahl an Emulgatormolekülen pro Polymerkugel $N_{Emulgator}$ folgt dann aus dem Flottenverhältnis F (= Massenverhältnis von Emulgator zu Monomer) und der Avogadrokonstanten N_A :

$$N_{Emulgator} = \frac{F N_A m_p}{M_{Emulgator}}. \quad [A.6]$$

$M_{Emulgator}$ bezeichnet die Molmasse des Emulgators. Mit dem Oberflächenbedarf je Emulgatormolekül a_m kann die durch Emulgator belegte Fläche $A_{Emulgator}$ pro Kugel bestimmt werden:

$$A_{Emulgator} = N_{Emulgator} \times a_m. \quad [A.7]$$

Aus dem Verhältnis zur Oberfläche der Kugel folgt für den mittleren Bedeckungsgrad $\langle \chi \rangle$:

$$\langle \chi \rangle = \frac{A_{Emulgator}}{4\pi \langle R \rangle^2}. \quad [A.8]$$

Und aus [A.4] bis [A.8] folgt schließlich:

$$\langle \chi \rangle = \frac{F \langle R \rangle \rho_p a_m N_A}{3 M_{Emulgator}}. \quad [A.9]$$

A.2.2 Präparation unterschiedlicher Emulgatorbedeckungsgrade

Mit Gl.[A.9] wurde der Emulgatorbedeckungsgrad für die untersuchten Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A-1 gezeigt. Für alle Berechnungen wurde für den Platzbedarf eines NLS-Moleküls der Literaturwert von $a_m = 5,4 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ [161-163] verwendet. Außerdem ist $M_{NLS} = 0,2884 \text{ kg/mol}$ und $M_{BMA} = 0,1422 \text{ kg/mol}$. Die Dichte der Polymerpartikel wurde mit $\rho_p = 1058 \text{ kg/m}^3$ [146] abgeschätzt.

Probenbezeichnung	$\langle R \rangle$ [m]	F	χ
P₃₀(BMA)₁₂₀	$1,17 \times 10^{-7}$	0,00622	28 %
P₄₀(BMA)₁₀₀	$1,07 \times 10^{-7}$	0,01000	42 %
P₆₀(BMA)₁₀₀	$1,07 \times 10^{-7}$	0,01429	60 %
P₁₀₀(BMA)₁₀₀	$1,07 \times 10^{-7}$	0,02557	107 %
P₁₅₀(BMA)₁₀₀	$1,07 \times 10^{-7}$	0,03553	148 %
P₂₀₀(BMA)₁₀₀	$1,07 \times 10^{-7}$	0,04786	200 %
P₁₆(BMAcoAS)₄₀	$0,41 \times 10^{-7}$	0,01000	16 %
P₄₀(BMAcoAS)₁₀₀	$1,01 \times 10^{-7}$	0,01000	39 %
P₆₅(BMAcoAS)₁₇₀	$1,69 \times 10^{-7}$	0,01000	66 %

Tabelle A-1: Bestimmung des Emulgatorbedeckungsgrades für die untersuchten Dispersionsproben. Die Berechnung wurde mit Hilfe von Gl.[A.9] durchgeführt. Dabei ist $M_{NLS} = 0,2884 \text{ kg/mol}$, $a_m = 5,4 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ und $\rho_p = 1058 \text{ kg/m}^3$. Die angegebenen mittleren Radien wurden mittels CHDF bestimmt (siehe Anhang B.1). Die Werte für das Flottenverhältnis F ergeben sich aus den Ansatzverhältnissen (siehe Anhang B.7) bzw. aus den durch Zugabe von NLS veränderten Verhältnissen.

Der besseren Übersicht halber soll an dieser Stelle kurz die Entstehung der oben aufgelisteten Proben beschrieben werden.

P₃₀(BMA)₁₂₀: Aus der in Anhang B.7.4 beschriebenen Synthese resultierte eine Dispersion mit einem rechnerischen Bedeckungsgrad von $\sim 15 \%$. Aufgrund der Instabili-

tät dieser Dispersion wurde entsprechend Gl.[A.9] nachträglich NLS hinzugefügt, um $\sim 30\%$ Oberflächenbedeckung zu erreichen.

P₄₀(BMA)₁₀₀: Dies ist die in Anhang B.7.1 beschriebene Dispersion der BASF AG mit der Laborjournalnummer ZK1334/2269. Zu dieser wurde NLS gegeben, um Proben mit 60, 100, 150 und 200 % Oberflächenbedeckung, entsprechend den Dispersionen P₆₀(BMA)₁₀₀, P₁₀₀(BMA)₁₀₀, P₁₅₀(BMA)₁₀₀ und P₂₀₀(BMA)₁₀₀, zu erhalten.

B Experimentelle Angaben

B.1 Kapillarhydrodynamische Fraktionierung

Die Untersuchungen wurden am Gerät CHDF-1100 der Firma Matic bei der BASF AG durchgeführt. In Abbildung B.1 ist eine typische CHDF-Elutionskurve gezeigt.

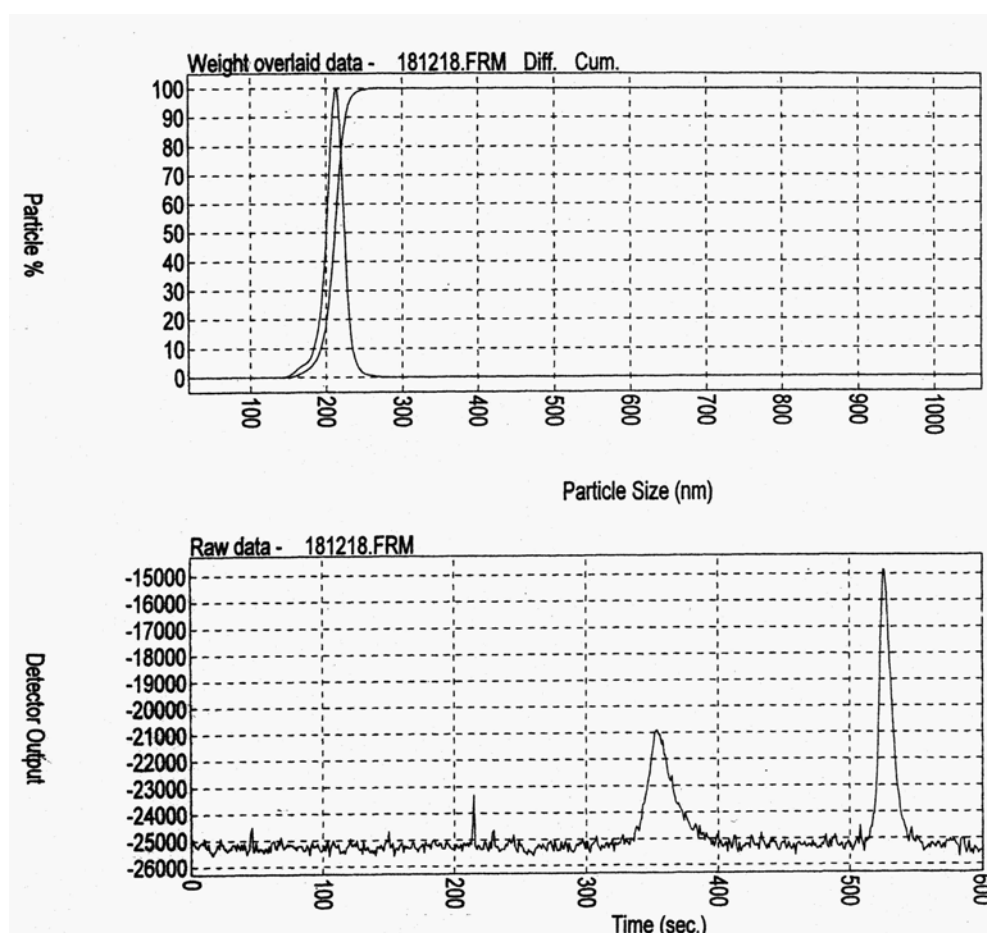


Abbildung B.1: CHDF-Messkurven der Probe P₄₀(BMA)₁₀₀.

B.2 Asymmetrische-Feld-Feldfluss-Fraktionierung

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Dispersionen kam eine Asymmetrische-Feld-Feldfluss-Fraktionierung (AFFF) der Firma ConSensus GmbH zum Einsatz. Der

schematische Aufbau ist in Abbildung B.2 gezeigt. Der Kanal hat folgende Eigenschaften: Ein äußerer Block aus massivem Edelstahl mit Bohrung für den Querflussausgang umschließt eine Edelstahlfritte mit einer Porengröße von 5 µm. Auf dieser Fritte befindet sich eine Ultrafiltrationsmembran (Celgard GmbH, Typ C005F, Ausschlussgrenze 5000 g/mol), die als Akkumulationswand dient. Die obere Wand des Kanals wird durch eine PMMA-Platte gebildet, durch einen Abstandshalter wird die Höhe des Trennkanals bestimmt. Der Kanal wird mit Elutionsmittel (Wasser aus einer Millipore-Anlage mit 0,02 Gew.% Natriumazid und 0,01 Gew.% Tween 20) durch eine ConstaMetric® 3200-Pumpe (Thermo Separation Products) versorgt. Die Probe wird über ein Rheodyne-Injektionsventil (mit 20 µl Probenschleife) mit einer separaten Pumpe (Knauer, Micro-Star K-100) injiziert. Der Kanalausgang ist mit einem UV-Detektor (Knauer, WellChrom Filterphotometer K-2000, Detektion bei $\lambda = 254$ nm) verbunden. Die Flüsse werden über Nadelventile und einen Massendurchflussmesser (Liqui-Flow®, Bronkhorst Hi-Tec) geregelt. Die in diesem Aufbau verwendete trapezoide Kanalform und die Trennung von Kanaleingang und Probeneinlass ermöglicht im Vergleich mit einer rechtwinkligen Kanalgeometrie kürzere Elutionszeiten t_R .

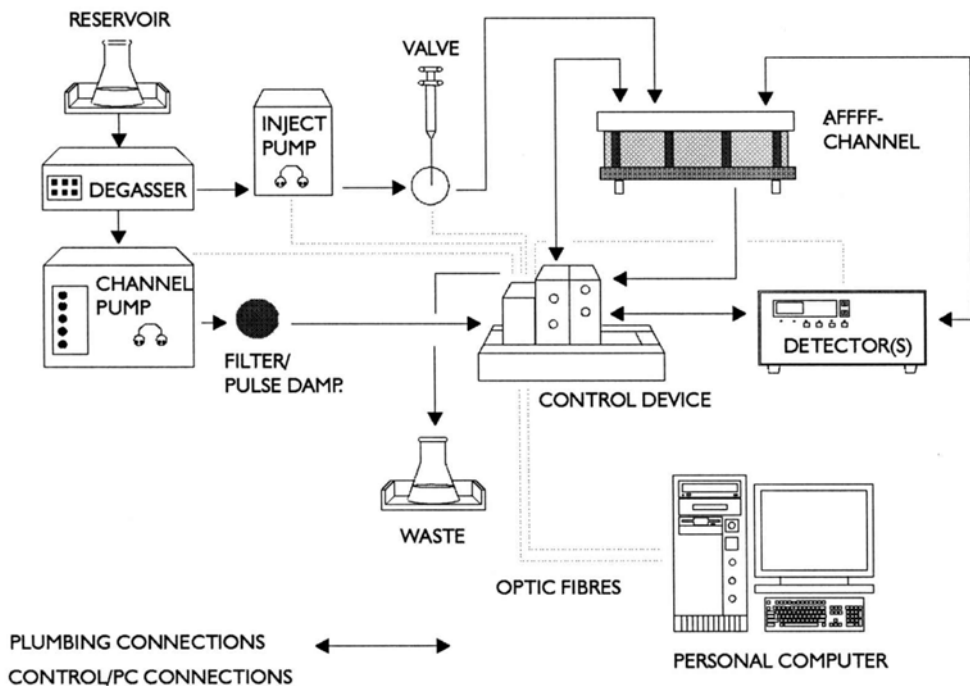


Abbildung B.2: Schematischer Aufbau der verwendeten AFFF-Anlage. Entnommen aus dem Handbuch zur AFFF der ConSensus GmbH.

Zur Messung werden 1-2 Tropfen der Emulsion mit 5 ml destilliertem Wasser verdünnt. Die Signale des UV-Detektors werden mit Hilfe eines Computers erfasst. Zur Eichung des Kanals werden die Retentionszeiten einiger Standards ermittelt. Die Auswerte-Software WinFFF (ConSensus GmbH) wandelt die gemessenen Elugramme unter Berücksichtigung der Eichmessungen in Radienverteilungen um. Die Eichung muss für die jeweiligen Flussbedingungen durchgeführt werden. Typische Flussverhältnisse für Teilchen mit $R = 100$ nm

sind eine longitudinale Flussgeschwindigkeit von 4 ml/min und ein senkrechter Querfluss von 0,5 ml/min.

Eine typische Radienverteilung der in dieser Arbeit untersuchten Dispersionen ist in Abbildung B.3 gezeigt.

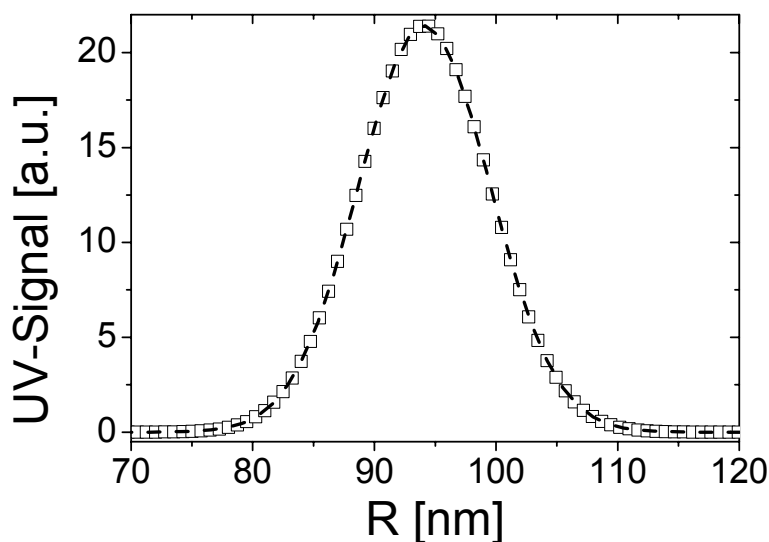


Abbildung B.3: Typische Radienverteilung der Probe ZK1334/2281. Die gestrichelt eingezeichnete Gauß-Funktion ergibt einen mittleren Radius $\langle R \rangle$ von 94 nm mit einer Teilchengrößenverteilung σ von 5,7 %, die sich aus dem zweiten Moment der Gauß-Verteilung ergibt.

B.3 DSC

Die Glasübergangstemperatur T_g wurde an zwei verschiedenen Kompensationskalorimetern gemessen. Zum einem an dem DSC-30 der Firma Mettler (MPI für Polymerchemie, Mainz), zum anderen an dem DSC-7 der Firma Perkin-Elmer (Arbeitskreis Ritter, Institut für Organische Chemie, Mainz). Es wurden jeweils ~ 10 - 20 mg des im Vakuumtrockenschrank bei 40°C über Nacht getrockneten Polymers in Aluminiumpfännchen eingewogen und die Glasübergangstemperatur bei einer Heizrate von 10 K/min ermittelt. Dazu wurden die Proben typischerweise zunächst von -20 auf 100°C erhitzt, wiederum auf -20°C abgekühlt, um dann im zweiten Aufheizprozess den Glasübergang zu bestimmen, indem der Wendepunkt im Kurvenverlauf mit einem entsprechenden Auswertprogramm ermittelt wurde.

B.4 Aufnahme von Trocknungskurven

Zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Trocknens der Dispersionen wurde eine Analysenwaage (Firma Precisa Instruments AG, Serie 290 SCS, Typ 202A), die über ein serielles Kabel an einen Computer angeschlossen war, verwendet. Mit der Software *Balint* (Firma Precisa Instruments AG) konnte dann in variablen Zeitabständen (in Sekundenritten frei wählbar ab einer Sekunde) das Gewicht auf der Waage verfolgt werden.

Der Großteil der Verfilmungen fand bei 40°C statt, daher wurde die Waage in einen Trockenschrank der Firma MMM Medcenter, Modell Ecocell 111R gestellt (zur Temperatureinstellung wurde der Thermostat des Trockenschanks verwendet). Die Dispersionen wurden auf Glasplättchen (Hellma GmbH, Suprasil 1, $\varnothing = 2$ cm) aufgetropft (analog zu den FRS-Messungen).

Dann wurde der Trocknungsverlauf bis zur Gewichtskonstanz verfolgt. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass aufgrund der eingeschränkten Probengeometrie die Trocknungsraten stark von der anfänglich aufgetragenen Dispersionsmenge abhängen (mit zunehmender Menge steigt die Trocknungsrate, vermutlich aufgrund des größeren Kontaktwinkels der sich am Rande der Probenträger ausbildet). Daher wurden die Experimente mit einer möglichst konstanten Startmenge ($\sim 0,4$ g) durchgeführt.

B.5 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Filme aus Polymerdispersionen als auch aus reinem Polymer, welches durch Aufarbeitung der Dispersionen erhalten wurde, präpariert. Die Markierung der Dispersionen mit Farbstoff und die Herstellung der Filme ist im Folgenden beschrieben. Alle Filmproben wurden vor den FRS-Messungen mit UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, Ultraviolett-Lampe VL-6.LC der Firma Bioblock Scientific) bestrahlt, um die rote Form des Fulgidfarbstoffs zu präparieren (vergleiche Abschnitt 2.1).

B.5.1 Dispersionsproben

In einigen Dispersionen war ein herstellungsbedingter Gehalt an Peroxiden (siehe Anhang B.7) verantwortlich für die Instabilität des zugegebenen Farbstoffs (nach einigen Tagen wurden die Proben farblos und konnten mit UV-Licht nicht mehr angefärbt werden). In diesen Proben wurde der Restperoxidgehalt bestimmt, indem eine Natriumsulfitlösung (60 mg/ml) bis zur Peroxidfreiheit (überprüft mit Teststäbchen Merckoquant[®]) zu 10 ml Dispersion zuge tropft wurde. Die Ergebnisse aus diesem Versuch sind in Tabelle B.1 angegeben.

Dispersion	ZK1334/2269	ZK1334/2280	ZK1334/2281	ZK1334/2282
m(Natriumsulfit)	23 mg	48 mg	48 mg	48 mg

Tabelle B.1: Zu jeweils 10 ml der Dispersion wird eine Natriumsulfitlösung (60 mg/ml) bis zur Peroxidfreiheit (überprüft mit Teststäbchen Merckoquant[®]) gegeben. Die jeweils notwendige Menge an Natriumsulfit ist in der Tabelle angegeben.

Alle weiteren Dispersionsproben wurden ohne Restperoxide zur Verfügung gestellt, so dass diese nur bei den in Tabelle B.1 angegebenen Proben berücksichtigt werden mussten.

Zur Probenherstellung (~ 5 -10 ml) wurde - falls erforderlich - eine Tabelle B.1 entsprechende Menge an Natriumsulfit (kristallin) zur Dispersion gegeben. Zu den so behandelten Proben wurden dann $\sim 0,5$ mg des Farbstoffs Aberchrome[™] 540 (α -2,5-Dimethyl-3-furyl-ethyliden(isopropyliden)succinic anhydrid) pro ml Dispersion gegeben. Dies entspricht einem

Massenanteil des Farbstoffs von $\sim 0,16$ Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalt (somit liegt die Konzentration an Farbstoff weit unter der Grenze von 1 Gew.%, ab der ein Weichmachereffekt des Farbstoffs auf das Polymermaterial angenommen werden muss (vergleiche [140, 141])). Durch Rühren bei Raumtemperatur (Elektronikrührer Variomag Poly 15, H+P Labortechnik GmbH) „löst“ sich der kristalline Farbstoff innerhalb von zwölf Stunden in den Dispersionen auf. Anfänglich wurden die Proben abschließend kurz mit Ultraschall (Bandelin Sonorex Super RK103H) behandelt und auf $\sim 40^\circ\text{C}$ erhitzt. Im Verlauf der Arbeit stellte sich aber heraus, dass das Rühren der Dispersionen bereits zu einer ausreichenden Verteilung des Farbstoffs führt und damit auf den letzten Arbeitsschritt verzichtet werden kann.

B.5.1.1 Herstellung trockener Polymerfilme

Die entsprechend Abschnitt B.5.1 präparierten Dispersionen werden mittels Glaspipette auf einen Quarzglassträger (Hellma GmbH, Suprasil 1, $\varnothing = 2$ cm, $d = 2$ mm) aufgetropft. In einem Trockenschrank (Heraeus, UT6060 mit Thermostat thermicon p) werden diese Proben bei einer Temperatur, die einige Grad über der Glasübergangstemperatur T_g des Polymeren liegt, verfilmt. Zur Verbesserung der hierbei entstehenden Oberfläche wurde der Prozess der Filmbildung in einigen Fällen dadurch verlangsamt, dass ein Becherglas ($V \approx 5$ ml) über den Probenhalter gestellt wurde. Um sicherzustellen, dass der Endzustand der Filmbildung erreicht ist, verbleiben die Proben über Nacht im Trockenschrank und werden anschließend im Vakuumtrockenschrank (Heraeus, VT 5042 EK, Hochvakuum mit Drehschieber-Vakuumpumpe vacUubrand RD-8) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Vermessung der Proben mit der FRS ist das Aufbringen einer weiteren Glasplatte erforderlich. Dies geschieht durch kurzes Erhitzen der Proben mit einem Laborheizgebläse. Die so erhaltenen Proben werden in einem FRS-Probenhalter vermessen (siehe Anhang B.6).

B.5.1.2 Herstellung feuchter Polymerfilme

Unterbricht man den oben beschriebenen Prozess der Filmbildung, indem man ein zweites Glasplättchen auf den sich bildenden Film presst, so gelangt man zu Proben, die einen Restwassergehalt aufweisen. Durch Einschrauben in den FRS-Probenhalter wird nach kurzer Zeit eine glatte Oberfläche erreicht. Vor einer Messreihe wird jeweils das Gewicht der Proben bestimmt. Zur Erniedrigung des Wassergehalts wird das zweite Glasplättchen abgenommen und im Trockenschrank weiter verfilmt. Nach Beendigung der Messreihe wird der Film im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Aus seinem Trockengewicht kann auf den Wassergehalt der untersuchten Probe geschlossen werden.

B.5.1.3 Wiederbefeuchtung von Polymerfilmen

Zur Untersuchung des Effekts der Wiederaufnahme von Wasser wurden die im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filme bei Raumtemperatur für definierte Zeiten in Wasser gelegt. Das den Film bedeckende zweite Glasplättchen wurde

hierzu abgenommen. Vor der Messung wurde überstehendes Wasser abgestreift und das zweite Glasplättchen erneut aufgesetzt. Anschließend wurde die Probe wieder in den FRS-Probenhalter eingeschraubt.

B.5.2 Aufarbeitung der Dispersionen

Durch Ausfrieren oder Einrotieren wurde das reine Polymer von dem Serum der Dispersionen getrennt. Zur Reinigung insbesondere vom Emulgator wurde mehrmals aus THF gefällt. Zuletzt wird das Polymere aus Benzol gefriergetrocknet.

B.5.2.1 Filme aus organischem Lösungsmittel

Zur Herstellung von Filmen wird das Polymer mit einer Konzentration von ~ 100 mg/ml in Toluol gelöst und der Farbstoff ACR mit einer Konzentration von $\sim 0,2$ Gew.% zugegeben. Diese Proben werden eine Stunde auf ein Schüttelbrett (Bühler, Kombischüttler Modell KL2) gestellt. Zunächst werden die Proben 30 Minuten bei Raumtemperatur verfilmt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich bereits ein recht viskoser Film gebildet. Der Probenhalter wird dann in einen auf 40°C geheizten Trockenschrank gegeben. Nach 1,5 h ist der Probenhalter gewichtskonstant und wird mittels FRS vermessen.

B.5.2.2 Schmelz-gepresste Filme

Zur Herstellung von schmelz-gepressten Filmen wird der Farbstoff bereits vor der Gefriertrocknung des nach der Beschreibung in Anhang B.5.2 aufgearbeiteten Polymeren zugegeben. Die so hergestellte Polymer-Farbstoffmischung wird zwischen zwei Glasplättchen gepresst, die zusammen mit dem FRS-Probenhalter (Anhang B.6.3) kurz auf einer Heizplatte erhitzt wurden ($T \approx 80^\circ\text{C}$). Dabei geht das Polymerpulver in einen transparenten Film über.

B.6 Forcierte Rayleighstreuung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden zum größten Teil auf einer bereits vorhandenen FRS-Anlage durchgeführt. Parallel dazu wurde eine komplett neue Messanlage aufgebaut. Beide Apparaturen sind im Folgenden beschrieben.

B.6.1 Beschreibung der *alten* Anlage

Diese Messapparatur wurde von J. Coutandin [164] erbaut und von M. Lohfink [165] weiterentwickelt. Verwendet wurde ein Argon-Ionen-Laser der Firma Coherent (Modell Innova 90 mit Etalon; Kohärenzlänge: 50 cm) bei einer Wellenlänge von 488 nm in der TEM₀₀-Mode. In Abbildung B.4 ist der schematische Aufbau der Apparatur gezeigt, die sich auf einem schwingungsgedämpften Tisch (Firma Microplan) befindet. Der Strahl läuft zunächst durch einen computergesteuerten Verschluss (zunächst Verschluss der Firma Melles Griot, ersetzt durch Lasershutter CH-60 mit Steuergerät DCH-60 der Firma Electro-Optical Products Corp.). Dann durchläuft er zwei Linsen, die eine Variation des Strahldurchmessers

ermöglichen (typischerweise 0,5 mm). Die Strahlteilung wird entweder durch ein Strahlteilerprisma (Abbildung B.4) oder einen halbdurchlässigen Spiegel mit zusätzlicher Spiegelanordnung erreicht (Abbildung B.5).

Zur Erzeugung des Gitters wird der Verschluss vor dem Laser kurz geöffnet (typischerweise 50 – 100 ms). Direkt danach wird die Strahlintensität durch einen Abschwächer um den Faktor 10^4 erniedrigt und ein Strahl ausgeblendet. Die beiden letzten Schritte müssen manuell ausgeführt werden. Abhängig vom Experimentator kann der erste Messpunkt erst nach 1 - 2 Sekunden aufgenommen werden. Der Gitterzerfall wird durch die Bragg-Streuung des Lesestrahls in 20 ms-Pulsen verfolgt. Dieses Streulicht wird durch eine Lichtleitfaser in einen Photomultiplier (Firma Thorn EMI, Typ 9893/350B) geleitet. Die Mess-Steuerung und Messwerterfassung erfolgen mittels eines Computers mit der von F. Renth erstellten Software [166]. Typische Laserleistungen bei der Gittererzeugung sind 50 – 100 mW und dementsprechend 5 - 10 μ W beim Auslesen. Die Probenhalterung wird durch eine Ringheizung temperiert, die über einen Thermostaten der Firma Eurotherm (Modell 818P) geregelt wird. Die Proben temperatur wird durch ein Thermoelement an der Probenhalterung bestimmt.

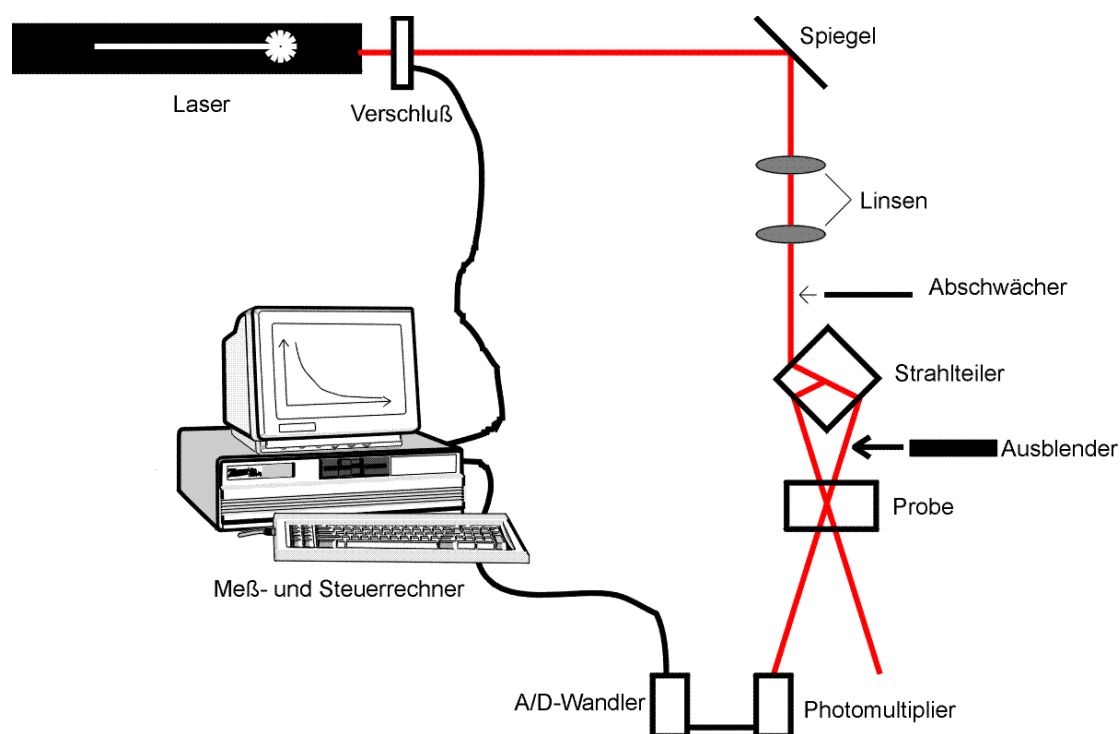


Abbildung B.4: Schematischer Aufbau der FRS-Messapparatur.

B.6.2 Beschreibung der neuen Anlage

Die im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute FRS-Anlage folgt dem prinzipiellen Aufbau nach Abbildung B.4. Während die *alte* Messapparatur weitgehend manuell zu bedienen ist, wurde mit der neuen Apparatur eine Automatisierung des Messprozesses realisiert.

Sowohl der Verschluss vor dem Laserstrahl als auch der Abschwächer und der Ausblender sind computergesteuert (Hauptverschluss: CH-60 mit Steuergerät DCH-60, Ausblender:

SH-10-L12, Abschwächer: FS-2; alle von der Firma Electro-Optical Products Corp.). Die Probenhalterungen werden durch eine Ringheizung temperiert, die über einen Thermostaten der Firma Eurotherm (Modell 815S) geregelt wird.

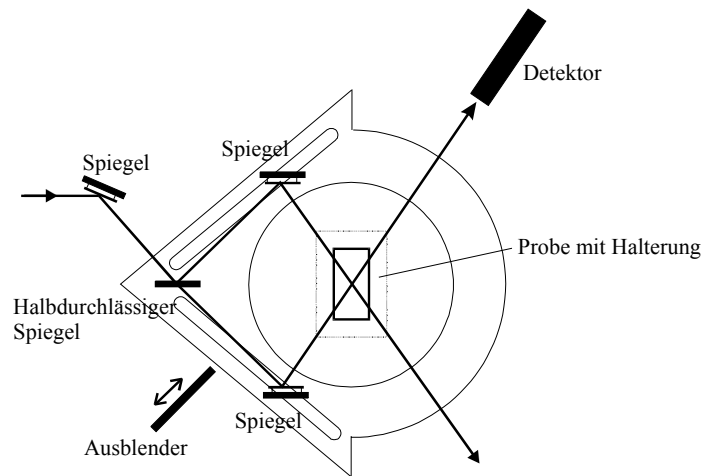


Abbildung B.5: Spiegelaufbau für FRS-Messungen.

Als Laser wurde ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd-YAG (DPSS-532-100, Firma Coherent, 100 mW) eingesetzt. Die Anlage steht auf einem schwingungsgedämpften Tisch der Firma Microplan (2000 mm × 1000 mm × 200 mm). Als Detektionseinheit wird hier eine Avalanche Photo-Diode (vergleiche [167]) der Firma Perkin Elmer, Modell SPCM-AQR-14-FC eingesetzt. Für diese Anlage wurde eine neue Steuerungs-Software unter dem Betriebssystem Windows 98 eingesetzt (programmiert von Igor Gloza, St. Petersburg). Der eingesetzte Goniometertopaufbau ist weitgehend identisch mit dem alten Aufbau.

B.6.3 Probenhalter

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der in Abbildung B.6 gezeigte Probenhalter verwendet.

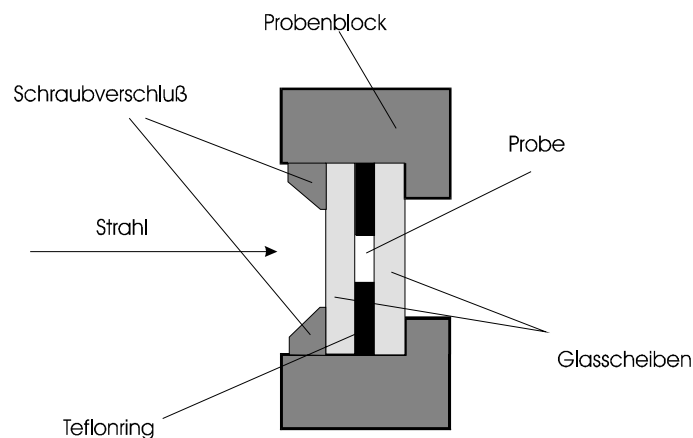


Abbildung B.6: Für Messungen mit der Forcierten Rayleighstreuung verwendeter Probenhalter.

B.7 Synthesevorschriften zu den Dispersionen

Zwei Dispersionsproben werden intensiv in dieser Arbeit untersucht, ihre Synthese ist daher in den Folgenden Abschnitten angegeben. Weitere Dispersionen der BASF AG wurden in ähnlicher Weise, entsprechend der in Abschnitt 2.2.1 angegebenen Zusammensetzungen hergestellt. Zuletzt ist eine eigens durchgeführte Synthesevorschrift angegeben, die zeigt, wie die BASF Dispersionen im Labormaßstab synthetisiert werden können.

B.7.1 P₄₀(BMA)₁₀₀

Diese Probe wurde bei der BASF AG unter der Laborjournalnummer ZK1334/2269 nach folgender Rezeptur hergestellt:

Vorlage:	942,00 g	Wasser (vollentionisiert)
	9,00 g	Natriumlaurylsulfat (15 %ige Lsg., Henkel)
	9,00 g	Zulauf 2
Zulauf 1:	450,00 g	n-Butylmethacrylat (> 99.5 %)
Zulauf 2:	2,25 g	Natriumperoxodisulfat (> 99%, Riedel de Haïn)
	87,75 g	Wasser (vollentionisiert)
Zulauf 3:	3,00 g	Wasserstoffperoxid (30 %ige Lsg., Merck)
	15,00 g	Wasser (vollentionisiert)
Zulauf 4:	0,90 g	Ascorbinsäure (Merck)
	8,10 g	Wasser (vollentionisiert)

Nach Aufheizen der Vorlage auf 85°C (Außentemperatur 90° C, Rührgeschwindigkeit 120 Upm) wird eine Teilmenge von Zulauf 2 zugegeben und 5 Minuten gerührt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 4 h und Zulauf 2 innerhalb von 4,5 h zugegeben. Nach 0,5 h Rühren wird Zulauf 3 zugegeben und abgekühlt. Zuletzt wird Zulauf 4 in 0,5 h zugegeben und 0,5 h nachgerührt. Dann wird mit 21 g Natriumlaurylsulfat (15 %ige Lsg., Henkel) nachgeseift und mit NaOH (Baker) auf pH 7,5 eingestellt.

B.7.2 P₄₀(BMAcoAS)₁₀₀

Diese Probe wurde bei der BASF AG unter der Laborjournalnummer ZK1334/2280 hergestellt. Einziger Unterschied zur Probe ZK1334/2269 (Anhang B.7.1) war hierbei die Zugabe von Acrylsäure, so dass bei diesem Ansatz das Monomergemisch aus 445,5 g n-Butylmethacrylat und 4,5 g Acrylsäure bestand.

B.7.3 P₁₆(BMAcoAS)₄₀ und P₆₅(BMAcoAS)₁₇₀

Diese Ansätze wurden unter den Laborjournalnummern ZK1945/3213 und ZK1945/3214 hergestellt und stellen Variationen des Ansatzes ZK1334/2280 (Anhang B.7.2) dar. Die unterschiedliche Teilchengröße wurde über unterschiedliche Stabilisierung in der Nukleierungsphase erreicht.

Hierzu wurde für die großen Teilchen ($P_{65}(\text{BMAcoAS})_{170}$) 2,1 g 15 %ige Lösung von Natriumlaurylsulfat mit 865 g Wasser und 9 g 2,5%ige Natriumperoxodisulfat-Lösung vorgelegt. Hierzu wurde die Emulsion zugefahren.

Für die kleinen Teilchen ($P_{16}(\text{BMAcoAS})_{40}$) wurden 21 g der NLS-Lösung mit vorgelegt. Durch langsames Zufahren wurde erreicht, dass die Teilchenzahl zu Beginn der Polymerisation definiert wird und später konstant bleibt.

B.7.4 $P_{30}(\text{BMA})_{120}$

Diese Dispersion wurde im Rahmen dieser Arbeit unter der Laborjournalbezeichnung ZK10 hergestellt. Sie reproduziert im Labormaßstab die Dispersionsproben der BASF AG. Hierzu wurde folgende Vorschrift verwendet:

Vorlage	63,31 g	Wasser (aus Millipore-Anlage)
	0,09 g	Natriumlaurylsulfat (Serva Biochemika)
	0,58 g	Zulauf 2
Zulauf 1	30,00 g	n-Butylmethacrylat (99%, Merck)
Zulauf 2	5,86 g	Wasser (aus Millipore-Anlage)
	0,15 g	Natriumperoxodisulfat (> 99,5%, Fluka)

Die Vorlage wurde in einem mit Stickstoff ausgespülten 500-ml-Dreihalskolben unter Rühren (Rührer Eurostar; KIKA Labortechnik, rechteckiges Teflon-Rührblatt (50/35/3 (B/H/T) in mm), Rührgeschwindigkeit 356 UPM) auf 85°C (gemessen am Kolben) erhitzt (Heizbad Haake W13, Thermostat Haake D8, HS891000). Die Zuläufe 1 (31,8 ml/h) und 2 (4,36 ml/h) wurden aus zwei Glasspritzen (30 ml und 10 ml, Fortuna Optima der Firma Poulten & Graf), von elektrischen Pumpen (Novadirekt Labortechnik, Syringe Pumpe, Modell 88801) gesteuert, über ein Septum zusammen mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom in den Kolben geleitet.

Die Spritzen waren über einen Chemieschlauch (Reichert Chemie: Innendurchmesser 1,5 mm; Außendurchmesser 2,5 mm), an dessen Ende eine Kanüle befestigt war, mit dem Kolben verbunden. Für das Monomer war dieser Schlauch mit Kanüle 17 cm lang, für den Seifen bzw. Starterzulauf war er 19,5 cm lang.

Nach erfolgtem Zulauf wurde noch 30 Minuten bei der Reaktionstemperatur gerührt. Dann wurde unter Abkühlung noch insgesamt 2,5 h nachgerührt. Die so hergestellte Dispersion wurde durch Zugabe von Natriumlaurylsulfat auf einen Emulgatorbedeckungsgrad von ~ 30 % nachgeseift.

In Abbildung D.1 sind zunächst die Konstruktionszeichnungen der grundsätzlichen Bauteile gezeigt. In Abbildung D.1 a) und b) sind Aufsicht und Seitenansicht der Bodenplatte gezeigt, die aus Teflon gefertigt wurde. In diese Bodenplatte sind zwei Heizkissen (Firma RS Components, 12 V, 1,25 W) integriert. In Abbildung D.1 c) und d) ist der Deckel der Kammer gezeigt (Material Aluminium), an dem zwei Gasanschluss-Rohre angebracht sind.

In Abbildung D.2 a) ist die Einlegeplatte aus Aluminium gezeigt, die auf den Heizkissen in der Bodenplatte liegt. Darauf liegt eine Glasplatte gleicher Dimension, die zur Probenpräparation genutzt wird. Abbildung D.2 b) zeigt eine weitere Ansicht auf den Deckel.

In Abbildung D.3 schließlich wird der Zusammenbau der Kammer schematisch gezeigt. Hier wird auch das integrierte SMD-Gerät (Hygro-Temp, *Surface Mounted Device* der Firma HYGROTEC GmbH) gezeigt, welches mithilfe eines Computers die Kontrolle von Temperatur und Luftfeuchtigkeit erlaubt.

Eine Überprüfung der Variation der Parameter in der Kammer ist in Abbildung D.4 gezeigt. Obwohl in diesem Experiment die Gasanschlüsse offen blieben, zeigen sich die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit, gemessen mit dem SMD-Element, erstaunlich stabil.

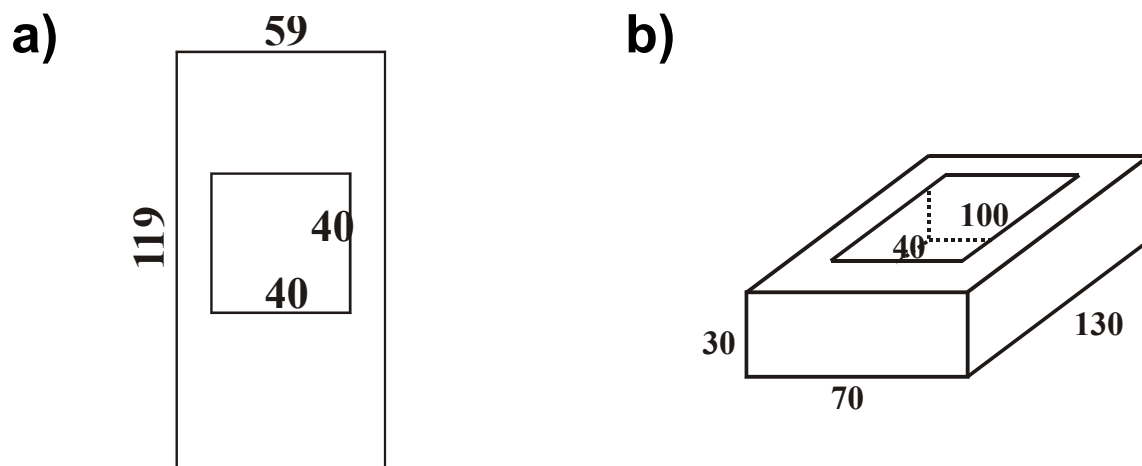


Abbildung D.2: Elemente der Filmbildungskammer. a) Einlegeplatte aus Aluminium, $d = 2$ mm; b) Deckel aus Aluminium, $d = 2$ mm. Alle Längenangaben sind in Millimetern.

An einem mit ACR gefärbten niedermolekularen Glasbildner (ortho-Terphenyl) erwiesen sich Messungen mit der FRS mit der Kammer als möglich. Dazu wurde unter die Kammer ein Prisma und oberhalb der Kammer ein Spiegel eingesetzt, der übrige Aufbau entsprach dem in Abschnitt B.6.1 beschriebenen. Messungen an verfilmenden Polymerdispersionen, die mit einem Filmziehgerät der Firma Erichsen (Spalthöhen: 100, 150, 200, 300 μm) aufgetragen wurden, erwiesen sich trotz allem als schwierig, da die Oberflächen nicht den hohen optischen Anforderungen entsprachen.

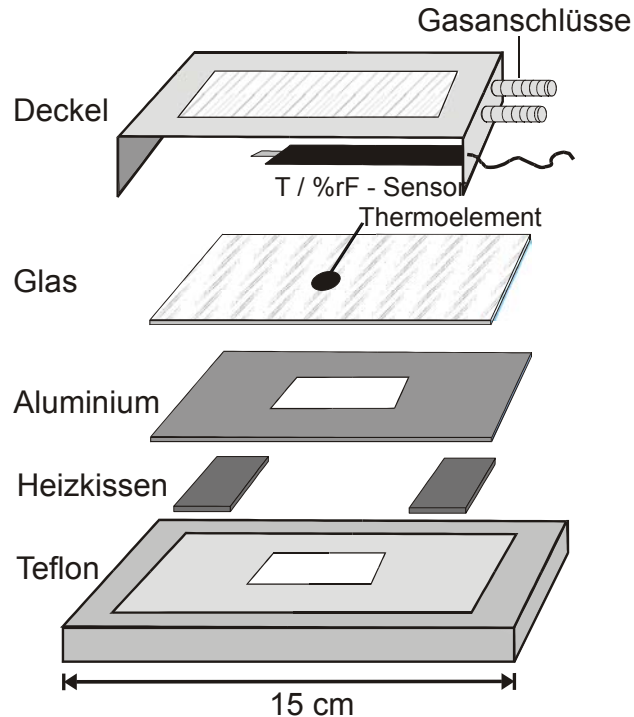


Abbildung D.3: Schematischer Aufbau der Filmbildungskammer aus den oben gezeigten Bauteilen. In die Bodenplatte sind zwei Heizkissen integriert, auf denen eine Aluminiumplatte liegt. Auf dieser liegt eine Glasplatte, auf der die Dispersionsprobe aufgebracht wird. Die Temperatur dieser Platte wird mit einem aufgeklebten Thermoelement kontrolliert. In den aufgesetzten Deckel ist ein SMD-Bauteil zur Überprüfung der Luftfeuchte und der Temperatur integriert. Um das optische FRS-Experiment zu ermöglichen ist in den Deckel ebenso eine Glasplatte eingebaut. Zum Ein- und Ausleiten von Gasen sind zwei Gasanschluss-Rohre am Deckel angebracht.

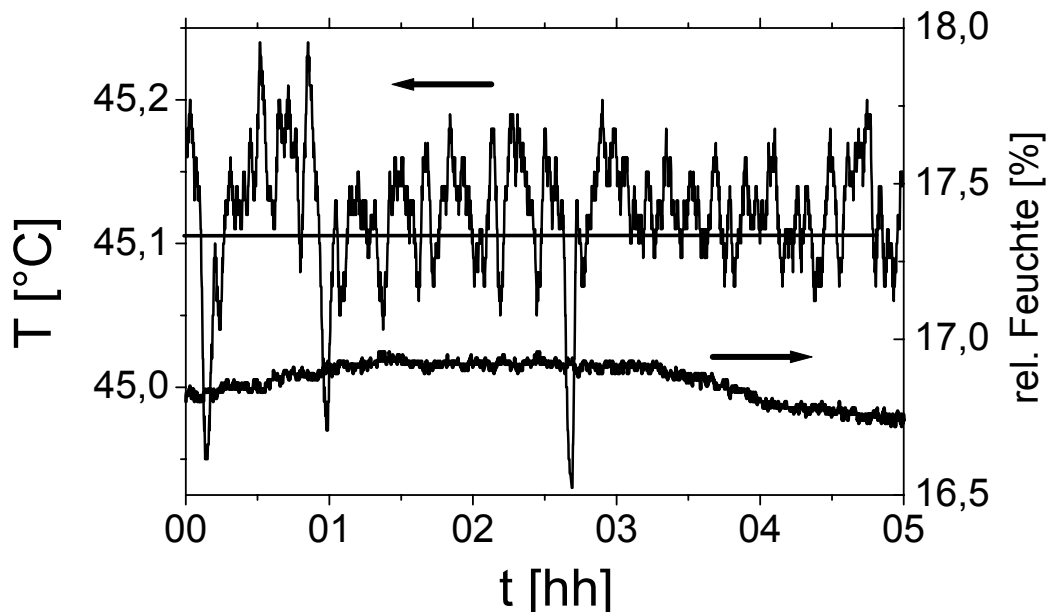


Abbildung D.4: Bestimmung von Temperatur (—) und relativer Luftfeuchte (---) in der Filmbildungskammer bei offenen Gasanschlüssen und einer Glasplattentemperatur von 50 °C.

D Eingesetzte Software

Microsoft Word 2000	Textverarbeitung inklusive Formelsatz und Tabellen.
Microsoft Excel 2000	Tabellenkalkulation und kleinere Berechnungen.
CorelDraw 9.0	Erstellung von Zeichnungen.
Corel Photo-Paint 9.0	Bearbeitung von eingescannten Bildern.
Isis Draw 2.2	Zeichnung chemischer Strukturformeln.
Microcal Origin 6.0	Bearbeitung von Rohdaten, Kurvenanpassungen, Erstellen von Präsentationsgrafiken.
Endnote 4.0	Bibliotheksverwaltung zur Erstellung der Literaturzitate.
Balint	Auslesen der Analysenwaage der Firma Precisa Instruments AG über eine serielle Schnittstelle.

Die genannte Software wurde unter dem Betriebssystem Microsoft Windows NT 4.0 eingesetzt.

E Verwendete Anpassungsfunktionen

Alle gezeigten Anpassungen der Ergebniskurven wurden mit der kommerziellen Software Origin 6.0 durchgeführt. Für die Modellanpassungen wurden zwei Funktionen verwendet, deren Komplexität über das übliche Maß hinausgeht. Der Vollständigkeit halber sind diese Funktionen hier aufgeführt und zwar in der für die Software Origin üblichen Schreibweise. Diese Anpassungsfunktionen folgen aus der in Abschnitt 1.4.2 demonstrierten Herleitung.

E.1 Zwei-Zustands-Modell

Parameter: M_s, M_f, D_s, D_f

Unabhängig: λ

Abhängige: **Dapp**

$q = 2 \cdot 3.14159 / \lambda$;

$\tau_{aus} = (M_s^2) / D_s / 6$; $\tau_{auf} = (M_f^2) / D_f / 6$;

$p_s = \tau_{aus} / (\tau_{aus} + \tau_{auf})$;

$A_{ss} = D_s \cdot q^2 + 1 / \tau_{aus}$; $A_{ff} = D_f \cdot q^2 + 1 / \tau_{auf}$;

$A_{fs} = -1 / \tau_{aus}$; $A_{sf} = -1 / \tau_{auf}$;

$s_{root} = ((A_{ff} - A_{ss})^2 + 4 \cdot A_{fs} \cdot A_{sf})^{0.5}$;

$r_s = 0.5 \cdot (A_{ff} + A_{ss} - s_{root})$; $r_f = 0.5 \cdot (A_{ff} + A_{ss} + s_{root})$;

$p_{fk} = (((1 - p_s) \cdot D_f + p_s \cdot D_s) \cdot q^2 - r_s) / s_{root}$;

Dapp = $1 / ((1 - p_{fk}) / r_s + p_{fk} / r_f) / q^2$

E.2 Anpassung der Streukurven

Parameter: $M_s, M_f, D_s, D_f, \Lambda, A, I_0, \beta$

Unabhängig: t

Abhängige: I

$q = 2 \cdot 3.14159 / \Lambda$;

$\tau_{aus} = (M_s^2) / D_s / 6$; $\tau_{auf} = (M_f^2) / D_f / 6$;

$p_s = \tau_{aus} / (\tau_{aus} + \tau_{auf})$; $p_f = 1 - p_s$;

$A_{ss} = D_s \cdot q^2 + 1 / \tau_{aus}$; $A_{ff} = D_f \cdot q^2 + 1 / \tau_{auf}$;

$A_{fs} = -1 / \tau_{aus}$; $A_{sf} = -1 / \tau_{auf}$;

$s_{root} = ((A_{ff} - A_{ss})^2 + 4 \cdot A_{fs} \cdot A_{sf})^{0.5}$;

$r_s = 0.5 \cdot (A_{ff} + A_{ss} - s_{root})$; $r_f = 0.5 \cdot (A_{ff} + A_{ss} + s_{root})$;

$N_f = (A_{fs}^2 + (r_f - A_{ff})^2)^{0.5}$; $N_s = (A_{sf}^2 + (r_f - A_{ff})^2)^{0.5}$;

$N_{sigma} = A_{fs} \cdot A_{sf} + (r_f - A_{ff})^2$;

$P_{if} = \exp(-r_f \cdot t) \cdot (p_f \cdot A_{sf} + p_s \cdot (r_f - A_{ff})) \cdot N_f / N_{sigma}$;

$P_{is} = \exp(-r_s \cdot t)^{\beta} \cdot (p_s \cdot A_{fs} - p_f \cdot (r_f - A_{ff})) \cdot N_s / N_{sigma}$;

$S_{ff} = A_{fs} / N_f$; $S_{ss} = A_{sf} / N_s$; $S_{fs} = -(r_f - A_{ff}) / N_s$; $S_{sf} = (r_f - A_{ff}) / N_f$;

$PP_f = S_{ff} \cdot P_{if} + S_{fs} \cdot P_{is}$; $PP_s = S_{sf} \cdot P_{if} + S_{ss} \cdot P_{is}$;

$I = I_0 + A \cdot (PP_f + PP_s)^2$;

F Bestimmung der effektiven Diffusionslänge

Zur Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen charakteristischen Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten von der eingestellten Gitterkonstanten Λ erwies es sich als notwendig eine effektive Diffusionslänge δ einzuführen. Diese sei als die Distanz definiert, welche die Farbstoffsonden im Mittel während des Experiments durch diffusive Prozesse zurücklegen, um zu einem Abbau des eingebleichten Gitters und zum Abfall des Streusignals beizutragen. Es ist offensichtlich, dass diese effektive Diffusionslänge δ nicht der Gitterkonstanten Λ entsprechen kann. Als Abschätzung wird daher die Wurzel aus dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle$ gewählt und zwar zu dem Zeitpunkt, für den die Streukurve gerade auf den e -ten-Teil des Anfangssignals I_0 abgefallen ist.

Aus den Gln.[1.18] und [1.19] lässt sich für $\beta = 1$ eine Abhängigkeit der Streuintensität $I(t)$ vom mittleren Verschiebungsquadrat herleiten:

$$I(t) = I_0 \left(\exp \left(- \frac{4\pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) \right)^2 = I_0 \exp \left(- \frac{8\pi^2 D t}{\Lambda^2} \right) = I_0 \exp \left(- \frac{4\pi^2}{\Lambda^2} \langle x^2 \rangle \right). \quad [F.1]$$

Wenn die Anfangsintensität des Streusignals auf I_0/e abgesunken ist, folgt für das mittlere Verschiebungsquadrat:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\Lambda^2}{4\pi^2}, \quad [\text{F.2}]$$

und somit für die mittlere Diffusionslänge:

$$\delta = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \frac{\Lambda}{2\pi}. \quad [\text{F.3}]$$

G Zusätzliches Material zu Kapitel 3 und 4

G.1 Laserwellenlängenabhängigkeit des FRS-Signals

In Abschnitt 3.3.4 wurde die veränderte Linienform des FRS-Signals beim Wechsel der Laserwellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ auf $\lambda = 532 \text{ nm}$ beschrieben. Dieses Phänomen wird in laufenden Arbeiten von A.Veniaminov untersucht [154]. Für eine Reihe von verschiedenen Laserwellenlängen wurde dieser Effekt analysiert. Am deutlichsten ist er im Vergleich zwischen den Laserwellenlängen $\lambda = 675 \text{ nm}$ und $\lambda = 532 \text{ nm}$. Dies ist in Abbildung G.1 gezeigt. Die Messkurve für $\lambda = 488 \text{ nm}$ liegt zwischen den beiden gezeigten Kurven und ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet.

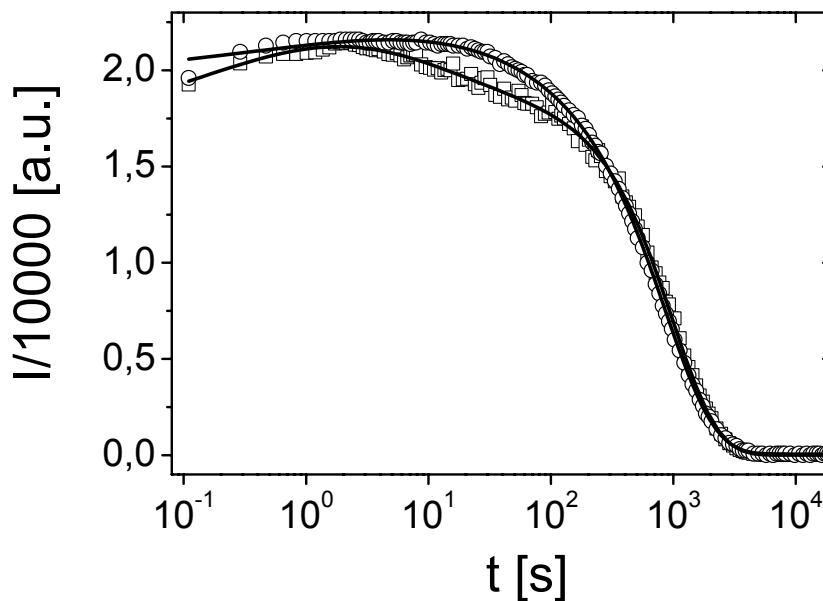


Abbildung G.1: FRS-Intensitätsverläufe aus Messungen an der trockenen Probe $P_{150}(\text{BMA})_{100}$ bei einem Winkel von $\Theta = 4,2^\circ$ bei den Wellenlängen $\lambda = 532 \text{ nm}$ (\square) und $\lambda = 675 \text{ nm}$ (\circ). Aus [154].

G.2 Bedeckungsgrad 30 %

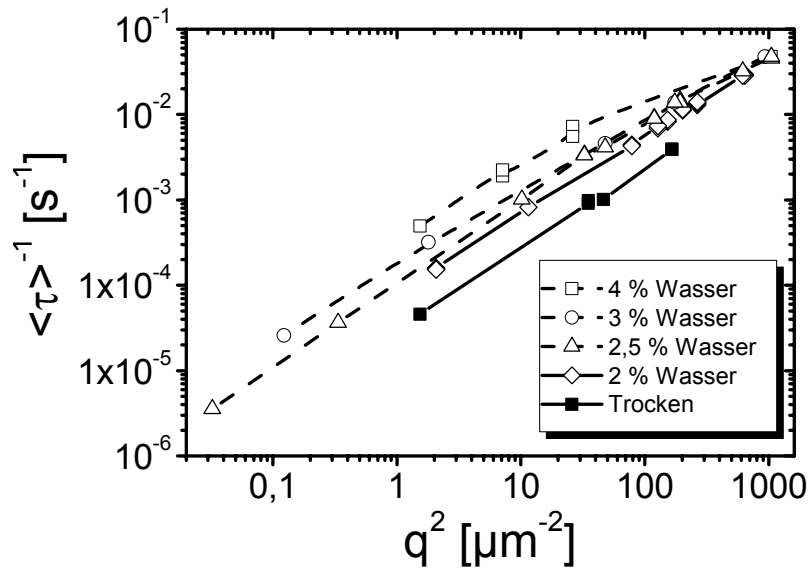


Abbildung G.2: Inverse mittlere Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle^{-1}$, aufgetragen gegen das Streuvektorquadrat q^2 für Filmproben aus der Dispersion $P_{30}(\text{BMA})_{120}$. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C.

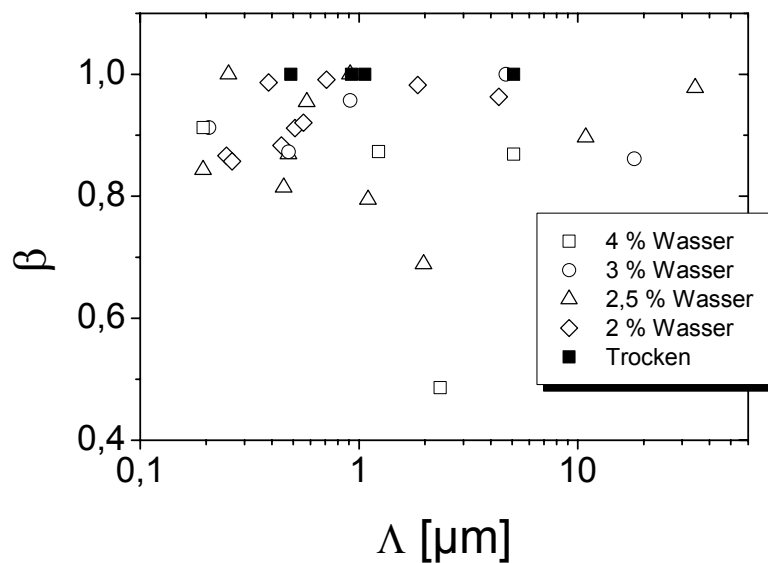


Abbildung G.3: Auftragung des β -Parameters gegen die Gitterkonstante Λ für die Probe $P_{30}(\text{BMA})_{120}$. Verfilmungs- und Messtemperatur war jeweils 40°C.

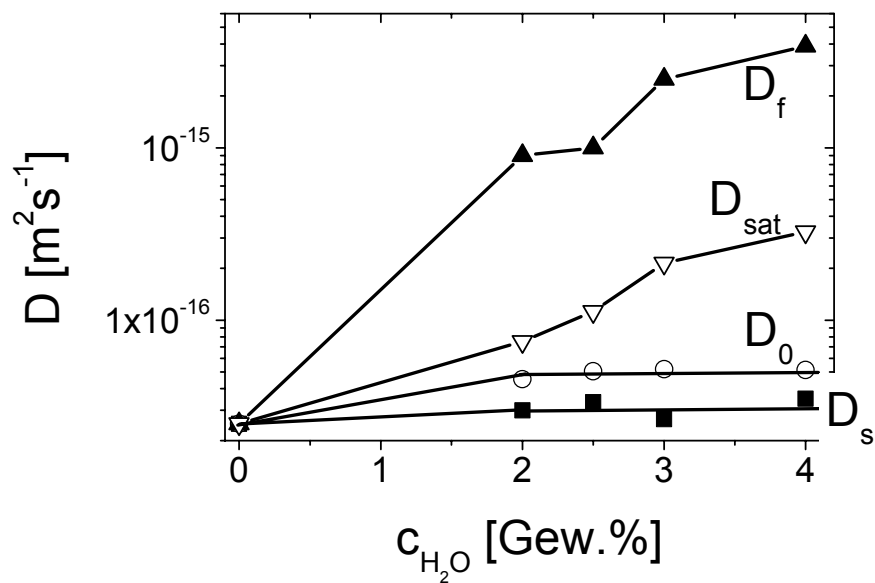


Abbildung G.4: Parameter, die sich aus dem ZZM für die Probe $P_{30}(BMA)_{120}$ ergeben. Gezeigt sind die beiden Diffusionskoeffizienten D_s und D_f aus dem Modell im Vergleich zu den aus der Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten (Abbildung 4.19) abgelesenen Größen D_0 und D_{sat} . Hilfslinien sind durchgezogen eingezeichnet.

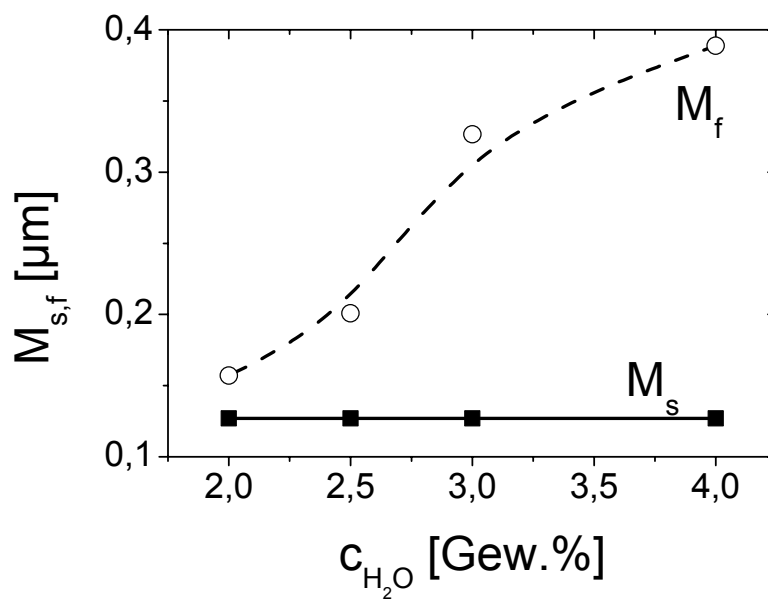


Abbildung G.5: Parameter, die sich aus dem ZZM für die Probe $P_{30}(BMA)_{120}$ ergeben. Gezeigt sind die beiden mittleren Verschiebungen M_s und M_f . Eine Hilfslinie ist gestrichelt eingezeichnet.

G.3 Bedeckungsgrad 40 %

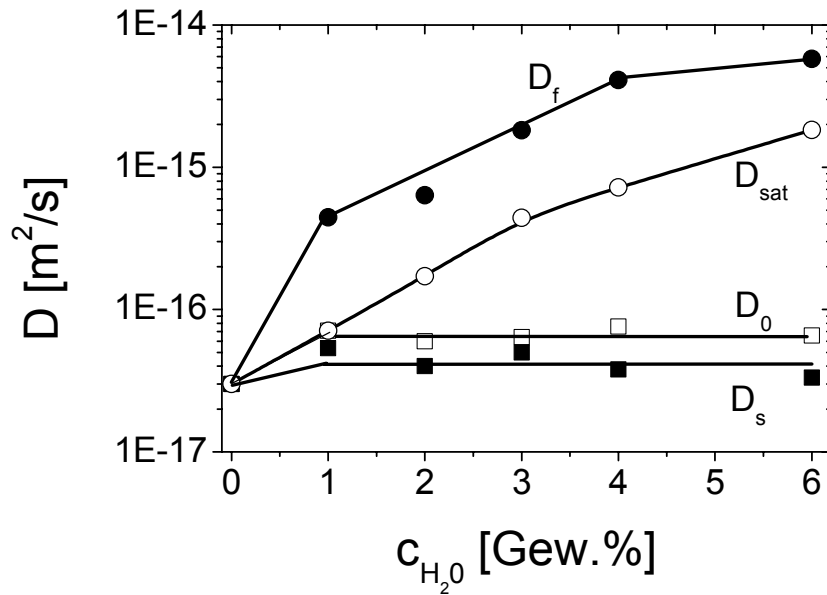


Abbildung G.6: Parameter, die sich aus dem ZZM für die Probe $P_{40}(\text{BMA})_{100}$ ergeben. Gezeigt sind die beiden Diffusionskoeffizienten D_s und D_f aus dem Modell im Vergleich zu den aus der Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten (Abbildung 4.8) abgelesenen Größen D_0 und D_{sat} . Hilfslinien sind durchgezogen eingezeichnet.

G.4 Bedeckungsgrad 60 %

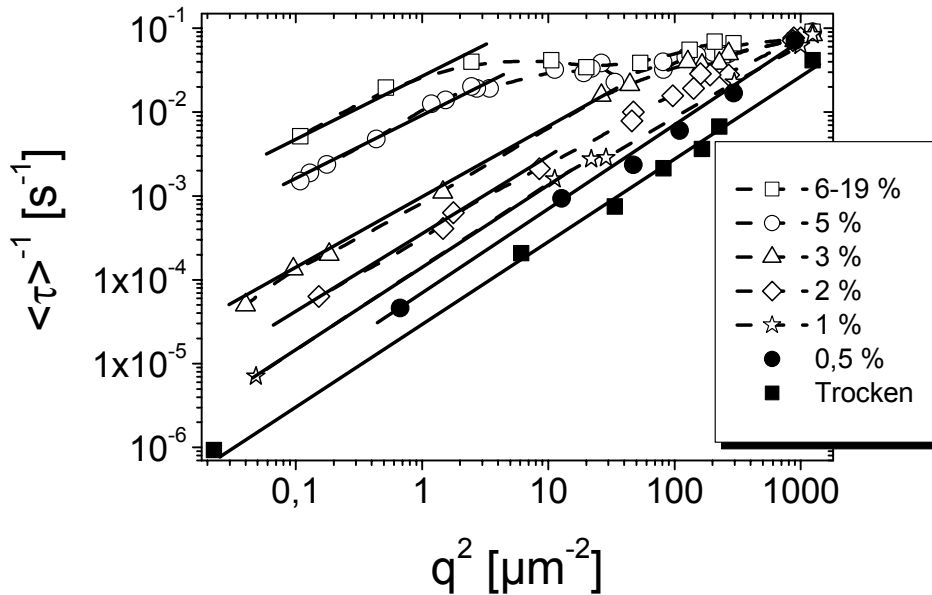


Abbildung G.7: Inverse Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle^{-1}$ aufgetragen gegen das Streuvektorquadrat q^2 für Filmproben aus der Dispersion $P_{60}(\text{BMA})_{100}$.

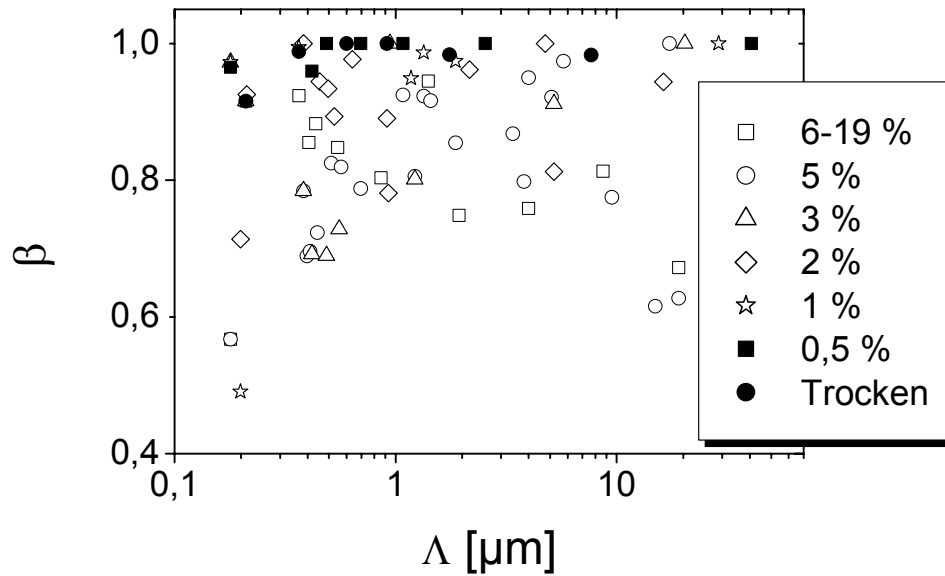


Abbildung G.8: Auftragung des β -Parameters gegen die Gitterkonstante Λ für die Probe $P_{60}(\text{BMA})_{100}$.

G.5 Bedeckungsgrad 100 %

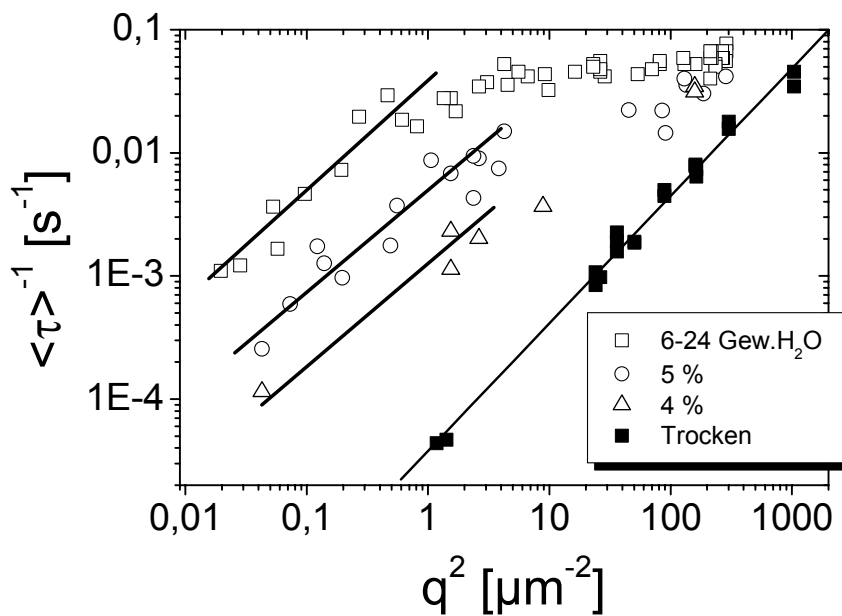


Abbildung G.9: Inverse Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle^{-1}$ aufgetragen gegen das Streuvektorquadrat q^2 für Filmproben aus der Dispersion $P_{100}(\text{BMA})_{100}$.

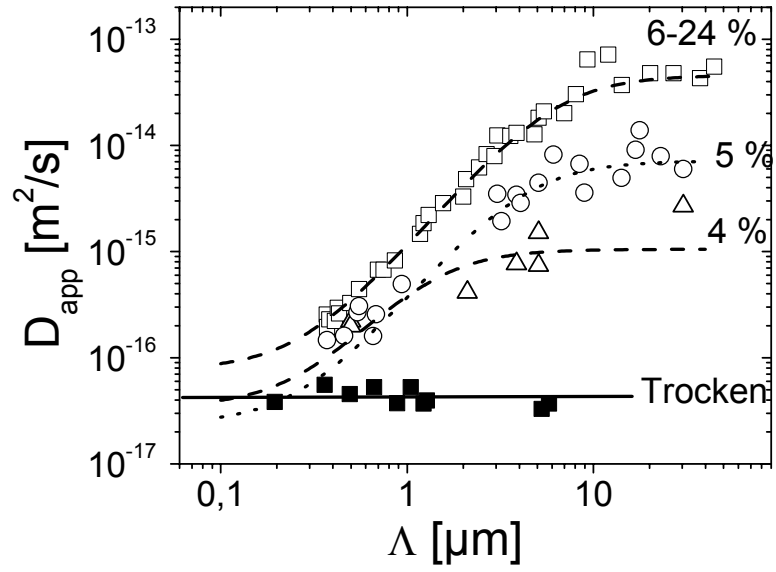


Abbildung G.10: Apparenter Diffusionskoeffizient für die Probe $P_{100}(BMA)_{100}$.

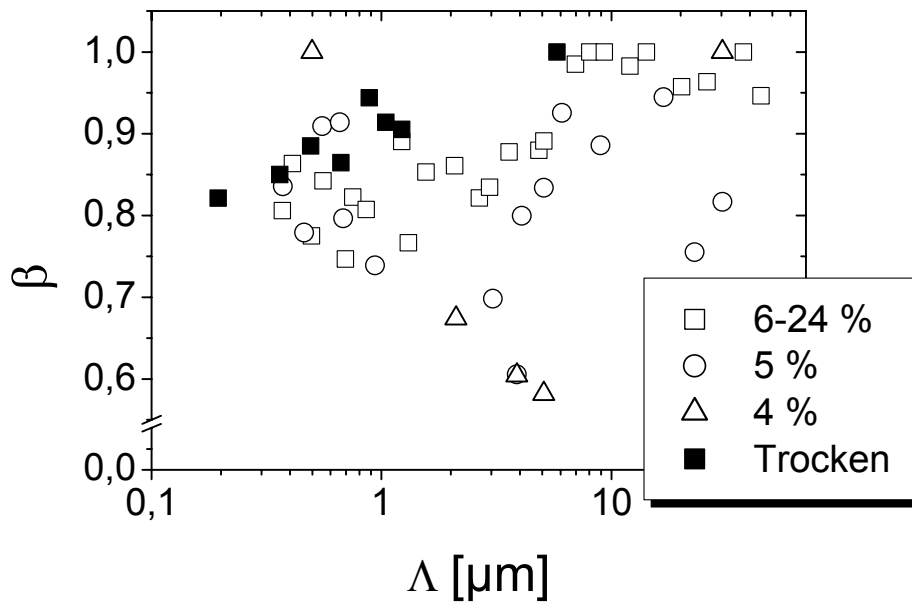


Abbildung G.11: β -Parameter für die Probe $P_{100}(BMA)_{100}$.

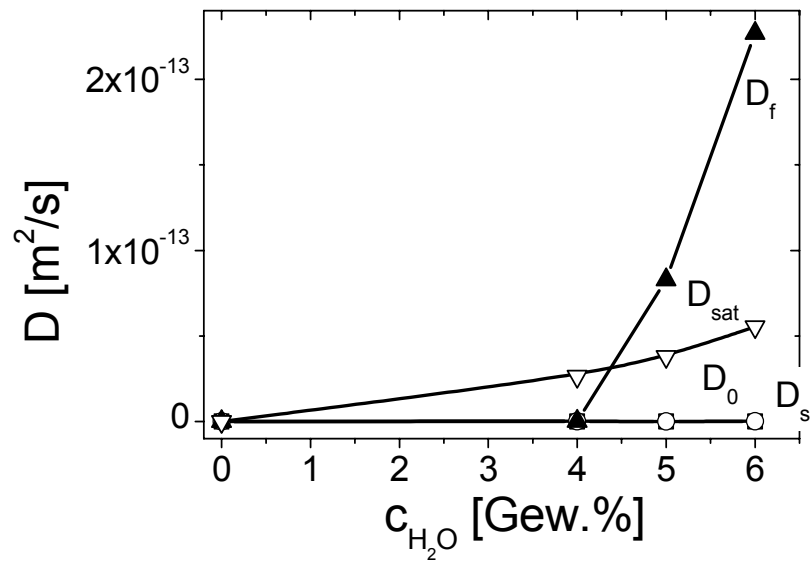


Abbildung G.12: Parameter, die sich aus dem ZMZ für die Probe $P_{100}(BMA)_{100}$ ergeben. Gezeigt sind die beiden Diffusionskoeffizienten D_s und D_f aus dem Modell im Vergleich zu den aus der Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten (Abbildung G.10) abgelesenen Größen D_0 und D_{sat} .

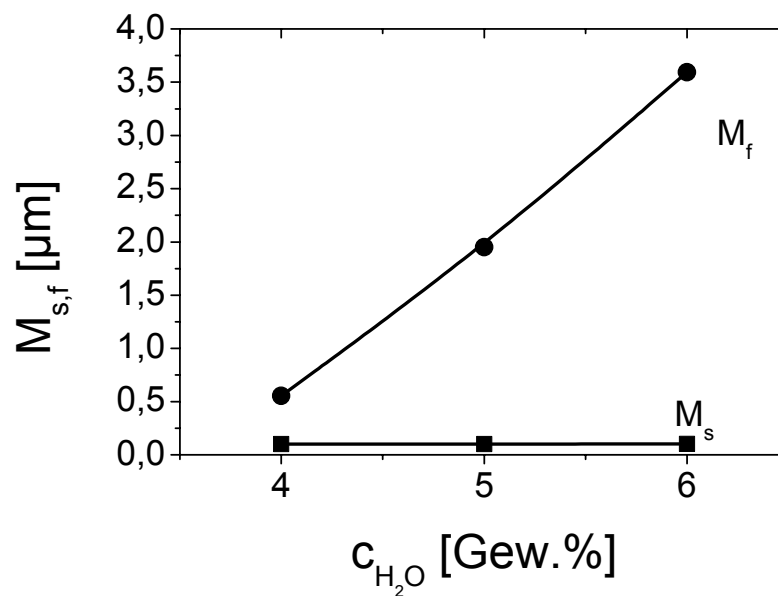


Abbildung G.13: Modellparameter M_s und M_f für die Probe $P_{100}(BMA)_{100}$.

G.6 Bedeckungsgrad 150 %

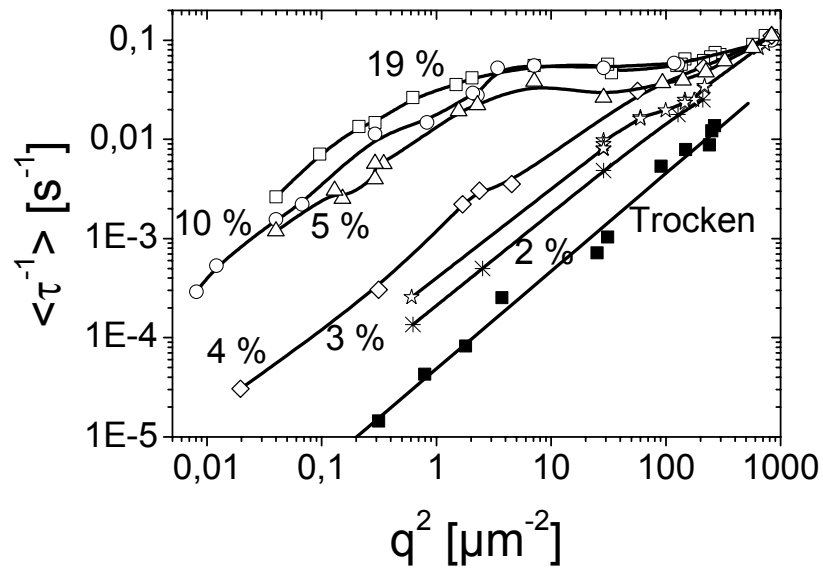


Abbildung G.14: Inverse Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle^{-1}$ aufgetragen gegen das Streuvektorquadrat q^2 für Filmproben aus der Dispersion $P_{150}(\text{BMA})_{100}$.

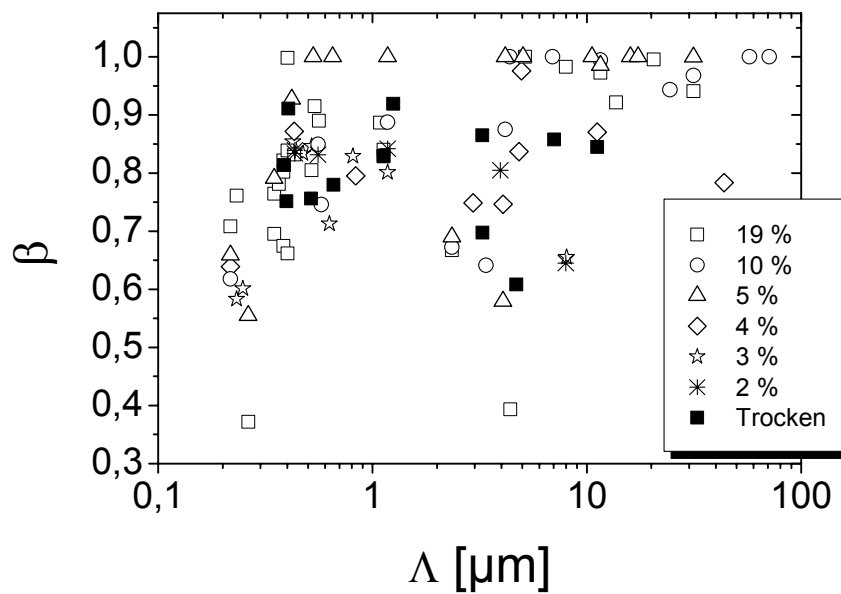


Abbildung G.15: β -Parameter für die Probe $P_{150}(\text{BMA})_{100}$.

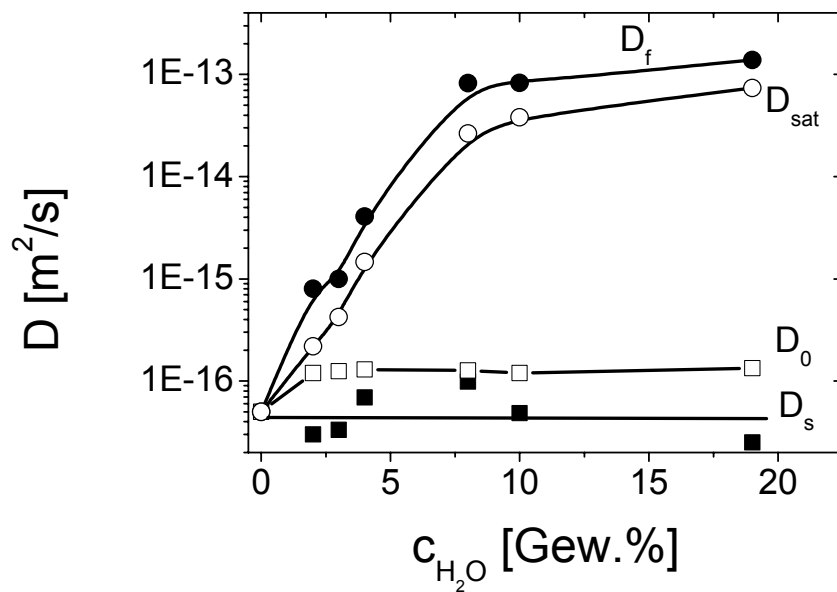


Abbildung G.16: Parameter, die sich aus dem ZZM für die Probe $P_{150}(\text{BMA})_{100}$ ergeben. Gezeigt sind die beiden Diffusionskoeffizienten D_s und D_f aus dem Modell im Vergleich zu den aus der Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten (Abbildung 4.25) abgelesenen Größen D_0 und D_{sat} .

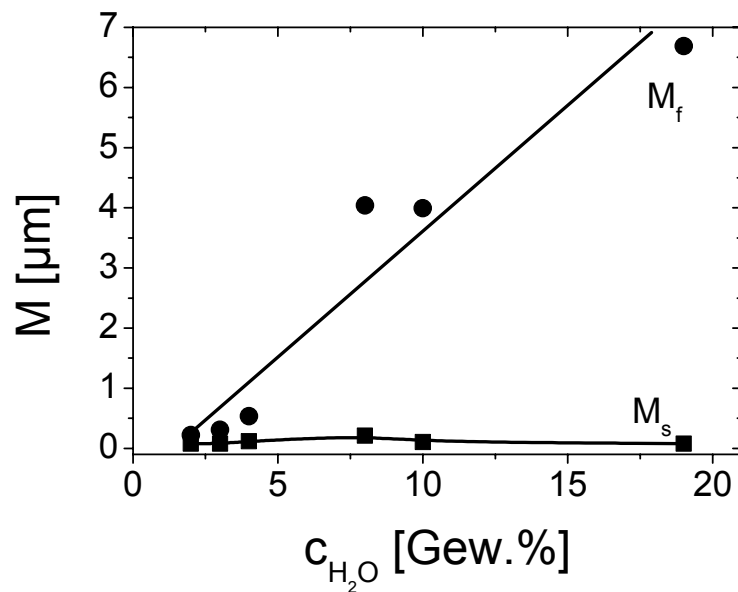


Abbildung G.17: Modellparameter M_s und M_f für die Probe $P_{150}(\text{BMA})_{100}$.

G.7 Bedeckungsgrad 200 %

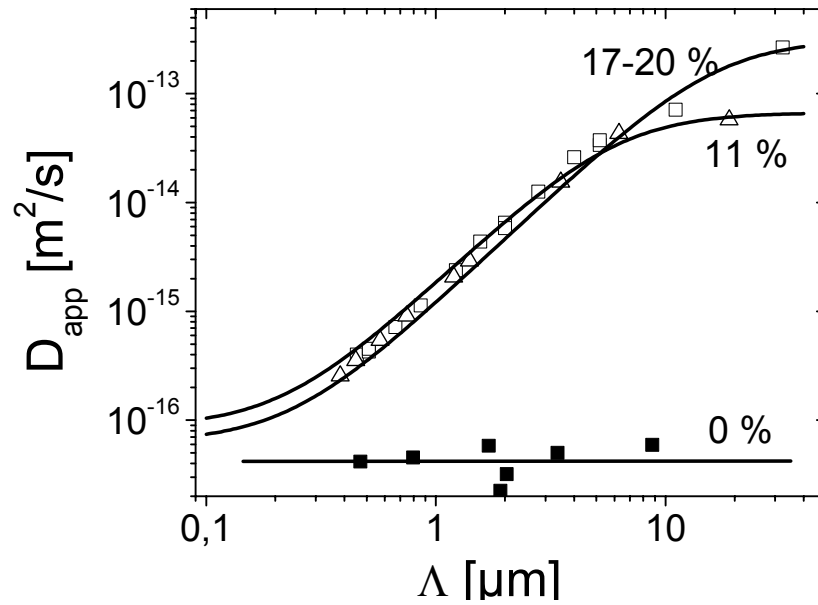


Abbildung G.18: Apparenter Diffusionskoeffizient für die Probe $P_{200}(\text{BMA})_{100}$.

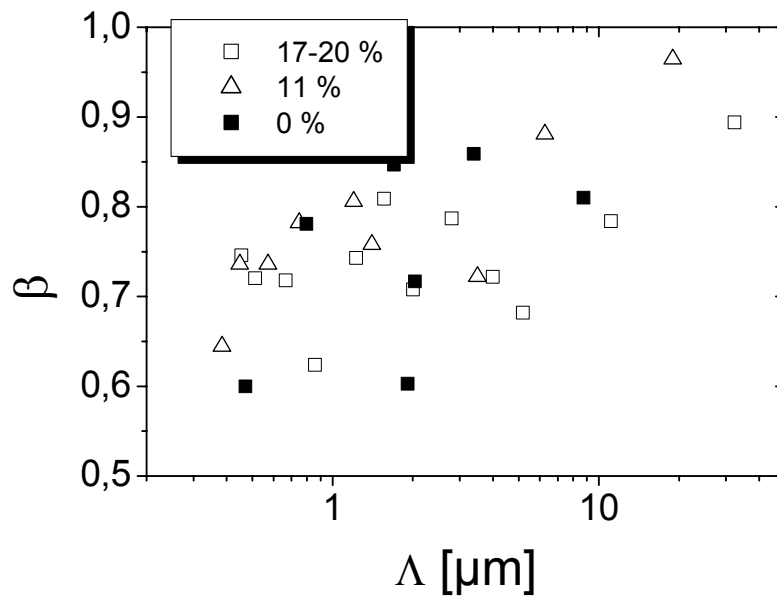


Abbildung G.19: Abhängigkeit des β -Parameters von der Gitterkonstanten für die Probe $P_{200}(\text{BMA})_{100}$.

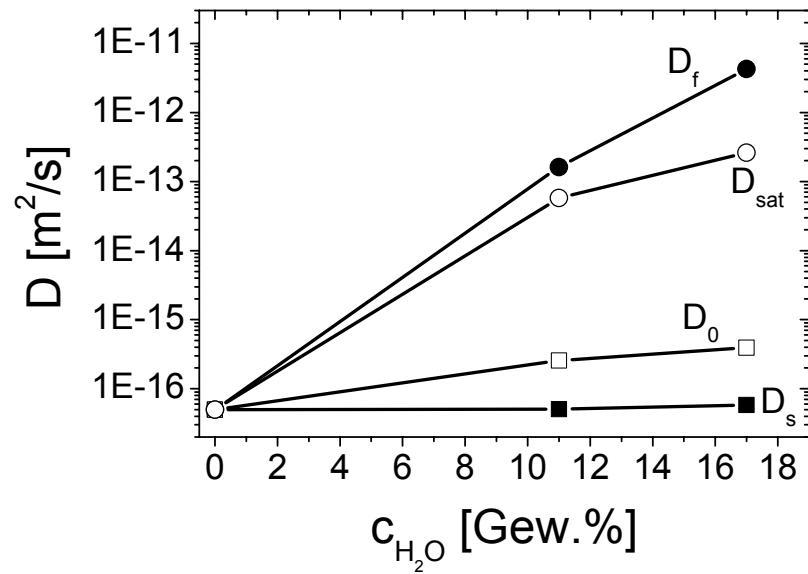


Abbildung G.20: Parameter, die sich aus dem ZZM für die Probe $P_{200}(BMA)_{100}$ ergeben. Gezeigt sind die beiden Diffusionskoeffizienten D_s und D_f aus dem Modell im Vergleich zu den aus der Auftragung der apparenten Diffusionskoeffizienten (Abbildung G.18) abgelesenen Größen D_0 und D_{sat} .

Danksagung

Literaturverzeichnis

1. **D. Distler**, Wäßrige Polymerdispersionen, Weinheim, Wiley VCH (1999).
2. **R. Müller-Mall**, Polymerdispersionen - Verbinden, Schützen, Veredeln in *Kolloide - Vorstoß in die Nanowelt, Broschüre der BASF AG* (Eds.), Ludwighafen (1993).
3. **T. Baumgart, S. Cramer, T. Jahr, A. Veniaminov, J. Adams, J. Fuhrmann, G. Jeschke, U. Wiesner, H.W. Spiess, E. Bartsch, H. Sillescu**; Film-forming colloidal dispersions studied by tracer methods, *Macromol. Symp.*, **151**, 451 (2000).
4. **S. Cramer**, Filmbildung industrieller Latices: Anwendung von ESR-Spin-Sonden-Methoden, *Dissertation*, Universität Mainz, Shaker Verlag, Aachen (2001).
5. **T. Baumgart**, Untersuchung der Teilchenkoaleszenz von Poly(methacrylat)-Dispersionen mittels strahlungslosem Fluoreszenzenergietransfer, *Diplomarbeit*, Technische Universität Clausthal (1998).
6. **E. Bartsch, T. Jahr, A. Veniaminov, H. Sillescu**; Anomalous tracer diffusion in film forming colloidal dispersions, *J. Phys. IV*, **10** (P7), 289 (2000).
7. **E. Bartsch, T. Eckert, T. Jahr, A. Veniaminov, H. Sillescu**, Diffusion and Mobility of Solutes in Viscous and Glassy Sytems Studied by Optical Techniques, Proceedings of ISOPOW 2000, 8th Symp. Prop. Water, Zichron Yaakov, Israel, P.J. Lillford, Technomic Publishing Co. (2001).
8. **A. Veniaminov, T. Jahr, E. Bartsch, H. Sillescu**; Length Scale Dependent Probe Diffusion in Drying Acrylate Latex Films, *Macromolecules, im Druck*, (2002).
9. **M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier**, Makromolekulare Chemie, Basel, Boston, Berlin, Birkhäuser Verlag (1993).
10. **H.G. Elias**, Makromoleküle, Vol. Band 1, Weinheim, Wiley VCH (1999).
11. **P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson**; An overview of polymer latex film formation and properties, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **86** (3), 195 (2000).
12. **J.L. Keddie**; Film formation of latex, *Materials Science and Engineering*, **21**, 101 (1997).
13. **M.A. Winnik**; Latex film formation, *Curr. Opinion Colloid&Interf. Sci.*, **2**, 192 (1997).
14. **M.A. Winnik**, The Formation and Properties of Latex Films in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell und M.S. El-Aasser (Eds.), Wiley, New York, S. 467 (1997).
15. **S.T. Eckersley, A. Rudin**; Mechanism of Film Formation from Polymer Latexes, *J. Coatings Tech.*, **62** (780), 89 (1990).
16. **D.P. Jensen, L.W. Morgan**; Particle Size as it Relates to the Minimum Film Formation Temperature of Latexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2845 (1991).
17. **H. Kast**; Aspects of Film Formation with Emulsion Copolymers, *Makromol. Chem. Suppl.*, **10/11**, 447 (1985).
18. **J.G. Brodnyan, T. Konen**; Experimental Study of the Mechanism of Film Formation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 687 (1964).
19. **S.T. Eckersley, A. Rudin**; The Effect of Plasticisation and pH on Film Formation of Acrylic Latexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1369 (1993).
20. **B.R. Vijayendran, T. Bone**; Effects of Surfactants on Film Formation of Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl acetate-butyl acrylate) Latexes, *J. Disper. Sci. Technol.*, **3**, 81 (1982).
21. **A. DuChesne, A. Bajkova, E. Stockelmann, S. Krieger, C. Heldmann**; Determining the compacting of latex films upon drying by interference measurements - an approach for the investigation of film formation, *Acta Polymerica*, **49** (7), 346 (1998).

22. **J.W. Vanderhoff, E.B. Bradford, W.K. Carrington**; The Transport of Water through Latex Films, *J. Polym. Sci.: Symposium*, **41**, 155 (1973).
23. **S.G. Croll**; Heat and Mass Transfer In Latex Paints During Drying, *J. Coatings Tech.*, **59** (751), 81 (1987).
24. **S.G. Croll**; Drying of Latex Paint, *J. Coatings Tech.*, **58** (734), 41 (1986).
25. **G.W. Poehlein, J.W. Vanderhoff, R. Witmeyer**; Drying of Latex Films, *J. Polym. Preprints*, **16**, 268 (1975).
26. **D.P. Sheetz**; Formation of Films by Drying of Latex, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3759 (1965).
27. **Y. Ming, K. Takamura, H.T. Davis, L.E. Scriven**; Microstructure evolution in latex coatings, *Tappi Journal*, **78** (11), 151 (1995).
28. **M.A. Winnik, J.R. Feng**; Latex blends: An approach to zero VOC coatings, *J. Coatings Tech.*, **68** (852), 39 (1996).
29. **J.C.H. Hwa**; Mechanism of Film Formation from Latexes. Phenomenon of Flocculation, *J. Polym. Sci. Part A*, **2**, 785 (1964).
30. **M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, P. Lindner, L. Rios, B. Cabane**; Ordering of latex particles during film formation, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **81**, 175 (1990).
31. **Y. Wang, D. Juhué, M.A. Winnik, O.M. Leung, M.C. Goh**; Atomic Force Microscopy Study of Latex Film Formation, *Langmuir*, **8**, 760 (1992).
32. **Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane**; Film formation with latex particles, *J. Colloid. Polym. Sci.*, **270**, 806 (1992).
33. **D. Juhué, Y. Wang, J. Lang, O. Leuing, M.C. Goh, M.A. Winnik**; Surfactant Exudation in the Presence of Coalescing Aid in Latex Films Studied By Atomic Force Microscopy, *J. Polym. Sci. B*, **33**, 1123 (1995).
34. **S.T. Eckersley, A. Rudin**; Drying behavior of acrylic latexes, *Progr. Org. Coatings*, **23**, 387 (1994).
35. **M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka, T. Matsumoto**; Asymmetric Porous Emulsion Film, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1 (1981).
36. **J. Hearn, P.A. Steward, M. Chainey, B.J. Roulstone, M.C. Wilkinson**, Colloidal Polymer Particles, J.W. Goodwin und R. Buscall (Eds.), Academic Press, New York, S. 137 (1995).
37. **H.-J. Butt, R. Kuropka, B. Christensen**; Latex film formation studied with the atomic force microscope: Influence of aging and annealing, *J. Colloid. Polym. Sci.*, **272**, 1218 (1994).
38. **N.D. Denkov, O.D. Velev, P.A. Kralczewsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama**; Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-Particles on Substrates, *Langmuir*, **8**, 3183 (1992).
39. **J. Feng, M.A. Winnik, R.R. Shivers, B. Clubb**; Polymer Blend Latex Films: Morphology and Transparency, *Macromolecules*, **28**, 7671 (1995).
40. **A.F. Routh, W.B. Russel**; Horizontal Drying Fronts During Solvent Evaporation from Latex Films, *Aiche J.*, **44** (9), 2088 (1998).
41. **A.F. Routh, W.B. Russel**; A process model for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces, *Langmuir*, **15** (22), 7762 (1999).
42. **A.F. Routh, W.B. Russel, J. Tang, M.S. El-Aasser**; Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts, *J. Coatings Tech.*, **73** (916), 41 (2001).
43. **G.L. Brown**; Formation of Films from Polymer Dispersions, *J. Polym. Sci.*, **22**, 423 (1956).
44. **Y. Wang, A. Kats, D. Juhue, M.A. Winnik, R.R. Shivers, C.J. Dinsdale**; *Langmuir*, **8**, 1435 (1992).
45. **F. Dobler, Y. Holl**; Mechanisms of Latex Film Formation, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 145 (1996).
46. **F. Dobler, Y. Holl**, Mechanisms of Particle Deformation During Latex Film Formation in *Film Formation in Waterborne Coatings*, T. Provder, M.A. Winnik, und M.W. Urban (Eds.), S. 22 (1996).
47. **J. Frenkel**; Viscous Flow of crystalline Bodies under the Action of Surface Tension, *J. Phys. (USSR)*, **9**, 385 (1943).
48. **C.T. Bellehumeur, M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos**; *Rheol. Acta*, **37**, 270 (1998).
49. **H. Hertz**, in *Miscellaneous Papers* (Eds.), Macmillan, London, S. 146 (1896).

50. **K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts**; Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **324**, 301 (1971).
51. **A. Falsafi, P. Deprez, F.S. Bates, M. Tirell**; *J. Rheol.*, **41** (6), 1349 (1997).
52. **R.E. Dillon, L.A. Matheson, E.B. Bradford**; Sintering of Synthetic Latex Particles, *J. Colloid Sci.*, **6**, 108 (1951).
53. **J.W. Vanderhoff, H.L. Tarkowski, M.C. Jenkins, E.B. Bradford**; Theoretical Consideration of the Interfacial Forces Involved in the Coalescence of Latex Particles, *Journal of Macromolecular Chemistry*, **1** (2), 361 (1966).
54. **F. Dobler, T. Pith, M. Lambla, Y. Holl**; Coalescence Mechanisms of Polymer Colloids. 1. Coalescence under the Influence of Particle Water Interfacial-Tension, *J. Coll. Int. Sci.*, **152**, 1 (1992).
55. **G. Mason**; Formation of Films from Polymer Latices: A Theoretical Treatment, *Br. Polym. J.*, **5**, 101 (1973).
56. **J. Lamprecht**; New Criterion for Film Formation in Aqueous Dispersions of Polymers, *J. Colloid. Polym. Sci.*, **258**, 960 (1980).
57. **F. Dobler, T. Pith, M. Lambla, Y. Holl**; Coalescence Mechanism of Polymer Colloids 2. Coalescence with Evaporation of Water, *J. Coll. Int. Sci.*, **152**, 12 (1992).
58. **S.S. Voyutskii**; Amendment to the Papers of Bradford, Brown, and co-worker, 'Concerning Mechanisms of Film Formation from High Polymer Dispersions', *J. Polym. Sci. Part A*, **32**, 528 (1958).
59. **M. Doi, S.F. Edwards**, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publications (1986).
60. **K. Hahn, G. Ley, H. Schuller, R. Oberthür**; On particle coalescence in latex films, *J. Colloid. Polym. Sci.*, **264**, 1092 (1986).
61. **M.A. Linné, A. Klein, G.A. Miller, L.H. Sperling, G.D. Wignall**; Film Formation from Latex: Hindered Initial Interdiffusion of Constrained Polystyrene Chains Characterised by Small Angle Neutron Scattering, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B27**, 217 (1988).
62. **Y. Chevalier**; Small-angle Neutron Scattering for Studying Latex Film Structure, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 197 (1996).
63. **O. Pekcan, M.A. Winnik, M.D. Croucher**; Latex Film Formation. 3. Effect of a Coalescing Aid on Polymer Diffusion in Latex Films, *Macromolecules*, **23**, 2673 (1990).
64. **C.L. Zhao, C.H. Wang, Z. Hruska, M.A. Winnik**; Molecular Aspects of Latex Film Formation - An Energy-Transfer Study, *Macromolecules*, **23**, 4082 (1990).
65. **Y. Wang, M.A. Winnik**; Polymer Diffusion across Interfaces in Latex Films, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2507 (1993).
66. **C.H. Wang, M.A. Winnik**; *J. Chem. Phys.*, **95**, 2143 (1991).
67. **D.A. Sullivan**; *J. Coatings Tech.*, **47**, 60 (1973).
68. **K. Walker**, in *Additives for Water-based Coatings*, D.R. Karsa (Eds.), Royal Chem. Soc., S. 198 (1990).
69. **S. Kawaguchi, E. Odrobina, M.A. Winnik**; Non-ionic surfactant effects on polymer diffusion in poly(butyl methacrylate) latex films, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **16** (11), 861 (1995).
70. **C.H. Wang, M.A. Winnik, F. Haley**; *J. Coatings Tech.*, **64**, 51 (1992).
71. **D. Juhué, Y. Wang, M.A. Winnik**; Influence of a Coalescing Aid in Latex Films Studied by Atomic-Force Microscopy, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **14**, 345 (1993).
72. **N. Mohammadi, K.D. Kim, L.H. Sperling, A. Klein**; Polymer Chain Rupture and the Fracture Behavior of Glassy Polystyrene, *J. Coll. Int. Sci.*, **157**, 124 (1993).
73. **P.K. Isaacs**; *J. Macromol. Chem.*, **1** (1), 163 (1966).
74. **D. Juhué, J. Lang**; Effect of Surfactant Postadded to Latex Dispersion on Film Formation: A Study by Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, **9**, 792 (1993).
75. **D. Juhué, J. Lang**; Latex film surface morphology studied by atomic force microscopy: effect of non-ionic surfactant postadded to latex dispersion, *Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp.*, **87**, 177 (1994).

76. **B.J. Roulstone, M.C. Wilkinson, J. Hearn**; Studies on Polymer Latex Films: II. Effect of Surfactants on the Water Vapour Permeability of Polymer Latex Films, *Polym. Int.*, **27**, 43 (1992).
77. **E. Kientz, Y. Holl**; Distribution of Surfactants in Latex Films, *Coll. Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects*, **78**, 255 (1993).
78. **H.A. Edelhofer**; *J. Polym. Sci. Part C*, **27**, 291 (1969).
79. **B.R. Vijayendran, T. Bone, C. Gajria**; Surfactant Interactions in Poly(vinyl Acetates) and Poly(vinyl Acetate-butyl Acrylate) Latexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1351 (1981).
80. **J.P.S. Farinha, J.M.G. Martinho, S. Kawaguchi, A. Yekta, M.A. Winnik**; Latex film formation probed by nonradiative energy transfer: Effect of grafted and free poly(ethylene oxide) on a poly(n-butyl methacrylate) latex, *J. Phys. Chem.*, **100** (30), 12552 (1996).
81. **C.L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla**; FTIR-ATR spectroscopic determination of the distribution of surfactants in latex films, *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 823 (1987).
82. **C.L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla**; *J. Coll. Int. Sci.*, **128**, 437 (1989).
83. **K.W. Evanson, T.A. Thorstenson, M.W. Urban**; *Br. Polym. J.*, **21**, 155 (1989).
84. **K.W. Evanson, M.W. Urban**; Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes 3. The Effects of Substrate Surface-Tension and Elongation on Exudation of Surfactants, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2287 (1991).
85. **T.A. Thorstenson, M.W. Urban**; Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. 4. The Effect of Surfactant Structure on the Copolymer Surfactant Interactions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1381 (1993).
86. **E. Kientz, F. Dobler, Y. Holl**; *Polym. Int.*, **34**, 125 (1994).
87. **M.S. El-Aasser, A.A. Robertson**; *J. Coll. Int. Sci.*, **36**, 86 (1971).
88. **E.B. Bradford, J.W. Vanderhoff**; Morphological Changes in Latex Films, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 335 (1966).
89. **W.A. Côté, A.C. Day, G.W. Wilkes, R.H. Marchessault**; *J. Coll. Int. Sci.*, **27**, 32 (1968).
90. **G.W. Wilkes, R.H. Marchessault**; *J. Appl. Phys.*, **37**, 3974 (1966).
91. **H.J. Eichler, G. Enterlein, P. Glozbach, J. Munschau, H. Stahl**; *Appl. Opt.*, **11**, 372 (1972).
92. **H.J. Eichler, G. Salje, H. Stahl**; *J. Appl. Phys.*, **44**, 5383 (1973).
93. **H. Sillescu, D. Ehlich**, Application of Holographic Grating Techniques to the Study of Diffusion Processes in Polymers in *Lasers in Polymer Science and Technology: Applications*, P. Fouassier und J.F. Rabek (Eds.), CRC Press, Boca Raton (Florida), S. 211 (1990).
94. **M. Antonietti, J. Coutandin, R. Grütter, H. Sillescu**; Diffusion of labeled macromolecules in molten polystyrenes studied by holographic grating technique, *Macromolecules*, **17**, 798 (1984).
95. **C. Pies, H. Sillescu**; Diffusion of Polystyrene Micronetwork Spheres in Melts of Polyvinylmethylether, *Acta Polymerica*, **48** (7), 274 (1997).
96. **K. Gohr, W. Scharlt**; Dynamics of copolymer micelles in a homopolymer melt: Influence of the matrix molecular weight, *Macromolecules*, **33** (6), 2129 (2000).
97. **E. Bartsch, V. Frenz, S. Moller, H. Sillescu**; Colloidal Polystyrene Micronetwork Spheres - a New Mesoscopic Model of the Glass-Transition in Simple Liquids, *Physica A*, **201** (1-3), 363 (1993).
98. **C. Graf, W. Scharlt, M. Maskos, M. Schmidt**; Tracer diffusion of polyorganosiloxane nanoparticles in solution: Effects of tracer topology and particle concentration, *J. Chem. Phys.*, **112** (6), 3031 (2000).
99. **J. Coutandin, D. Ehlich, H. Sillescu, C.H. Wang**; Diffusion of Dye Molecules in Polymers above and below the Glass Transition Temperature Studied by the Holographic Grating Technique, *Macromolecules*, **18**, 587 (1985).
100. **G.I. Lashkov, A.V. Veniaminov, O.B. Ratner**; Study of diffusion of anthracene structure compounds in PMMA by holographic relaxometry, *Polymer Sci. USSR*, **28**, 487 (1986).

101. **A.V. Veniaminov, Y.E. Burunkova, A.V. Kazannikova**; Diffusion of molecules of substituted anthracene in amorphous polymers and influence of the volume of the kinetic element and of the glass-transition temperature, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **16**, 109 (1989).
102. **D. Ehlich, H. Sillescu**; Tracer diffusion at the glass transition, *Macromolecules*, **23**, 1600 (1990).
103. **G. Heuberger, H. Sillescu**; Size dependence of tracer diffusion in supercooled liquids, *J. Phys. Chem.*, **100** (37), 15255 (1996).
104. **A.V. Veniaminov, Y.N. Sedunov**; Diffusion of phenanthrenequinone in poly(methylmethacrylate): Holographic measurements., *Polymer Sci. Ser. A*, **38**, 59 (1996).
105. **A.V. Veniaminov, H. Sillescu**; Polymer and dye probe diffusion in poly(methyl methacrylate) below the glass transition studied by forced Rayleigh scattering, *Macromolecules*, **32** (6), 1828 (1999).
106. **M.P. Tonge, J.M. Stubbs, D.C. Sundberg, R.G. Gilbert**; Penetrant diffusion in poly(methyl methacrylate) near T_g : dependence on temperature and polymer weight fraction, *Polymer*, **41** (10), 3659 (2000).
107. **M.P. Tonge, R.G. Gilbert**; Testing models for penetrant diffusion in glassy polymers, *Polymer*, **42** (2), 501 (2001).
108. **C.E. Eastman, T.P. Lodge**; Self-Diffusion and Tracer Diffusion in Styrene 2-Vinylpyridine Block-Copolymer Melts, *Macromolecules*, **27** (20), 5591 (1994).
109. **M.C. Dalvi, T.P. Lodge**; Diffusion in Block-Copolymer Melts - the Disordered Region and the Vicinity of the Order-Disorder Transition, *Macromolecules*, **27** (13), 3487 (1994).
110. **R.M. Kannan, J. Su, T.P. Lodge**; Effect of composition fluctuations on tracer diffusion in symmetric diblock copolymers, *J. Chem. Phys.*, **108** (11), 4634 (1998).
111. **T.P. Lodge, M.W. Hamersky, J.M. Milhaupt, R.M. Kannan, M.C. Dalvi, C.E. Eastman**; Diffusion in microstructured block copolymer melts, *Macromol. Symp.*, **121**, 219 (1997).
112. **J.M. Zielinski, G. Heuberger, H. Sillescu, U. Wiesner, A. Heuer, Y.M. Zhang, H.W. Spiess**; Diffusion of Tracer Molecules within Symmetrical Diblock Copolymers, *Macromolecules*, **28** (24), 8287 (1995).
113. **H. Lee, T. Chang**; Hydrogen bonding of methyl red to poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl acetate) in toluene solution: A diffusion, binding, and simulation study, *Macromolecules*, **34** (4), 937 (2001).
114. **H. Lee, T. Chang**; Diffusion and equilibrium binding of methyl red in toluene solutions of polystyrene/poly(methyl methacrylate): Mixture vs random copolymer, *Macromolecules*, **32** (12), 4147 (1999).
115. **H.S. Park, T.H. Chang, S.H. Lee**; Diffusion of small probe molecule in oligomers, *J. Chem. Phys.*, **113** (13), 5502 (2000).
116. **C. Hahn, A. Wokaun**; Diffusion in surfactant systems studied by forced Rayleigh scattering, *Langmuir*, **13** (3), 391 (1997).
117. **H.J. Eichler, P. Günter, D.W. Pohl**, Laser-Induced Dynamic Gratings, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 50, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, Springer-Verlag (1986).
118. **A.E. Siegmann**; *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 545 (1977).
119. **D.B. Brayton**; *Appl. Opt.*, **13**, 2346 (1974).
120. **H. Kogelnik**; Coupled wave theory for thick hologram gratings, *Bell Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969).
121. **R.J. Collier, C.B. Burckhardt, L.H. Lin**, Optical Holography, New York, Academic Press (1971).
122. **D.R. Spiegel, A.H. Marshall, N.T. Jukam, H.S. Park, T. Chang**; Measurement of mass diffusion coefficients using nonexponential forced Rayleigh scattering signals, *J. Chem. Phys.*, **109** (1), 267 (1998).
123. **J.A. Wesson, I. Noh, T. Kitano, H. Yu**; *Macromolecules*, **17**, 782 (1984).
124. **H. Deschamps, L. Léger**; *Macromolecules*, **19**, 2760 (1986).
125. **D.R. Spiegel, M.B. Sprinkle, T. Chang**; Curvature-based analysis of nonmonotonic forced Rayleigh scattering signals, *J. Chem. Phys.*, **104** (13), 4920 (1996).
126. **B. Balinov, P. Linse, O. Söderman**; Diffusion of the Dispersed Phase in a Highly Concentrated Emulsion: Emulsion Structure and Film Permeation, *J. Coll. Int. Sci.*, **182**, 539 (1996).
127. **J. Kärger**; Zur Bestimmung der Diffusion in einem Zweibereichsystem mit Hilfe von gepulsten Feldgradienten, *Ann. Physik (Leipzig)*, **24**, 1 (1969).

128. **J. Kärger, H. Pfeifer, W. Heink**; *Adv. Magn. Reson.*, **12**, 1 (1988).
129. **D. Beckert, H. Pfeifer**; Zur Theorie der kernmagnetischen Relaxation in Zweiphasensystemen, *Ann. Phys.*, **16**, 262 (1965).
130. **J.R. Zimmerman, W.E. Brittin**; Nuclear Magnetic Resonance Studies in Multiple Phase Systems: Lifetime of a Water Molecule in an Adsorbing Phase on Silica Gel, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1328 (1957).
131. **H. Stobbe**; *Annalen*, **3559**, 1 (1908).
132. **H. Stobbe**; *Annalen*, **380**, 1 (1911).
133. **L. Hänel**; *Naturwiss.*, **37**, 91 (1950).
134. **P.J. Darcy, H.G. Heller, P.J. Strydom, J. Whittall**; Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 2. Electrocyclic Reactions of (E)- α -2,5-Dimethyl-3-furylethylidene(alkyl-substituted methylene)-succinic Anhydrides, *J. C. Soc. Perk. Trans.*, **1**, 202 (1981).
135. **H.G. Heller**, Fulgides and Related Systems in *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, W.M. Horspool und P.-S. Song (Eds.), CRC, Boca Raton (1995).
136. **R. Exelby, R. Grinter**; Phototropy (or Photochromism), *Chem. Rev.*, **61**, 247 (1965).
137. **E. Fischer**; Photochromie und photochrome Verbindungen, *ChiuZ*, **3**, 85 (1975).
138. **H. Bouas-Laurent, H. Dürr**; Organic Photochromism (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **73** (4), 639 (2001).
139. **A. Veniaminov**, Unveröffentlichte Ergebnisse, (2001).
140. **C.H. Wang, J.L. Xia**; *J. Chem. Phys.*, **92**, 2603 (1990).
141. **J. Zhang, B.K. Yu, C.H. Wang**; *J. Phys. Chem.*, **90**, 1299 (1986).
142. **A. Veniaminov, V.F. Goncharov, A. Popov**; *Opt. Spectrosc.*, **70**, 505 (1991).
143. **J.M. Bruce**, The chemistry of the quinoid compounds, Part 1, New York, Wiley (1974).
144. **P.A. Carapelluci, H.P. Wolf, K.J. Weiss**; *J. American Chem. Soc.*, **91**, 4635 (1969).
145. **J.S. Splitter, M. Calvin**; *J. Org. Chem.*, **20**, 1086 (1955).
146. **P.M. Lesko, P.R. Sperry**, Acrylic and Styrene-Acrylic Polymers in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell und M.S. El-Aasser (Eds.), Wiley, New York, S. 619 (1997).
147. **P. Deindörfer**, Protokoll zum Praktikum, AK Sillescu, Universität Mainz (2000).
148. **G.A. Vandezande, O.W. Smith, D.R. Basset**, Vinyl Acetate Polymerization in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P.A. Lovell und M.S. El-Aasser (Eds.), Wiley, New York, S. 563 (1997).
149. **A. Veniaminov**, Mündliche Mitteilung, (2001).
150. **M. Rappon, K.M. Ghazalli**; Photoinduced Reaction of Dye in Polymer Media .4. Kinetics of Photoisomerization Z-E of Aberchrome-540 in Polymer Matrices, *Europ. Polym. J.*, **31** (12), 1185 (1995).
151. **M. Rappon, K.M. Ghazalli**; Photoinduced Reaction of Dye in Polymer Media .3. Kinetics of Photocolouration of Aberchrome-540 in Polymer Matrices, *Europ. Polym. J.*, **31** (3), 233 (1995).
152. **M. Rappon, K.M. Ghazalli, S. Rochanakij**; Photo-induced reaction of dye in polymer media - V. Low-temperature photobleaching of Aberchrome 540 in polymer matrices, *Europ. Polym. J.*, **33** (10-12), 1689 (1997).
153. **T. Kardinahl, H. Franke**; Photoinduced refractive-index changes in fulgide-doped PMMA films, *Applied Physics A*, **61**, 23 (1995).
154. **A. Veniaminov**, Laufende Untersuchungen, (2001).
155. **H. Sächtling**, Kunststoff Taschenbuch, München, Hanser (1995).
156. **J. Rottstegge, K. Landfester, M. Wilhelm, H.W. Spiess, C. Heldmann**; Different types of water in the film formation process of latex dispersions as detected by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Colloid. Polym. Sci.*, **278**, 236 (2000).
157. **T. Eckert**, laufende Untersuchungen, (2001).

-
158. **J.G. DosRamos, C.A. Silebi**; *J. Colloid Interf. Sci.*, **135**, 165 (1990).
 159. **C. Tank**, Trennung und Charakterisierung komplexer Polymere und Kolloide durch Feld-Fluß Fraktionierung, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, Cuvillier Verlag, Göttingen (1996).
 160. **J. Othegraven**, Synthese und Charakterisierung von Kern/Schale-Mikronetzwerk-Kolloiden, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität (1998).
 161. **B.R. Vijayendran**; Polymer Polarity and Surfactant Adsorption, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 733 (1979).
 162. **J.G. Brodnyan, E.L. Kelley**; Studies of Adsorption onto Synthetic Latices, *J. Polym. Sci. C*, **27**, 263 (1969).
 163. **N. Sütterlin, H.J. Kurth, G. Markert**; Ein Beitrag zur Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation von Acrylsäure- und Methacrylsäureestern, *Makromol. Chem.*, **177**, 1549 (1976).
 164. **J. Coutandin**, Entwicklung eines holographischen Verfahrens zur Untersuchung sehr langsamer Transportvorgänge mit Anwendung auf die Diffusion in Polystyrol-Schmelzen, *Dissertation*, Universität Mainz (1984).
 165. **M. Lohfink**, Sondendiffusion in niedermolekularer und polymerer Matrix, *Dissertation*, Universität Mainz (1991).
 166. **F. Renth**, Langzeitselbstdiffusion in Suspensionen kugelförmiger Polymernetzwerk-Kolloide, *Dissertation*, Universität Mainz (1996).
 167. **E. Overbeck, C. Sinn, I. Flammer, J. Ricka**; Silicon avalanche photodiodes as detectors for photon correlation experiments, *Rev. Sci. Instrum.*, **69** (10), 3515 (1998).