

# Untersuchung der Ordnung und Diffusion von Polymerdispersionen bei ihrer Verfilmung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der  
Johannes Gutenberg-Universität, Mainz

Marcus Casagrande  
geboren in Frankfurt am Main

Mainz, Dezember 2000

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der Prüfung: 1. Dezember 2000

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Verfilmung wäßriger Polymerdispersionen</b>	<b>7</b>
2.1	Die vier essentiellen Schritte der Verfilmung.....	8
2.1.1	Verdichten und Ordnen der Partikel.....	11
2.1.2	Deformation der Latexpartikel .....	12
2.1.3	Fragmentierung und Segregation der hydrophilen Hüllen .....	13
2.1.4	Interdiffusion .....	15
2.2	Trocknung von Polymerdispersionen.....	25
2.2.1	Homogene Trocknung in drei Phasen.....	26
2.2.2	Aufgliederung des trocknenden Films in Schichten .....	27
2.2.3	Horizontal fortschreitende Trocknungsfront.....	29
2.2.4	Die Trocknung als treibende Kraft für die Partikeldeformation.....	31
2.2.5	Partikel- und Serumstrom während der Trocknung .....	31
<b>3</b>	<b>Streutheorie</b>	<b>35</b>
3.1	Der Formfaktor .....	37
3.1.1	Einfluß des Kontrastes .....	40
3.1.2	Einfluß der Polydispersität.....	40
3.2	Der Strukturfaktor .....	44
3.2.1	Einfluß der Partikelwechselwirkung .....	44
3.2.2	Einfluß der Polydispersität.....	45
3.2.3	Einfluß des Feststoffgehalts .....	46
3.3	Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten.....	51

<b>4</b>	<b>Synthese und Probenpräparation</b>	<b>55</b>
4.1	Emulsionspolymerisation .....	56
4.2	Synthese und Charakterisierung der Dispersionen.....	60
4.2.1	Reinacrylatdispersionen.....	61
4.2.2	Vinylacetatdispersionen.....	65
4.3	Präparation der Latexfilme .....	72
4.3.1	Gegossene Filme .....	72
4.3.2	Rakeln .....	72
4.3.3	Spincoating .....	74

<b>5</b>	<b>Experimenteller Aufbau der Meßapparaturen</b>	<b>75</b>
5.1	Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) .....	76
5.1.1	Neutronenstreuapparat D22, Grenoble .....	77
5.1.2	Neutronenstreuapparat KWS II, Jülich .....	77
5.1.3	Datenauswertung und Ermittlung absoluter Intensitäten .....	78
5.2	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) .....	80
5.3	Röntgenultrakleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie (USAX)....	82
5.3.1	Durchführung der Messungen und der Datenkorrektur.....	83
5.3.2	Vergleichende Messungen mit SAXS und USAX .....	83
5.4	Diffuse Röntgenultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall .....	86
5.4.1	Durchführung der Messung und Auswertung .....	87
5.4.2	Vergleich der Auflösung.....	88
5.5	Rasterkraftmikroskopie .....	90

6	Heterogene Trocknung von Dispersionen	91
6.1	Hautbildung bei freier Trocknung .....	92
6.2	Laterale Auftrennung der Verfilmungsphasen bei oberflächlich abgedeckter Trocknung .....	95
6.3	Röntgenultrakleinwinkelstreuung an oberflächlich abgedeckt trocknenden Proben .....	99
6.3.1	Interpretation der Streubilder .....	105
6.3.2	Quantitative Auswertung .....	110
6.4	Modell zur Trocknung unter Hautbildung .....	115

7	Aggregation und Kristallisation von Emulgatoren in Latexfilmen	121
7.1	Das Verhalten von Stabilisatoren während der Verfilmung .....	122
7.2	Die Segregation von Natriumdodecylsulfat in Polyacrylatfilmen .....	124
7.3	Röntgenkleinwinkelstreuung an getrockneten Filmen .....	126
7.4	Ultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall .....	135
7.5	Anordnung von Emulgatorclustern im trockenen Film .....	139
7.5.1	Veränderung der Emulgatorverteilung während der Verfilmung .....	140
7.5.2	Einfluß der Partikelordnung auf die Aggregation .....	148
7.6	Zusammenfassung und Diskussion .....	152

## 8 Einfluß des Comonomers auf die Interdiffusion 155

8.1	Verteilung von Natriumethansulfonat in der Dispersion .....	156
8.2	Neutronenkleinwinkelstreuexperimente .....	158
8.2.1	Untersuchungen an PMMA .....	158
8.2.2	Untersuchungen der Polyvinylacetatproben .....	160
8.3	Zusammenfassung .....	169

## 9 Zusammenfassung 171

## Anhang 177

I.	Literaturverzeichnis .....	179
II.	Publikationen und Konferenzbeiträge .....	199
III.	Danksagung.....	200
IV.	Weitere Messungen und Meßdaten .....	202
V.	Konstruktionszeichnungen.....	223
VI.	Lebenslauf.....	231

# 1

## Einleitung

Der Begriff kolloidales System bezeichnet allgemein einen eigenständigen Aggregatzustand, in dem eine Substanz feinteilig dispergiert in einem kontinuierlichen Dispergiermedium vorliegt. In Abhängigkeit der beteiligten Phasen bezeichnet man das kolloidale System als Emulsion bzw. Dispersion, je nachdem, ob es sich um eine Flüssigkeit oder einen Feststoff handelt, der in einer zweiten, flüssigen Phase dispergiert ist.

Bei Polymerdispersionen handelt es sich um ein kolloiddisperses System, bei dem Kunststoffpartikel einer typischen Größe von 10 bis 1000 nm unter Zuhilfenahme oberflächenaktiver Substanzen, wie niedermolekularen Tensiden und Schutzkolloiden, in einem flüssigen Medium dispergiert werden. Im Englischen wird ein solches System, in Abweichung zum deutschen Sprachgebrauch, als „Emulsion“ bezeichnet. Die Diskrepanz in der Bezeichnung erklärt sich dadurch, daß die Eigenschaften von Polymeren, in Abhängigkeit von Glas temperatur und Kettenlänge, von einer viskosen Flüssigkeit bis hin zu einem spröden Festkörper variieren können. Entsprechend kann es sich bei einer Verteilung von Polymerpartikeln in Wasser in Abhängigkeit des Polymers und der äußeren Parameter genaugenommen sowohl um eine Dispersion als auch um eine Emulsion handeln. Dessen ungeachtet wird ein solches System im weiteren Verlauf als Polymerdispersion oder als „Latex“ bezeichnet. Dieser in der Literatur weit verbreitete Begriff geht auf die natürlich vorkommende Kautschukmilch (*Hevea brasiliensis*) zurück und wird allgemein als Synonym für Polymerdispersionen verwendet, insbesondere wenn diese durch Emulsionspolymerisation feinteilig hergestellt werden.

Neben der in der Forschung wichtigen Anwendung als Modellsystem zur Untersuchung des Verhaltens von Vielteilchensystemen im Grenzbereich zwischen Ordnung und Unordnung [Pus 90], [Mad 95] haben sich Polymerdispersionen heute zu einem unentbehrlichen Rohstoff in den verschiedensten Industriezweigen entwickelt. Bereits 7% der Gesamtproduktion an Kunststoffen weltweit werden in Form von Dispersionen hergestellt [DIS 99]. Dies entspricht einer Menge von etwa 10 Mio t 50%iger wäßriger Dispersion. Diese Zahlen, ebenso wie die große Beachtung des Themas in der Literatur [BLA 66], [HÖL 69], [REI 69], [WAR 72], [BLA 75], [PII 82], [BUS 85], [POE 86], [ATH 91], [PRO 96], [ASU 97], [LOV 97], [DIS 99], machen deutlich, welche große Bedeutung Polymerdispersionen in den letzten Jahrzehnten erlangt haben.

Die Eigenschaften der Dispersionen und mit ihnen auch die Eigenschaften des resultierenden Produkts können heute durch Art und Menge von Zusatzstoffen, Wahl der Monomere und Prozeßführung in einem weiten Bereich variiert werden. Entsprechend vielfältig sind Dispersionen einsetzbar und ihre Anwendungsbereiche gefächert. Ein großer Anwendungsbereich ist derjenige moderner Klebstoffe, die heute weitestgehend auf Polymerdispersionen basieren. Ihre Anwendung reicht von der Verklebung von Textilfasern in Vliesware und Teppichböden über die Haftklebstoffe auf Etikettenrücken bis zu wasserfesten Fliesenklebern. In einem Großteil der Anwendungen werden Dispersionen in Form von Filmen verwendet. Als Beschichtungen schützen und veredeln sie die Oberflächen verschiedenster Werkstoffe. In Abhängigkeit der Anwendung, die von der Holzlasur über Hochglanz- und Außenfarben bis hin zu Rostschutzanstrichen reicht, sind dabei die Anforderungen an die Schutzschichten sehr vielfältig. Auch Folien, die verderbliche Lebensmittel und Arzneimittel schützen, ebenso wie Latexhandschuhe, die mit Hilfe aufwendiger Tauchverfahren hergestellt werden, basieren auf Latexdispersionen. Erst die Zuhilfenahme von Dispersionen ermöglicht es, die Oberflächen von Papier so zu verbessern, daß Drucke in exzellenter Qualität erreicht werden.

In einem Großteil der Anwendungen stehen Dispersionen in direkter Konkurrenz zu entsprechenden Polymerlösungen. Aufgrund deutlicher Vorteile der wäßrigen Dispersionen gegenüber Lösungen werden diese zunehmend von Produkten basierend auf Dispersionen verdrängt. Das Fließverhalten von Dispersionen ist ein besonderer Vorteil dieses Aggregatzustandes. Dispersionen können einen vielfach höheren Polymergehalt aufweisen als Polymerlösungen und trotzdem gut fließfähig sein, da die Polymerketten in den Latexpartikeln eingeschlossen sind und sich dadurch nicht, wie bei einer Polymerlösung, in einem weitreichenden Netzwerk verhaken können. Die Viskosität wird nicht nur durch den Feststoffgehalt be-

stimmt, sondern kann durch die Partikelgröße und Größenverteilung in einem großen Bereich variiert werden. Durch geschickte Wahl der Partikelgrößenverteilung sind heute fließende Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von über 70% realisierbar. In manchen Fällen ist, wie das Beispiel strukturviskoser Dispersionen zeigt, auch eine Abstimmung des Fließverhaltens auf besondere Anforderungen möglich. Diese Art von Dispersionen zeigt im Ruhezustand höhere Viskosität und wird unter Scherung dünnflüssig. Diese Eigenschaft wird bei der Herstellung nicht tropfender Anstriche ausgenutzt. Solche Farben lassen sich mit dem Pinsel unter geringem Kraftaufwand aufbringen, laufen dann aber nicht mehr von der Wand herunter.

Auch unter umwelttechnischem Gesichtspunkt besitzen Dispersionen große Vorteile. Durch ihren Einsatz ist es vielfach möglich, Polymerlösungen durch wasserbasierende Dispersionen mit gleichen oder häufig sogar verbesserten Eigenschaften zu ersetzen und auf den Einsatz organischer Lösungsmittel annähernd vollständig zu verzichten. Der Ersatz von organischen Lösungsmitteln durch Wasser ermöglicht es, ein Hochleistungsprodukt mit umweltfreundlichen Eigenschaften kosteneffizient herzustellen.

Insbesondere der Aspekt der Umweltverträglichkeit hat in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Strengere Umweltbestimmungen und wachsendes Umweltbewußtsein des Konsumenten haben zu einem stetig steigenden Bedarf an verbesserten und neuen, umweltfreundlichen Produkten geführt. Die Entwicklung solcher Produkte stellt eine Herausforderung dar, die eine umfassende Kenntnis auf diesem Wissensgebiet voraussetzt und die Forschung auf diesem Gebiet motiviert.

Wie die Beispiele deutlich gemacht haben, ist bei den meisten Anwendungen die Umwandlung der Dispersion in einen Film von zentraler Bedeutung, da deren Verlauf die anwendungsrelevanten Eigenschaften des resultierenden Films maßgeblich mitbestimmt. Damit ist das Verständnis dieses Prozesses, der allgemein als Verfilmung oder Filmbildung von Polymerdispersionen bezeichnet wird, der Schlüssel zur Optimierung und zur Entwicklung verbesserter Systeme mit individuell auf Anwendungsanforderungen abgestimmten Endigenschaften.

In diesem Zusammenhang ist vor allem der maßgebliche Einfluß des Verhaltens von Zusatzstoffen in der Dispersion während der Verfilmung hervorzuheben. Diese Zusatzstoffe sind notwendig, da der Aggregatzustand der Dispersion, aufgrund seiner großen, inneren Oberfläche, gegenüber der entsprechenden Volumenphase thermodynamisch instabil ist. Durch Zusammenlagerung (Agglomeration) kann die Oberfläche reduziert werden und das System in einen thermodynamisch günstigeren Zustand übergehen. Dieser als Koagulation bezeichnete Prozeß kann durch Zugabe von Salzen, Säuren oder Lösungsmitteln, ebenso wie

durch äußere Einflüsse wie Scherung und Gefrieren, beschleunigt werden. Um diesen bei der Lagerung und der Produktion unerwünschten Prozeß zu vermeiden, ist es notwendig, stabilisierende Zusatzstoffe zuzufügen, die sich vorzugsweise an der Oberfläche der Partikel anlagern und einer Koagulation entgegenwirken. Daher zeigen Latexfilme im Gegensatz zu Polymerfilmen aus Lösungen nicht ausschließlich die Eigenschaften des reinen Polymers, sondern sind zusätzlich durch die Eigenschaften der Stabilisatoren sowie deren Verhalten während und nach der Verfilmung geprägt.

Diese Arbeit ist im Rahmen eines gemeinsamen Projektes (Förderungskennzeichen 03N30185 bzw. 03N3018A5) des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung in Mainz und der Firma Hoechst AG (01.07.95 – 30.06.97) bzw. Clariant GmbH (01.10.97 – 31.03.99) entstanden. Zentrale Aufgabe des Projektes war eine methodenübergreifende Untersuchung des Verfilmungsprozesses von Polymerdispersionen mit der Zielsetzung, einen tieferen Einblick in den Verlauf der Verfilmung praxisrelevanter, wasserbasierender Dispersionen zu gewinnen. Es sollten wissenschaftlich fundierte Modelle entwickelt werden, die den Prozeß der Verfilmung und den Einfluß der Zusammensetzung der Dispersion auf den Ablauf des Prozesses sowie die Eigenschaften des Endproduktes beschreiben. Dadurch soll eine nachhaltige Optimierung der Eigenschaften von Latexfilmen sowie die Erschließung neuer Anwendungsgebiete ermöglicht werden, um somit die Anwendung von lösungsmittelhaltigen Systemen zugunsten umweltfreundlicherer, wäßriger Dispersionen weiter zu verdrängen [Fis 99].

Innerhalb des Projektes hat sich die vorliegende Arbeit schwerpunktmäßig mit der Untersuchung und Analyse des Verfilmungsprozesses mit Hilfe von Streumethoden beschäftigt. Daneben wurden auch andere ergänzende Methoden, wie die Rasterkraftmikroskopie und die Lichtmikroskopie verwendet.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 6) steht die Untersuchung des prinzipiellen Ablaufs der Verfilmung mit Hilfe der Lichtmikroskopie und der Kleinwinkelstreuung an einem praxisrelevanten System aus Reinacrylatlatexpartikeln im Vordergrund. Zielsetzung ist hierbei ein allgemeingültiges Modell der Verfilmung zu entwickeln, das auch als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen soll.

In den folgenden Abschnitten wird auf den spezielleren Aspekt der Zusammensetzung des Systems, das Verhalten der einzelnen Komponenten während der Verfilmung und die Einflüsse dieses Prozesses auf die Filmeigenschaften eingegangen. Kapitel 7 beschäftigt sich mit dem Verhalten niedermolekularer Tenside während der Verfilmung. Die Verwendung von Ultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall, Röntgenkleinwinkel- und

Weitwinkelstreuung sowie Neutronenkleinwinkelstreuung ermöglicht eine Untersuchung der Fragestellung unter verschiedenen Gesichtspunkten. So kann beispielsweise der zeitliche Verlauf des Wachstums, die Kristallisation und die räumliche Anordnung der Aggregate untersucht werden.

Gegenstand des letzten Abschnitts (Kapitel 8) ist die Untersuchung der für die mechanischen Eigenschaften des Films essentiellen Verschmelzung der Partikel durch Vermischung der Polymermoleküle über die Partikelgrenzflächen hinaus. Durch die Synthese von speziell Deuterium-markierten Latices war es möglich, mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung diesen Prozeß auf molekularer Ebene zu beobachten und so den Einfluß stabilisierender Zusatzstoffe zu untersuchen.



# 2

## Verfilmung wäßriger Polymerdispersionen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über den Ablauf der Verfilmung wäßriger Polymerdispersionen. Allgemein wird unter der Verfilmung wäßriger Polymerdispersionen der Übergang der wäßrigen Dispersion (in Wasser dispergierte Polymerteilchen) in einen transparenten Polymerfilm mit mechanischer Stabilität verstanden. Dieser Vorgang kann in vier für eine vollständige Verfilmung notwendige Schritte gegliedert werden. Zunächst werden diese vier Schritte kurz vorgestellt und anschließend eingehend anhand der aktuellen Literatur diskutiert. Außerdem werden die wichtigsten Aspekte derjenigen Modelle diskutiert, die sich mit den makroskopisch zu beobachtenden Phänomenen, wie beispielsweise der Hautbildung, beschäftigen.

## 2.1 Die vier essentiellen Schritte der Verfilmung

Verdampft Wasser aus einer Polymerdispersion, so bildet sich bei hinreichend hoher Temperatur ein transparenter Film mit mechanischer Stabilität. Dieser physikalische Übergang von Polymerpartikeln in wäßriger Dispersion in einen transparenten, mechanisch stabilen Film wird als Verfilmung oder Filmbildung bezeichnet. Trotzdem die Filmbildung bereits seit über 40 Jahren Gegenstand der Forschung ist, hat erst das Zusammenspiel moderner spektroskopischer und mikroskopischer Methoden in den letzten Jahren einen tieferen Einblick in den Prozeß der Verfilmung und in die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften der Filme ermöglicht [WIN 97B].

Die Verschiedenheit der einzelnen Untersuchungsergebnisse zeigt, daß es nicht möglich ist, ein einheitliches, allgemein gültiges Modell für die Verfilmung zu entwerfen. Vielmehr müssen individuelle Beschreibungen gefunden werden, die den Vorgang der Verfilmung unter Berücksichtigung der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Dispersion sowie der äußeren Parameter, unter denen die Verfilmung stattfindet, beschreiben. Der Verlauf läßt sich jedoch in vier essentielle Schritte unterteilen, die grundsätzlich stattfinden. Jeder dieser Schritte leistet einen Beitrag zu den endgültigen Eigenschaften des entstehenden Films und ist damit unverzichtbar für eine vollständige Filmbildung. Die einzelnen Schritte sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

Im ersten Schritt (Abbildung 2.1, A  $\Rightarrow$  B), der Partikelverdichtung, nimmt die Konzentration der Latexpartikel durch das Verdampfen des Wassers zu. Dies führt schließlich zu einer Anordnung dichtest gepackter Kugeln, in der sich die Partikel direkt berühren (Darstellung B). Die Anordnung der Partikel ist von den Eigenschaften der Dispersion sowie von den äußeren Bedingungen während des Trocknens abhängig. Stark repulsive Wechselwirkung und geringe Polydispersität der Latexpartikel sowie eine geringe Ionenstärke begünstigen die Anordnung auf einem meist kubisch flächenzentrierten Gitter. Für in der Praxis verwendete Systeme ist aufgrund der hohen Polydispersität jedoch häufiger eine zufällige Packung der Partikel („random closed packing“) zu finden.

Ein weiteres Verdampfen des Lösungsmittels führt im zweiten Schritt (Abbildung 2.1, B  $\Rightarrow$  C) zur Deformation der Partikel in der Weise, daß sie einen kontinuierlichen, lückenlosen Film bilden. In diesem Zustand besitzt der Film noch keine mechanische Stabilität.

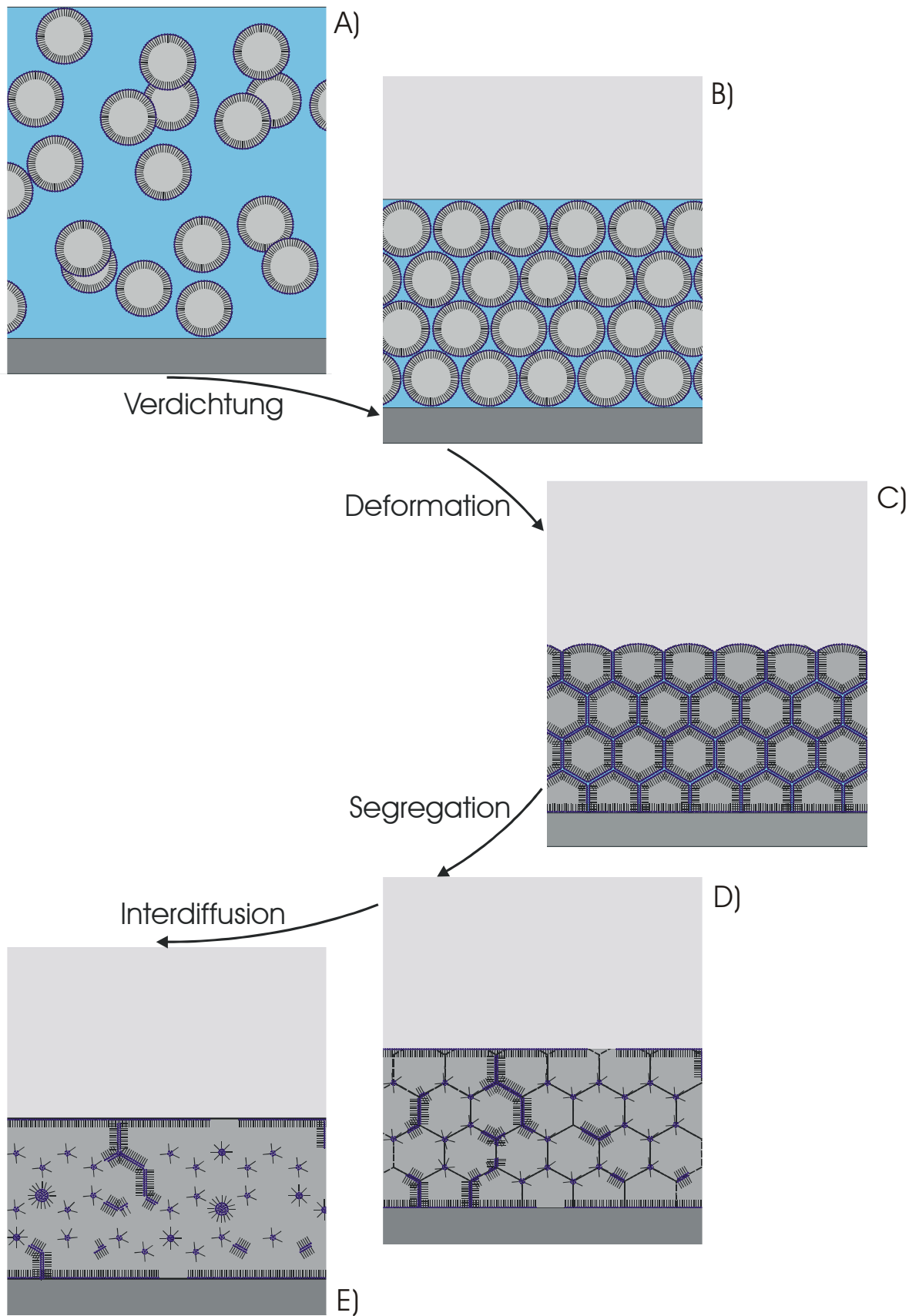


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der vier Verfilmungsschritte, deren Ablauf Voraussetzung für einen transparenten, mechanisch stabilen Film ist.

An der Oberfläche der Partikel befinden sich in der Regel oberflächenaktive Moleküle, welche die Dispersion stabilisieren. Sie bilden eine hydrophile Schicht um die Partikel, die im Verlauf des dritten Schrittes, der sogenannten Fragmentierung und Segregation, aufbricht. Es ist zu bemerken, daß in der Kolloidchemie mit Koaleszenz das Zusammenfließen zweier Tropfen bezeichnet wird. Die Abgrenzung zwischen den Tropfen ist nach erfolgter Koaleszenz nicht mehr vorhanden. Im Zusammenhang mit der Filmbildung und im Rahmen dieser Arbeit kommt dem Begriff eine andere Bedeutung zu. Durch die Koaleszenz kommen die Polymerkerne unter den hydrophilen Schichten in direkten Kontakt, behalten aber ihren individuellen Charakter.

Das Aufbrechen ist sehr stark von der chemischen Natur der Moleküle und der Fixierung an der Oberfläche der Partikel abhängig. Handelt es sich um rein physisorbierte Tenside, so können sie zeitgleich mit der Deformation zu größeren Clustern in die Zwickel zwischen den Partikeln zusammengeschoben werden. Dieser Vorgang kann sich aber auch über einen Zeitraum von mehreren Wochen erstrecken. Im Gegensatz dazu verbleiben kovalent gebundene Komponenten an der Oberfläche der Partikel [CHE 92] und bilden eine Hülle, die einen direkten Kontakt der Polymerpartikelkerne verhindern. Erst Tempern eines solchen Systems führt zum Aufbrechen dieser Hüllen und zu einem Zusammenklumpen des hydrophilen Materials in größere Cluster.

Die Segregation ist für den ungehinderten Ablauf des letzten Schrittes der Verfilmung, der Interdiffusion, von großer Bedeutung. In diesem Schritt (Abbildung 2.1, C  $\Rightarrow$  D) diffundieren die Polymerketten aus ihrem ursprünglichen Partikel in die benachbarte Umgebung. Durch diesen Schritt verlieren die Partikel ihre individuelle Identität, und es bildet sich ein kontinuierlicher Polymerfilm mit mechanischer Stabilität.

Die Filmbildung kann, wie auch eigene Untersuchungen gezeigt haben, nicht in jedem Fall als eine zeitlich trennbare Abfolge der vier diskutierten Schritte betrachtet werden. Vielmehr können die einzelnen Schritte, je nach betrachtetem System und äußeren Bedingungen, parallel ablaufen, ganz oder teilweise ausbleiben oder erst bei höheren Temperaturen einsetzen. In einigen Fällen ist auch ein komplexerer Verlauf der Verfilmung mit zusätzlichen Teilschritten zu beobachten.

Für die Bildung eines vollwertigen Films sind die vier behandelten Teilprozesse, unabhängig vom betrachteten System und den äußeren Bedingungen, notwendig. Diese Tatsache wird durch die außerordentliche Wichtigkeit der Temperatur für den Verlauf der Verfilmung belegt. Nur oberhalb der sogenannten **minimalen Filmbildungstemperatur (MFT)** bildet sich ein transparenter Film mit mechanischer Stabilität aus (an dieser Stelle sei angemerkt, daß die

MFT nicht in jedem Fall eine eindeutige Kenngröße ist, siehe dazu [DUC 98]). Unterhalb dieser Temperatur resultiert ein trüber, brüchiger Film oder ein Pulver. Die minimale Filmbildungstemperatur entspricht der Glasatemperatur  $T_g$  des durch die Gegenwart von Wasser und anderen Additiven hydroplastifizierten Latexpolymers [ZOS 96]. Offensichtlich ist die Mobilität des Polymers unterhalb der MFT so stark eingeschränkt, daß sowohl der für die Kontinuität des Films verantwortliche Schritt der Deformation als auch die für die mechanische Festigkeit des Films verantwortliche Interdiffusion nicht stattfinden kann.

### 2.1.1 Verdichten und Ordnen der Partikel

Seitdem LUCK ET AL. [LUC 63] über Bragg-Reflexe in opalisierenden Dispersionen berichtet hat, ist klar, daß es im Verlauf der Trocknung zu einer Bildung regelmäßig geordneter, kristalliner Bereiche kommen kann (Kolloidkristalle).

Im Falle von Latexpartikeln mit langreichweitiger, repulsiver Wechselwirkung bei geringer Ionenstärke kommt es bereits in der flüssigen Dispersion bei einem Feststoffgehalt von etwa 10% zu einer Ordnung [JOA 90]. Diese Ordnung überträgt sich bei weiterer Trocknung auf die Kugelpackung. Aber auch für den Fall einer ungeordneten Dispersion findet man für monodisperse Latexpartikel nach der Trocknung meist eine geordnete Kugelpackung. Offensichtlich bildet sich hier eine Ordnung während der letzten Verdichtung (Koagulation) der Partikel aus. In diesem Zusammenhang ist die Geschwindigkeit der Trocknung für die Güte der Ordnung von größter Bedeutung [WAN 92B], [ROU 91], [ROU 92]. Eine langsame Trocknung begünstigt einen höheren Ordnungsgrad. Eine schnelle Trocknung, ebenso wie eine hohe Polydispersität, stört die Ordnung der Kugelpackung. Diese Tatsache erklärt, daß Dispersionen mit kleineren Partikeldurchmessern in der Regel eine höhere Unordnung zeigen [WAN 92A], [JUH 95]. Überschreitet die Polydispersität ein gewisses Maß, so bildet sich eine Packung zufällig angeordneter Partikel („random closed packing“) aus [DIN 98]. Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Ordnung der Partikel ist die Ionenstärke im Serum der Dispersion. Mit zunehmendem Ionengehalt in Lösung wird die repulsive Wechselwirkung zwischen den Partikeln stärker abgeschirmt und die Stabilität der Dispersion verringert. Dies führt zur vorzeitigen Koagulation der Partikel (Ausflockung) und damit zu einer Störung der Partikelordnung. Aus diesem Grund stabilisieren ionische Emulgatoren Dispersionen bis zu einem gewissen Maß, solange sie an der Oberfläche der Partikel sitzen, führen aber im Überschuß zu einer Destabilisierung. Dies wird durch elektronenmikroskopische Untersuchungen von

WANG ET AL. [WAN 92B] bestätigt. Sie beobachten durch die Zugabe von SDS eine deutliche Abnahme der Partikelordnung in Filmen.

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Experimenten mit den verschiedensten Methoden durchgeführt, um die Art der Ordnung zu ermitteln. Unterschiedliche Packungsarten wie die hexagonal (hcp) oder kubisch (ccp) dichteste Kugelpackung oder auch weniger dichte Anordnungen, wie beispielsweise eine kubisch innenzentrierte Packung, sind prinzipiell denkbar. Am häufigsten tritt jedoch eine kubisch dichteste Kugelpackung auf [JOA 90], [RIE 92], [RIE 95], [ASH 90], [VERS 94]. Hat sich die Kugelpackung ausgebildet, so sind die Partikel in ihrer Lage zueinander fixiert. Weitere Schrumpfung der Struktur kann nur noch als Ganzes erfolgen. Ist die räumliche Anordnung der Latexpartikel und die daraus resultierenden Positionen der Partikelzwischenräume sowie der Defekte und Löcher in der Kugelpackung festgelegt, so werden sie in den Film übernommen [BAL 89].

### 2.1.2 Deformation der Latexpartikel

In diesem Schritt wird der Film über das Maß der dichtesten Kugelpackung hinaus komprimiert. Dabei werden die Partikel zu Polyedern deformiert, so daß sie das zuvor unbesetzte, interpartikuläre Volumen der Packung ausfüllen. Waren die Partikel in der Kugelpackung kubisch flächenzentriert angeordnet, so deformieren sie isotrop und bilden reguläre rhomboedrische Dodekaeder, wie beispielsweise die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von WANG ET AL. zeigen [WAN 92]. Eine statistische Kugelpackung führt zu zufälligen Wigner-Seitz-Polyedern. Nach Abschluß dieses Vorgangs hat sich ein lückenloser Film gebildet. Der zuvor trübe Film wird durch die Verdichtung transparent, da die streuenden Partikelzwischenräume durch die Deformation verschwinden. Es ist allerdings zu beachten, daß ein transparent erscheinender Film kleine Einschlüsse aufweisen kann [KED 95], die Transparenz somit kein Kriterium für eine abgeschlossene Kompaktierung oder die vollständige Trocknung des Films ist.

Das Problem der Deformation beinhaltet im Prinzip zwei Fragestellungen. Zum einen ist dies die Frage nach den Kräften, welche die Deformation verursachen, und zum anderen die Frage nach der Natur der Partikeleigenschaften, die der Deformation entgegenwirken.

Erste Bemühungen um ein Modell [DIL 51], das die Deformation der Latexpartikel beschreibt, nehmen ein viskoses Fließen der sich berührenden Teilchen an. In einer Vielzahl von Experimenten ist gezeigt worden, daß der Schritt der Deformation zwar stark von der Temperatur, nicht aber von der molaren Masse des Polymers abhängt. Das Molekulargewicht

des Polymers in den Latexpartikeln und die damit zusammenhängende Viskosität sind oftmals so hoch, daß eine Beschreibung der Deformation im Sinne viskosen Fließens im betrachteten Zeitfenster nicht zutreffen kann. Aus diesem Grund gehen die meisten Theorien von einer elastischen Deformation aus.

Von HERTZ [HER 81] wurde eine Theorie entwickelt, welche die elastische Deformation kugelförmiger Körper beschreibt. Sie untersucht die Größe der Berührungsfläche in Abhängigkeit vom Druck, mit dem die Kugeln aufeinander gepreßt werden. ROBERTS [ROB 71] zeigte, daß die Theorie für geringen Druck von der Realität abweicht. Es kann hieraus gefolgert werden, daß neben dem der Elastizität entgegenwirkenden äußeren Druck die Oberflächenspannung zur Maximierung der Kontaktfläche zwischen den Partikeln beiträgt. Dies berücksichtigen JOHNSON, KENDALL und ROBERTS in ihrer „JKR-Theorie“ [JOH 71], [KEN 80]. Diese wurde wiederum von KENDALL und PAGET [KEN 82], [KEN 87] auf die Deformation von Latexpartikeln während der Filmbildung übertragen. Eine umfassende Beschreibung der Deformation liefert allerdings erst die Annahme eines viskoelastischen Verhaltens der Partikel (MAZUR und PLAZEK [MAZ 94]).

### 2.1.3 Fragmentierung und Segregation der hydrophilen Hüllen

Um eine vorzeitige Koagulation zu vermeiden, enthalten Dispersionen Stabilisatoren, die eine hydrophile Schutzschicht an der Partikeloberfläche ausbilden. Die Stabilisation kann sowohl sterischer als auch elektrostatischer Natur sein, oder eine Kombination aus beiden. Tenside sind von Beginn an in der Dispersion enthalten, da sie bereits für die Emulsionspolymerisation essentiell sind und verbleiben auch im fertigen Latexfilm. Latexfilme stellen deshalb ein Mehrkomponentensystem dar, im Gegensatz zu Filmen aus Polymerlösung, die nach Verdunsten des Lösungsmittels nur noch die Eigenschaften des reinen Polymers zeigen.

Aufgrund der unterschiedlichen Natur der verwendeten Stabilisatoren kann keine allgemeingültige Aussage über deren Verhalten während und nach der Verfilmung sowie über ihren Einfluß auf die resultierende Beschichtung gemacht werden. Ihr Verhalten ist abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stabilisatoren und des Polymers und müssen folglich mit individuellen Modellen, in Abhängigkeit dieser Eigenschaften, beschrieben werden. Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der Frage beschäftigt, wie der Emulgator räumlich im fertigen Film verteilt ist. VOYUTSKI [VOY 58], [VOY 63] hat gezeigt, daß Emulgator sowohl fein verteilt (gelöst) als auch in Form größerer Aggregate vorliegen kann. In anderen Fällen wurde beobachtet, daß der Emulgator im gesamten Verlauf der Ver-

filmung an der Oberfläche der Latexpartikel verbleibt. Die Eigenschaften des Films sind in starkem Maß von der Verteilung des Stabilisators abhängig. Die Ausbildung zweier Phasen, die jeweils die Eigenschaften der reinen Komponente beibehalten, führt zu einer stärkeren Beeinflussung der Filmeigenschaften als eine homogene Verteilung des Emulgators in der Polymermatrix.

#### *2.1.3.1 Bildung hydrophiler Schichten durch Comonomerzugabe*

Zur Stabilisierung von Dispersionen werden häufig hydrophile Comonomere zugegeben, die im Verlauf der Reaktion in die Oberfläche der Latexpartikel integriert werden. Sie bilden zusammen mit den Tensiden eine kontinuierliche, hydrophile Membran um die Partikel aus. Wie verschiedene Untersuchungen [JUH 94], [WIN 92], [CHE 92] gezeigt haben, können diese hydrophilen Schichten während der Verfilmung an der Oberfläche der Partikel verbleiben. Ob die Membranen aufbrechen oder während der Verfilmung stabil bleiben, ist von der Verankerung der Membrankomplexe auf der Partikeloberfläche und von ihrer Mobilität abhängig [JOA 93]. Bleibt die Membran stabil, kann dies abhängig von ihrer Natur zur Behinderung und sogar zur vollständigen Unterdrückung der Interdiffusion führen [WIN 92], [JUH 93], [JOA 96]. Solche Filme sind in hohem Maße wasserdurchlässig und häufig sogar im Wasser vollständig redispersierbar [VAN 92C].

#### *2.1.3.2 Emulgatorverteilung in Latexfilmen*

Eine der zentralen Eigenschaften für die Verteilung des Emulgators im Film ist die Verträglichkeit von Emulgator und Polymer [PAD 83]. VANDERHOFF ET AL. [BRA 72], [VAN 73] untersuchen eine Serie unterschiedlicher Tenside und beobachten deren Ausscheidung an der Filmoberfläche, sobald das Tensid mit dem Polymer unverträglich wird. Nichtionischer Emulgator ist häufig insbesondere mit gebräuchlichen Acrylat- und Methacrylatpolymeren mischbar. Dies führt zu einer homogenen Verteilung der Tenside in der Polymermatrix des resultierenden Films. Die Filmeigenschaften werden in der Regel deutlich geringer beeinflusst als durch eine heterogene Verteilung. Die Tenside wirken als Plastifizierungsmittel und verbessern häufig sogar die Eigenschaften der Beschichtung [KAW 95].

Anders ist dies bei ionischen Emulgatoren. Sie tendieren meist aufgrund ihres amphiphilen Charakters zur Segregation. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Tenside in Domänen im Inneren des Films aggregieren oder sich an den Grenzflächen anreichern können [KIE 93], [ROU 91], [ROU 92A], [EVA 91A-C], [THO 91], [THO 93A-E], [THO 94], [URB 90].

Solche Aggregationen stellen immer eine mechanische Schwachstelle im Film dar. Eine Anreicherung an der Substrat-Polymer-Grenzfläche kann zu einem Ablösen des Films vom Substrat führen. Eine Anreicherung an der Polymer-Luft-Grenzfläche führt zu einer Störung der Filmoberfläche und damit zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften. Auch im Inneren des Films beeinflussen die Cluster die mechanischen Eigenschaften, wie WANG ET AL. [WAN 92B] sehr anschaulich mit elektronenmikroskopischen Bildern an Gefrierbruchproben gezeigt hat.

## 2.1.4 Interdiffusion

Diffusion von Polymerketten an Grenzflächen bildet die Grundlage für das Verständnis des Prozesses der Mischung und der Homogenisierung von Makromolekülen. In dem weiten Feld der Interdiffusion stellt die Verfilmung von Polymerdispersionen nur einen von vielen Aspekten dar.

Die Interdiffusion an Grenzflächen kann durch verschiedene Parameter, wie den Diffusionskoeffizienten, die Penetrationstiefe, die Zugfestigkeit und die Anzahl der Interpartikelverschlaufungen charakterisiert werden. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte im Verständnis der Interdiffusion von Polymeren gemacht und basierend auf dem Reptationsmodell von DE GENNES [DEG 71], [DOI 86] verschiedene Theorien entwickelt, die das Verhalten dieser Parameter in Abhängigkeit von Temperatur und Molekulargewicht beschreiben.

### 2.1.4.1 Theorie der Diffusion

Der Transport von Materie in einem System durch zufällige molekulare Bewegung wird allgemein als Diffusion bezeichnet. Liegt ein Konzentrationsgradient vor, so ist nach dem ersten Fickschen Gesetz die resultierende Teilchenstromdichte  $J$  proportional dem Gradienten  $dc/dx$ :

$$J = -D \frac{dc}{dx}. \quad (2-1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $D$  wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet. Das negative Vorzeichen macht deutlich, daß der Transport gegen den Gradienten erfolgt und damit zu einem Konzentrationsausgleich führt.

Die zeitliche Änderung der Konzentration für zeitabhängige Diffusionsprozesse wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2-2)$$

Für die Randbedingungen, daß sich alle Teilchen zu Beginn ( $t = 0$ ) innerhalb einer Fläche  $A$  (bei  $x = 0$ ) befinden und daß die Stoffmenge der diffundierenden Komponente  $n_0$  immer gleich sein soll, ergibt die Lösung der Differentialgleichung (2-2):

$$c = \frac{n_0}{A\sqrt{\pi \cdot Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2-3)$$

Aus dieser Beziehung kann nun die mittlere Entfernung  $\langle x \rangle$ , die ein diffundierendes Teilchen nach der Zeit  $t$  zurückgelegt hat

$$\langle x \rangle = 2\sqrt{Dt/\pi} \quad (2-4)$$

und der mittlere quadratische Abstand vom Ausgangsort bestimmt werden

$$\langle x^2 \rangle = 2 \cdot Dt. \quad (2-5)$$

Das resultierende Zeitverhalten ist für Ficksche Diffusion charakteristisch.

Polymere zeigen ein komplexeres Zeitverhalten. Hier wird die Diffusion von der Kettennatur der Moleküle bestimmt. Eine Behinderung der Diffusion durch gegenseitige Verschlaufungen der Ketten und die Tatsache, daß die Ketten sich nicht durchdringen können, muß berücksichtigt werden. Das bekannteste Modell, das diesen Effekt einschließt, ist das Reptationsmodell von DE GENNES [DEG 71]. Nach diesem Bild ist die Bewegung der Segmente von Ketten in einer Polymerschmelze durch Verschlaufungen eingeschränkt. Die aus den Verschlaufungen resultierende Behinderung wird durch eine fiktive Röhre dargestellt. Nur innerhalb der Röhre kann sich die Kette frei, das heißt Rouse-artig, bewegen.

Nach diesem Modell können verschiedene Zeitregime unterschieden werden, in denen der Einfluß der anderen Ketten unterschiedlich auf die Zeitabhängigkeit der Segmentdynamik wirkt [DOI 86].

Für kleine Diffusionszeiten wirkt sich die Beschränkung durch die Röhre noch nicht aus. In diesem Zeitbereich kann die Bewegung der Kettensegmente mit dem Rouse-Modell beschrieben werden. Die mittlere quadratische Segmentverschiebung  $\langle x^2 \rangle$  ist dabei proportional zu  $\sqrt{t}$ . Für größere Diffusionswege ist die Bewegung senkrecht zur Röhre eingeschränkt und nur entlang der Röhre frei. Für die mittlere quadratische Verschiebung in diesem Regime wird eine Zeitabhängigkeit proportional  $t^{1/4}$  vorhergesagt. Auf einer noch größeren Zeitskala betrachtet kann die Röhre relaxieren und sich selbst bewegen. Dies führt wieder zu einer Rouse-ähnlichen Bewegung und dem entsprechenden  $\sqrt{t}$  Verhalten. Hat ein Segment eine Strecke, die größer ist als ihr Gyrationradius, zurückgelegt, so hat es die ursprüngliche Röhre verlassen, und es kann ein zu  $t$  proportionales Zeitverhalten beobachtet werden.

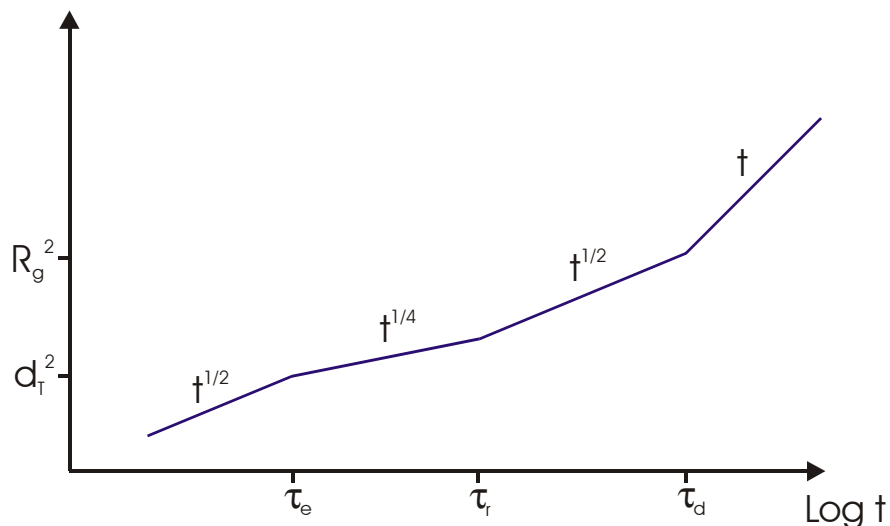


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Zeitbereiche der Segmentdynamik nach dem Reptationsmodell von De Gennes [DEG 71]. Die mittlere quadratische Verschiebung zeigt, abhängig von der betrachteten, charakteristischen Zeitskala und der Entfernung, unterschiedliche Zeitabhängigkeiten.

Folglich ist nur in den Anfangsstadien der Diffusion ein Einfluß der Kettennatur beobachtbar. Für längere Diffusionszeiten wird eine normale Ficksche Diffusion in einem viskosen Medium mit einer zur Zeit  $t$  proportionalen Abhängigkeit erwartet.

#### 2.1.4.2 Messung der Interdiffusion bei Latexpartikeln

Lange Zeit konnte nur indirekt auf eine Interdiffusion geschlossen werden. Experimentelle Beobachtungen, wie das Verschwinden der hydrophilen Schichten beim Altern oder Tempern von frisch gegossenen Latexfilmen, ebenso wie die Tatsache, daß Latexfilme eine

vergleichbare mechanische Stabilität wie ein aus Lösung gegossener Film aufweisen, ließen schon sehr früh die Vermutung zu, daß eine Interdiffusion stattfindet.

Obwohl viele experimentelle Befunde indirekt auf eine Interdiffusion hinwiesen, konnte sie lange Zeit nicht bewiesen werden. Erst Mitte der achtziger Jahre wurde von HAHN ET AL. [HAH 86], [HAH 88] eine Methode vorgestellt, die eine direkte Beobachtung der Interdiffusion von Polymerpartikeln ermöglichte.

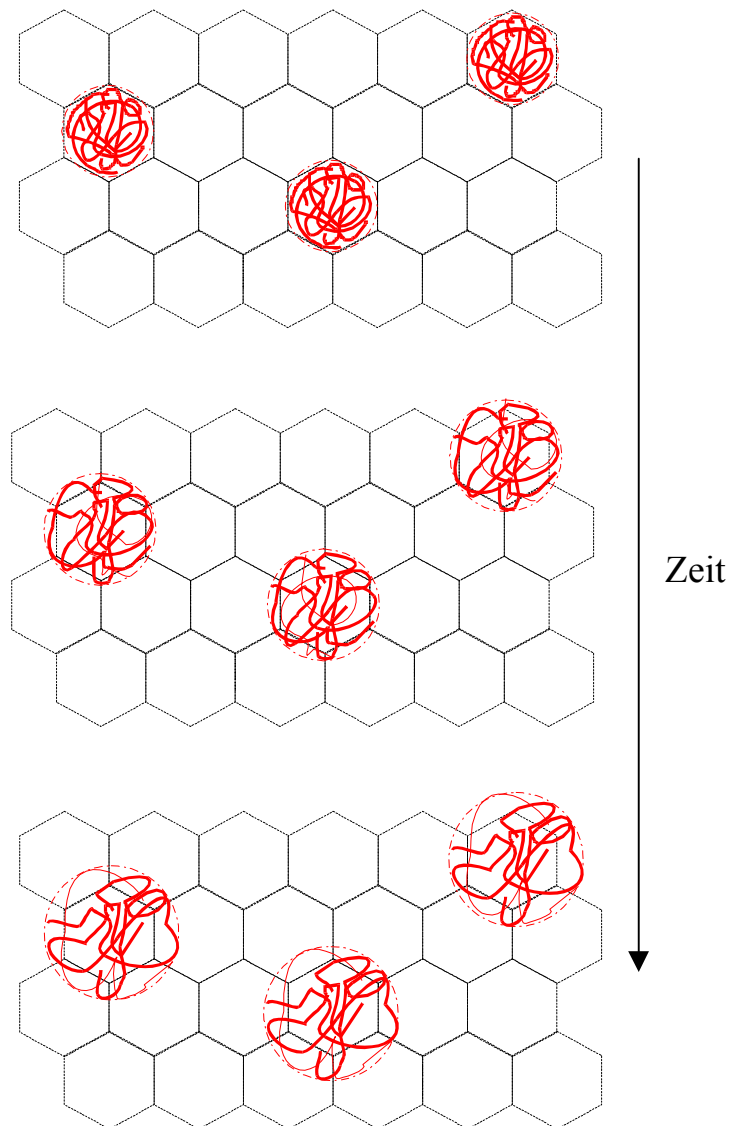


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Interdiffusion von Latexpartikeln. Oberhalb der Glasstemperatur beginnen die Polymerketten über die Grenzflächen der ursprünglichen Partikel in die benachbarte Umgebung zu diffundieren. Dieser Vorgang wird im Neutronenkleinwinkelstreuexperiment als ein Anstieg des Gyrationradius der deuterierten Partikel (rote Ketten) in einer protonierten Matrix (protonierte Polymerketten sind zwecks besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt) sichtbar.

Bei der Untersuchung von Latexfilmen ist es schwierig, die Interdiffusion getrennt vom gesamten Prozeß der Verfilmung zu betrachten. Bei ausreichender Segmentmobilität der Polymerketten setzt die Interdiffusion unmittelbar nach Kontakt der Partikel ein [ZOS 96]. Folglich kann die Interdiffusion zu unterschiedlichen Zeiten an unterschiedlichen Orten des trocknenden Films einsetzen (siehe auch Kapitel 2.2). Um dieses Problem zu umgehen, wird der Film unterhalb der Glasstemperatur des verwendeten Polymers präpariert und die Diffusion durch Tempern zu einem definierten Zeitpunkt gestartet.

Für das von HAHN ET AL. [HAH86], [HAH 88] entwickelte Neutronenstreuexperiment zur Untersuchung der Interdiffusion in Latexfilmen wird eine Probe aus protonierten Latexpartikeln und einem geringen Anteil (typischerweise einige Prozent) vergleichbarer deuterierter Partikel hergestellt. Durch die Interdiffusion wächst der Gyrationradius der Partikel an (Abbildung 2.3). Mit Hilfe der Neutronenstreuung kann die zeitliche Entwicklung des Gyrationradius der in der protonierten Matrix zufällig verteilten deuterierten Partikel beobachtet werden. Der Diffusionskoeffizient ermittelt sich aus der Änderung des Gyrationradius mit der Zeit (Kapitel 3.3).

Später wurde von der Arbeitsgruppe um M. A. WINNIK eine Fluoreszenztechnik vorgestellt [ZHA 90], [PEC 90],[ WAN 90],[ WAN 91B], [WAN 93B], welche durch Beobachtung des strahlungslosen Energieübertrags (**D**irect **N**onradiative **E**nergy **T**ransfer **M**easurements, DET) die Messung der Interdiffusion ermöglichte. Dazu werden Paare vergleichbarer Dispersionen benötigt, die sich nur in ihrer Markierung unterscheiden. Der eine Teil des Latex ist mit einem Energiedonor mit Fluoreszenzgruppe (beispielsweise Phenanthren) versehen, während der andere Teil mit einem entsprechenden Akzeptor (beispielsweise Anthracen) versetzt wird. Für die Untersuchungen wird ein Film aus gleichen Anteilen der beiden Dispersionen hergestellt. Die Diffusion wird durch das Abklingverhalten der Fluoreszenz des zuvor angeregten Donors ermittelt. Die Form des Abklingverhaltens der Fluoreszenz ist durch die Verteilung der Donor-Akzeptorpaare bestimmt. In der ungetemperten Probe sind Donor und Akzeptor zunächst auf entgegengesetzte Seiten der scharfen Partikelgrenzflächen beschränkt. Die Interdiffusion führt zu einer Vermischung und einer damit verbundenen Abnahme des Abstands. Dies begünstigt den Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor und „löscht“ die Fluoreszenz. Aus dem resultierenden, schnelleren Abklingverhalten und der geringeren Quantenausbeute kann die Interdiffusion ermittelt werden. Von WINNIK ET AL. wurde gezeigt, daß diese Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung vergleichbare Ergebnisse liefert [WAN 91A].

Unter Zuhilfenahme dieser beiden Methoden wurde die Interdiffusion unter verschiedenen Aspekten untersucht. Es wurde dabei sowohl der Frage nach dem Einfluß der Interdiffusion auf die Filmeigenschaften als auch der Frage des Einflusses von chemischer Zusammensetzung und äußerer Parameter auf die Interdiffusion nachgegangen. Im folgenden soll ein Überblick über den aktuellen Stand der Untersuchungen in der Literatur gegeben werden.

#### *2.1.4.3 Interpenetrationstiefe und mechanische Festigkeit*

Durch Kombination der Neutronenkleinwinkelstreuung mit Zugmessungen wurde von ZOSEL ET AL. [ZOS 92], [ZOS 93], [ECK 93] der Zusammenhang zwischen Interdiffusionstiefe und mechanischer Festigkeit des Films untersucht. Abbildung 2.4 zeigt die Zug-Dehnungskurve für Polybutylmethacrylat-Filme, die für unterschiedliche Zeiträume bei 90°C getempert wurden.

Bereits kurzes Tempern oberhalb der Glasatemperatur führt zu einem abrupten Übergang von einem brüchigen zu einem zähen Dehnungsverhalten des Films. Eine Verlängerung der Temperzeit ändert das Verhalten dann nur noch geringfügig. Für diesen anfänglichen, schnellen Übergang ist die Diffusion der Kettenenden verantwortlich. Die Autoren errechnen, daß bereits ein Diffusionsweg von zwei bis drei Nanometer für das untersuchte System ausreicht, um erste Interpartikelverschlaufungen auszubilden und den sprunghaften Anstieg der Festigkeit des Films zu realisieren. Der weitere, langsame Anstieg der Festigkeit wird der fortschreitenden Interdiffusion der längeren Ketten und deren Verschlaufungen zugeschrieben. Eine maximale Festigkeit erreicht der Film, wenn der Diffusionspfad etwa die Länge des Gyrationradius der ursprünglichen Partikel erreicht hat. Von YOO ET AL. [YOO 90], [YOO 91] wurde gezeigt, daß die maximale Festigkeit, wie theoretisch von WOOL ET AL. [KIM 83], [WOO 94] vorhergesagt, bei einer Eindringtiefe von  $0,81 R_g$  erreicht wird.

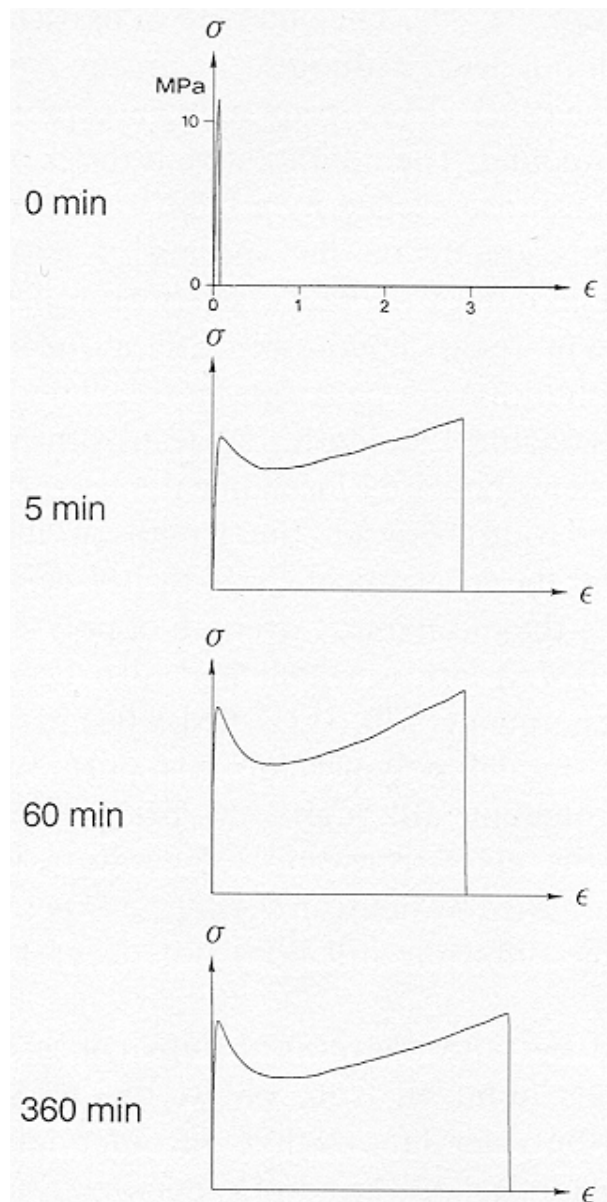


Abbildung 2.4: Zug-Dehnungskurven für Polybutylmethacrylat-Filme. Die Filme wurden unterschiedliche lange bei 90°C getempert. Nach einer Tempordauer von nur fünf Minuten weist der Film, im Gegensatz zum ungetemperten Film, bereits mechanische Stabilität auf. Die Verlängerung der Temporezeit führt nur noch zu vergleichsweise geringen Änderungen (aus [ZOS 96]).

#### 2.1.4.4 Einfluß hydrophiler Hüllen auf die Interdiffusion

Wie bereits im Abschnitt 2.1.3.1 erwähnt, kann die hydrophile Hülle um die Partikel einen starken Einfluß auf die Interdiffusion haben. Dieser Aspekt wurde mit Hilfe der DET-Technik von KIM ET AL. untersucht [KIM 94], [KIM 95], [JUH 95B]. Zu diesem Zweck wurde in einer dreistufigen Emulsionspolymerisation ein Saatlatex synthetisiert, der in der letzten Stufe mit einer hydrophilen Hülle aus einem Copolymer, bestehend aus Butylacrylat und einem variablen Anteil an Methacrylsäure (0 – 9,2 mol%), umgeben wurde.

Die Messungen zeigen, daß die Interdiffusion mit zunehmender Konzentration an Säuregruppen in der hydrophilen Hülle verlangsamt, nicht aber vollständig unterdrückt wird. Die Verlangsamung der Diffusion wird darauf zurückgeführt, daß sich die diffundierenden Komponenten beim Durchqueren der hydrophilen Hüllen durch eine Region erhöhter Rauigkeit hindurch bewegen müssen.

Temperaturabhängige Untersuchungen an den gleichen Proben haben gezeigt, daß eine Korrelation zwischen dem Diffusionskoeffizient und der Differenz der Temperatur  $T$  und der Glasstemperatur  $T_g$  des verwendeten Polymers besteht. Die Autoren werten dies als einen starken Hinweis darauf, daß die Glasstemperatur der hydrophilen Hülle bestimmend für die Interdiffusionsrate ist.

#### *2.1.4.5 Einfluß von Verfilmungshilfen auf die Interdiffusion*

Praxisrelevante Dispersionen, beispielsweise Dispersionsfarben, enthalten in den meisten Fällen flüchtige organische Lösungsmittel, die ihre Eigenschaften und die des fertigen Films in vielerlei Hinsicht verbessern [PAT 79]. Diese Additive übernehmen wichtige Aufgaben, wie die Stabilisation der Dispersion, und dienen als Dispergierhilfe, Benetzungsmittel und vor allen Dingen als Verfilmungshilfe. Um ein besseres Verständnis für die Funktionsweise der Additive zu erlangen, wurde von M. A. WINNIK [WIN 92], [JUH 93] mit Hilfe der Fluoreszenztechnik die Interdiffusion in Abhängigkeit des Lösungsmittelgehalts der Ausgangsdispersion untersucht. Es zeigt sich, daß der Diffusionskoeffizient bereits in Gegenwart kleinster Mengen organischen Lösungsmittels (etwa 3 Gew%) um das Zehnfache ansteigt. Die Art des Lösungsmittels bestimmt lediglich die Dauer der Wirkung. Wenig flüchtige Lösungsmittel beschleunigen die Interdiffusion für die gesamte Dauer des Prozesses. Untersuchungen von KIM ET AL. [KIM 94B] mit Polystyrol-latex bestätigen die Ergebnisse. KAWAGUCHI ET AL. [KAW 95] haben festgestellt, daß nichtionische Tenside, ähnlich wie organische Lösungsmittel, eine fördernde Wirkung auf die Interdiffusion haben.

#### *2.1.4.6 Polydispersität und abnehmender Diffusionskoeffizient*

Da der Diffusionskoeffizient  $D$  stark vom Molekulargewicht  $M$  abhängt ( $D \sim 1 / M^2$ ) wird bei Systemen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung die Diffusion von einer breiten Verteilung von Diffusionskoeffizienten bestimmt. Der experimentell ermittelte Diffusionskoeffizient  $D_{exp}$  ist folglich eine Mittelung über diese Verteilung. Dies hat verschiedene Einflüsse auf die Ergebnisse der Messungen.

Bereits bei den ersten Messungen von HAHN ET AL. [HAH 86], [HAH 88] und später bei anderen Untersuchungen [EUU 95], auch unter Verwendung der Fluoreszenzmethode [ZHA 90], [WAN 93B], [KIM 94], wurde eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Interdiffusionsdauer beobachtet. Dieser Effekt kann auf die, bei allen mittels radikalischer Emulsionspolymerisation hergestellten Proben, sehr breite Molekulargewichtsverteilung zurückgeführt werden [HAH 88], [ZHA 90], [WAN 93B], [KIM 94], [EUU 95].

Die unterschiedlichen Komponenten des Systems tragen zu unterschiedlichen Zeiten während der Diffusion zum gemessenen Signal bei. Zu Anfang wird der Prozeß durch die schneller diffundierenden, niedermolekularen Moleküle und einem daraus resultierenden, hohen Diffusionskoeffizienten bestimmt. Bereits nach einer kurzen Diffusionsdauer sind diese Komponenten über den gesamten Film homogen verteilt und tragen nicht mehr zur Streuung der einzelnen Partikel bei, sondern verursachen einen konstanten Untergrund [HAH 88]. Dies verursacht den deutlichen Rückgang des gemessenen Diffusionskoeffizienten zum Ende des Prozesses.

#### 2.1.4.7 *Reptationsverhalten bei der Bildung von Latexfilmen*

Für eine Diffusionsdauer unterhalb der Entschlaufungszeit  $\tau_d$  wird ein charakteristisches Zeitverhalten entsprechend dem Reptationsmodell erwartet. Im Gegensatz zu anderen Meßmethoden kann dieses Zeitverhalten bei der Messung an Latexfilmen meist nicht beobachtet werden. Auch dies wird durch die breite Molekulargewichtsverteilung bei Emulsionspolymerisaten verursacht. Die Verteilung der Diffusionskoeffizienten führt zu einer zeitlichen Überlagerung der verschiedenen Prozesse, die eine Unterscheidung der einzelnen Diffusionsmechanismen und damit die Auflösung des Zeitverhaltens verhindert [WIN 97B].

Um den Einfluß der breiten Molekulargewichtsverteilung der Polymerketten zu untersuchen, wurden verschiedene Versuche durchgeführt, eine enge Verteilung zu erlangen. Ein erster Ansatz von ANDERSON und JOU [AND 87] führte zwar zu einer geringen Molekulargewichtsverteilung, aber auch gleichzeitig zu einer sehr großen Polydispersität der Partikelgrößen. Erst mit der von MOHAMMADI ET AL. [MOH 93] entwickelten anionischen Miniemulsionspolymerisation konnten Polystyrolpartikel synthetisiert werden, die sowohl eine enge Molekulargewichtsverteilung wie auch eine geringe Polydispersität der Teilchengröße aufwiesen.

Aufbauend auf dieser Präparationstechnik untersuchten KIM ET AL. [KIM 93], [KIM 94] die Interdiffusion mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung. Bei den Proben mit enger Molekulargewichtsverteilung konnte, im Gegensatz zu vergleichbaren Proben mit einer brei-

ten Verteilung, ein typisches Zeitverhalten beobachtet werden, wie es vom Reptationsmodell nach DE GENNES [DEG 71] und auch vom „Minor Chain Reptationsmodell“ von WOOL [KIM 83] vorhergesagt wird. Im Zeitbereich unterhalb der Reptationszeit  $\tau_r$  ändert sich die mittlere quadratische Verschiebung mit  $t^{1/4}$  und wechselt zu einem  $t^{1/2}$ -Verhalten oberhalb der Reptationszeit.

## 2.2 Trocknung von Polymerdispersionen

Neben der mikroskopischen Betrachtung der einzelnen Schritte ist vor allem die makroskopische Betrachtung für das Verständnis der Verfilmung von großer Bedeutung. Hier können im wesentlichen die homogene und die heterogene Trocknung voneinander unterschieden werden.

Unter homogener Trocknung wird im allgemeinen eine lateral gleichmäßige Trocknung der Probe verstanden. Dies wird bei Dispersionen mit stark repulsiv wechselwirkenden Partikeln und geringer Ionenstärke des Serums beobachtet. Die dadurch begrenzte Beweglichkeit der Partikel verursacht das homogene Trocknungsverhalten.

In der Regel ist jedoch eine heterogene Trocknung beobachtbar. Im Alltag kann jeder, der eine Wand streicht, dieses Phänomen beobachten. Die gestrichene Fläche beginnt zunächst an den Rändern zu trocknen, und ein feuchter Bereich verbleibt in der Mitte, der sich mit fortschreitender Trocknung verkleinert. In der Literatur wird die heterogene Trocknung kontrovers diskutiert. Zwei unterschiedliche Trocknungsgeometrien sind denkbar. Bei oberflächlicher Betrachtung entsteht der Eindruck, daß die Trocknung, wie bereits beschrieben, an den Rändern beginnt und sich im weiteren Verlauf nach innen fortpflanzt. In diesem Fall könnte der Vorgang als ein Fortschreiten der Trocknungsfront vom Rand ins Innere des Tropfens beschrieben werden. Genauere Betrachtungen zeigen jedoch, daß sich die trocknende Fläche häufig mit einer Haut überzieht. Diese aus koaleszierten Partikeln bestehende Haut nimmt im Verlauf der Trocknung an Dicke zu, bis sie schließlich das Substrat erreicht. Die Trocknungsfront läuft also in diesem Fall auf das Substrat zu.

OKUBO ET AL. haben gezeigt, daß die Bildung einer Haut von der Stabilisierung der Dispersion abhängt. Je instabiler die Dispersion ist, desto eher tendiert das System während der Verfilmung zur Hautbildung [OKU 81]. Darüber hinaus stellen die Autoren mit abnehmender Stabilität eine zunehmende Koagulation von Partikeln an der Grenzfläche zum Substrat fest.

Filme heterogen getrockneter Dispersionen weisen eine Besonderheit auf, über die zuerst von WINNIK ET AL. [WIN 95] berichtet wurde. Die Ränder sind dicker und fallen terrassenförmig zu der dünneren Fläche im Zentrum des getrockneten Films ab. Dieses mit einem Amphitheater vergleichbare Aussehen wird von den Autoren als „Ridge-Formation“ (Wulstbildung) bezeichnet. Voraussetzung für die Wulstbildung ist der Transport von Partikeln aus dem Zentrum des Tropfens in den Randbereich. Die Autoren führen diesen Partikelstrom auf

eine bevorzugte Verdunstung von Wasser aus dem Randbereich zurück (siehe dazu Kapitel 2.2.5.1).

Die ersten Modelle zur Filmbildung haben die zuvor beschriebene Trocknungsgeometrie nicht berücksichtigt, sondern haben vielmehr versucht, die Trocknungskinetik zu erklären. Wird der zeitliche Verlauf der Wasserverdampfung durch Beobachtung des Gewichtsverlusts während der Trocknung als Funktion der Zeit untersucht, so zeigt sich, daß annähernd über den gesamten Zeitraum des Trocknungsvorgangs der Gewichtsverlust konstant ist. Erst zum Ende des Prozesses nimmt dieser sukzessive ab, bis der Film schließlich vollständig getrocknet ist [VAN 73], [CRO 86], [CRO 87], [WIN 97 B].

### 2.2.1 Homogene Trocknung in drei Phasen

Ein häufig zitiertes Modell geht auf VANDERHOFF ET AL. zurück [VAN 73]. Sie unterteilen den Ablauf der Verfilmung entsprechend der drei experimentell beobachteten Trocknungsgeschwindigkeiten in drei aufeinanderfolgende Phasen. In der ersten Phase sind die Partikel noch frei beweglich. Das Wasser verdunstet unbeeinflusst von den Partikeln an der Oberfläche der Dispersion, daher entspricht die Verdunstungsrate nahezu der von reinem Wasser. Ist so viel Wasser verdunstet, daß die Teilchen in Kontakt kommen und damit ihre Beweglichkeit verlieren, beginnt die zweite Phase. Durch die Deformation der Partikel in dieser Phase kommt es zu einer Verlangsamung der Wasserverdunstung. Schließlich verschließt die Koaleszenz der Partikel die Oberfläche vollständig. Dadurch können in der letzten Phase die Wasserreste nur noch durch Diffusion durch die kontinuierliche Polymerphase an die Oberfläche gelangen, was eine starke Reduzierung der Trocknungsrate zur Folge hat.

Dieses Modell kann einige Beobachtungen nicht erklären. So setzt es voraus, daß die Dispersion homogen trocknet, was nur in speziellen Fällen beobachtet wird. Das Auftreten einer Trocknungsfront oder die Bildung einer Haut kann es demzufolge nicht erklären. Die Annahme, die letzte Phase der Verfilmung sei durch Diffusion des Wassers durch die Polymerphase bestimmt, ist nur für einige spezielle Fälle beobachtet worden [ECK 94], [ECK 94 A], [SUL 73]. In den meisten Fällen trifft sie jedoch nicht zu.

## 2.2.2 Aufgliederung des trocknenden Films in Schichten

### 2.2.2.1 Theorie von Croll

Der Vergleich von Trocknungsexperimenten an Pigmentsuspensionen, bei denen keine Partikeldeformation möglich ist, mit denen an Latexdispersionen zeigt deutliche Übereinstimmungen sowohl in der Trocknungsrate als auch im zeitlichen Verlauf. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden Aspekte eines Modells, das ursprünglich zur Beschreibung der Trocknung von Materialien wie Holz und Dünger entwickelt wurde, auf die Trocknung von Latexdispersionen übertragen. Das resultierende Modell unterscheidet zwei zeitlich aufeinanderfolgende Phasen [CRO 86], [CRO 87].

Die erste Phase ist bestimmt durch die Verdunstung des Wassers an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Mit fortschreitender Trocknung weicht die Grenzfläche in den entstehenden Film zurück und hinterläßt an der Oberfläche eine poröse, trockene Schicht, durch die das Wasser entweichen kann. In dieser Phase besteht das System aus einer porösen, trockenen Schicht an der Oberfläche, die mit fortschreitender Trocknung wächst und einer darunterliegenden nassen Schicht (Abbildung 2.5). In der nassen Schicht wird darüber hinaus eine Übergangsschicht vermutet, in welcher der Feststoffgehalt gegenüber der ursprünglichen Dispersion erhöht ist. Diese kann aber experimentell nicht nachgewiesen werden.

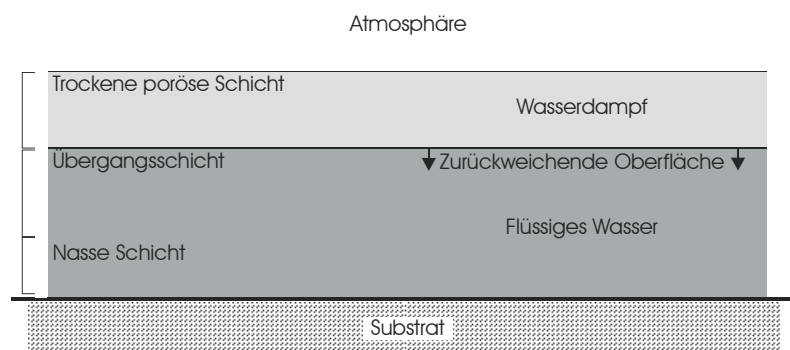


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Aufbaus einer trocknenden Dispersion nach CROLL. Das System gliedert sich in eine trockene, poröse, eine nasse und eine dazwischenliegende Übergangsschicht.

In der zweiten Phase, wenn die Übergangsschicht das Substrat erreicht, verringert sich der Wassergehalt im Film. Der Rückgang der Verdunstungsrate wird in diesem Modell nicht auf Koaleszenz der Partikel, sondern auf die Verringerung des Wassergehalts im Film zurückgeführt.

Die Lücken zwischen den Partikeln der trockenen Schicht, durch die das verdunstende Wasser entweicht, werden als ein perkulierendes System aus Löchern aufgefaßt. Limitierend für die Verdunstung ist die Perkulationsrate des Wasserdampfs durch das poröse Netzwerk. Da die Dicke der trockenen Phase nur einen geringen Einfluß auf die Perkulationsrate hat, ist die Verdunstungsgeschwindigkeit konstant.

#### 2.2.2.2 *Theorie von van Tent et al.*

VAN TENT und NIJENHUIS [VAN 92A], [VAN 92B], [VAN 92C] untersuchen den Verlauf der Verfilmung unterhalb, nahe bei und oberhalb der minimalen Filmbildungstemperatur (MFT) durch gleichzeitige Bestimmung des Gewichtsverlusts und der Trübung (Messung des Transmissionsspektrums im UV-Vis-Bereich). Einerseits kann durch die Position des Interferometrieminimums im Transmissionsspektrum der Partikelabstand bestimmt werden, und andererseits durch die Gewichtsbestimmung der dazugehörige Feststoffgehalt ermittelt werden.

Unterhalb der MFT beobachten die Autoren ein Minimum, das sich im Verlauf der Trocknung zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Ab einem gewissen Punkt ist ein zweites Minimum bei kleinerer Wellenlänge zu beobachten. Die Position des zweiten Minimums bleibt unverändert, jedoch nimmt seine Intensität mit fortschreitender Trocknung auf Kosten der des ersten Minimums zu. Für die Verfilmung oberhalb der MFT sind die experimentellen Befunde denen unterhalb der MFT beobachteten sehr ähnlich. Aufgrund der höheren Temperatur läuft die Trocknung allerdings deutlich schneller ab, und eine Unterscheidung der beiden Peaks fällt schwerer.

Die experimentellen Befunde fassen die Autoren im folgenden Modell zusammen. Mit zunehmender Konzentration nimmt der Partikelabstand in der Dispersion ab. Überschreiten die Partikel einen kritischen Oberflächenabstand von 13 nm, bildet sich an der Luft-Wasser-Grenzfläche eine Phase koagulierter Partikel aus. Der Partikeloberflächenabstand in dieser Phase ist mit 3 nm deutlich geringer als in der Dispersion und entspricht in etwa der Länge der an den Partikeloberflächen adsorbierten Tensidmoleküle. Die Partikeldichte in der Dispersion bleibt nach Entstehen der koagulierten Phase konstant, da die Partikel von der wachsenden koagulierten Phase verbraucht werden. Der Vorgang ist abgeschlossen, wenn die koagulierte Phase das Substrat erreicht hat. Eine Deformation der Partikel beobachten die Autoren für die Trocknung oberhalb der MFT, während in der Nähe der MFT eine nur teilweise fortgeschrittene Deformation zu erkennen ist. Unterhalb der MFT ist keine Deformation zu beobachten.

## 2.2.3 Horizontal fortschreitende Trocknungsfront

### 2.2.3.1 Modell von Joanicot et al.

JOANICOT ET AL. und später CHEVALIER ET AL. [JOA 90], [CHE 92] untersuchen die Trocknung von Latexdispersionen mittels Neutronenkleinwinkelstreuung. Eine Auswertung der Reflexlagen in den Streubildern liefert dabei die Abstände der Latexpartikel untereinander. Bei den untersuchten Dispersionen können zwei Arten unterschieden werden. Bei der einen Art von Dispersionen besitzen die Latexpartikel langreichweitige, repulsive Wechselwirkung und das Serum eine geringe Ionenstärke. Die Experimente zeigen, daß sich die Dispersion bereits bei geringem Feststoffgehalt ordnet und diese Ordnung auch im Film beibehält. Der Partikelabstand nimmt bis zum trockenen Film kontinuierlich mit dem Wassergehalt ab. Das heißt, die Struktur schrumpft einheitlich und gleichmäßig, die Dispersion zeigt erwartungsgemäß eine homogene Trocknung.

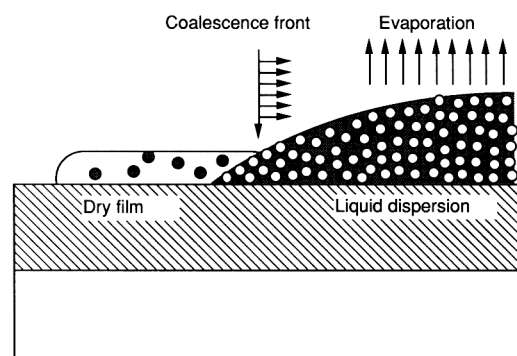


Abbildung 2.6: Modell nach Chevalier et al.. Die Trocknung des Dispersionstropfens beginnt am Rand und schreitet von dort aus nach innen fort. Nach der Vorstellung der Autoren verdunstet Wasser von dem Dispersionstropfen. Im Grenzbereich zwischen nasser Dispersion und trockenem Film, der sogenannten Koaleszenzfront, kollabieren die Partikel zu einer kristallinen Anordnung von Polyedern (aus [CHE 92]).

Anders hingegen verhält sich die zweite Art von untersuchten Dispersionen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Hier ist eine heterogene Trocknung mit Trocknungsfront (s. oben) zu beobachten. Die Streuexperimente ergeben, daß die Dispersion keine langreichweitige Ordnung besitzt. Der Partikelabstand nimmt in diesem Fall nicht mit dem Wassergehalt ab, sondern bleibt im Verlauf der Trocknung annähernd konstant. Erst mit Durchlaufen der Trocknungsfront durch die bestrahlte Fläche verringert sich der Partikelabstand abrupt. Aus diesem Befund wird gefolgert, daß die Partikel an der Trocknungsfront zu einer kristallinen Anordnung von Polyedern kollabieren.

Wasser wird aus der Dispersion verdampft, was zu einer Erhöhung des Feststoffgehalts führt. Dieser Effekt wird dadurch kompensiert, daß sich an der Trocknungsfront Partikel an den Film anlagern. Der Feststoffgehalt in der Dispersion bleibt dadurch konstant, und die Trocknungsfront schreitet weiter fort.

### 2.2.3.2 Modell von Winnik et al.

Die an dieser Stelle umrissene Theorie [WIN 96], [WIN 97A] verknüpft Aspekte verschiedener Modelle, um Experimente zur Trocknungskinetik zu erklären. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Dispersionen mit harten Latexpartikeln schneller trocknen als solche mit weichen Partikeln. Die Systeme trocknen, unabhängig von der Partikelart, heterogen mit einer in Ebene zum Substrat laufenden Trocknungsfront und einer über den gesamten Zeitraum annähernd konstanten Geschwindigkeit.

Wie Abbildung 2.7 illustriert, verläuft die Trocknung der Dispersion, nach Auffassung des Autors, von außen ins Zentrum des Tropfens. Der trockene Rand ist von der nassen Dispersion durch einen Übergangsbereich getrennt. Die Grenze dieses Bereichs zur Dispersion wird als Kompaktierungsfront bezeichnet [SHE 93], [MIN 95].

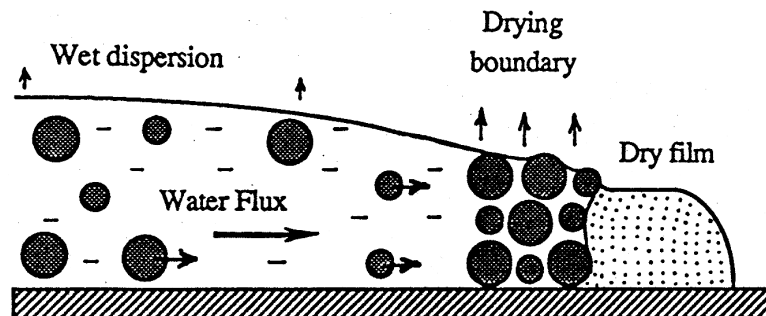


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Trocknungsmodells nach Winnik et al. (aus [WIN 97A]). Die Trocknung beginnt am Rand des Tropfens. Der trockene Rand ist von der nassen Dispersion durch einen Übergangsbereich getrennt. Wasser verdunstet schneller von der Oberfläche der Übergangsregion als von der Oberfläche der Dispersion. Dadurch resultiert ein Serum- und Partikelstrom aus dem nassen Bereich in Richtung Rand.

Aufgrund der gegenüber der Dispersion größeren Oberfläche verdunstet Wasser bevorzugt aus dem Übergangsbereich. Der dazu notwendige Kapillartransport des Wassers an die Oberfläche wird durch die Durchlässigkeit der Struktur bestimmt. Harte Partikel deformieren nicht während der Trocknung und hinterlassen eine poröse Struktur. Die Deformation der weichen Partikel verengt die Kapillaren und reduziert damit den Serumfluß an die Oberfläche.

Das verdunstete Wasser muß aus der Dispersion nachgeliefert werden und erzeugt dadurch einen Strom von Serum und Partikel [DEN 92]. Als Konsequenz daraus läuft die Trocknungsfront vom Rand ins Innere des Tropfens.

## 2.2.4 Die Trocknung als treibende Kraft für die Partikeldeformation

Auch in diesem Modell [SHE 65] wird angenommen, daß die Partikel im Verlauf der Trocknung einen bestimmten Abstand unterschreiten und zu einer dichten Packung noch nicht deformierter Kugeln flokulieren. Fällt der Meniskus des Wassers unter das Niveau der Kugelpackung, beginnen Kapillarkräfte zu wirken, die unter anderem die inneren Partikel senkrecht zur Oberfläche komprimieren. Als Folge der Kompression verdichtet sich die Kugelpackung weiter und die Deformation der Partikel setzt ein. Dadurch werden die Zwischenräume der obersten Partikelschichten sukzessive zugequetscht, bis schließlich die Poren in den oberen Schichten vollständig verschlossen sind. Das verbleibende Wasser kann nicht mehr ohne weiteres an die Oberfläche gelangen, sondern muß zunächst durch diese Haut hindurch diffundieren. Die Diffusion verursacht ihrerseits eine Kapillarkraft senkrecht zur Oberfläche. Dieser durch die Diffusion verursachte Druck ist nach Ansicht des Autors der eigentliche Grund für die Verdichtung und Deformation der restlichen inneren Partikel zum lückenlosen Film unterhalb der ersten, sich bildenden Haut.

## 2.2.5 Partikel- und Serumstrom während der Trocknung

### 2.2.5.1 *Modell von Denkov et al.*

DENKOV ET AL. [DEN 92], [DEN 93] untersuchen mit Hilfe optischer Mikroskopie die Bildung zweidimensionaler Kolloidkristalle in einer speziell konstruierten Trocknungszelle, in der die trocknende Dispersion einen konkaven Meniskus ausbildet. Erreicht der Wasserfilm eine Dicke, die etwa dem Partikeldurchmesser entspricht, so bildet sich dort spontan ein Bereich dicht gepackter Partikel aus. Dies ist der Wachstumsbeginn eines Bereichs wohlgeordneter Partikel, der sich mit weiterem Fortschreiten der Trocknung, vom Startpunkt ausgehend, radial nach außen ausbreitet. Der Verlauf dieses Vorgangs zeigt sich weder von der Änderung der elektrostatischen Repulsion durch Salzzugabe noch durch die Konzentration der Dispersion beeinflusst. Zur Erklärung aller experimentellen Befunde entwickeln die Autoren ein zweiphasiges Modell.

Im Verlauf der Trocknung sinkt der Wassermeniskus unter das Niveau der Partikelradien. Die herausragenden Partikel führen zu einer Deformation des Wassermeniskus. Die dadurch verursachten Kapillarkräfte führen zu einer Partikelattraktion. Eng beieinanderliegende Partikel in diesem Bereich werden zu Clustern zusammengezogen und bilden den Keim für weiteres Wachstum der geordneten, zweidimensionalen Phase.

Nach Auffassung des Autors verdunstet das Wasser aus dem geordneten Bereich schneller als aus dem restlichen Film. Daraus resultiert ein konvektiver Wasserfluß, der Partikel in Richtung der geordneten Phase bewegt (Abbildung 2.8). Kommen die Partikel in die Nähe der geordneten Phase, werden sie durch die Kapillarkräfte eingefangen und dort angelagert. Daraus ergibt sich ein Wachstum des zweidimensionalen Kristalls vom Keim ausgehend nach außen.

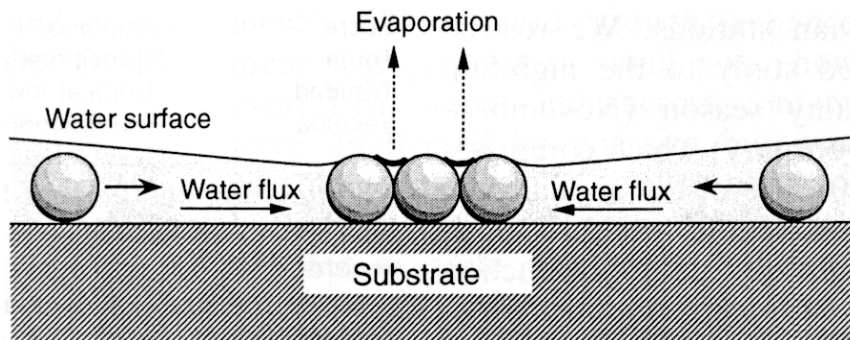


Abbildung 2.8: Modell nach Denkov et al.. Durch die bevorzugte Verdunstung von Wasser aus dem Zentrum des trocknenden Films kommt es zu einem Serum- und Partikelstrom in diese Richtung (aus [DEN 93]).

Der Ort der Keimbildung und damit auch die Richtung des Wachstums hängt von der Stelle ab, wo zuerst die Höhe der Wasserschicht unter das Niveau des Partikeldurchmessers absinkt, und ist deshalb direkt abhängig von der makroskopischen Form des Meniskus. Im Falle des in Abbildung 2.8 dargestellten Experiments ist der Meniskus konkav gekrümmt, hat also im Zentrum den geringsten Abstand zum Substrat, deshalb bildet sich dort zunächst der Keim.

Besonders hervorgehoben werden muß die Tatsache, daß die Autoren Partikel verwenden, die nicht bei Raumtemperatur deformieren. Nach Aussage der Autoren wirken bei der Bildung der geordneten zweidimensionalen Phase andere Kräfte als bei der Bildung von entsprechenden dreidimensionalen Kristallen. Deswegen ist dieses Modell nicht ohne weiteres auf die Verfilmung von Dispersionen übertragbar, beinhaltet aber einige wichtige Aspekte, die auch bei der Verfilmung von größter Bedeutung sind.

### 2.2.5.2 Trocknung eines Kaffeetropfens. Modell von Deegan et al.

Wenn verschütteter Kaffee eintrocknet, sammelt sich ein Großteil des dispergierten Feststoffs in Form eines Rings entlang der Randlinie des ursprünglichen Tropfens. Diese Beobachtung trifft auf einen Großteil trocknender Systeme mit dispergiertem Feststoff zu, unabhängig von den chemischen Eigenschaften des dispergierenden und des dispergierten Mediums sowie des Substrats. Die Autoren [DEE 97] führen diese Beobachtung auf die Tatsache zurück, daß die Kontaktlinie des Tropfens während der Trocknung auf dem Substrat fixiert ist. Geometrische Überlegungen beweisen, daß dies die treibende Kraft für einen Serum- und Partikelstrom vom Tropfeninneren in Richtung Rand ist.

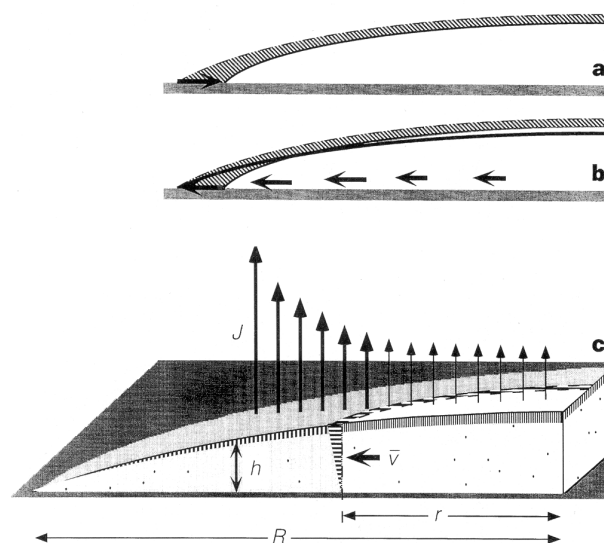


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines trocknenden Tropfens nach Deegan et al. [DEE 97]. a) Eine gleichmäßige Verdunstung von Wasser würde eine Kontraktion des Tropfens verursachen. b) Da die Randlinie des Tropfens auf dem Substrat fixiert ist, führt die Verdunstung zu einem Serum- und Partikelstrom  $V$  im Inneren des Tropfens. c) Der resultierende Strom  $V$  ist durch das Verdunstungsprofil  $J$ , das sich über dem Tropfen ausbildet, bestimmt.

Die Verdampfung von Wasser reduziert die Höhe an allen Stellen des Tropfens. An den gegenüber der Tropfenmitte dünneren Rändern würde zuerst das Substrat erreicht sein, was einem Schrumpfen des Tropfens gleichkommt (Abbildung 2.9, Darstellung a)). Da das Schrumpfen aufgrund der fixierten Randlinie verhindert ist, muß dieser Effekt durch einen Serumstrom aus dem Inneren zum Rand hin ausgeglichen werden (Darstellung b)). Die Verdampfungsrate bestimmt folglich den Serumstrom (Darstellung c)). Dieser Mechanismus bedingt ein charakteristisches Wachstumsgesetz der Ringmasse mit der Zeit. Dieses Gesetz ist durch lichtmikroskopische Untersuchungen belegt worden.



# 3

## Streutheorie

Die winkelabhängige Streuintensität wird allgemein durch zwei Faktoren bestimmt: zum einen dem Formfaktor, der im Falle von Dispersionen durch die Partikelmorphologie festgelegt wird, zum anderen dem Strukturfaktor, der durch die räumliche Anordnung der Partikel bestimmt wird. Im folgenden sind die Einflüsse der Parameter Polydispersität, Feststoffgehalt, Kontrast und Partikelwechselwirkung auf diese beiden Faktoren und die resultierenden Veränderungen der Streuintensität beschrieben.

Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Untersuchung der Diffusion mit Hilfe von Streuexperimenten. Der zur Beschreibung dieses Vorgangs verwendete Diffusionskoeffizient ist allgemein über die zeitliche Änderung des Konzentrationsprofils an der Grenzfläche zwischen den zwei interdiffundierenden Komponenten zugänglich. Es werden zwei Modelle diskutiert, die diesen Zusammenhang für eine sphärische Geometrie der diffundierenden Komponenten unter Annahme einer Fickschen Diffusion beschreiben und so die Untersuchung der Diffusion in Latexfilmen ermöglichen.

In beiden Abschnitten wird jeweils nur direkt auf die jeweilige Thematik eingegangen. Für eine umfassendere Beschreibung der Streutheorie sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [GUI 55], [GUI 94], [GLA 82], [FEI 87], [HIG 94], [LIN 91].

Die Streuintensität  $I(Q)$  in Abhängigkeit des Streuvektors  $Q$  (mit  $Q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin \theta/2$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und  $\theta$  den Streuwinkel bezeichnet) eines Systems aus monodispersen, sphärischen Partikeln mit einer Teilchendichte  $N$  kann in zwei Beiträge aufgeteilt werden [GUI 55], [GLA 82], [FEI 87], [HUN 89], [LIN 91]:

$$I(Q) = N \cdot P(Q) \cdot S(Q). \quad (3-1)$$

Der Formfaktor  $P(Q)$  beschreibt dabei die Streuintensität der einzelnen Partikel bei unendlicher Verdünnung. Dieser Teil faßt die intrapartikulären Interferenzen zusammen und enthält deshalb, wie der Name andeutet, Informationen über die Form und, bei heterogenen Partikeln, über die innere Struktur der Teilchen. Interpartikuläre Interferenzen werden durch den sogenannten Strukturfaktor  $S(Q)$  zusammengefaßt. Dieser enthält Informationen über die räumliche Anordnung der Partikel zueinander. Einflüsse auf die Streuintensität  $I(Q)$  durch den Strukturfaktor können durch starke Verdünnung zu geringen Partikelkonzentrationen unterdrückt werden.

### 3.1 Der Formfaktor

Der Formfaktor eines beliebigen Partikels, der in einem Lösungsmittel mit der Streulängendichte  $\rho_m$  dispergiert ist, kann allgemein durch die Debye-Gleichung

$$P(Q) = \iint [\rho(\vec{r}_1) - \rho_m] \cdot [\rho(\vec{r}_2) - \rho_m] \cdot \frac{\sin(Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3-2)$$

beschrieben werden [GUI 55], wobei  $\rho(\vec{r})$  die lokale Streulängendichte am Ort  $r$  beschreibt. Im Falle der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) errechnet sich die Streulängendichte aus den Streulängen der einzelnen Atome der Monomereinheiten und deren Dichte [HIG 94]. Für die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ergibt sich die Streulängendichte direkt aus der lokalen Elektronendichte [WÖL 87], [WEI 83]. Die lokale Streulängendichte läßt sich als das Produkt einer Formfunktion  $\gamma(\vec{r})$  und der lokalen Streulängendichte innerhalb der Partikel  $\rho_c(\vec{r})$  beschreiben [FEI 87], [HIC 97]:

$$\rho(\vec{r}) = \gamma(\vec{r}) \cdot \rho_c(\vec{r}) + \rho_m \cdot (1 - \gamma(\vec{r})). \quad (3-3)$$

Für ein Objekt mit scharfer Grenzfläche nimmt die Formfunktion  $\gamma(\vec{r})$  nur die Werte null oder eins an, abhängig davon, ob sich der Ort  $\vec{r}$  inner- oder außerhalb des Partikels befindet. Um komplexere Systeme zu beschreiben, kann die Funktion aber auch erweitert werden, und der Wert für  $\gamma(\vec{r})$  kann kontinuierlich zwischen null und eins variieren [FEI 75], [HIC 97]. Aus der Formfunktion ergibt sich für die mittlere Streulängendichte eines Partikels  $\bar{\rho}$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{V_c} \int \gamma(\vec{r}) \cdot \rho_c(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3-4)$$

Als Kontrast wird die Differenz  $\bar{\rho} - \rho_m$  zwischen der mittleren Streulängendichte des Partikels  $\bar{\rho}$  und der Streulängendichte des dispergierenden Mediums  $\rho_m$  bezeichnet. Der lokale Streulängendichteüberschuß kann in einen kontrastabhängigen Teil und eine Funktion, die vom Kontrast unabhängig ist, aufgeteilt werden:

$$\rho(\vec{r}) - \rho_m = \gamma(\vec{r}) \cdot [\bar{\rho} - \rho_m] + \gamma(\vec{r}) \cdot \Delta\rho(\vec{r}). \quad (3-5)$$

Setzt man diese Beziehung in die Debye-Gleichung (Gl. (3-2)) ein, so führt dies zu einer Aufgliederung in drei Teile, die unterschiedlich vom Kontrast abhängen:

$$P(Q) = I_F(Q) + 2 \cdot I_{FI}(Q) + I_I(Q) \quad (3-6)$$

mit

$$I_F(Q) = (\bar{\rho} - \rho_m)^2 \iint \gamma(\vec{r}_1) \cdot \gamma(\vec{r}_2) \frac{\sin(Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3-7)$$

und

$$I_{FI}(Q) = (\bar{\rho} - \rho_m) \iint \gamma(\vec{r}_1) \cdot \gamma(\vec{r}_2) \cdot \Delta\rho(\vec{r}_2) \frac{\sin(Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3-8)$$

und

$$I_I(Q) = \iint \gamma(\vec{r}_1) \cdot \Delta\rho(\vec{r}_1) \cdot \gamma(\vec{r}_2) \cdot \Delta\rho(\vec{r}_2) \frac{\sin(Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{Q \cdot |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3-9)$$

Der erste Term  $I_F(Q)$  beschreibt die Streuintensität eines homogenen Körpers mit einer Streulängendichte  $\bar{\rho}$ . Er stellt die Fouriertransformierte der Formfunktion  $\gamma(\vec{r})$  dar und enthält die Informationen über die Form des Objekts. Der Term  $I_I(Q)$  hingegen hängt ausschließlich von der inneren Struktur der untersuchten Partikel ab. Er ist vom Kontrast unabhängig und dominiert daher die gemessene Streufunktion bei geringem Kontrast. Durch Messungen bei unterschiedlichen Kontrasten ist es möglich, die Streufunktionen  $I_F(Q)$ ,  $I_I(Q)$  sowie den Kreuzterm  $I_{FI}(Q)$  getrennt voneinander zu bestimmen. Diese Methode wird allgemein als Kontrastvariation bezeichnet und geht auf Arbeiten von KIRSTE und STUHRMANN [STU 65], [STU 67], [KIR 67] zurück. Sie wurde bereits auch zur Untersuchung kolloidaler Systeme verwendet [PAR 80], [PHI 89], [KUW 92], [DIN 98B].

Die bisherigen Überlegungen sind allgemeingültige Aussagen für Objekte beliebiger Form. Im Falle sphärischer Körper vereinfachen sich die Gleichungen:

$$P(Q) = \left( 4\pi \int_0^{\infty} (\rho(r) - \rho_m) \cdot r^2 \frac{\sin Qr}{Qr} dr \right)^2 = (B_0(Q) + \zeta(Q))^2, \quad (3-10)$$

wobei sich die Streuamplituden  $B_0(Q)$  und  $\zeta(Q)$  aus den entsprechenden Fouriertransformierten der Formfunktion

$$B_0(Q) = (\bar{\rho} - \rho_m) \cdot 4\pi \int_0^{\infty} \gamma(r) \cdot r^2 \cdot \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (3-11)$$

und der Streulängendichtevertellung

$$\zeta(Q) = 4\pi \int_0^{\infty} \gamma(r) \cdot \Delta\rho(r) \cdot r^2 \cdot \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (3-12)$$

ergeben. Daraus folgt, daß der Term  $I_F(Q)$  das Quadrat der Streuamplitude  $B_0(Q)$  ist  $I_F(Q) = B_0^2(Q)$ , der Term  $I_I(Q)$  das Quadrat der Streuamplitude  $\zeta(Q)$  ist  $I_I(Q) = \zeta^2(Q)$ , und der Kreuzterm sich gerade aus dem Produkt von  $B_0(Q)$  und  $\zeta(Q)$  ergibt.

Die Größe  $B_0$  stellt die Streuamplitude einer homogenen Kugel dar, während  $\zeta(Q)$  ausschließlich die innere Struktur der betrachteten Partikel beschreibt. Deshalb vereinfacht sich die Beziehung ( 3-10 ) für homogene, sphärische Partikel mit einem Gyrationradius R nochmals. Es gilt:

$$P(Q) = B_0^2(Q) \quad (3-13)$$

mit

$$B_0(Q) = \left( 3 \cdot \frac{\sin QR - QR \cos QR}{(QR)^3} \right)^2. \quad (3-14)$$

### 3.1.1 Einfluß des Kontrastes

Die Änderung des Kontrastes führt nach Gleichung ( 3-13 ) bei Systemen mit homogenen Latexpartikeln lediglich zu einer Verschiebung der Streukurve parallel zur Ordinate. Dies wird durch entsprechende Röntgenkleinwinkeluntersuchungen von BOLZE ET AL. [BOL 95] an homogenen PMMA-Latexpartikeln belegt.

Es ist allerdings zu beachten, daß bei Latexpartikeln, deren Polymer einen nur geringen Kontrast zum dispergierenden Medium besitzt, bereits eine dünne Tensidschicht an der Oberfläche dazu führt, daß die Partikel nicht mehr als homogen aufgefaßt werden können. Modellrechnungen von DINGENOUTS ET AL. [DIN 99] zeigen, daß sich die Minima der Streukurve als Funktion des Kontrastes, aufgrund des Einflusses der Streuamplitude  $\zeta(Q)$ , deutlich verschieben. Außerdem belegen die Rechnungen, daß sich der Verlauf aller Streukurven für ein System mit geringer Polydispersität in den sogenannten „Isoscattering“-Punkten schneiden [PHI 89], [KAW 92], [KAW 95B], [BOL 95B], [HIC 96].

### 3.1.2 Einfluß der Polydispersität

Für den Fall geringer Partikelkonzentrationen kann die Gleichung ( 3-1 ) auf ein System mit einer endlichen Polydispersität der Partikelgröße übertragen werden [GUI 55], [GLA 82], [FEI 87], [LIN 91], [HUN 89]. Dazu werden die Streubeiträge  $P_i(Q)$  des Anteils  $i$  der Partikel, gewichtet mit der zugehörigen Partikeldichte  $N_i$ , aufsummiert:

$$\bar{P}(Q) = \sum_i N_i \cdot P_i(Q). \quad (3-15)$$

Sehr anschaulich kann der Einfluß der Polydispersität auf den Formfaktor anhand eines bimodalen Systems homogener Kugeln verdeutlicht werden. Für die Mischung zweier Dispersionen mit jeweils einheitlicher Partikelgröße soll folgendes gelten: Die Partikel der Fraktion 1 besitzen einen Gyrationradius  $R_1 = 50$  nm und einen Anteil  $x_1$  an der Gesamtpartikelmenge von  $x_1 = 0,25$ . Die Partikel der Fraktion 2 haben entsprechend einen Anteil von  $x_2 = 1 - x_1 = 0,75$  und einen Gyrationradius  $R_2 = 60$  nm ( $R_2 = 1,2 \cdot R_1$ ).

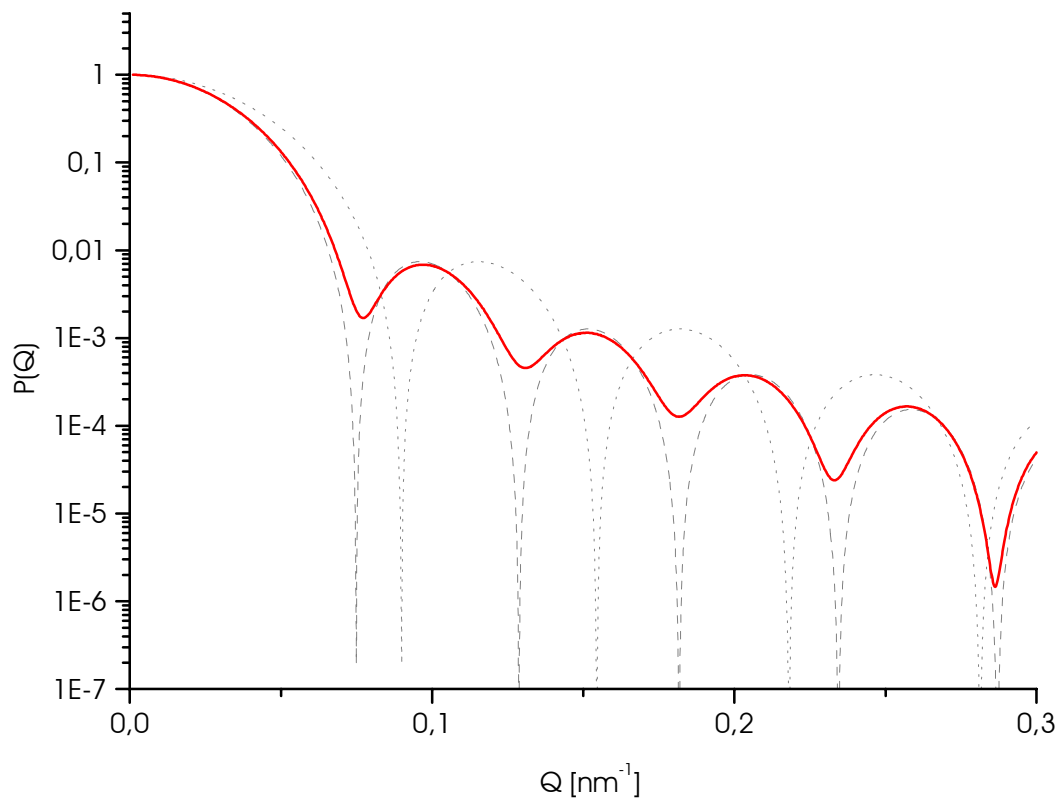


Abbildung 3.1: Vergleich der Formfaktoren  $P_1(QR_1)$  und  $P_2(QR_2)$  für monodisperse, homogene Kugeln des Radius  $R_1 = 50 \text{ nm}$  bzw.  $R_2 = 60 \text{ nm}$  mit dem mittleren Formfaktor der bimodalen Mischung. Der Vergleich macht deutlich, daß die Minima des Formfaktors aufgrund der unterschiedlichen Partikelradien „verschmiert“ werden.

Der resultierende mittlere Formfaktor  $\bar{P}(Q)$  des bimodalen Systems (rote, durchgezogene Linie) ist in Abbildung 3.1 mit den Formfaktoren  $P_1(QR_1)$  (gepunktete Linie) und  $P_2(QR_2)$  (gestrichelte Linie) der zugehörigen monodispersen Fraktionen verglichen. Die Formfaktoren der einzelnen Fraktionen wurden nach Gleichung ( 3-13 ) und der mittlere Formfaktor der Mischung nach Gleichung ( 3-15 ) aus den Einzelformfaktoren berechnet.

Es ist klar zu erkennen, daß die Minima der Formfaktoren der monodispersen Einzel­fraktionen aufgrund der unterschiedlichen Radien gegeneinander verschoben sind, was zu einer „Verschmierung“ der Minima bei dem resultierenden mittleren Formfaktor der Mischung führt. Wie die Lage der Minima zeigt, ist der mittlere Formfaktor der binären Mischung, aufgrund der mit der sechsten Potenz vom Radius abhängigen Streuung, fast ausschließlich von der Fraktion mit den größeren Partikeln bestimmt.

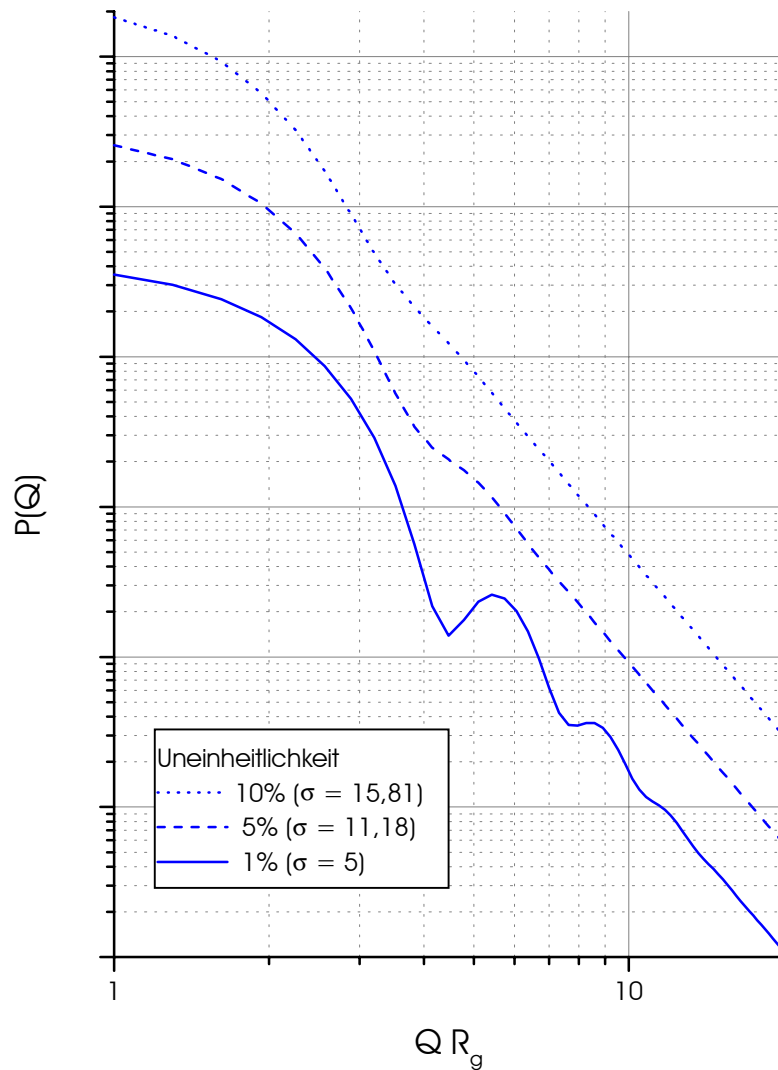


Abbildung 3.2: Berechneter Formfaktor für Systeme mit sphärischen Partikeln unterschiedlicher Verteilungsbreiten der Größe. Für die Berechnung wurde jeweils eine Gauß-förmige Verteilung mit einer Standardabweichung von  $\sigma = 5$  ( $U = 0,01$ , durchgezogene Linie),  $\sigma = 11,18$  ( $U = 0,5$ , gestrichelte Linie) und  $\sigma = 15,81$  ( $U = 0,1$ , gepunktete Linie) angenommen. Die Abszisse ist auf den Gyrationradius normiert.

Für ein reales System wird in der Regel eine Gauß-förmige Partikelgrößenverteilung gemäß Gleichung ( 3-16 ) angenommen:

$$f(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(D-\bar{D}_n)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3-16)$$

$\sigma$  beschreibt die Standardabweichung und  $\bar{D}_n$  das Zahlenmittel des Partikeldurchmesser.

In Abbildung 3.2 sind die berechneten Formfaktoren für drei unterschiedliche Uneinheitlichkeiten  $U$ , repräsentiert durch die entsprechenden Standardabweichungen  $\sigma$ , dargestellt. Die Uneinheitlichkeit  $U$  ist wie folgt definiert:

$$U = \frac{\overline{D_w}}{\overline{D_n}} - 1, \quad (3-17)$$

$D_w$  ist hierbei das Gewichtsmittel und  $D_n$  das Zahlenmittel der Partikeldurchmesser. Die für die Berechnung verwendete Software wurde nach Vorgaben der theoretischen Abhandlung in [KIN 84] erstellt.

Die Beispiele zeigen, daß die Polydispersität einen starken Einfluß auf den Formfaktor hat. Die bei einer Uneinheitlichkeit von  $U = 0,01$  ( $\sigma = 5$ ) deutlich erkennbaren Modulationen der Streukurve sind bei einer Uneinheitlichkeit von  $U = 0,05$  ( $\sigma = 11,18$ ) bereits stark gedämpft und bei einer Uneinheitlichkeit von  $U = 0,1$  ( $\sigma = 15,81$ ) annähernd vollständig verschwunden. Dies hat einerseits zur Folge, daß sich eine Analyse der Daten auf Systeme mit einer Uneinheitlichkeit unterhalb von  $U = 0,15$  beschränkt, andererseits die Anpassung des Formfaktors innerhalb dieses Polydispersitätsbereichs eine zuverlässige Abschätzung der Partikelverteilungsbreite erlaubt.

## 3.2 Der Strukturfaktor

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels diskutiert, faßt der Strukturfaktor die Interpartikelinterferenzen zusammen. Da diese durch die Anordnung der Partikel untereinander bestimmt werden, enthält der Strukturfaktor die Informationen über die Partikelordnung.

Für die Untersuchung des Verfilmungsvorgangs sind in erster Linie konzentrierte Dispersionen mit einem Feststoffgehalt oberhalb von 50% von Interesse, bei denen der Strukturfaktor von seinem konstanten Wert deutlich abweicht und einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluß auf die Streuintensität nimmt.

### 3.2.1 Einfluß der Partikelwechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln beeinflußt deren Anordnung maßgeblich und ist daher von entscheidender Bedeutung für den Strukturfaktor. Dies wird durch Modellrechnungen von DINGENOUTS ET AL. für drei Grenzfälle mit unterschiedlicher Art und Stärke der Wechselwirkung, bei gleichbleibendem Feststoffgehalt von 20%, belegt [GRU 93], [DIN 99].

Für den Fall geringer Ionenstärke zeigt der berechnete Strukturfaktor aufgrund der durch die stark repulsive Wechselwirkung hervorgerufenen Ordnung ein deutliches Maximum und langsam abklingende Modulationen mit zunehmendem Streuvektor.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen ist, wie in den meisten Fällen [RUS 89], [HUN 89], [AGU 96], die repulsive Wechselwirkung der Partikel durch eine höhere Ionenstärke im Serum abgeschirmt. Berechnungen des Strukturfaktors für ein solches System wurden von HAYTER und PENFOLD [HAY 81], [HAN 82] durchgeführt und später durch D'AGUANNO ET AL. erweitert [AGU 90], [AGU 91], [KRA 91], [WAG 91], [MEN 95]. Der mit Hilfe dieses Modells berechnete Strukturfaktor zeigt, aufgrund der abgeschirmten Wechselwirkung, ein deutlich geringeres Maximum und nur noch sehr schwache Oszillationen zu größer werdenden Streuvektoren.

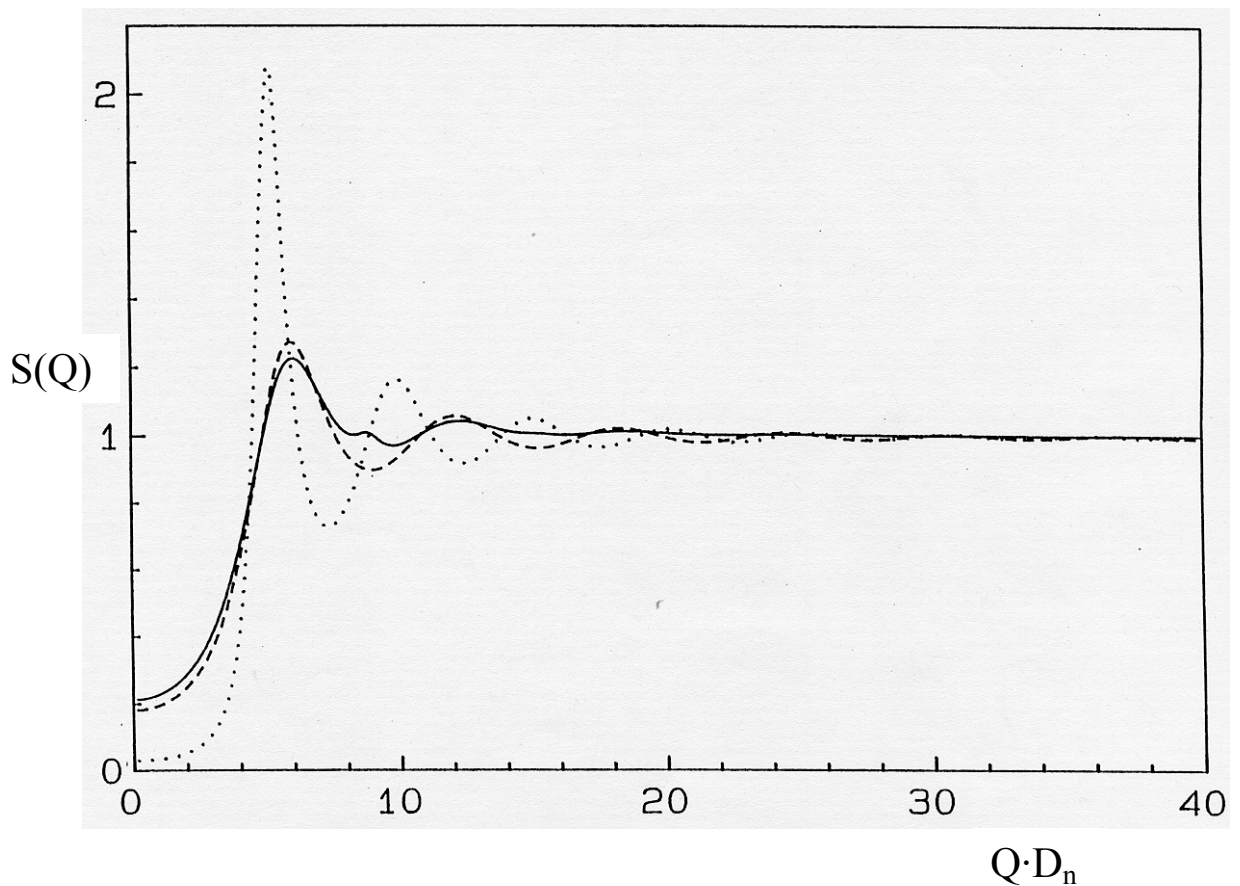


Abbildung 3.3: Strukturfaktor, berechnet für ein System homogener, sphärischer Partikel (Feststoffgehalt 20%, mittlerer Durchmesser 80 nm) mit einem Hartkugelpotential (Gauß-förmige Größenverteilung mit einer Standardabweichung von 7,5%; durchgezogene Linie) und für elektrostatische Wechselwirkung (monodispers, Oberflächenladung:  $300 e^-$ ) bei unterschiedlicher Ionenstärke. Die gestrichelte Linie stellt den Strukturfaktor bei hoher Ionenstärke (0,02) dar, und die gepunktete Linie zeigt das Ergebnis für eine geringe Ionenstärke. Die Werte auf der Abszisse sind mit dem mittleren Partikeldurchmesser  $D_n$  skaliert (aus [GRU 93]).

Von PERCUS und YEVICK [PER 58] wurde eine Theorie entwickelt, die die Berechnung des Strukturfaktors für ein Hartkugelpotential ermöglicht. In Abbildung 3.3 ist der mit Hilfe dieses Modells berechnete Strukturfaktor für ein entsprechendes System dargestellt (durchgezogene Linie). Der Vergleich macht deutlich, daß der Strukturfaktor für ein System mit merklich abgeschirmter Wechselwirkung (gestrichelte Linie) näherungsweise durch Annahme eines Hartkugelpotentials beschrieben werden kann [APF 94], [APF 95].

### 3.2.2 Einfluß der Polydispersität

Von VRIJ und Mitarbeitern wurde die Percus-Yevick-Theorie auf polydisperse Systeme erweitert [VRI 79], [BEU 81], [KRU 88], [MOO 88], [PEN 90]. Modellrechnungen, basierend auf dieser Erweiterung [BEU 81], haben gezeigt, daß die Größenverteilung einen be-

trächtlichen Einfluß auf den Strukturfaktor hat. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, nimmt der Einfluß des Strukturfaktors mit zunehmender Polydispersität schnell ab und beschränkt sich schließlich vollständig auf den Bereich sehr kleiner Streuvektoren.

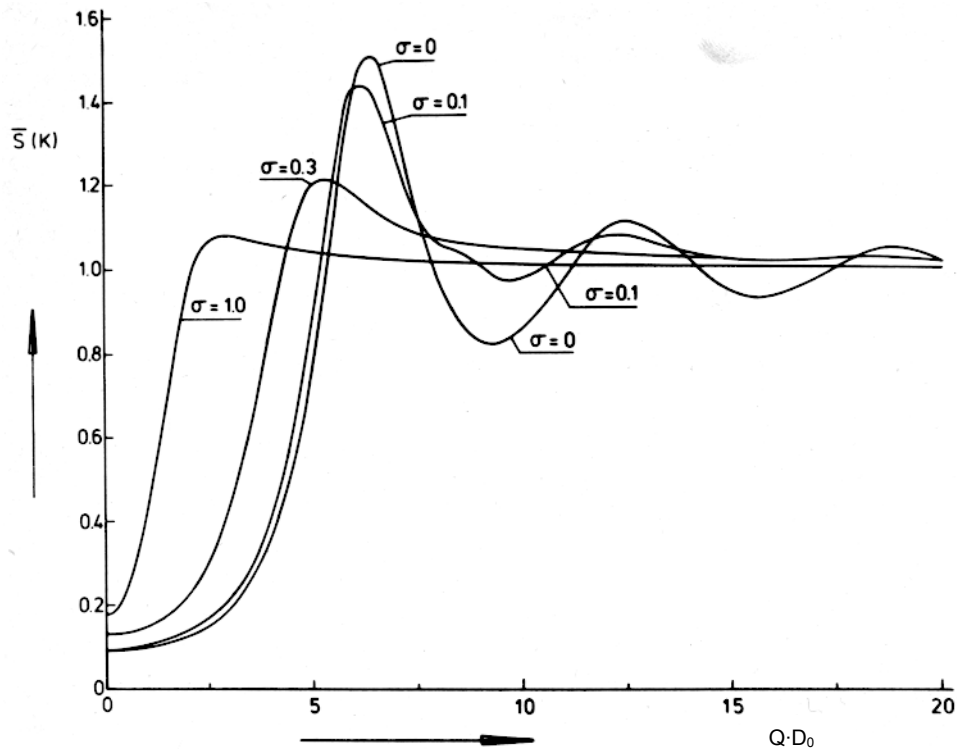


Abbildung 3.4: Strukturfaktor  $S(Q)$  für ein System mit einem Feststoffgehalt von 0,3 für verschiedene Standardabweichungen  $\sigma$  (die Polydispersität der Partikeldurchmesser wird durch eine Schulz-Verteilung beschrieben). Die Abszisse ist mit dem häufigsten Durchmesser  $D_0$  skaliert (aus [BEU 81]).

### 3.2.3 Einfluß des Feststoffgehalts

Wie Modellrechnungen von BALLAUFF ET AL. [BAL 96] belegen, beschränkt sich der Einfluß des Strukturfaktors auf die Streuintensität bei Dispersionen mit einem Feststoffgehalt unter 30% auf kleine Streuwinkel. In Abbildung 3.5 sind die berechneten Streukurven eines Systems harter Kugeln mit einer Uneinheitlichkeit von  $U = 0,1$  für drei verschiedene Feststoffgehalte dargestellt (aus [BAL 96]). Im Streuvektorbereich unterhalb von  $R_g \cdot Q < 3$  sind deutliche Abweichungen im Verlauf der Streukurven in Abhängigkeit des Feststoffgehalts zu erkennen, während oberhalb dieses Wertes die Abweichungen der einzelnen Kurven im Rahmen des Fehlers vernachlässigbar sind.

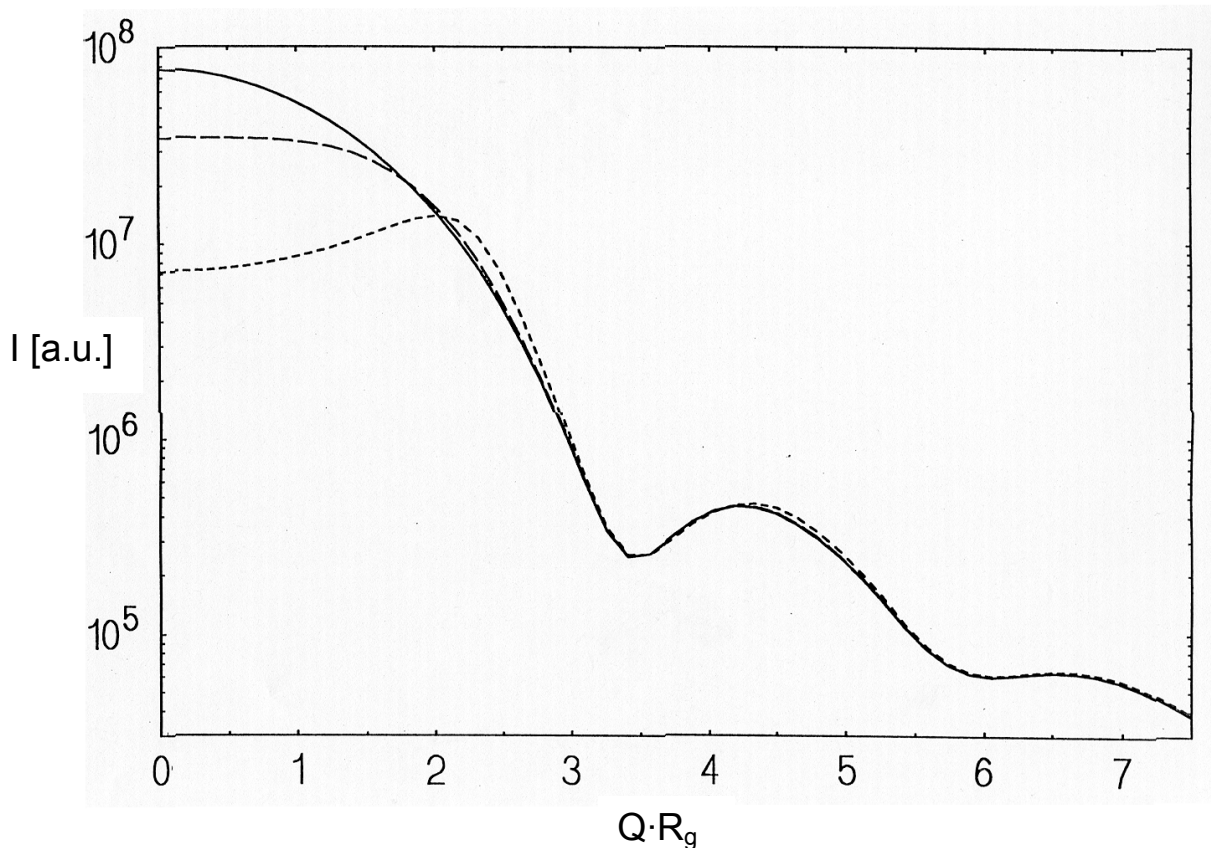


Abbildung 3.5: Berechnung der auf den Feststoffgehalt normierten Streuintensität für ein System harter Kugeln mit einem Durchmesser von 80 nm und einer Gauß-förmigen Größenverteilung von  $\sigma = 0,1$  (aus [Bal 96]). In der Darstellung sind die Streuintensitäten in Abhängigkeit des Feststoffgehalts dargestellt: 0% (durchgezogene Linie), 10% (gestrichelte Linie) und 30% (gepunktete Linie). Es ist zu erkennen, daß sich der Einfluß im untersuchten Feststoffbereich hauptsächlich auf Streuvektoren kleiner  $QR_g < 3$  begrenzt.

Für Feststoffgehalte im Bereich einer dichtesten Kugelpackung (63% für eine statistische Anordnung („Random Closed Pack“) und 74% bei einer kubisch oder hexagonal dichtesten Kugelpackung) ist der Strukturfaktor auch bei größeren Werten nicht mehr vernachlässigbar. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob sich die Ordnung der Partikel besser als kristalline Packung mit Fernordnung oder als statistische Anordnung mit gut ausgeprägter Nahordnung beschreiben läßt. Da die Ordnung maßgeblich von der Verteilungsbreite der Partikelgröße und von der Wechselwirkung der Partikel untereinander bestimmt wird, ist eine allumfassende Antwort auf diese Frage ohne Berücksichtigung des untersuchten Systems sicherlich nicht möglich.

DINGENOUTS ET AL. [DIN 98] untersuchen diese Frage mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung. Sie stellen den experimentell bestimmten Strukturfaktor eines Polystyrol-Latex, der unterhalb der Glasatemperatur des Polymers getrocknet wurde, dem berechneten Strukturfaktor einer aus kleinen Kristalliten bestehenden Ordnung mit kubisch flächenzen-

trierter Symmetrie und einem, basierend auf der erweiterten PERCUS-YEVICK-Theorie, berechneten Strukturfaktor gegenüber. Die verwendete Theorie von PERCUS und YEVICK besitzt nur bis zu einem Feststoffbereich von etwa 30% Gültigkeit und zeigt darüber deutliche Mängel bei der Beschreibung des Strukturfaktors [AGU 91A]. Die Autoren halten die Verwendung dieses Ansatzes, im Rahmen des experimentellen Fehlers, trotzdem für gerechtfertigt. Der Vergleich zeigt, daß der experimentell ermittelte Strukturfaktor besser mit dem mittels PERCUS-YEVICK-Modell berechneten Strukturfaktor übereinstimmt. Dies läßt den Schluß zu, daß das untersuchte System eher eine flüssigkeitsähnliche, kurzreichweitige Ordnung besitzt.

Für die meisten in der Literatur untersuchten Systeme wird die Ordnung in den Latexfilmen jedoch im Sinne einer kristallinen Ordnung mit kubisch flächenzentrierter Symmetrie interpretiert [ASH 90], [JOA90], [RIE 92], [CHE 92], [VER 94], [RIE 95], [CHE 95], [RIE 96].

Der Strukturfaktor für ein kubisch flächenzentriertes Gitter, das der angenommenen kubisch dichtesten Kugelpackung zugrunde liegt, ist allgemein bekannt (siehe z. B. [KLE 90], [ATK 96]). Durch die Flächenzentrierung ist gegenüber der primitiven Elementarzelle ein Teil der Reflexe ausgelöscht, und nur solche treten in Erscheinung, deren Miller-Indizes ( $hkl$ ) alle gerade oder alle ungerade sind. Die ersten zugelassenen Reflexe sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

( $hkl$ )	$N = h^2 + k^2 + l^2$
(111)	3
(200)	4
(220)	8
(311)	11
(222)	12
(400)	16
(331)	19
...	...

*Tabelle 3.1: Auflistung der Miller-Indices ( $hkl$ ) der ersten zugelassenen Reflexe eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Für diesen Gittertyp sind nur Reflex erlaubt, die alle gerade oder alle ungerade Miller-Indices besitzen.*

Die den jeweiligen Reflexen zugehörigen Streuvektoren  $Q_{hkl}$  errechnen sich nach

$$Q_{hkl}^2 = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta_{hkl}}{2} \right) = \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2). \quad (3-18)$$

Mit  $a$  ist hier die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle, mit  $\theta_{hkl}$  der Streuwinkel und mit  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bezeichnet. Der Abstand  $d_{hkl}$  der jeweiligen Netzebenen ( $hkl$ ) berechnet sich wie folgt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3-19)$$

und der Kugeldurchmesser  $D$  der Partikel ergibt sich bei einem kubischen System aus der Kantenlänge  $a$  der Elementarzelle

$$a = \frac{2D}{\sqrt{2}} = D\sqrt{2}. \quad (3-20)$$

Es wird immer wieder beobachtet, daß neben den ausgelöschten auch ein Teil der zugelassenen Reflexe nicht in der Streukurve auftreten [ASH 90], [JOA90], [RIE 92], [RIE 95], [RIE 96]. RIEGER ET AL. [RIE 92] beobachten bei Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten mit Styrol-Butylacrylat-Copolymerpartikeln (Partikeldurchmesser  $D = 130$  nm) nur die Reflexe mit der Indizierung (111) und (220), während die Reflexe (200), (311) und (222) in der Streukurve nicht erkennbar sind. Sie führen dies auf die Überlagerung des Strukturfaktors mit dem Formfaktor zurück (Gleichung (3-1)). In Abbildung 3.6 ist der berechnete Formfaktor für monodisperse Partikel mit einem Durchmesser von 130 nm und die sich errechnenden Reflexlagen für eine kubisch dichteste Packung aus entsprechenden Partikeln dargestellt. Das Schema macht deutlich, daß die nicht erscheinenden Reflexe (200), (311) und (222) gerade bei den Minima des Formfaktors liegen. Offensichtlich wird durch die Überlagerung mit dem Formfaktor ein Teil der zugelassenen Reflexe des Strukturfaktors unterdrückt.

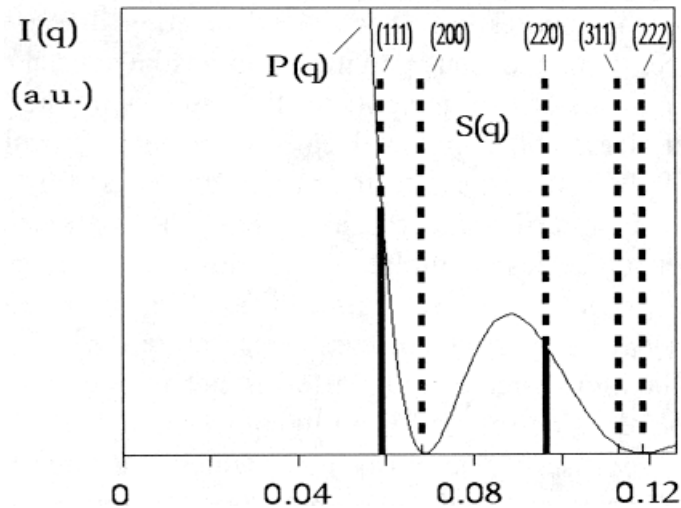


Abbildung 3.6: Darstellung des Formfaktors (durchgezogene Linie) sphärischer, monodisperser Partikel mit einem Durchmesser von 130 nm und der Reflexlagen einer kubisch dichtesten Packung (gestrichelte Linien) entsprechender Partikel (aus [RIE 92]). Die Reflexe (200), (311) und (222) liegen gerade in den Minima des Formfaktors, was zu einer Unterdrückung dieser Reflexe in der gemessenen Streukurve führt.

Für Systeme, die durch Scherung geordnet wurden [ASH 90], [LAU 92], konnte von VERMOLD ET AL. [VERS 94], [VER 95], [DUX 96], [DUX 97] gezeigt werden, daß die resultierende Ordnung nicht einer kubisch dichtesten Kugelpackung entspricht, sondern besser als eine Abfolge unkorrelierter, dichtest gepackter Schichten beschrieben werden kann. Für ein solches System ändert sich Gleichung ( 3-18 ) wie folgt:

$$Q_{hk}^2 = \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{2\pi}{a} \right)^2 \cdot (h^2 + k^2 + hk), \quad (3-21)$$

und nur Reflexe mit  $N = (h^2 + k^2 + hk) = 1, 3, 4, \dots$  sind zugelassen.

### 3.3 Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten

Um einen aussagekräftigen Vergleich der Diffusion bei Polymerlatexpartikeln zu ermöglichen, ist es nötig, mit Hilfe eines geeigneten Modells den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Der grundlegendste Weg ist die Bestimmung des durch die Interdiffusion zweier Komponenten an der Grenzfläche entstehenden Konzentrationsprofils und die Ermittlung des zugehörigen Diffusionskoeffizienten durch Lösung der Gleichung für Ficksche Diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (3-22)$$

Basierend auf dieser Gleichung wurde ein Diffusionsmodell für eine sphärische Symmetrie hergeleitet [CLA 75], bei dem angenommen wird, daß die diffundierende Komponente anfänglich gleichmäßig in einer Kugel des Radius  $R$  mit einer Anfangskonzentration  $C_0$  verteilt ist. Die Konzentration  $C(r,t)$  bei dem Radius  $r$  zur Zeit  $t$  errechnet sich wie folgt:

$$C(r,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{R+r}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{R-r}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} - \frac{C_0}{r} \sqrt{\left( \frac{Dt}{\pi} \right)} \cdot \left\{ e^{-\frac{(R-r)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(R+r)^2}{4Dt}} \right\}. \quad (3-23)$$

Der Anteil der Substanz  $f_s$ , der zur Zeit  $t$  über die Begrenzung des ursprünglichen Partikels diffundiert ist, berechnet sich zu

$$f_s = 1 - \frac{3}{4\pi \cdot R^3 \cdot C_0} \int_0^R C(r,t) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (3-24)$$

und der Gyrationradius der Partikel  $R_g$  wächst wie folgt an:

$$R_g^2(t) = \frac{\int C(r,t) r^4 dr}{\int C(r,t) r^2 dr}. \quad (3-25)$$

Dieses Modell hat sowohl bei der Auswertung experimenteller Daten der Neutronenkleinwinkelstreuung [HAH 86], [HAH 88] als auch in der Fluoreszenztechnik DET [WAN 90],

[PEC 90], [ZHA 90], [WAN 91A], [WIN 92], [PEK 93], [WAN 93], [WAN 93A] Anwendung gefunden.

Von SUMMERFIELD und ULLMAN [SUM 87], [SUM 88] wurde eine andere Gleichung hergeleitet, welche die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten aus SANS-Messungen an einer Mischung statistisch verteilter deuterierter und protonierter Latexpartikel gleichen Molekulargewichts erlaubt. Unter Verwendung des Fickschen Diffusionsgesetzes konnten sie zeigen, daß sich die Streuintensität zur Zeit  $t$  wie folgt beschreiben läßt:

$$I(Q,t) = I(Q,0) \cdot e^{-2Q^2Dt} + I(Q,\infty) \cdot a(t), \quad (3-26)$$

wobei  $I(Q,0)$  und  $I(Q,\infty)$  jeweils die Streuintensität der vollständig separierten und der vollständig interdiffundierten Probe sind. Der Faktor  $a(t)$  ist das normierte Integral der Korrelationsfunktion  $\gamma(R,0)$ , wobei  $R$  die radiale Position beschreibt. Basierend auf diesem Modell wurde eine allgemeingültigere Beziehung zwischen Streuintensität und Diffusionskoeffizient von EU und ULLMAN [EUU 95], [EUU 95B], [EUU 96] entwickelt, welche die Anwendbarkeit des Modells auf Systeme unterschiedlichen Molekulargewichts und verschiedener chemischer Zusammensetzung erweitert

$$I(Q,t) = I(Q,0) \cdot e^{-2Q^2Dt} + I(Q,\infty) \cdot (a(t) - a(0) \cdot e^{-2Q^2Dt}). \quad (3-27)$$

Auch bei diesem Modell wird Ficksche Diffusion vorausgesetzt. Enthält die untersuchte Mischung nur einen geringen Anteil deuterierter Partikel, so ist  $I(Q,\infty)$  viel kleiner als  $I(Q,0)$  und Gleichung (3-27) vereinfacht sich zu

$$I(Q,t) = I(Q,0) \cdot e^{-2Q^2Dt}. \quad (3-28)$$

Im Guinier-Bereich ( $R_g Q \ll 1$ ) gilt:

$$I(Q,0) = I(0,0) \cdot e^{-Q^2 R_g^2(0)/3}. \quad (3-29)$$

$R_g^2(0)$  ist der Gyrationradius des ursprünglichen, deuterierten Partikels. Mit dieser Beziehung kann Gleichung (3-28) umgeschrieben werden zu

$$I(Q,t) = I(0,0) \cdot e^{-Q^2(R_g^2(0)+6Dt)/3} = I(0,0) \cdot e^{-Q^2 R_g^2(t)/3} . \quad (3-30)$$

Damit ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten  $D$

$$R_g^2(t) = R_g^2(0) + 6Dt . \quad (3-31)$$

Durch Ermittlung des Gyrationradius der deuterierten Partikel vor dem Tempern ( $R_g(0)$ ) und während des Temperns zum Zeitpunkt  $t$  ( $R_g(t)$ ) läßt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  mit Hilfe der Beziehung (3-31) bestimmen.



# 4

## Synthese und Probenpräparation

Polymerdispersionen sind submikroskopisch kleine Kunststoffkügelchen mit einem Durchmesser zwischen 10 und 1000 nm, die in Wasser feinst verteilt vorliegen. Die Monomere werden unter Zuhilfenahme von Tensiden und Schutzkolloiden emulgiert und anschließend zu kleinen Teilchen polymerisiert. Zunächst wird der Ablauf der Emulsionspolymerisation im einzelnen erläutert. Im Anschluß folgt eine Beschreibung der Synthese der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dispersionen und deren Charakterisierung.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Präparation der Filme aus den Dispersionen dargestellt. Dazu werden die Dispersionen auf ein Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet. Das Aufbringen kann durch einfaches Auftropfen („Casting“), durch Schleuderbeschichten („Spin coating“) oder mit Hilfe einer Rakel erfolgen. Diese drei Methoden werden abschließend beschrieben und ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

## 4.1 Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation handelt es sich in der Regel um eine radikalische Polymerisation, bei der mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen das wasserunlösliche Monomer in der wäßrigen Phase emulgiert und zu meist kugelförmigen Partikeln polymerisiert wird [VOL 93], [LEC 93], [DAN 92].

Zu Beginn wird durch Rühren eine Emulsion aus Wasser, nahezu unlöslichem Monomer, Emulgator und löslichem Initiator hergestellt (Abbildung 4.1 A). Der Emulgator bildet oberhalb der kritischen Mizellbildungskonstante Mizellen, in deren hydrophoben Inneren das Monomer eingelagert wird. Ein kleiner Anteil des Monomers löst sich auch in der wäßrigen Phase. Zwischen dem Monomer in der Wasserphase und dem in den Monomertropfen stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Da sich bei üblicherweise eingesetzten Emulgator- und Monomerkonzentrationen wesentlich mehr leere Mizellen ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) als Monomertropfen ( $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ) bilden, ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Monomer aus der Lösung in eine Mizelle eintritt, wesentlich größer als die Rückdiffusion in ein Monomertropfen. Es resultiert ein Monomerstrom aus den Tropfen in die Mizellen, wobei die Monomertropfen als Vorratsgefäße fungieren [HAR 47].

Wie bei allen radikalischen Polymerisationen kann die Reaktion in die drei Schritte Start, Reaktionsverlauf und Abbruch gegliedert werden. Wie im folgenden gezeigt, werden wichtige Kenngrößen der Dispersion wie Partikelgröße, Größenverteilung und Molekulargewicht maßgeblich durch den Verlauf der einzelnen Schritte beeinflusst.

Gestartet wird die Reaktion in der wäßrigen Phase. Durch Anlagerung eines Radikals an ein Monomer [SMI 48A] bildet sich ein neuer Polymerisationskeim, ein sogenanntes Oligoradikal [SMI 48B]. Die Verteilungsbreite der Partikelgröße ist von der Initiierungsdauer abhängig. Eine enge Verteilung resultiert bei einem kurzen Zeitraum der Initiierung, da die sich bildenden Teilchen eine einheitliche Ausgangsgröße für das weitere Wachstum besitzen (Abbildung 4.2). Hohe Radikalbildungsraten, also ein schneller Zerfall des Initiators, führen zu einer geringen Polydispersität der Partikel [FIT 93].

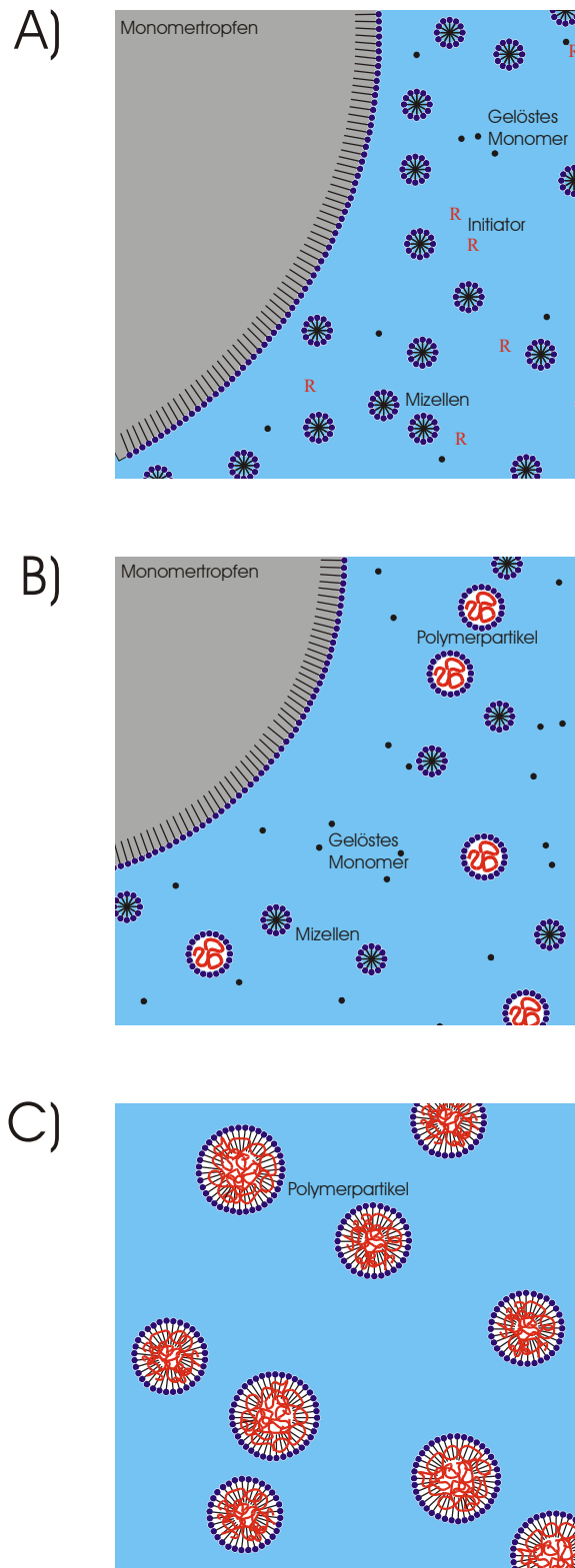


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Ablaufs der Emulsionspolymerisation. A) Zu Beginn wird durch Rühren eine Emulsion aus Wasser, nahezu unlöslichem Monomer, Emulgator und löslichem Initiator hergestellt. B) Die eigentliche Polymerisation findet in den Mizellen statt. Die Monomertröpfchen dienen als Reservoir. C) Das Produkt sind Polymerpartikel, die von einer Emulgatorschicht stabilisiert werden.

Aus diesem Grund nimmt die Reaktionsführung einen großen Einfluß auf die Verteilungsbreite. In einem Batchbetrieb werden alle Komponenten zu Beginn der Reaktion vorgelegt. Auf diese Weise lassen sich enge Partikelgrößenverteilungen erzielen. Von Nachteil ist die erschwerte Reaktionskontrolle der stark exothermen Reaktion, insbesondere bei großen Ansätzen. Bei einer semikontinuierlichen Reaktionsführung wird nur ein kleiner Anteil der Monomeremulsion bei Reaktionsbeginn vorgelegt. Nach dem Start wird der Reaktion kontinuierlich weitere Emulsion und gegebenenfalls Initiator zugegeben. Durch diese Art der Reaktionsführung läßt sich die Polymerisationsrate und damit die Temperatur gut kontrollieren, aber eine breite Verteilung des Molekulargewichts und der Teilchengröße sind die Folge.

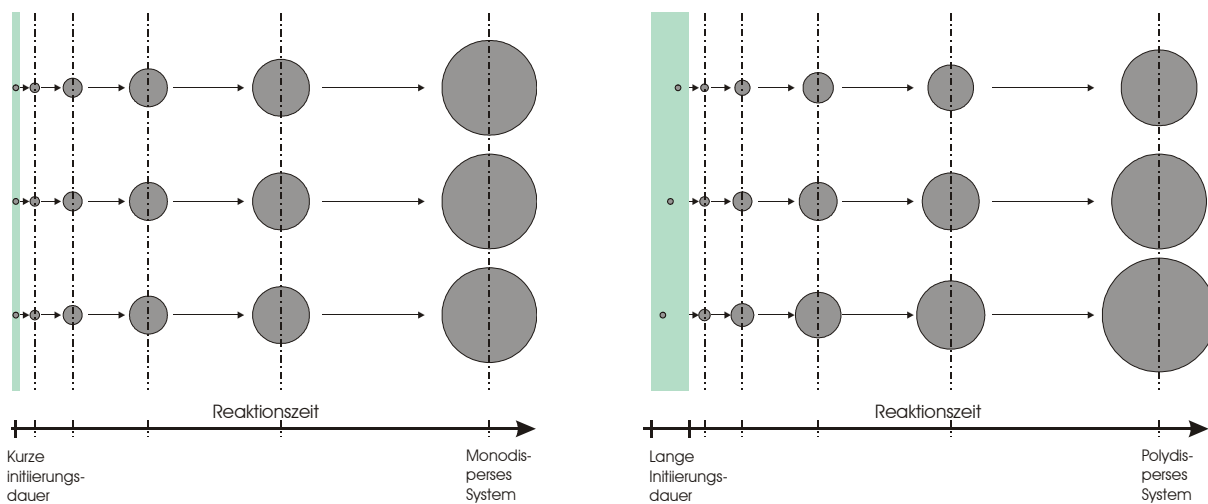


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Einflusses der Initiierungsdauer auf die Polydispersität. Je länger die Initiierungsdauer, desto größer ist die Polydispersität.

Für den Reaktionsverlauf zum fertigen Teilchen werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Bei der homogenen Keimbildung wird angenommen, daß die Polymerisationskeime zu primären Teilchen heranwachsen und im Verlauf immer mehr Emulgator adsorbieren. Ebenfalls denkbar ist ein mizellarer Mechanismus [SMI 48B], [SMI 49], nach dem die Polymerisationskeime in die mit Monomer gequollenen Mizellen diffundieren („Mizellare Nukleation“ [HAR 50]).

Die Vervollständigung der Polymerisation erfolgt in den Polymer-Monomer-Teilchen. Sie nehmen permanent Monomer auf, das aus den Monomertröpfchen, wie oben beschrieben, durch die Wasserphase angeliefert wird. Im Verlauf der Reaktion werden zur Stabilisierung der wachsenden Teilchen mit größer werdenden Oberflächen mehr und mehr der leeren Mizellen aufgelöst, wohingegen die die Polymerisation beherbergenden Mizellen sich

in die von Emulgator stabilisierten Latexpartikel wandeln. Nach einer bestimmten Zeit sind alle Mizellen aufgebraucht und damit die Zahl der Partikel weitgehend festgelegt. Die Zahl und Größe der resultierenden Partikel ist deshalb durch die verwendete Tensidmenge steuerbar [ZEC 90]. Mit zunehmendem Emulgator-Monomer-Verhältnis erhöht sich die Zahl der Mizellen und damit auch die Zahl der gebildeten Partikel, was zu einer sinkenden Partikelgröße führt.

Die Polymerisation ist nicht beendet, wenn das Monomer aufgebraucht ist, sondern bricht durch Rekombination mit einem zweiten Polymerisationskeim ab. Erst mit Eindringen eines weiteren Radikals startet die Reaktion wieder. Diese Tatsache und die, daß die wachsenden Makromoleküle in den Mizellen gegen Rekombination geschützt sind, führt zu vergleichsweise hohem Molekulargewicht bei der Emulsionspolymerisation.

Bei wasserlöslichen Monomeren verändert sich der Verlauf der Polymerisation. Die Monomere werden aufgrund ihrer höheren Löslichkeit schneller von Radikalen angegriffen. Das Kettenwachstum vollzieht sich solange in der wäßrigen Phase, bis das entstehende Polymer, aufgrund des zunehmenden Molekulargewichts, unlöslich wird [FIT 71], [FIT 95], [HAN78]. Insbesondere eine breitere Verteilung der Partikelgrößen ist die Folge.

## 4.2 Synthese und Charakterisierung der Dispersionen

Eine der wichtigsten anwendungstechnischen Vorteile einer Dispersion gegenüber einer Polymerlösung ist eine vergleichsweise geringe Viskosität bei hohem Molekulargewicht des Polymers und hohem Feststoffgehalt. Hohes Molekulargewicht ist überall dort wichtig, wo hohe Zähigkeit und Elastizität erforderlich sind (z. B. Schutzfilm gegen mechanische Belastung). Ein hoher Feststoffgehalt reduziert die Trocknungsdauer und begünstigt eine schnellere Verarbeitung. In vielen Fällen wird die Verarbeitung durch die geringere Viskosität überhaupt erst ermöglicht. Konzentrierte Lösungen hochmolekularer Polymere besitzen eine wesentlich höhere Viskosität als Dispersionen mit Polymer von vergleichbarem Molekulargewicht und Feststoffgehalt, da die Polymerketten in den Latexteilchen eingesperrt sind und sich deswegen nicht, wie bei gelösten Polymeren, in einem weitreichenden Netzwerk verhalten.

Sowohl große Partikel als auch eine hohe Polydispersität begünstigen eine niedrige Viskosität und sind deshalb für anwendungsorientierte Systeme Voraussetzung. Wie bereits im theoretischen Teil gezeigt wurde, sind für experimentelle Untersuchungen, insbesondere mit Hilfe von Streumethoden, enge Größenverteilungen und kleine Partikel essentiell. Für die Probensynthese galt es, zwischen einem anwendungsnahen System mit breiter Verteilung und einem monodispersen Modellsystem einen Kompromiß zu finden. Es wurden von der Firma Clariant GmbH Dispersionen mit einer engen bis mittleren Verteilungsbreite in semikontinuierlicher Reaktionsführung, also unter kontinuierlicher Zugabe von Monomeremulsion und Initiator, hergestellt. Die Synthese erfolgte nach praxisrelevanten und aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren in wäßriger Phase [ECK 90], [ELI 85], [OKU 83], [COL 85]. Zur Stabilisierung der Einzelpartikel der Copolymerisate wurden wasserlösliche Emulgatoren und Schutzkolloide verwendet. Die radikalische Copolymerisation wurde durch den thermischen oder redoxkatalysierten Zerfall von wasserlöslichen Initiatoren gestartet. Die Polymerisation erfolgte in einem Temperaturbereich von 30 bis 80°C. Die resultierenden wäßrigen Dispersionen hatten einen Feststoffgehalt von 30 bis 55%.

Für eine eingehende Untersuchung mittels Streumethoden waren aufgrund der geringen Verteilungsbreite bei vergleichsweise kleinem Teilchendurchmesser ausschließlich die Dispersionen auf Reinacrylatbasis geeignet. Dispersionen, die speziellen experimentellen Anforderungen genügen mußten, beispielsweise isotoopenmakierte Modellsysteme, wurden im Labor des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung synthetisiert.

## 4.2.1 Reinacrylatdispersionen

Auf Reinacrylatbasis wurde eine Reihe engverteilter Latices mit anwendungstechnischer Relevanz in Bezug auf Stabilität, Feststoff und Produzierbarkeit in semikontinuierlicher Emulsionspolymerisation [ECK 90], [DES 96], [DES 97] bei der Firma Clariant hergestellt. Als Polymer wurde ein Comonomer aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat verwendet. Zur Stabilisierung der Dispersionen wurden ionische, rein nichtionogene Emulgatoren oder eine Kombination beider eingesetzt. Als ionische Emulgatoren wurden Natriumdodecylsulfat und Natriumdodecylbenzylsulfonat verwendet. Die Homogenität der Copolymerisate wurde über die Dosiergeschwindigkeit der zugegebenen Monomeremulsion gesteuert.

Im Rahmen der Reinacrylatproben ist eine Serie entstanden, deren Dispersionen sich bei gleicher Bruttozusammensetzung lediglich in der Teilchengröße unterscheiden. Die Latexpartikel bestehen aus einem Copolymer aus je 50 Gew% Methylmethacrylat und Butylacrylat. Als funktionelles Monomer wurden 2 Gew% Methacrylsäure und als Emulgator 1,5 Gew% Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet (alle Angaben sind bezogen auf die Gesamtmenge an Hauptmonomer). Zu dieser Serie gehören die Proben mit der Bezeichnung KRBMFT 2, 5W1, 5W2 und 44. Die im nächsten Abschnitt (Kapitel 4.2.1.1) folgende Vorschrift beschreibt das Vorgehen bei der Synthese der Dispersionen KRBMFT 2. Andere Proben dieser Reinacrylatserie wurden in vergleichbarer Weise synthetisiert, der Emulgator zur Steuerung der Partikelgröße jedoch anders auf Monomeremulsion und Vorlage aufgeteilt. Dabei kann als Richtlinie gelten, daß mit zunehmendem Anteil an Emulgator in der Vorlage eine größere Anzahl an Mizellen gebildet wird, und dadurch die Partikelgröße im Durchschnitt abnimmt (siehe Kapitel 4.2). Die mit Hilfe dieser Methode maximal realisierbare Partikelgröße wird dadurch erreicht, daß der gesamte Emulgator der Monomeremulsion zugegeben wird (Probe 5W1, 5W2).

Zur Synthese noch größerer Partikel wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen kann die Teilchengröße durch Verwendung einer geringeren Menge an Emulgator erhöht werden, zum anderen ist es in einem zweiten Schritt durch Saatspolymerisation möglich, eine deutliche Vergrößerung der Teilchen zu realisieren. Die Probe KRBMFT 8 ist unter Verwendung einer geringeren Menge an SDS entstanden und dient als Ausgangssubstanz für die durch Saatspolymerisation entstandene Probe 68. Ebenfalls durch Saatspolymerisation ist die Probe 44 aus der Dispersion 5W1 synthetisiert worden. Das Vorgehen bei der Saatspolymerisation ist in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben. Für weiterführende Informationen zu anderen Proben sei auf den Abschlußbericht verwiesen [FIS 99], [DUC 99].

#### 4.2.1.1 *Synthesevorschrift für die Reinacrylatdispersion KRBMFT 2*

In einem mit Tropftrichter, Innenthermometer und wandgängigem Dispersionsrührer versehenen 2 l-Reaktor wurden 3,75 g Natriumdodecylsulfat (SDS) und 410 g entionisiertes Wasser vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Gleichzeitig wurde eine Monomeremulsion aus je 375,0 g (50%) Methylmethacrylat (MMA) und n-Butylacrylat (n-BuA), 7,50 g SDS, 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat (APS), 15,0 g Methacrylsäure und 453,31 g Wasser hergestellt. Bei einer Temperatur von 80°C wurden 30 g der Monomeremulsion in den Reaktor gefüllt und die Polymerisation durch Zugabe von 0,375 g APS in 10 g Wasser gestartet. Nach einer Vorpolymerisierungsphase von 15 Minuten wurde die restliche Monomeremulsion, im Verlauf eines Zeitraums von 210 Minuten, über den Tropftrichter kontinuierlich zugegeben. Im Anschluß wurde das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 80°C gehalten, wobei es nach 30 Minuten zur Vorneutralisierung mit 5,0 g 12,5%iger Ammoniaklösung versetzt wurde. Abschließend wurde die Dispersion auf Zimmertemperatur abgekühlt, durch weitere Zugabe von Ammoniak-Lösung der pH-Wert auf pH = 8 eingestellt und durch Filtern (180 µm Sieb) vorhandenes Koagulat entfernt.

#### 4.2.1.2 *Saatpolymerisation zur Synthese der Probe KRBMFT 68*

Bei der Synthese der Probe KRBMFT 8 wurde entsprechend der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Synthesevorschrift der Probe KRBMFT 2 verfahren. In Abweichung dazu wurde jedoch, bei gleicher Einwaage aller anderen Edukte, ein deutlich geringerer Anteil an Emulgator von nur 1,88 g (zum Vergleich: 11,25 g bei der Probe KRBMFT 2) verwendet.

Für die Saatpolymerisation wurden 1603 g der Dispersion KRBMFT 8, 442,73 g Wasser und 30 g Monomeremulsion vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Durch Zugabe von 0,375 g Ammoniumperoxodisulfat in 10 g Wasser wurde die Reaktion gestartet. Nach 15 Minuten wurde die restliche Monomeremulsion über einen Zeitraum von 210 Minuten kontinuierlich zugesetzt. Anschließend wurde noch eine Stunde bei 80°C nachgeheizt und im Anschluß unter Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt. Abschließend wurde der pH-Wert der kalten Dispersion mit 12,5%iger Ammoniaklösung auf pH = 8 eingestellt.

In der folgenden Tabelle sind zur besseren Übersicht die Dispersionen mit ihrer jeweiligen Zusammensetzung aufgelistet. Alle Angaben sind bezogen auf die Gesamtmenge an Hauptmonomer.

Bezeichnung der Dispersion	2	5W1/5W2	44	8	68
Monomer MMA:n-BuA	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50
Gesamtmenge SDS [Gew. %] (Vorlage ; Monom. Emulsion)	1,5 (0,5 ; 1)	1,5 (0 ; 1,5)	1,5 (0 , 1,5)	0,25 (0 , 0,25)	0,25 (0 , 0,25)
MAA [Gew. %]	2	2	2	2	2
APS [Gew. %]	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
pH	8	8	8	8	8

*Tabelle 4.1: Überblick über die chemische Zusammensetzung der verwendeten Dispersionen aus der Reinacrylatserie. Angegeben sind das Verhältnis der verwendeten Monomere Methylmethacrylat (MMA) zu n-Butylacrylat (n-BuA) sowie die bei der Synthese eingesetzte Menge des Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS), Methacrylsäure (MAA) und Ammoniumperoxodisulfat (APS). Die Angaben beziehen sich jeweils auf 100 Gew. % Monomer.*

#### 4.2.1.3 Charakterisierung der Dispersion

Neben der chemischen Zusammensetzung der Dispersion, zu denen die verwendeten Monomere sowie Schutzkolloide und Tenside gehören, beeinflussen physikalische Eigenschaften entscheidend die Filmbildung und die Filmeigenschaften. Zu den relevanten Kenngrößen gehören unter anderem der Feststoffgehalt (nach DIN 53189, ISO 1625), die Polydispersität der Partikel, die minimale Filmbildungstemperatur [JEN 92] und der Glasübergangsbereich des Polymers ( $T_g$  nach DIN 53765). Außerdem wurden der pH-Wert der Dispersion (DIN 53785, ISO 1148), der Siebrückstand (Maschenweite 180  $\mu\text{m}$ ) und die Viskosität bei definiertem Schergefälle (ISO 2555) bestimmt.

Die minimale Filmbildungstemperatur (MFT) wurde mit Hilfe eines Temperaturgradientenofens [ECK 90] bestimmt. Die Dispersion wird dazu auf eine Verfilmungsbank mit einem linearen Temperaturgradienten von 0 bis 44°C aufgetragen und entsprechend der DIN-Norm zur Bestimmung der MFT sechs Stunden getrocknet. Als MFT wird die niedrigste Temperatur innerhalb des Gradienten bezeichnet, bei welcher der Film noch optisch klar erscheint.

Der Feststoffgehalt wurde gravimetrisch durch getrenntes Wiegen von Trocknungsgefäß, Dispersion und trockenem Film ermittelt. Die Trocknung wurde bei 60°C unter Vakuum durchgeführt.

Die Glasübergangstemperatur wurde mittels „Differential Scanning Calorimetrie“ (DSC) (Perkin Elmer DSC-7) bei einer Heizrate von 20°C/min bestimmt. Für eine Messung wurden zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen durchgeführt. Der Messwert wurde in der Aufheizphase des zweiten Zyklus ermittelt.

Der Teilchendurchmesser und die Größenverteilung wurde mit Hilfe Dynamischer Lichtstreuung (PCS) [PEC 85], [BOH 83] und Laser-Aerosol-Spektroskopie (LAS) [ROT 76], [LÖH 80] bestimmt. Die Aerosol-Spektroskopie ermöglicht unter Verwendung eines Argon-Lasers die Bestimmung der Verteilung der aerodynamischen Partikelgröße in einem Bereich von 80 bis 500 nm. Der Meßbereich kann durch Kombination mit Xenon-Weißlicht-Aerosol-Spektroskopie bis zu Partikeldurchmessern von 10 µm erweitert werden [LÖH 80], [FIS 88], [FIS 91]. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird mit einem Malvern 4700-Goniometers, basierend auf dem Prinzip der Photonen-Korrelations-Spektroskopie, die hydrodynamische Partikelgröße ermittelt. Die Kombination der beiden Methoden ermöglicht eine Abschätzung der Dicke der stabilisierenden Oberflächenschicht auf den Latex-Partikeln.

In der folgenden Tabelle sind die chemischen Zusammensetzungen aller verwendeten Dispersionen der Reinacrylatreihe sowie deren relevanten physikalischen Eigenschaften zusammengefaßt.

Bezeichnung der Dispersion	2	5W2	44	8	68
Feststoffgehalt [%]	46,5	46,51	46,65	46,85	46,8
Partikelgröße PCS/LAS [nm]	83/--	270/264	321/346	545/517	544/1107
Größenverteilung PCS [dw/dn]/ LAS [dw/dn]	1,23/ --	1,1/ 1,07	1,02/ 1,09	1,05/ 2,9	1,1/ --
Glaspunkt [°C]	22	20	20	20	22
MFT [°C]	14	9	11	14	14

Tabelle 4.2: Tabellarische Zusammenfassung der wichtigsten Kenngrößen der Dispersionen der Reinacrylatserie.

Insbesondere die Probe 5W2 hat sich aufgrund ihrer geringen Polydispersität bei vergleichsweise kleinem Partikelradius als besonders geeignet für die Untersuchung mittels Streumethoden erwiesen. Deshalb wurde ein Großteil der Experimente zur grundlegenden Untersuchung des Ablaufs der Verfilmung an dieser Dispersion durchgeführt.

#### 4.2.1.4 Dialyse

Für die Untersuchungen des Tensidverhaltens während der Verfilmung wurde einigen Dispersionen durch Dialyse das Tensid und die im Serum enthaltenen Salze entzogen. Hierzu wurden jeweils 10 ml der Dispersionen in Spectra-/ Por-Dialyseschläuchen der Firma Roth mit einer Porengröße von 100 Å für eine Woche gegen destilliertes Wasser dialysiert. In den ersten beiden Tagen wurde das Wasser je dreimal gewechselt und in den folgenden Tagen täglich. Durch langsames Rühren wurde das Wasser in Bewegung gehalten.

#### 4.2.2 Vinylacetatdispersionen

Ein anwendungstechnisch besonders wichtiges Monomer, insbesondere im Bereich der Farbenherstellung, ist Vinylacetat (Essigsäurevinylester) (siehe Abbildung 4.3, linke Darstellung). Zur Stabilisierung solcher Dispersionen gegen ionische Zusätze (Salzstabilität) und Pigmente wird den Systemen während der Synthese ein geringer Anteil (0,5 – 1,5%) des ionischen Comonomers Natriumethansulfonat (NaES) (siehe Abbildung 4.3, rechte Darstellung) zugefügt. Neutronenkleinwinkelstreuexperimente in Abhängigkeit des Ethansulfonatgehalts sollen Aufschluß über den Einfluß auf den Prozeß der Verfilmung insbesondere in der letzten Phase, der Interdiffusion, geben.



Abbildung 4.3: Strukturformel des Monomer Vinylacetat (linke Darstellung) und des Stabilisators Natriumethansulfonat (rechte Darstellung).

Für die Untersuchung wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung eine Serie von Dispersionen mit einem Gewichtsanteil von 0%, 0,5%, 1,5% und 3% NaES (bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Monomers) synthetisiert. Für die Experimente wurde je eine Dispersion mit protonierten und eine mit vollständig deuterierten Latexpartikeln für jeden NaES-Gehalt benötigt. Um vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten, mußten die Dispersionen alle vergleichbare physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung besitzen. Des weiteren sollten die Partikel eine möglichst geringe Polydispersität besitzen. Wie bereits im Abschnitt über die Emulsionspolymerisation erläutert, führt die gute Wasser-

löslichkeit des Monomers zu einer breiten Größenverteilung der Partikel und zu einer schlechten Reproduzierbarkeit. Umfangreiche Voruntersuchungen haben gezeigt, daß die besten Ergebnisse, im Hinblick auf Polydispersität und Reproduzierbarkeit, bei der Verwendung eines Batchverfahrens erzielt werden. Semikontinuierliche Verfahren [FIS 88], [HEL 98] ebenso wie Versuche mit Microemulsionspolymerisation haben zu schlechteren Ergebnissen geführt.

#### 4.2.2.1 *Synthese*

In einem speziell für Emulsionspolymerisationen konstruierten Minireaktor wurden 15 ml entgastes Wasser, 1,5 g destillierter Essigsäurevinylester (protoniert oder deuteriert, Fa. Deutero GmbH, 56288 Kastellaun), 15 g einer 0,5%-igen Dodecylbenzylsulfonatlösung (DBS) und eine variable Menge Natriumethansulfonat (NaES, 0 – 3 Gew%) unter starkem Rühren (650 U/min) erhitzt. Bei 70°C wurde der Mischung 100 mg Starter (Kaliumperoxodisulfat,  $K_2S_2O_8$ ) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere zwei Stunden auf konstant 72°C gehalten. Die Dispersion wurde anschließend wie erhalten weiterverarbeitet.

#### 4.2.2.2 *Präparation der Proben*

Die Dispersionen mit gleichem NaES-Gehalt wurden in einem Verhältnis von 5% des volldeutierten Polyvinylacetats ((d)-PVAc) und 95% des protonierten Polyvinylacetats ((p)-PVAc) gemischt und für eine Stunde geschüttelt. Die Mischung wurde tropfenweise in flüssigen Stickstoff eingebracht und gefriergetrocknet. Etwa 150 mg des erhaltenen Pulvers wurden bei einem Druck von 5 bis 7 KN zu etwa 1 mm dicken Tabletten mit einem Durchmesser von 13 mm gepreßt.

#### 4.2.2.3 *Charakterisierung der Dispersionen*

Der Feststoffgehalt der synthetisierten Dispersionen variiert in einem Bereich von 2 bis 3,5%. Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC (DSC-7, Perkin Elmer) bei einer Heizrate von 10°C/min bestimmt. Die Partikelgröße  $D$  und deren Verteilungsbreite  $U$  wurden mit Hilfe eines Partikelsizers (Zetasizer 5000, Malvern Instruments) und durch Anpassung der Röntgenultraleinwinkelstreu Kurven bestimmt.

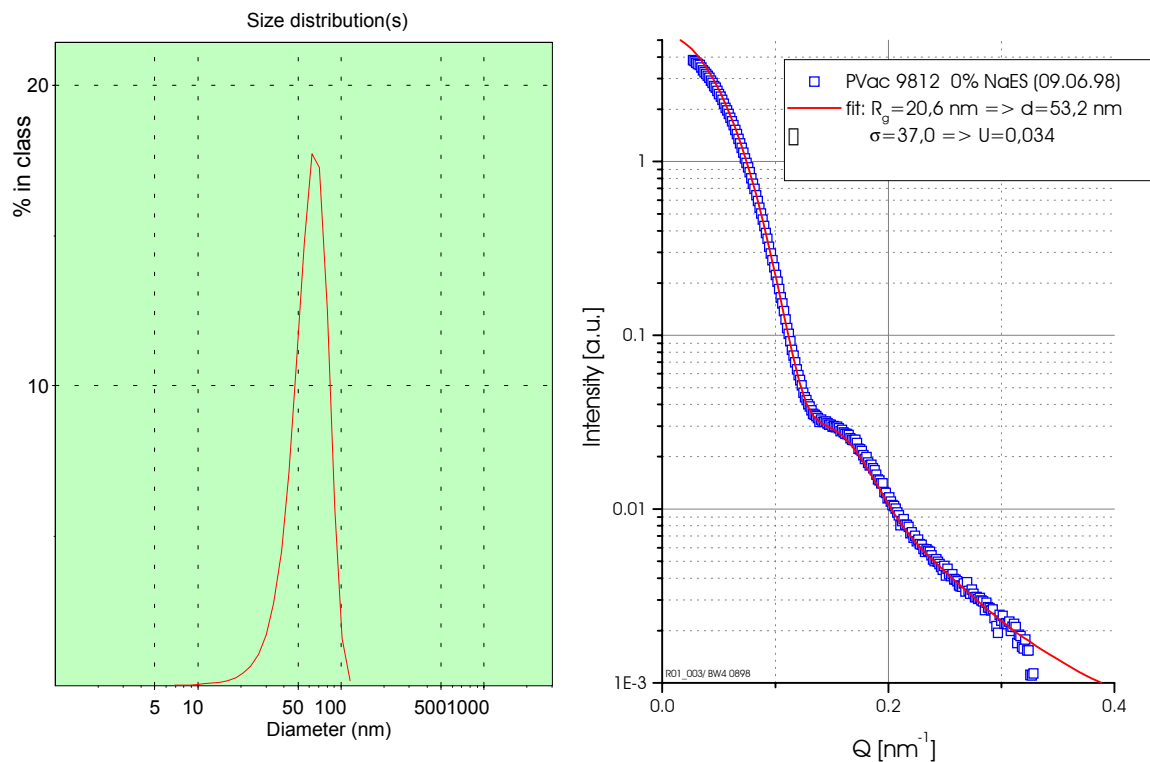


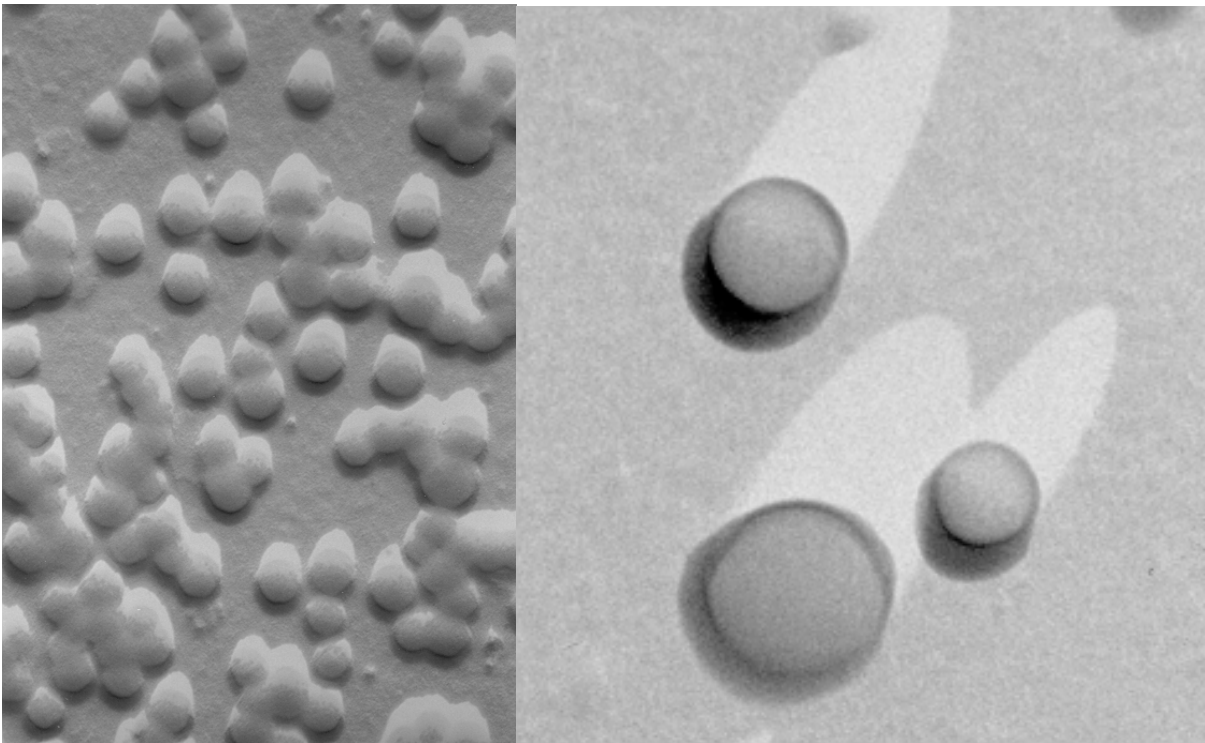
Abbildung 4.4: Auf der linken Seite ist die Partikelgrößenverteilung der Probe PVAc 12 dargestellt, gemessen mit dem Partikelsizer, und rechts die dazugehörige Röntgenultraleinwinkelstreucurve mit Anpassung abgebildet.

In Abbildung 4.4 ist eine typische Verteilungsbreite, wie man sie aus dem Partikelsizer erhält, und die zugehörige Streukurve mit Anpassung dargestellt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

#	Polymer	NaES [%]	Partikelsizer		USAX		DSC $T_g$ [°C]
			D [nm]	U	D [nm]	U	
12	(p)-PVAc	0	63,6	0,07	53,2	0,034	42,8
13	(d)-PVAc	0	62,7	0,03	--	--	43,1
07	(p)-PVAc	0,5	52,7	0,03	43,6	0,033	42,6
08	(d)-PVAc	0,5	46,4	0,03	31,0	0,063	43,3
03	(p)-PVAc	1,5	49,4	0,01	38,7	0,028	43,7
09	(d)-PVAc	1,5	64,9	0,03	--	--	43,0
01	(p)-PVAc	3,0	65,9	0,06	51,6	0,022	43,4
14	(d)-PVAc	3,0	54,6	0,04	43,9	0,031	43,2

Tabelle 4.3: Tabellarische Übersicht über die mittels Partikelsizer und Röntgenultraleinwinkelstreuung (USAX) bestimmten Partikeldurchmesser  $D$  und deren Verteilungsbreiten für alle synthetisierten Polyvinylacetat-dispersionen. Außerdem aufgeführt sind die Glasstemperaturen  $T_g$  der einzelnen Proben.

Des weiteren wurden die Partikel der synthetisierten Proben mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (Zeiss EM 902) charakterisiert. Zur Abbildung der Einzelteilchen wurden die Proben im Verhältnis 1:5000 mit entionisiertem Wasser verdünnt, auf ein Glassubstrat aufgebracht und getrocknet. Danach wurde die Substratoberfläche in einem Winkel von 20° mit Platin „beschattet“. Auf diese Schicht wurde ein Kohlenstoffträgerfilm senkrecht aufgedampft. Zum Schluß wurde die beschichtete Probe durch eine Wasseroberfläche vom Substrat abgelöst und auf ein Präparateträgernetz aufgebracht. Ein typisches Bild zeigt die Abbildung 4.5.



*Abbildung 4.5: Elektronenmikroskopische Abbildung der Einzelpartikel der Polyvinylacetat Dispersion mit 1,5% NaES-Zusatz in 30000 facher (links) und 67500 facher (rechts) Vergrößerung. Die Schatten neben den Partikeln entstehen durch das Schrägbedampfen der Oberflächen mit Platin.*

#### 4.2.2.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Die Interdiffusion an Polymer-Polymer-Grenzflächen oberhalb der Glasstemperatur ist sowohl zeit- wie auch temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird durch den in der Willians-Landell-Ferry-Gleichung (WLF) enthaltenen Korrekturfaktor  $\alpha_T$  (im Englischen als „Shift-Faktor“ bezeichnet) beschrieben:

$$\log \alpha_T = -C_1 \frac{T - T_0}{T - T_0 + C_2} . \quad (4-1)$$

Die Variablen  $C_1$  und  $C_2$  sind Materialkonstanten, die von der Referenztemperatur  $T_0$  abhängig sind. Der resultierende Korrekturfaktor  $\alpha_T$  ermöglicht die Umrechnung der tatsächlichen Diffusionsdauer  $t$  bei der Temperatur  $T$  in eine effektive Zeit  $t_0$  bei der Referenztemperatur  $T_0$

$$t_0 = \frac{t}{\alpha_T} . \quad (4-2)$$

Der Korrekturfaktor beschreibt eigentlich das Verhältnis der Viskositäten  $\eta_0$  des betrachteten Polymers bei der Temperatur  $T$  und  $T_0$ :

$$\alpha_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} . \quad (4-3)$$

Für einen großen Teil von Polymersystemen wird die temperaturabhängige Viskosität gut durch das Vogel-Fulcher-Gesetz (Vogel-Fulcher-Law, VFL) beschrieben:

$$\eta_0 = B \cdot \exp \frac{T_A}{T - T_V} . \quad (4-4)$$

Neben dem Vorfaktor  $B$  sind die Aktivierungsenergie  $T_A$  und die Vogel-Temperatur  $T_V$  in der Gleichung enthalten. Letztere korrigiert die Abweichungen von einem Arrhenius-Verhalten. Durch Einsetzen des Vogel-Fulcher-Gesetzes in Gleichung (4-3) ergibt sich für den Korrekturfaktor folgende Beziehung:

$$\log \alpha_T = \log e \cdot \frac{(-T_A)}{T_0 - T_V} \cdot \frac{T - T_0}{T - T_0 + (T_0 - T_V)} . \quad (4-5)$$

Der Vergleich mit der WLF-Gleichung (4-1) ergibt folgende Beziehung der Variablen  $C_1$  und  $C_2$  mit der Aktivierungsenergie  $T_A$  und der Vogel-Temperatur  $T_V$ :

$$C_1 = \log e \cdot \frac{T_A}{T_0 - T_V} , \quad C_2 = T_0 - T_V .$$

Mit Hilfe der Dielektrischen Spektroskopie wurden die Aktivierungsenergie und die Vogeltemperatur für die untersuchten Polyvinylacetatproben bestimmt (die Messungen wurden entsprechend [WAG 95], [WAG 00] durchgeführt). Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis der Messungen.

Aus der VFT-Anpassung an die Meßdaten ergibt sich für die gesuchten Parameter  $T_A = 961$  K,  $T_V = 248$  K und  $B = 13,5$ . Daraus errechnen sich die Parameter  $C_1$  und  $C_2$  für eine gegebene Referenztemperatur  $T_0$  von 333 K zu  $C_1 = 4,91$  und  $C_2 = 85,0$  K. Die WLF-Gleichung lautet damit

$$\log \alpha_T = \frac{-4,91 \cdot (T - 333)}{T - 333 + 85,0} \quad (4-6)$$

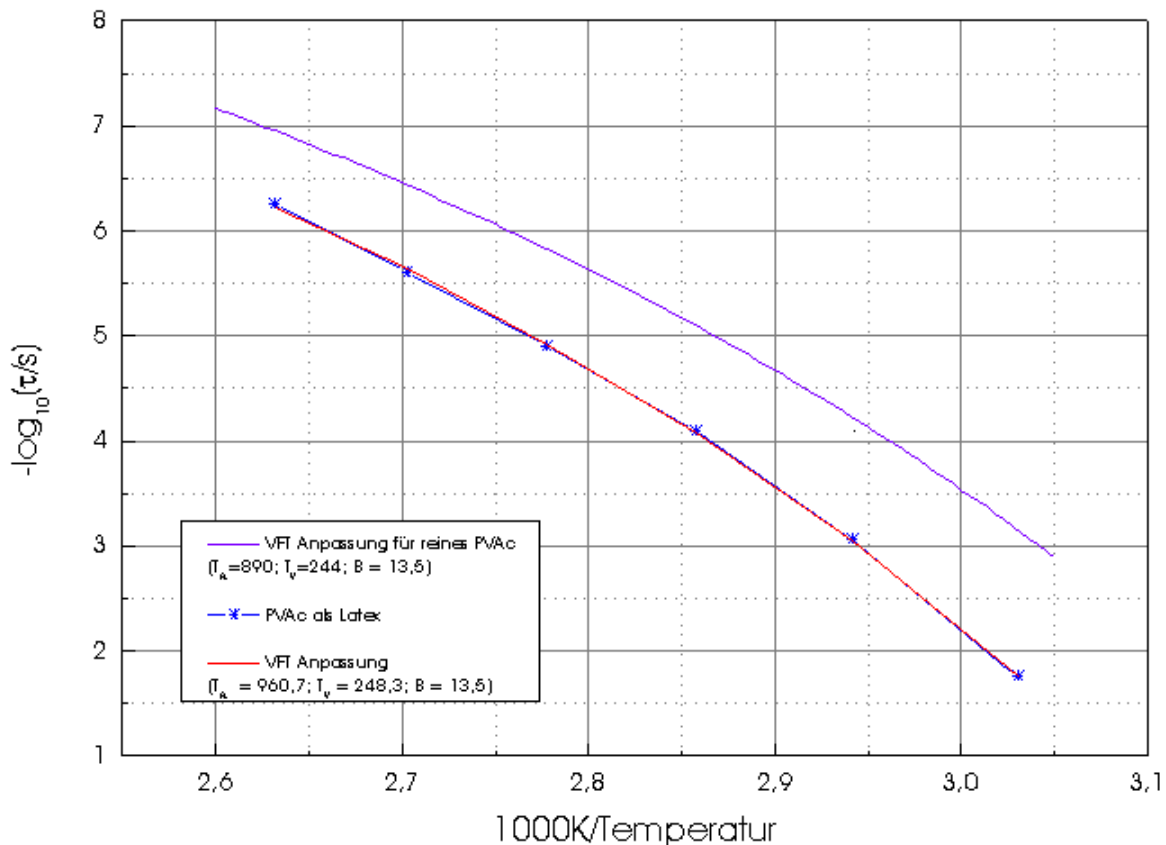


Abbildung 4.6: Aktivierungsdiagramm der dielektrischen Relaxationszeiten einer Polyvinylacetat-Latex-Probe mit der zugehörigen VFT-Anpassung. Außerdem ist die VFT-Anpassung an die Messdaten einer Probe aus reinem Polyvinylacetat zum Vergleich dargestellt.

Für eine Temperatur von  $T = 55 \text{ °C}$  (328 K) bei einer Referenztemperatur von  $T_0 = 60 \text{ °C}$  ergibt sich ein Korrekturfaktor von  $\alpha_\tau = 2,03$ . Unter Verwendung des Korrekturfaktors läßt sich der Einfluß der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der folgenden Beziehung bestimmen [NEM 84]:

$$\log(\alpha_\tau) = \log\left(\frac{D \cdot T_0}{D_0 \cdot T}\right) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} . \quad (4-7)$$

## 4.3 Präparation der Latexfilme

Die Präparation der untersuchten Filme teilt sich in zwei Schritte. Zunächst muß die Dispersion auf das Substrat aufgebracht und im Anschluß getrocknet werden. Aufgebracht wurde die Dispersion durch einfaches Auftropfen (Casting), durch Schleuderbeschichtung (Spincoating) oder mit Hilfe einer Rakel. Welche der drei Methoden angewendet wurde, hing von den durch die Meßmethode gestellten Anforderungen an den Film ab. Bei einfachem Auftropfen wirken die geringsten Kräfte auf die Dispersion. Es ist bekannt, daß bereits geringe Scherung von Dispersionen einen Einfluß insbesondere auf die Ordnung haben kann [PRE 98]. Dafür besitzt die Oberfläche eine langwellige Rauigkeit und ist daher für Untersuchungen mit hohem Anspruch an deren Beschaffenheit ungeeignet. Das Aufziehen der Dispersion mit einer Rakel hat den Vorteil, daß die mechanische Beanspruchung der Probe vielen praktischen Methoden der Dispersionsverarbeitung verwandt oder ähnlich ist. In vielen industriellen Verarbeitungsschritten wird die Dispersion in vergleichbarer Weise appliziert. Auch das Aufbringen von Farbe mit einem Pinsel ist eine dem Rakeln verwandte Methode. Die Güte der Oberfläche eines gerakelten Films genügt hohen Anforderungen. Durch Spincoaten sind die besten Resultate bezüglich der Oberflächengüte zu erzielen, jedoch ist das Scherfeld, das durch die Rotationsbewegung auf die Probe wirkt, bei den verwendeten Rotationsgeschwindigkeiten (siehe Abschnitt 4.3.3) sehr hoch und damit der Einfluß auf die Dispersion und den sich bildenden Film wesentlich größer als bei den zwei anderen Methoden. Im folgenden werden die drei Methoden im einzelnen beschrieben.

### 4.3.1 Gegossene Filme

Die Dispersion wurde mit einer Pipette dem Vorratsbehälter entnommen, auf ein Glassubstrat in Form eines Tropfens aufgebracht und, wenn nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur getrocknet. Die Dicke der so präparierten Filme variierte im Bereich zwischen 0,5 mm und 2 mm.

### 4.3.2 Rakeln

Wird eine mit Dispersion gefüllte Rakel über das Substrat gezogen, so hinterläßt sie einen dünnen Naßfilm. Wichtigstes Element ist dabei eine Aussparung in einer der Seiten-

wände. Die Dispersion wird durch eine Klinge, welche die Aussparung nach oben hin begrenzt, gleichmäßig über das Substrat verteilt (Abbildung 4.7).

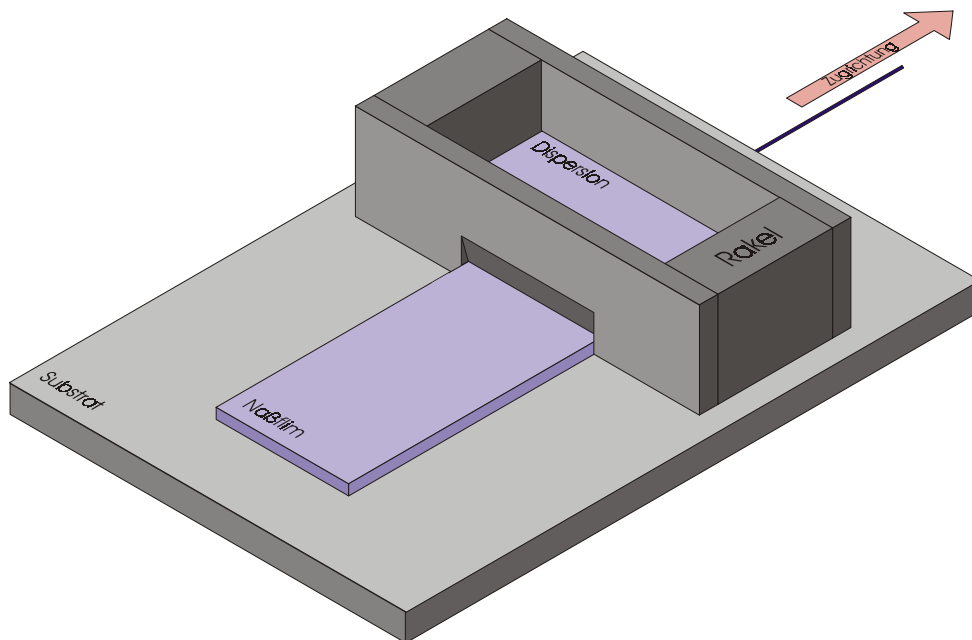


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Filmpräparation durch Rakeln. Die mit Dispersion gefüllte Rakel wird gleichmäßig über ein Substrat gezogen und hinterläßt dabei einen noch nassen Film.

Der Spalt zwischen Substrat und Klinge, der die Naßfilmdicke bestimmt, betrug für die verwendete Rakel zwischen 10 und 300  $\mu\text{m}$ . Die Dicke des resultierenden trockenen Films ist vom Feststoffgehalt der Dispersion abhängig. Mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dispersionen wurden Filmdicken von 150  $\mu\text{m}$  bis hinunter zu einigen wenigen Mikrometern realisiert.

Im Rahmen des Projekts wurde eine Vielzahl verschiedener Methoden zur Untersuchung der Verfilmung mit unterschiedlichsten Ansprüchen an die Proben eingesetzt. Ziel war es, eine gemeinsame, für alle Untersuchungsmethoden geeignete Probenpräparation zu verwenden, um einen methodenübergreifenden Vergleich der gewonnenen Ergebnisse zu ermöglichen. Dazu mußten die präparierten Filme die unterschiedlichen Ansprüche erfüllen. Die Methode sollte praxisnah sein und Filme mit definierten Eigenschaften reproduzierbar herstellen. Die Wahl fiel auf das Rakeln. Wie bereits oben erwähnt, ist die mechanische Beanspruchung des Systems der vielen praxisrelevanten Anwendungen ähnlich. Außerdem ist die Bandbreite realisierbarer Filmdicken sowie die Güte der Filmoberfläche sehr gut.

Um ein optimales Ergebnis beim Rakeln zu erzielen, wurde eine Apparatur konstruiert, mit deren Hilfe die Rakel gleichmäßig über ein temperierbares Substrat gezogen werden kann (für Konstruktionszeichnungen siehe Anhang IV B).

### 4.3.3 Spincoating

Ein durch Unterdruck an den Drehteller angesaugtes Glassubstrat wird mit Dispersion benetzt und im Anschluß für eine definierte Zeit in schnelle Rotation versetzt.

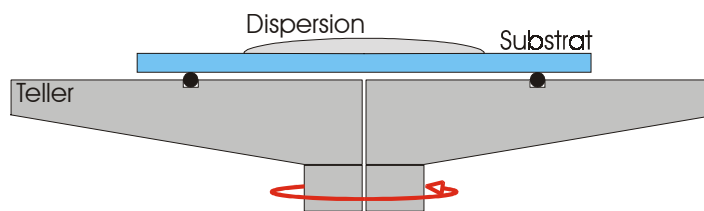


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung eines Spincoating-Tellers mit Substrat im Schnitt. Der Teller wird in schnelle Rotation versetzt, wodurch sich die Dispersion gleichmäßig über das Substrat verteilt.

Durch die Rotationsbewegung wird die aufgebrauchte Dispersion gleichmäßig über das Substrat verteilt. Die gleichmäßige Benetzung resultiert in einem sehr homogenen Film mit geringer Oberflächenrauigkeit und Welligkeit: Eigenschaften, die insbesondere bei Streuexperimenten in Reflektionsgeometrie von Bedeutung sind.

Die resultierende Filmdicke hängt neben der Rotationsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung ab [SCH 97]. Im hier betrachteten Fall entspricht dies dem Feststoffgehalt der Dispersion. Die Rotationsdauer betrug für alle Präparationen 30 Sekunden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 Umdrehungen pro Minute. Die Anlaufzeit betrug drei Sekunden. Der Feststoffgehalt wurde in einem Bereich zwischen 10 und 50% variiert. Die resultierenden Filme hatten alle eine Dicke von ein bis drei Mikrometern.

Als Substrat dienten Glasdeckgläser, die vor dem Spincoaten in einem Bad, bestehend aus 100 ml 80%iger  $H_2SO_4$ , 35 ml  $H_2O_2$  und 15 ml deionisiertem Wasser, für 15 Minuten bei 80 °C gereinigt, im Anschluß mit deionisiertem Wasser reichlich abgespült und abschließend mit getrocknetem Stickstoff getrocknet wurden.

# 5

## Experimenteller Aufbau der Meßapparaturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verfilmung von Polymerdispersionen schwerpunktmäßig unter Zuhilfenahme von Streumethoden untersucht. Für die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente stand im Röntgenlabor des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz eine Kratky-Kompaktkamera zur Verfügung. Für die Ultrakleinwinkelstreuexperimente sowohl in Transmissions- wie auch in Reflektionsbedingungen war es möglich, die Synchrotronstrahlung des Hamburger Synchrotron Labors HASYLAB zu nutzen. Die Neutronenkleinwinkeluntersuchungen konnten an den entsprechenden Apparaturen der Reaktoren des Forschungszentrums in Jülich, dem Institut Laue-Langevin in Grenoble und der GKSS in Geesthacht durchgeführt werden. Prinzipielle Funktionsweisen, apparativer Aufbau, experimentelle Kenndaten der einzelnen Instrumente sowie die Korrektur und Auswertung der gesammelten Rohdaten sollen im folgenden beschrieben werden.

## 5.1 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Zunächst wird der prinzipielle Aufbau einer Neutronenkleinwinkelapparatur, der bei allen Geräten vergleichbar ist, besprochen. Danach wird auf die Parameter der verwendeten Meßstrecken im einzelnen eingegangen. Der Aufbau ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

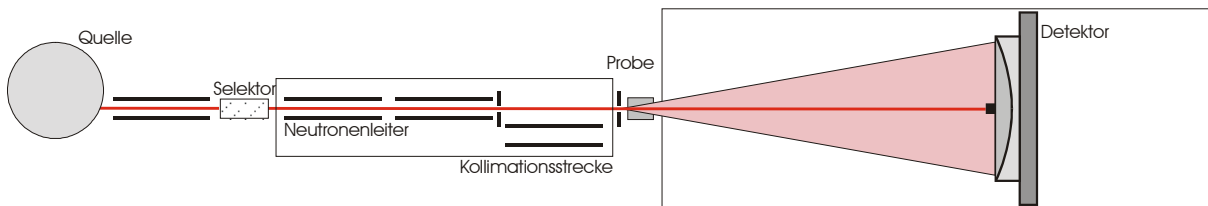


Abbildung 5.1: Schema des prinzipiellen Aufbaus einer Neutronenkleinwinkelstreuapparatur.

Neben Spallationsquellen sind vor allem Kernreaktoren eine wichtige Neutronenquelle für Forschungszwecke. Bei der Kernspaltung entstehen hochenergetische Neutronen im Bereich von einigen MeV. Für Streuexperimente sind sogenannte kalte Neutronen mit einer Energie im Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  eV und  $3 \cdot 10^{-5}$  eV ( $\lambda = 4$  bis  $50 \text{ \AA}$ ) von besonderem Interesse. Deshalb werden die den Reaktorkern verlassenden thermischen Neutronen in einer „Kalten Quelle“ durch Stöße mit kalten ( $T = 25 \text{ K}$ ,  $p > 13 \text{ bar}$ ) [KRU 89], [STU 95] Wasserstoff- oder Deuteriumkernen moderiert, das heißt auf die für das Streuexperiment benötigte Energie abgebremst.

Die Neutronen aus der kalten Quelle besitzen in der Regel eine für das Experiment zu breite Geschwindigkeits- bzw. Wellenlängenverteilung. Deshalb wird mit Hilfe eines sogenannten Geschwindigkeitsselektors ein schmaler Wellenlängenbereich mit einer typischen Verteilungsbreite zwischen 5 und 30% herausgefiltert. Der Selektor besteht aus einem schraubenförmigen Gang auf einem rotierenden Zylinder. Nur Neutronen eines bestimmten Geschwindigkeitsbereichs können diesen Gang ungehindert passieren, während schnellere und langsamere Neutronen an den Wänden des Ganges absorbiert werden. Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit des Selektors kann die gewünschte Neutronengeschwindigkeit bzw. deren Wellenlänge selektiert werden.

Um den Verlust der erzeugten Neutronen auf den oft weiten Wegen zwischen Quelle und Probenort möglichst gering zu halten, werden Neutronenleiter verwendet. Die Funktionsweise ist vergleichbar mit der eines Lichtleiters. In der Regel werden evakuierte Glasrohre verwendet, die an der Innenseite mit dem Nickelisotop  $^{58}\text{Ni}$  beschichtet sind. Unterschreiten die sich darin bewegenden Neutronen einen bestimmten Grenzwinkel, so werden sie an der Grenzschicht totalreflektiert und dann annähernd verlustfrei weitergeleitet.

Zur Kollimation des Strahls werden in der Regel eine Abfolge von zwei bis drei Lochblenden verwendet. Die erste Blende sitzt dabei unmittelbar am Ende des Neutronenleiters, die letzte direkt vor der Probe. Als Blendenmaterial finden stark neutronenabsorbierende Materialien, wie Borcarbit oder Cadmium, Anwendung.

Neutronen können als neutrale Teilchen nicht direkt nachgewiesen werden. Deshalb bedient man sich des Umwegs einer Kernreaktion, bei der nachweisbare Produkte, wie Ladungsträger oder  $\gamma$ -Quanten entstehen. In den meisten Fällen wird als Zählgas  $^3\text{He}$  verwendet. Dies geht mit den Neutronen folgende Reaktion ein:  $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$ . Um einen möglichst großen Streuvektorbereich zugänglich zu machen, ist der Abstand zwischen Probe und Detektor typischerweise in einem Bereich zwischen einem und 20 Meter variierbar.

### 5.1.1 Neutronenstreuapparatur D22, Grenoble

Ein Teil der Messungen wurde an der Meßstrecke D22 am Institut Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt. Die Apparatur zeichnet sich insbesondere durch einen großflächigen Zähler mit asymmetrischer Positionierungsmöglichkeit zum Strahl aus. Dies ermöglicht die Messung eines sehr großen Q-Bereichs ohne Veränderung der Detektorposition ( $Q_{\text{max}}/Q_{\text{min}} = 50$ ). Die Abmessungen betragen  $96 \times 96 \text{ cm}^2$  bei einer Pixelgröße von  $7,5 \times 7,5 \text{ mm}^2$ . Der Abstand des Detektors zur Probe kann in einem Bereich von 1,3 m bis 18 m variiert werden. Die Wellenlänge kann in einem Bereich von 3 bis  $25\text{\AA}$  gewählt werden. Die Verteilungsbreite beträgt  $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ . Für weitere instrumentelle Details sei auf die institutseigene Literatur [IBE 94] und die entsprechende Internetseite (<http://www.ill.fr/YellowBook/D22/>) verwiesen.

### 5.1.2 Neutronenstreuapparatur KWS II, Jülich

Die kalten Neutronen können in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda = 5,5$  bis  $12 \text{ \AA}$  mit Hilfe eines Schraubenselektors selektiert werden. Das  $\Delta\lambda/\lambda$  liegt in einem Bereich von 18

bis 30%. Der einfallende Strahl hat einen Querschnitt von 4,5 x 3 cm. Am Ort der Probe beträgt der Fluß  $\phi = 1,2 \cdot 10^6$  Neutronen/cm<sup>2</sup>·s bei 8 Å und zwei Meter Kollimation. Zur Akkumulation der Meßdaten wurde ein zweidimensionaler <sup>3</sup>He-Flächenzähler mit einer aktiven Fläche von 50 x 50 cm<sup>2</sup> verwendet. Die Ortsauflösung des Detektors beträgt 0,8 x 0,8 cm<sup>2</sup>. Der Bereich auflösbarer Streuvektoren liegt bei  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < Q/A < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Der verwendete Ofen ist ausführlich in [BAR 96] beschrieben.

### 5.1.3 Datenauswertung und Ermittlung absoluter Intensitäten

Um exakte, vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die Rohdaten korrigiert werden. Dabei werden die folgenden Aspekte berücksichtigt:

- Absorption der Probe
- Detektoransprehwahrscheinlichkeit
- Untergrundstreuung
- Ermittlung der Absolutintensität.

Die gemessene Intensität im betrachteten Raumwinkelelement  $\Delta\Omega$  ist abhängig von der einfallenden Teilchenstromdichte  $J$ , der beleuchteten Fläche  $A$  und dem Wirkungsquerschnitt  $d\Sigma/d\Omega$

$$I = \int_0^d J \cdot A \cdot \Delta\Omega \frac{d\Sigma}{d\Omega} dx. \quad (5-1)$$

Durch die Absorption in der Probe werden sowohl die Primärstrahlintensität ( $J \rightarrow J \cdot e^{-\mu \cdot x}$ ) als auch die Intensität der Streustrahlung ( $I \rightarrow I \cdot e^{-\mu((d-x)/\cos\theta)} \cong I \cdot e^{-\mu(d-x)}$ ) geschwächt:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^d J \cdot e^{-\mu \cdot x} \cdot A \cdot \Delta\Omega \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega} \cdot e^{-\mu(d-x)} dx \\ &= J \cdot A \cdot \Delta\Omega \cdot \frac{d\Sigma}{d\Omega} \cdot e^{-\mu d} \cdot dx. \end{aligned} \quad (5-2)$$

Mit Berücksichtigung der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors  $W(\lambda)$  resultiert die experimentell meßbare Intensität für die Probe:

$$I_p = J \cdot A \cdot W \cdot \Delta\Omega \cdot d_p \cdot T_p \cdot \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_p. \quad (5-3)$$

In der Regel kann eine flüssige Probe aber nur mit Hilfe einer Küvette untersucht werden. Der von der Küvette verursachte Untergrund  $U_p$  muß, gewichtet mit ihrer Transmission  $T_p$ , von der experimentell gemessenen Intensität  $I_p$  abgezogen werden ( $I \rightarrow I - T \cdot U$ ):

$$I_p - T_p \cdot U_p = J \cdot A \cdot E \cdot \Delta\Omega \cdot d_p \cdot T_p \cdot \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_p. \quad (5-4)$$

Zur Ermittlung absoluter Intensitäten wird die Intensität mit Hilfe eines inkohärent streuenden Standards mit bekanntem Wirkungsquerschnitt normiert:

$$I_{Sta} - T_{Sta} \cdot U_{Sta} = J \cdot A \cdot E \cdot \Delta\Omega \cdot d_{Sta} \cdot T_{Sta} \cdot \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Sta}. \quad (5-5)$$

Aus der Gleichsetzung der in beiden Messungen gleichen Parameter folgt der absolute, auf das Probenvolumen normierte, differentielle Wirkungsquerschnitt:

$$\left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_p = \frac{I_p - T_p \cdot U_p}{d_p \cdot T_p} \cdot \frac{d_{Sta} \cdot T_{Sta}}{I_{Sta} - T_{Sta} \cdot U_{Sta}} \cdot \left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{Sta}. \quad (5-6)$$

Zur Auswertung der Rohdaten wurde die speziell für diesen Zweck am Forschungszentrum Jülich entwickelte Software „DAN“ und „DANP“ verwendet.

## 5.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden mit einer Standard-Kratky-Kompaktkamera (Anton Paar, Graz) durchgeführt [KRA 54]. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt.

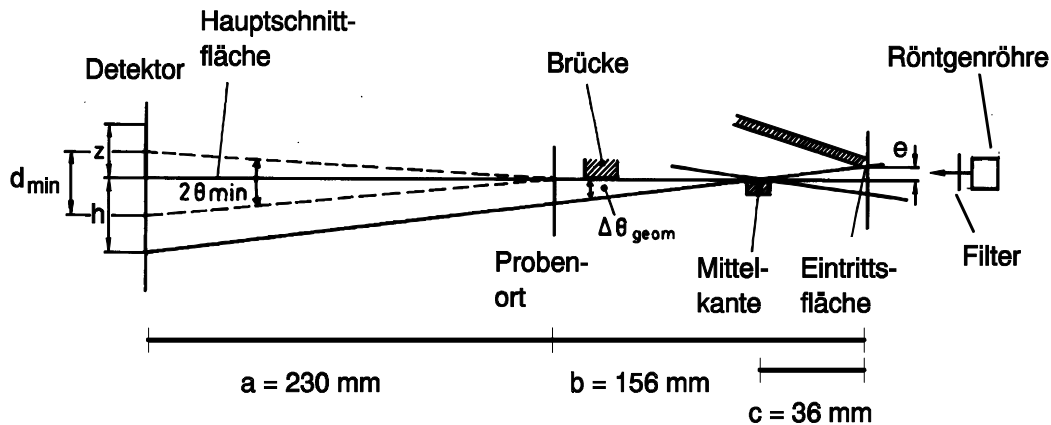


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung einer Standard-Kratky-Kompaktkamera.

Die Apparatur zeichnet sich durch ein Blockkollimationssystem aus. Die Kollimation des Strahls wird durch die Fläche der Brücke B, der Mittelkante M und der Eintrittsfläche erreicht. Oberhalb der Hauptschnittfläche tritt bei dieser geometrischen Anordnung keine Blendenstreuung mehr auf. Durch Ungenauigkeiten in der Geometrie der mechanischen Teile wird jedoch ein kleiner Beitrag auftretender Blendenstreuung hervorgerufen. Der kleinste beobachtbare Streuwinkel  $2\theta_{\min}$  wird bestimmt durch die Höhe  $h$  des Primärstrahls in der Detektorebene, die durch den Eintrittsspalt E festgelegt ist. Der Eintrittsspalt kann zwischen 0 und  $300 \mu\text{m}$  variiert werden. Für alle hier besprochenen Messungen wurde ein Spalt von  $50 \mu\text{m}$  gewählt, was einen kleinsten auflösbaren Winkel von  $2\theta_{\min} = 0,09^\circ$  festlegt.

Als Röntgenquelle wird eine mit  $35 \text{ kV}$  und  $30 \text{ mA}$  betriebene Röhre mit Kupferanode verwendet. Die, neben der für die Messungen verwendeten  $\text{Cu-K}_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ , entstehende  $\text{Cu-K}_{\beta}$ -Strahlung wird durch einen Nickelfilter ausgeblendet. Um eine ausreichend hohe Primärstrahlintensität zu erzielen, wird ein Strichfokus verwendet. Die Detektion der Strahlung erfolgt durch einen eindimensionalen ortsempfindlichen Detektor, der mit einem Gasgemisch aus  $90 \%$  Argon und  $10 \%$  Methan als Zählgas gefüllt ist. Die Ortsauflösung des Detektors beträgt ca.  $100 \mu\text{m}$ .

Absolutintensitäten können durch Messung der Primärstrahlintensität mit Hilfe eines Wanderspalts ermittelt werden [STA 15].

Zur Auswertung der Rohdaten muß der Untergrund abgezogen und die durch Transmissionsmessungen ermittelte Absorption der Probe berücksichtigt werden. Da, wie oben erwähnt, aus Gründen der Intensität ein Strichfocus verwendet wurde, weisen die Rohdaten eine Verschmierung auf. Die Entschmierung, das heißt die Transformation von einem Strichfocus auf einen Punktfocus, wurde mit einem Verfahren nach Strobl durchgeführt [STR 70].

## 5.3 Röntgenultrakleinwinkelstreuung (USAX) in Transmissionsgeometrie

Die Experimente wurden an dem Ultrakleinwinkelstreuinstrument der Wiggler-Beamline BW4 [GEH 92], [GEH 89], [<http://www-hasylab.desy.de/>] des Speicherrings DORIS III am Hamburger Synchrotronlabor HASYLAB/ DESY durchgeführt. Der Aufbau der Apparatur ist schematisch in Abbildung 5.3 wiedergegeben.

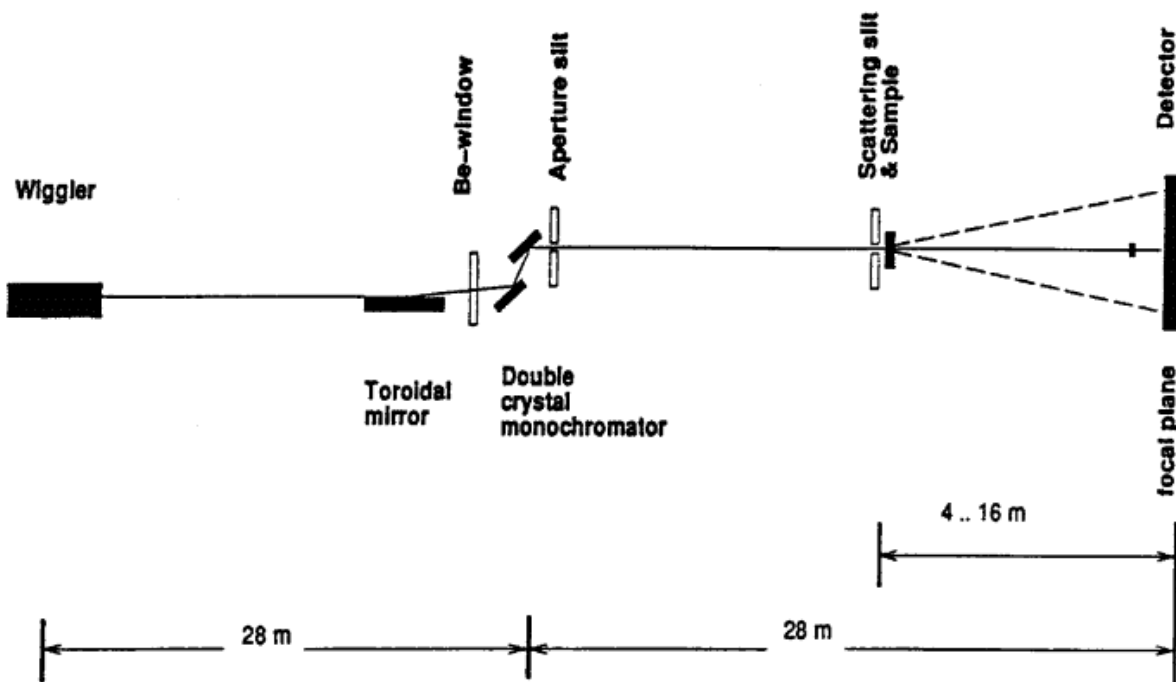


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Ultrakleinwinkelstreuapparatur in Transmissionsgeometrie an der Wiggler-Beamline BW4 des Hamburger Synchrotronlabors HASYLAB/ DESY.

Als Quelle dient ein 38-poliger Wiggler. Der Strahl wird mit Hilfe eines doppelfokussierenden, goldbeschichteten Toroidalspiegels aus Siliziumcarbit auf Graphit fokussiert. Der Einfallswinkel des Strahls auf den Spiegel beträgt 6 mrad. Der Spiegel steht in einer Entfernung von 28 Metern hinter dem Wiggler und bildet die Quelle eins zu eins 56 Meter dahinter ab. Der Doppelkristallmonochromator besteht aus zwei Si-(111)-Kristallen. Der erste Kristall ist wassergekühlt, um die thermische Last zu reduzieren. Der Monochromator liefert Wellenlängen im Bereich von 6 bis 14 KeV. Außerdem heben die zwei Monochromatoren den Strahl aus der Speicherringebene (siehe Abbildung 5.3), um den Strahlungsuntergrund zu reduzieren. Die Kollimation des Primärstrahls erfolgt über zwei Lochblenden. Der Lochdurchmesser beträgt je einen Millimeter. Der Abstand zwischen Probe und Detektor kann in einem Bereich

von vier bis 16 Meter variiert werden. Um Luftstreuung zu minimieren, kann der gesamte Strahlengang einschließlich Probenort im Vakuum gehalten werden ( $10^{-6}$  mbar). Das Signal wird mit einem ortsauflösenden zweidimensionalen GABRIEL-Proportionalzähler detektiert [GAB 82]. Die aktive Fläche von  $185 \times 185 \text{ mm}^2$  teilt sich in  $512 \times 512$  Pixel auf. Die resultierende Pixelfläche beträgt damit  $360 \times 360 \text{ }\mu\text{m}$ .

Der hier beschriebene Aufbau ermöglicht bei stark kollimiertem Strahl einen Winkelbereich bis herunter zu  $0,12 \text{ mrad}$ . Der Photonenfluß am Ort der Probe beträgt typischerweise etwa  $10^{12}$  Photonen/Sekunde (bei  $8 \text{ KeV}$ ). Die Energieauflösung beträgt  $\Delta E/E = 10^{-4}$ .

### 5.3.1 Durchführung der Messungen und der Datenkorrektur

Für die Messungen wurde der Standard-Transmissionsaufbau, wie er auch in Abbildung 5.3 gezeigt ist, verwendet. Während der Messung war der gesamte Strahlengang bis auf den mit einem automatischen Probenwechsler ausgestatteten Probenort im Vakuum. Lediglich der Probenort wurde bei Normaldruck gehalten, um keine unkontrollierte Veränderung der Trocknung von Dispersionen hervorzurufen. Die Dauer der Messungen betrug in der Regel zwischen 5 und 30 Minuten. Für die Messungen wurde immer ein Proben-Detektor-Abstand von etwa  $12,8 \text{ Meter}$  gewählt. Bei einer verwendeten Wellenlänge von  $1,38 \text{ \AA}$  ermöglichte dies die Beobachtung von Streuvektoren bis hinunter zu  $2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  (siehe z. B. Abbildung 5.4). Die Größe der beleuchteten Probe ist von der Wahl der Blenden abhängig und betrug für den gewählten Aufbau etwa  $1 \times 2 \text{ mm}$ .

Von den Rohdaten wurde ein normierter Untergrund abgezogen. Die Korrektur der Detektorempfindlichkeit, ebenso wie die Bestimmung der Streuvektoren  $Q$  und die radiale Mittelung bei isotrop streuenden Proben, wurde mit einer speziellen Prozedur für Standardproben durchgeführt [END 97].

### 5.3.2 Vergleichende Messungen mit SAXS und USAX

Die mit einer Standard-Kratky-Kompaktkamera zugänglichen Streuvektoren ermöglichen die Untersuchung von Strukturen in einem Größenbereich von etwa  $1$  bis  $50 \text{ nm}$ . Mit Hilfe konventioneller Röntgenkleinwinkelapparaturen mit Punktkollimation unter Verwendung von Synchrotronstrahlung (zum Beispiel PolyP-Beamline, HASYLAB, DESY, Hamburg) können, aufgrund der verbesserten Winkelauflösung, größere Strukturen bis zu  $100 \text{ nm}$  untersucht werden [BÖS 95]. Durch Vergrößerung des Proben-Detektor-Abstands bei der Ul-

trakleinwinkelstreuung wird die Auflösung noch größerer Strukturen ermöglicht. Theoretisch sind Strukturen bis zu 1000 nm auflösbar. Die Praxis zeigt jedoch, daß die Strahldivergenz und die Größe des Beamstopps die Auflösung auf einige 100 nm begrenzt [DES 95], [ESR 97].

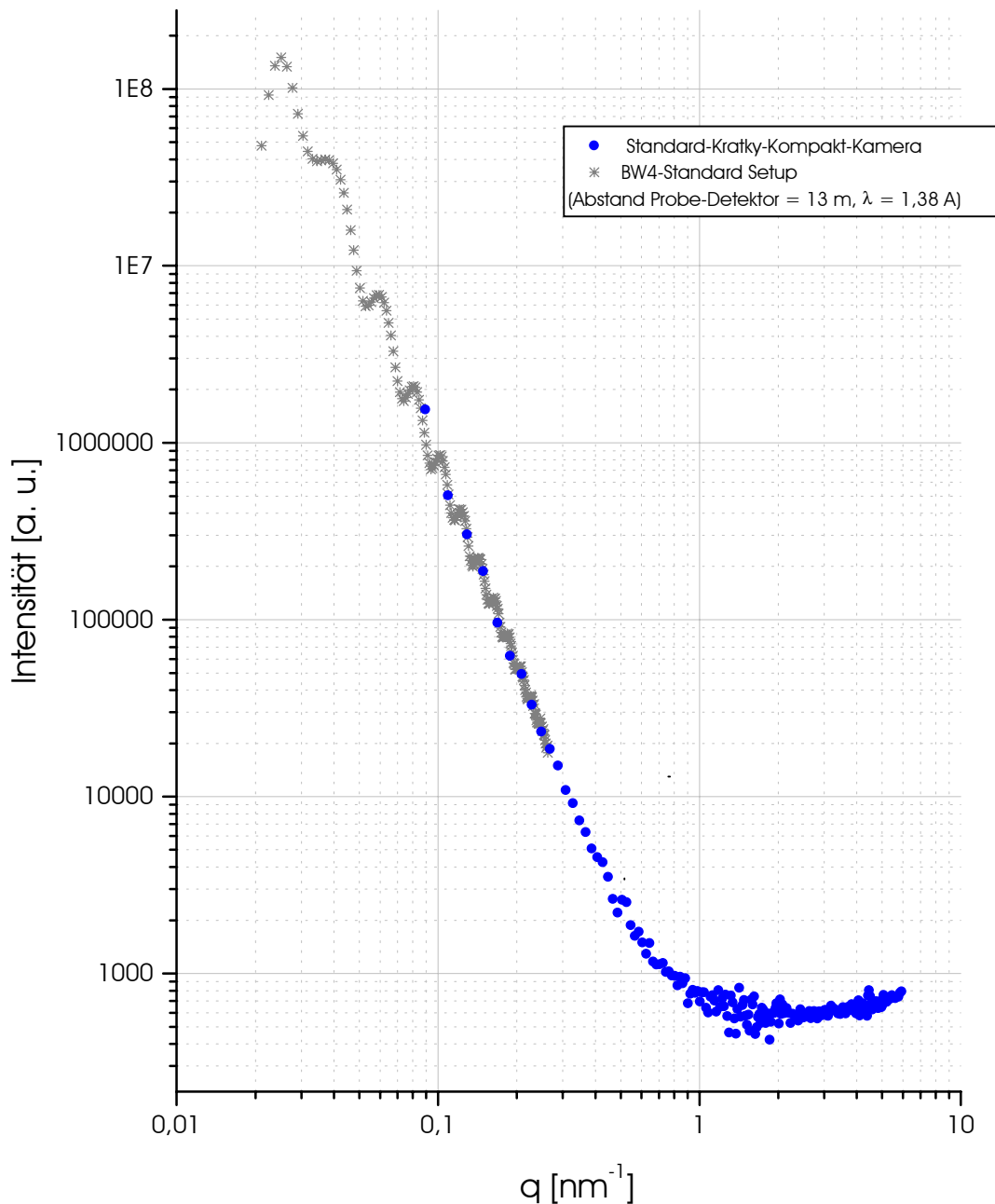


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der Streukurven der konzentrierten Dispersion 5W2, die mit einer Standard-Kratky-Kompaktkamera und der Ultrakleinwinkelstreuapparatur BW4 am HASYLAB gemessen wurden. Die Messdaten wurden untergrundkorrigiert. Die mit der Kratky-Kompaktkamera gemessenen Daten wurden zusätzlich entschmiert und in ihrer Intensität an das Niveau der Ultrakleinwinkeldaten angepaßt. Die monodispersen Partikel der Dispersion hatten einen Durchmesser von  $d = 320$  nm.

Die Abbildung 5.4 zeigt Streukurven der konzentrierten Dispersion 5W2 (46,5% Feststoffgehalt) mit einem Partikeldurchmesser von 320 nm. Die Messungen wurden mit einer Standard-Kratky-Kompaktkamera und zum Vergleich mit der Ultrakleinwinkelapparatur an der BW4 durchgeführt. In der Ultrakleinwinkelstreucurve sind deutlich Modulationen zu erkennen. Sie werden durch die Überlagerung des Einzelpartikelformfaktors und des Strukturfaktors der Dispersion hervorgerufen (Kapitel 3.1) und enthalten daher die für die Untersuchungen relevanten Informationen. Entsprechende Modulationen sind in der Streukurve, die mit der Standard-Kratky-Kompaktkamera aufgenommen wurde, nicht zu erkennen. Durch die Größe der Partikel verschieben sich die Modulationen zu sehr kleinen Q-Werten und liegt zum Großteil außerhalb des Bereichs, der mit Hilfe der Standard-Kratky-Kompaktkamera zugänglichen Streuvektoren. Außerdem wird deutlich, daß die Detektorauflösung im relevanten Winkelbereich zu gering ist, um die feinen Modulationen in der Streukurve aufzulösen. Weitere Messungen haben darüber hinaus gezeigt, daß die Kohärenzlänge zur Untersuchung großer Latexpartikel nicht ausreicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Kratky-Kamera aufgrund ihrer Auflösungsgrenzen für die Untersuchung großer Latexpartikel ungeeignet ist, und die Verwendung von Ultrakleinwinkelstreuung damit notwendig wird. Sie stellt jedoch eine ausgezeichnete Erweiterung der Röntgenultrakleinwinkelmessung dar, mit welcher der zugängliche Untersuchungsbereich um mehr als eine Größenordnung zu großen Streuvektoren erweitert werden kann.

## 5.4 Diffuse Röntgenultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Neben den in der Regel an der Ultrakleinwinkelstreuapparatur BW4 durchgeführten Messungen in Transmissionsgeometrie ist, durch Installation eines Zweikreisgoniometers mit z-Hub, auch die Messung der diffusen Streuung in Reflexionsgeometrie möglich [SAL 94], [MÜL 97]. Der Primärstrahl wird in diesem Fall durch Schlitzblenden in Reflexionsebene und senkrecht dazu kollimiert. Um Streuung zu minimieren, ist der gesamte Strahlengang von der Quelle bis zur Probe evakuiert. Die Verwendung des oben beschriebenen, zweidimensionalen GABRIEL-Detektors ermöglicht die gleichzeitige Aufnahme von reflektierter und diffus gestreuter Intensität (Abbildung 5.5).

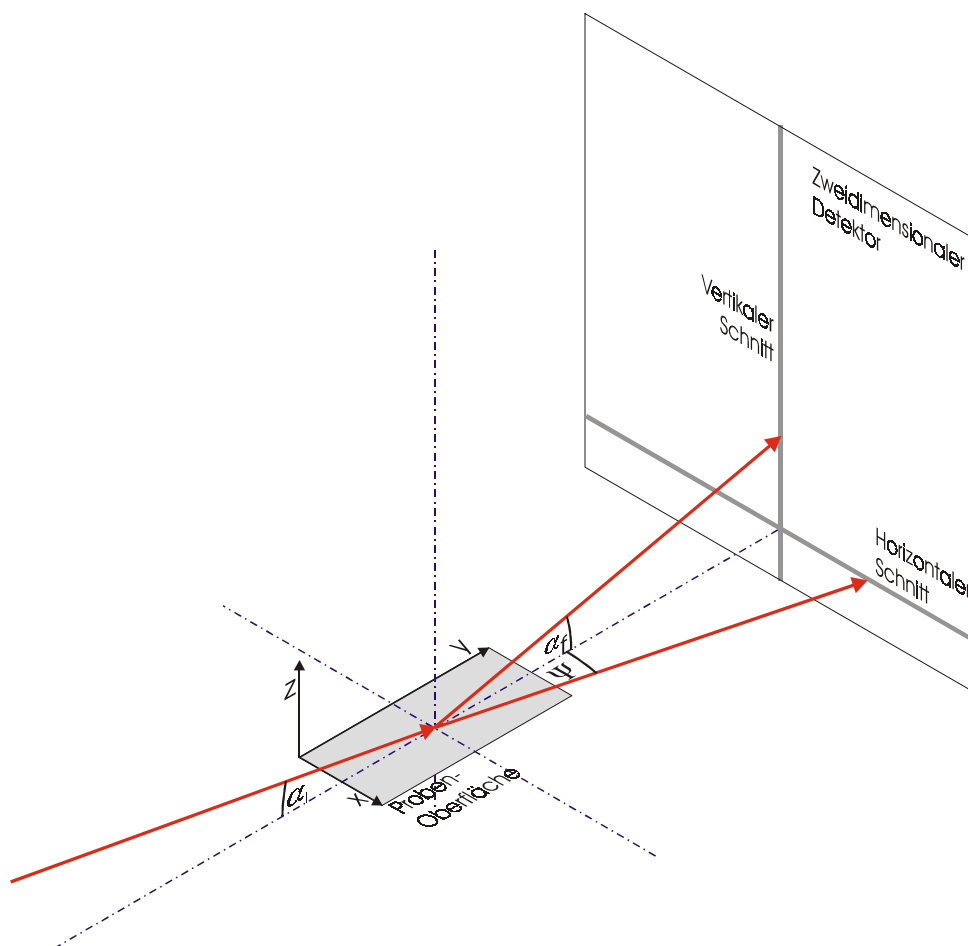


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Streuexperiments in Reflexionsgeometrie. Die x-y-Ebene wird durch die Probenoberfläche festgelegt. Der Winkel des einfallenden Strahls ist mit  $\alpha_i$ , der des ausfallenden Strahls mit  $\alpha_f$  und der „Out-of-plane-Winkel“ mit  $\Psi$  bezeichnet. Die für die Datenauswertung durchgeführten vertikalen und horizontalen Schnitte sind als graue Linien eingezeichnet.

### 5.4.1 Durchführung der Messung und Auswertung

Die Messungen werden bei einem festen Einfallswinkel  $\alpha_i$  durchgeführt. Ein typisches Beispiel für ein solches Streubild ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Neben dem abgeschatteten Primärstrahl sind der totalreflektierte Strahl und der „Yoneda-Peak“ zu erkennen. Mit „Yoneda-Peak“ wird das Maximum der Transmissionsfunktion am kritischen Winkel, das durch eine kohärente Kopplung zwischen einfallendem, reflektiertem und transmittiertem Strahl [YON 63] entsteht, bezeichnet.

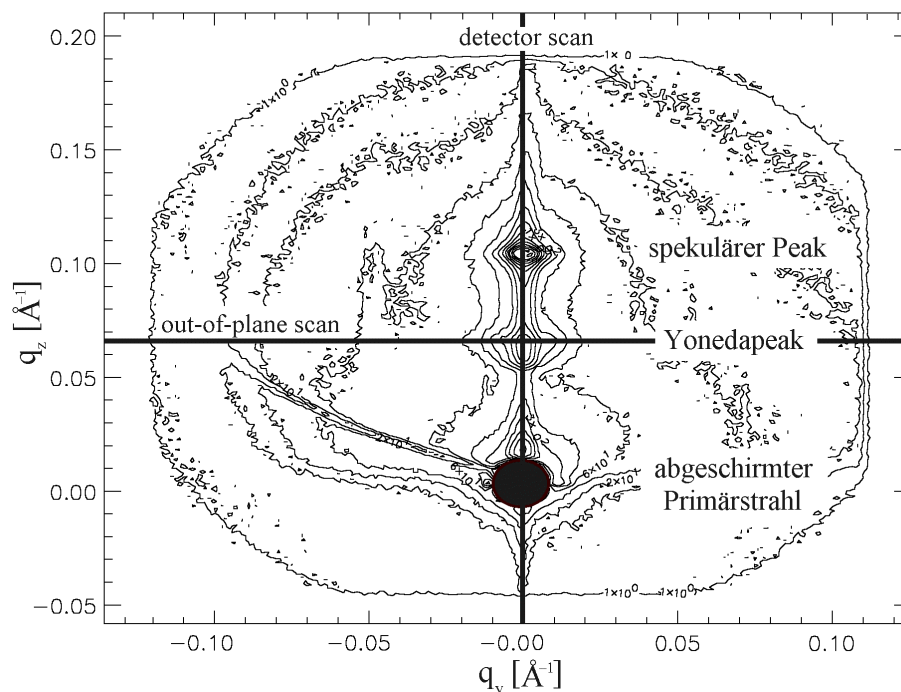


Abbildung 5.6: Zweidimensionaler Konturplot der gestreuten Intensität als Funktion der Streuvektoren  $q_y$  und  $q_z$ . Im Streubild zu erkennen sind der abgeschirmte Primärstrahl, der „Yoneda-Peak“ und der spekuläre Peak. Eingezeichnet sind ein „Detektor-Scan“ bei  $q_y = 0$  (vertikale Linie) und ein „Out-of-plane-Scan“ durch den „Yoneda-Peak“ (horizontale Linie).

Die zweidimensionale Intensitätsverteilung setzt sich aus einer Abfolge vertikaler und horizontaler Schnitte zusammen. Horizontale Schnitte entsprechen den konventionellen „Detektor-Scans“, und vertikale Schnitte werden als „Out-of-Plane-Scans“ bezeichnet [SAL 95A], [SAL 95C]. Bei einem „Detektor-Scan“ ist der Einfallswinkel konstant, während sich der Ausfallswinkel entlang des Schnitts ändert. Gemäß der Beziehung [MÜL 98B], [MÜL 98C]

$$\Delta q_x \propto \pm \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \alpha \Delta \alpha \quad \text{und} \quad \Delta q_z \propto \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \alpha$$

wird die Winkeländerung  $\Delta\alpha$  hauptsächlich eine Änderung von  $q_z$  zur Folge haben und nur wenig Änderung von  $q_x$ . Demgegenüber ändert sich bei einem „Out-of-Plane-Scan“  $q_y$  bei gleichbleibendem  $q_z$ . Informationen über die laterale Struktur der Probe sind folglich in den „Out-of-Plane-Scans“ enthalten. Der Reflexionswinkel, bei dem der Schnitt durchgeführt wird, ergibt sich aus  $\psi = \alpha_i + \alpha_c$ , wobei  $\alpha_c$  den kritischen Winkel des untersuchten Materials bezeichnet [MÜL 97]. Mit Hilfe eines „Detektor-Scans“ bei  $q_y = 0$  wird der Zusammenhang zwischen dem gesuchten Winkel und dem zugehörigen Detektorkanal ermittelt.

Charakteristische Längen der lateralen Struktur zeigen sich im Out-of-Plane-Scan als Schulter im kontinuierlichen Intensitätsabfall. Die Lage der Schulter  $q_y$  resultiert aus der zugrundeliegenden charakteristischen Länge  $\xi$  gemäß [SAL 95B]:

$$\xi = \frac{2\pi}{q_y}.$$

Die bei der diffusen Röntgenstreuung gemessene Streuamplitude setzt sich additiv aus dem Streubeitrag der Oberflächenstruktur und dem Streuanteil, der durch die innere Struktur („Bulkstreuung“) der Probe hervorgerufen wird, zusammen. Theoretische Überlegungen von RAUSCHER ET AL. [RAU 95] haben gezeigt, daß die Streuamplitude der inneren Struktur gerade der Fouriertransformierten der Korrelationsfunktion entspricht. Eine Abtrennung des Oberflächenanteils ermöglicht folglich eine Auswertung der Meßdaten im Sinne einer in Transmissionsgeometrie aufgenommenen Kleinwinkelstreu Kurve. Voraussetzung für eine solche Auftrennung ist, daß die Korrelationsfunktion der Oberflächenstreuung bekannt ist oder eine Messung vorliegt, die nur den entsprechenden Streubeitrag beinhaltet.

#### 5.4.2 Vergleich der Auflösung

Wie bereits diskutiert begrenzen Strahldivergenz und Größe des Beamstopps die Auflösung bei der Röntgenultrakleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie auf einige hundert Nanometer. Bei Messungen in Reflexionsgeometrie sind spekulär reflektierte und diffus gestreute Intensität deutlich gegenüber der Primärstrahl Lage verschoben. Dadurch wird die Auflösung nicht mehr durch den Beamstopp begrenzt, sondern hängt nur noch von der Detektorauflösung (Pixelbreite) ab. Voraussetzung hierfür ist ein gegenüber der Pixelgröße des Detektors kleinerer Strahldurchmesser. Dies kann, im Gegensatz zur Ultrakleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie, durch starke Kollimation des Primärstrahls ohne einen

zu großen Intensitätsverlust realisiert werden, da in Reflektionsgeometrie das streuende Volumen deutlich größer ist. Weitere Voraussetzung ist eine ausreichende Kohärenzlänge, was bei der verwendeten Synchrotronstrahlung in jedem Fall erfüllt ist. Mit einem Abstand von 12 Metern und einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,38 \text{ \AA}$  können so Streuvektoren bis hin zu  $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  gemessen werden. Damit ist es möglich, Strukturen von über zwei Mikrometern aufzulösen. Dies bedeutet eine Verbesserung der Auflösungsgrenze um annähernd eine Größenordnung im Vergleich zu einem Transmissionsexperiment unter gleichen Bedingungen [MÜL 98A].

## 5.5 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie [BIN 86] wird die Topologie einer Probenoberfläche durch Abtasten ermittelt. Dazu wird eine an einer Biegefeder befestigte, feine Spitze („Tip“) (10 – 100 nm Durchmesser) zeilenförmig über die Oberfläche geführt [SAR 91], [HOW 96]. Höhenunterschiede auf der Oberfläche führen zu einer Auslenkung der Blattfeder („Cantilever“), die proportional zu der zwischen Probe und Spitze wirkenden Kraft ist.

Es gibt verschiedene Meßmodi, die sich in der „Nadelführung“ unterscheiden. Im sogenannten „Contact Mode“ wird die Nadel auf wenige Ångström an die Proben herangeführt. Bei so geringem Abstand ist die Wechselwirkung zwischen Nadel und Oberfläche repulsiv, und es kommt zu einem weichen, physikalischen Kontakt. Um eine Strukturierung der Oberfläche durch die Nadel zu vermeiden, muß die Federkonstante der Blattfeder deutlich kleiner sein als die effektive Federkonstante, mit der die Atome der Probe gehalten werden. Insbesondere bei weichen Proben kommt es daher in diesem Meßmodus leicht zur unerwünschten Strukturierung der Oberfläche.

Dynamische Meßmodi verringern die Gefahr einer Oberflächendeformation. Hier wird der Cantilever zur Schwingung angeregt. Das Oszillationsverhalten des Cantilevers ist vom Abstand der Spitze zur Oberfläche abhängig. Darüber kann das die Probenoberfläche beschreibende Höhsignal gemessen werden. Beim sogenannten „Tapping Mode“ wird die Nadel so weit an die Probe herangeführt, daß sie bei jeder Schwingung einmal in Kontakt mit der Oberfläche kommt. Im Gegensatz zum „Contact Mode“ werden bei der Bewegung der Nadel über die Probe auftretende Scherkräfte in diesem Semikontaktmodus vermieden, es kommt aber nach wie vor zu einer Berührung mit der Oberfläche. Im Gegensatz dazu wird die Nadel im berührungsfreien „Non Contact Mode“ nur bis auf einige 10 bis 100 Nanometer an die Probe herangeführt. Bei dieser Art der Messung beträgt die Kraft zwischen Nadel und Oberfläche typischerweise  $10^{-12}$  N. Damit ist der „Non Contact Mode“ bestens geeignet für die Untersuchung weicher Oberflächen.

Die Untersuchungen wurden alle mit einem kommerziellen Gerät (AutoProbe CP, Park Scientific Instruments) im „Non Contact Mode“ durchgeführt. Für die Messungen wurden V-förmige Blattfedern (Ultra lever, Park Scientific Instruments) aus Siliziumnitrid mit einem Öffnungswinkel von  $12^\circ$  und einer Eigenfrequenz von 380 kHz verwendet.

# 6

## Heterogene Trocknung von Dispersionen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Ablauf der Trocknung von Latexdispersionen. Genauere Beobachtungen des Verlaufs zeigen, daß die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dispersionen heterogen trocknen. Das bedeutet, daß die verschiedenen Phasen der Verfilmung nicht nur in zeitlicher Abfolge, sondern auch räumlich getrennt voneinander ablaufen. Die Dispersionen überziehen sich mit einer Haut koagulierter Partikel, die im weiteren Verlauf der Trocknung solange an Dicke zunimmt, bis sie schließlich das Substrat erreicht. Lichtmikroskopische Untersuchungen dieser koagulierten Phase führen zu der Erkenntnis, daß die Lage des Verdunstungsortes und dessen Geometrie für den Verlauf der Trocknung und die Orientierung der Struktur bestimmend sind. Mit Hilfe von Röntgenultrakleinwinkelstreuung wird die Partikelanordnung untersucht und daraus ein detailliertes Bild der Struktur, ihrer Ausrichtung und der Partikeldeformation im zeitlichen Verlauf der Trocknung entwickelt. Es wird ein Modell vorgestellt, das alle experimentellen Befunde in einem konsistenten Bild zusammenfaßt. Abschließend wird dieses Modell vor dem Hintergrund der aktuell existierenden Modelle zur Trocknung von Polymerdispersionen diskutiert.

## 6.1 Hautbildung bei freier Trocknung

In diesem Abschnitt soll zunächst der makroskopische Ablauf der Trocknung beschrieben werden, und zwar so wie er mit bloßem Auge beobachtet werden kann. Stellvertretend für einen Großteil der Reinacrylatproben ist hier die Trocknung der Dispersion 5W2 beschrieben. Um ein genaues Bild zu erhalten, wurde der Trocknungsvorgang vielfach wiederholt, in verschiedenen Stadien der Trocknung Schnitte durchgeführt und die Probe vom Substrat abgehoben. Im folgenden sind die Beobachtungen zusammengefaßt.

Wird Dispersion zum Trocknen auf einem Substrat aufgebracht, so überzieht sich der Tropfen sofort mit einer dünnen Schicht koagulierter Partikel (Abbildung 6.1 A). Diese auf der Dispersion ruhende Haut zeigt eine rot erscheinende Opaleszenz. Ihre Dicke nimmt im Verlauf der Trocknung zu, sie wächst also, beginnend an der Wasser-Luft-Grenzfläche in Richtung Substrat in die Dispersion hinein. Anfänglich nimmt die Dicke der Haut am Rand des Tropfens im Vergleich zum Zentrum schneller zu (Abbildung 6.1 A). Diesem kurzen Zeitraum folgt ein gleichmäßiges Dickenwachstum der Haut bis zum Ende der Trocknung (Abbildung 6.1 B). Im Gegensatz zur Hautdicke nimmt die Gesamttropfendicke und der Bereich nasser Dispersion aufgrund der Wasserverdampfung ab. Dadurch kommt die Haut in direkten Kontakt mit dem Substrat und die Farbe der Opaleszenz ändert sich von rot über gelb nach grün. Dieses Phänomen beginnt im Randbereich und setzt sich zur Tropfenmitte hin fort, was mitunter zu wandernden, konzentrischen Ringen verschiedener Farben führt. Abschließend wird der Film außerhalb des Einzugsbereichs der nassen Dispersion transparent (Abbildung 6.1 C). Die visuell zu beobachtenden Veränderungen sind abgeschlossen, wenn der Dispersionsbereich vollständig verdunstet und der Film ganz transparent ist. Der trockene Film zeigt einen gegenüber dem Zentrum leicht dickeren Rand (Abbildung 6.1 D). Der Effekt der „Wulstbildung“ (in der Literatur als „Ridge-Formation“ bezeichnet [WIN 97B]) wird durch einen geringen Feststoffgehalt der Ausgangsdispersion und eine kleine Tropfengröße verstärkt. Für Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt und große Filmflächen ist der Effekt vernachlässigbar. Die Trocknungsbeobachtungen machen deutlich, daß die untersuchten Dispersionen heterogen unter Hautbildung trocknen. Der als Trocknungsfront bezeichnete Übergang von der Dispersion zur koagulierten Phase läuft dabei von der Wasser-Luft-Grenzfläche weg auf das Substrat zu. Wird jedoch ausschließlich die Aufsicht eines Tropfens betrachtet (Abbildung 6.1, linke Spalte), so entsteht der irreführende Eindruck, daß die Trocknungsfront horizontal in Ebene parallel zum Substrat fortschreitet.

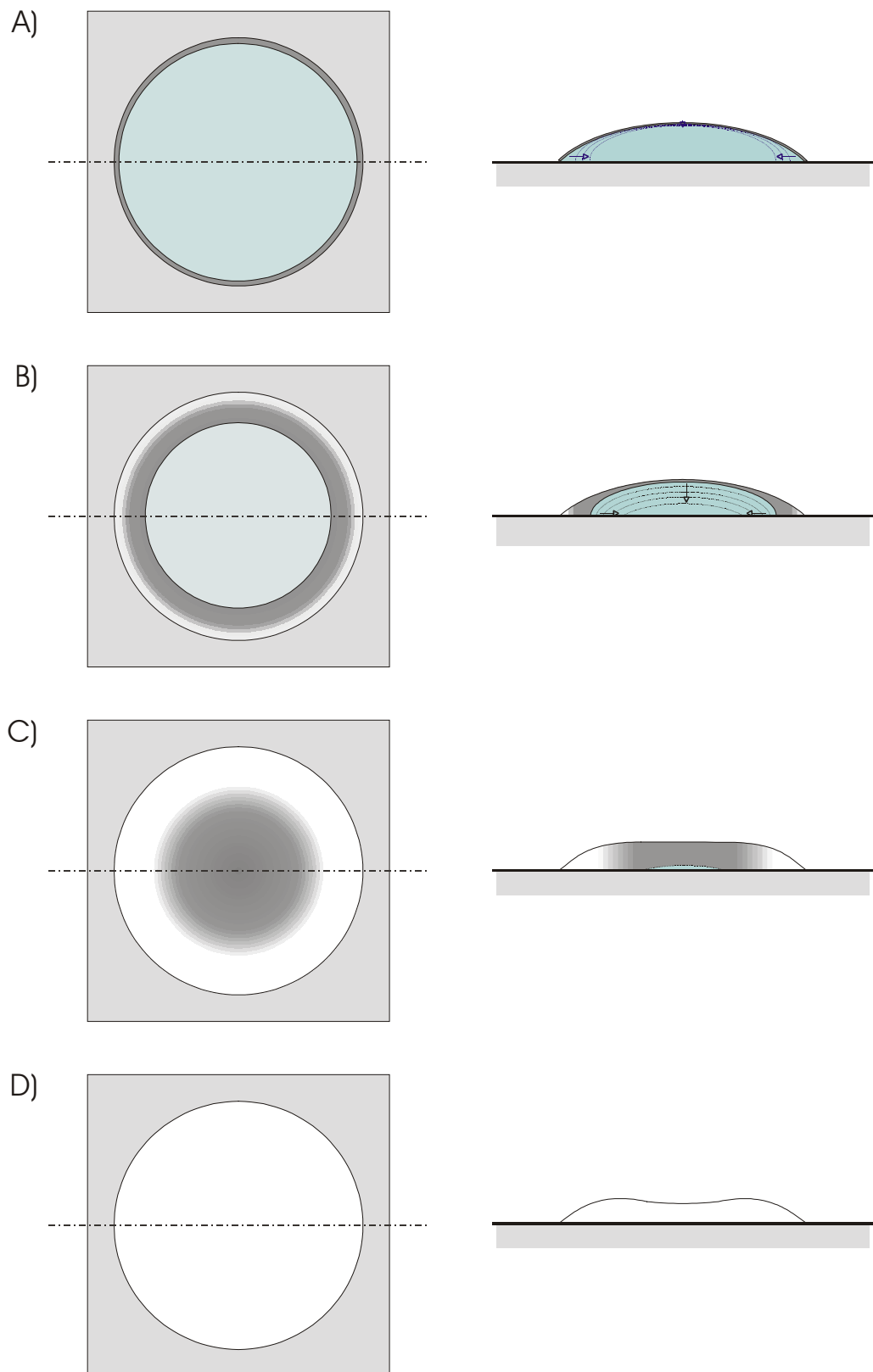


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Stadien des Trocknungsverlaufs bei einer Dispersion mit Hautbildung in Aufsicht (linke Spalte) und im Schnitt (rechte Spalte). In der Aufsicht scheint sich die Trocknungsfrent parallel zur Substratoberfläche zu bewegen. Erst im Schnitt ist zu erkennen, daß sie mit fortschreitender Trocknung auf das Substrat zuwandert.

Die Opaleszenz der Haut weist darauf hin, daß die koagulierten Partikel in der Haut auf einem Gitter mit einer Gitterkonstante im Bereich des sichtbaren Lichts angeordnet sind. Die dadurch hervorgerufenen Schichtinterferenzen von weißem Licht sind die Ursache für die Farbe der Haut. Die Änderung der Interferenzfarben nach direktem Kontakt der Haut mit dem Substrat zeigen, daß sich die Gitterkonstante verringert. Dies führt schließlich zur Transparenz des Films in dem Moment, in dem die interpartikulären Zwischenräume durch Partikeldeformation kleiner als die Lichtwellenlänge geworden sind.

## 6.2 Laterale Auftrennung der Verfilmungsphasen bei oberflächlich abgedeckter Trocknung

Wird die Hautbildung an der Oberfläche durch Abdecken des Tropfens mit einem Deckglas verhindert, so resultiert, neben der zeitlichen Verlangsamung, eine laterale Aufgliederung der sich ansonsten überlagernden Stadien der Trocknung. Abbildung 6.2 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme<sup>1</sup> einer der Art präparierten Probe nach vier Stunden Trocknung.

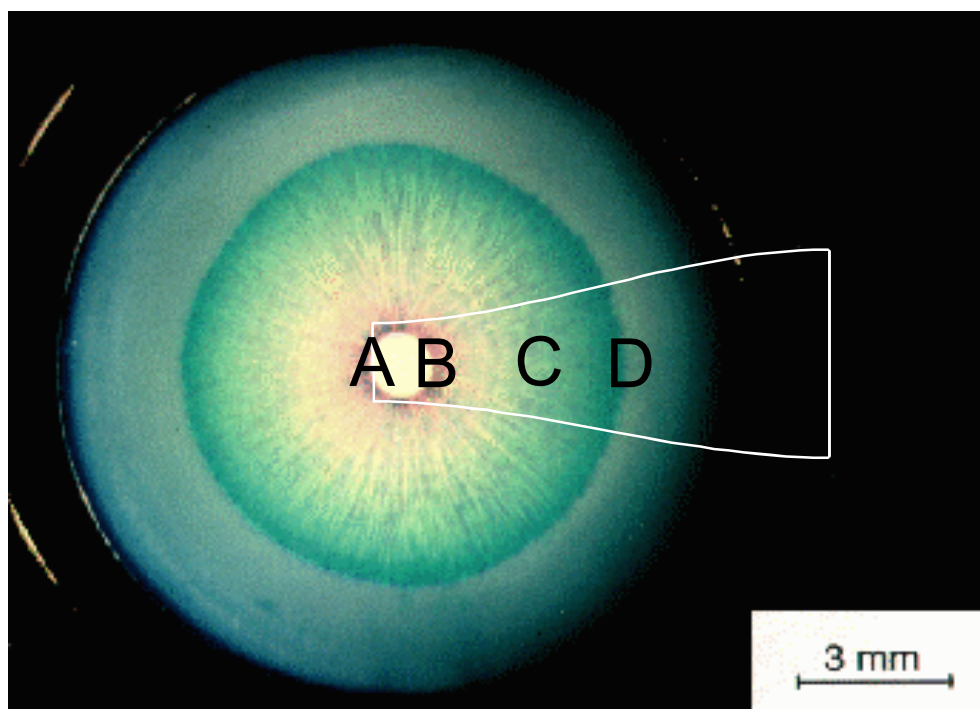


Abbildung 6.2: Lichtmikroskopische Aufnahme in Transmission unter gekreuzten Polarisatoren eines zwischen zwei Deckplättchen trocknenden Films der Dispersion 5W2 nach vier Stunden. Es ist die laterale Auftrennung verschiedener Phasen der Verfilmung zu erkennen. Im Zentrum befindet sich noch nicht getrocknete Dispersion (A), die von einer Phase geordneter koagulierter Partikel (C) umgeben ist. Getrennt werden diese beiden Bereiche durch die Trocknungsfront (B). Der trübtürkis erscheinende Bereich (D) stellt den Übergang zu einer Phase ungeordneter, koagulierter Partikel dar. Ganz am Rand wird der Film bereits transparent und erscheint in der Abbildung daher dunkel.

Im Zentrum ist die noch flüssige, konzentrierte Dispersion als heller Punkt (Bereich A) zu erkennen. Die Dispersion ist von einem, an seinen Interferenzfarben erkennbaren, Be-

<sup>1</sup> In Zusammenarbeit mit Herrn A. DuChesne, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz.

reich C umgeben, der aus geordnet koagulierten Partikeln besteht. Diese beiden Bereiche sind durch die Trocknungsfront B voneinander abgegrenzt. Der Bereich D stellt den Übergang der geordneten Phase in eine ungeordnete Packung der Partikel dar, die durch eine schnelle anfängliche Trocknung entsteht. Der äußerste Rand dieses Bereichs ist bereits transparent und erscheint in der Abbildung dunkel.

Bei dieser Trocknungsgeometrie wird dem System durch die Begrenzung der Verdunstungszone eine streng vorgegebene Trocknungsrichtung aufgezwungen. Die Trocknungsfront läuft, wie bei der freien Trocknung, weg vom Ort der Verdunstung, also vom Rand in die Dispersion hinein. Aufgrund der veränderten Geometrie jedoch nicht in Richtung Substrat, sondern in Ebene parallel dazu. Der in Abbildung 6.2 gezeigte Blick auf eine abgedeckt trocknende Probe senkrecht zu den Substraten ist folglich als ein Schnitt durch einen frei trocknenden Tropfen aufzufassen. Dies wird durch lichtmikroskopische Aufnahmen des geordneten Bereichs bei abgedeckter und freier Trocknung belegt (Abbildung 6.3).

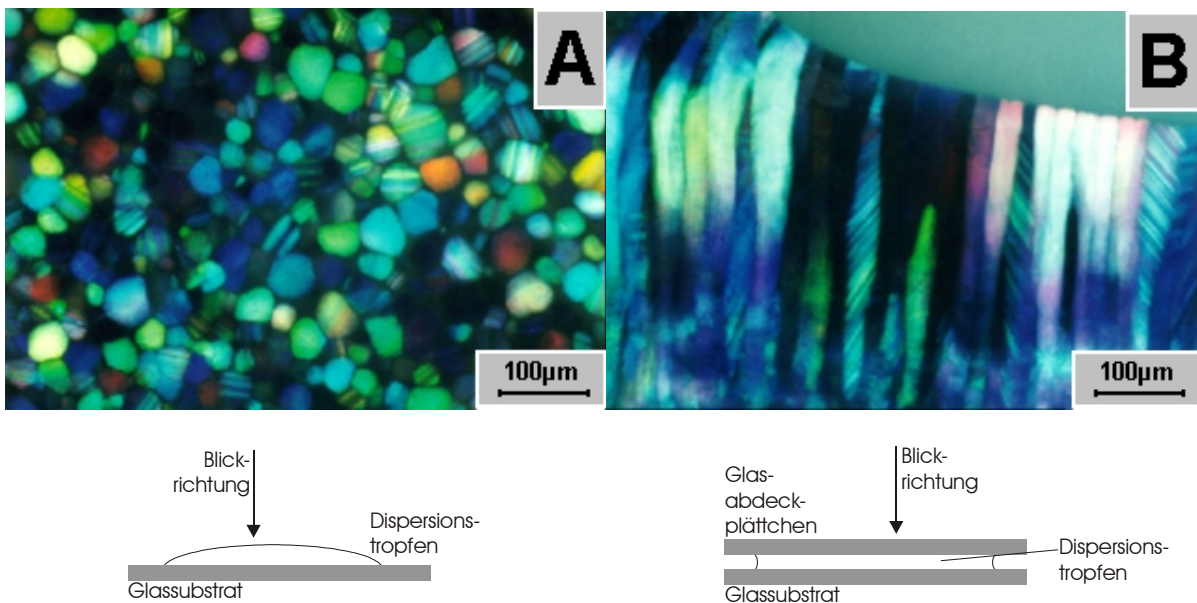
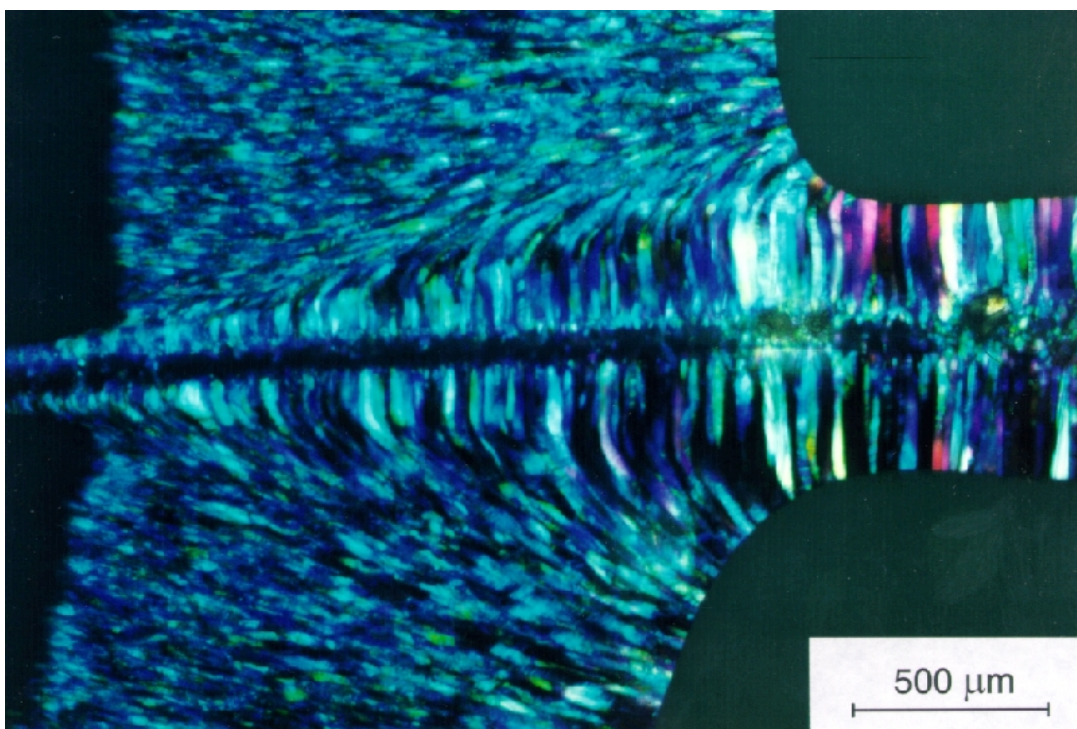


Abbildung 6.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen (in Transmission unter gekreuzten Polarisatoren) des geordneten Bereichs einer Dispersion bei A) freier Trocknung und B) abgedeckter Trocknung. Der türkise Bereich in der oberen rechten Ecke in B) ist Dispersion. Der dazwischenliegende Grenzbereich zu den Kristalliten wird als Trocknungsfront bezeichnet. Unter den Bildern ist schematisch der zugehörige Probenaufbau im Schnitt mit der Blickrichtung des Betrachters für die jeweilige Aufnahme skizziert.

Bei abgedeckter Trocknung (Abbildung B) zeigt sich, daß der geordnete Bereich aus stabförmigen Kristalliten zusammengesetzt ist. Die senkrechte Orientierung in der Abbildung zeigt, daß sie parallel zu den Substraten ausgerichtet sind. Auch bei freier Trocknung sind im

geordneten Bereich Kristallite zu erkennen (Abbildung A). Hier sind sie allerdings in Richtung zum Betrachter orientiert, also senkrecht zum Substrat ausgerichtet. Um die Hochachse besitzen die Kristallite hingegen keine Vorzugsorientierung, sondern eine statistische Verteilung der Orientierung, wie ihre Verschiedenfarbigkeit belegt.

Es ist hervorzuheben, daß die Orientierung der Kristallitstäbchen unabhängig von der Präparation und der damit verbundenen Substratlage immer parallel zur Laufrichtung der Trocknungsfront ausgerichtet ist. Offensichtlich ist die Laufrichtung der Trocknungsfront und der damit verbundene Ort der Verdunstung, und nicht die Substratorientierung für die strukturelle Ausrichtung der geordneten Phase bestimmend.



*Abbildung 6.4: Lichtmikroskopische Aufnahme (in Transmission unter gekreuzten Polarisatoren) einer in abgedeckter Geometrie trocknenden Dispersion. Das Deckglas wurde nach 40 Minuten gebrochen. Die Abbildung zeigt die Probe 15 Minuten nach Brechen des Deckglases. Der Riß verläuft horizontal auf halber Höhe der Abbildung. Die dunklen Bereiche in der linken oberen und unteren Ecke sind Dispersion. Der linke Rand der Abbildung ist der ursprüngliche Ort der Wasserverdunstung. Es ist zu erkennen, daß sich die ursprüngliche Orientierung der Kristallite und ihr Wachstum nach Bruch des Deckglases verändern.*

Die Richtigkeit der Annahme, daß der Ort der Verdunstung den Verlauf der Trocknungsfront und die strukturelle Orientierung festlegt, wird durch ein Experiment belegt, in dessen Verlauf die Trocknungsgeometrie verändert wird. Zunächst wird ein Tropfen abgedeckt für eine Stunde getrocknet. Dabei bilden sich Kristallite aus, wie bereits in Abbildung

6.3 B gezeigt. Danach wird das Deckglas gebrochen, was zu einer veränderten Trocknungsgeometrie führt, da nun Feuchtigkeit auch entlang des Risses aus der Probe entweichen kann. Die lichtmikroskopische Aufnahme (Abbildung 6.4) zeigt die Probe 15 Minuten nach Brechen des Deckglases. Im Bereich der Dispersion beginnt unmittelbar das Wachstum von Kristalliten. Wie erwartet läuft die Trocknungsfront senkrecht vom Ort der Verdunstung weg und bildet dabei eine koagulierte Phase, deren Kristallite parallel zur Laufrichtung ausgerichtet sind. Bemerkenswert ist, daß die veränderte Trocknungsgeometrie auch eine Reorganisation der bereits ausgebildeten Kristallite zur Folge hat. Die Abbildung zeigt, daß zum Zeitpunkt des Brechens bereits vorhandene Kristallite ihre ursprüngliche Orientierung entsprechend der neuen Trocknungsgeometrie geändert haben.

Dies wird durch den für die Verdunstung notwendigen Transport des Serums aus der Dispersion an die Oberfläche bewirkt. Der resultierende Strom durch den kristallinen Bereich hat offensichtlich einen Einfluß auf dessen Ausrichtung. Dies weist darauf hin, daß die Struktur eine zum Strömungsfeld bevorzugte Orientierung besitzt. Außerdem kann aus den Beobachtungen geschlossen werden, daß die Koagulation der Partikel bis zu diesem Stadium reversibel bleibt.

## 6.3 Röntgenultraleinwinkelstreuung an oberflächlich abgedeckt trocknenden Proben

Die bereits erörterten Unterschiede der beiden Trocknungsgeometrien liefern für die experimentelle Untersuchung einige Vorteile. Die spezielle Orientierung der geordneten Phase bei abgedeckter Trocknung ermöglicht eine Beobachtungsrichtung senkrecht zum Verlauf der Trocknungsfront. Dies ist bei freier Trocknung nicht realisierbar, da es einen Blick in den trocknenden Tropfen parallel zur Oberfläche erfordern würde. Außerdem ermöglicht die laterale Auftrennung der Bereiche eine getrennte Untersuchung der einzelnen Stadien der Verfilmung. Dies ist bei freier Trocknung nicht immer möglich, vielmehr erhält man häufig eine Überlagerung mehrerer Informationen aus der zwangsweise gleichzeitigen Untersuchung verschiedener Stadien der Verfilmung [VAN 92A – C].

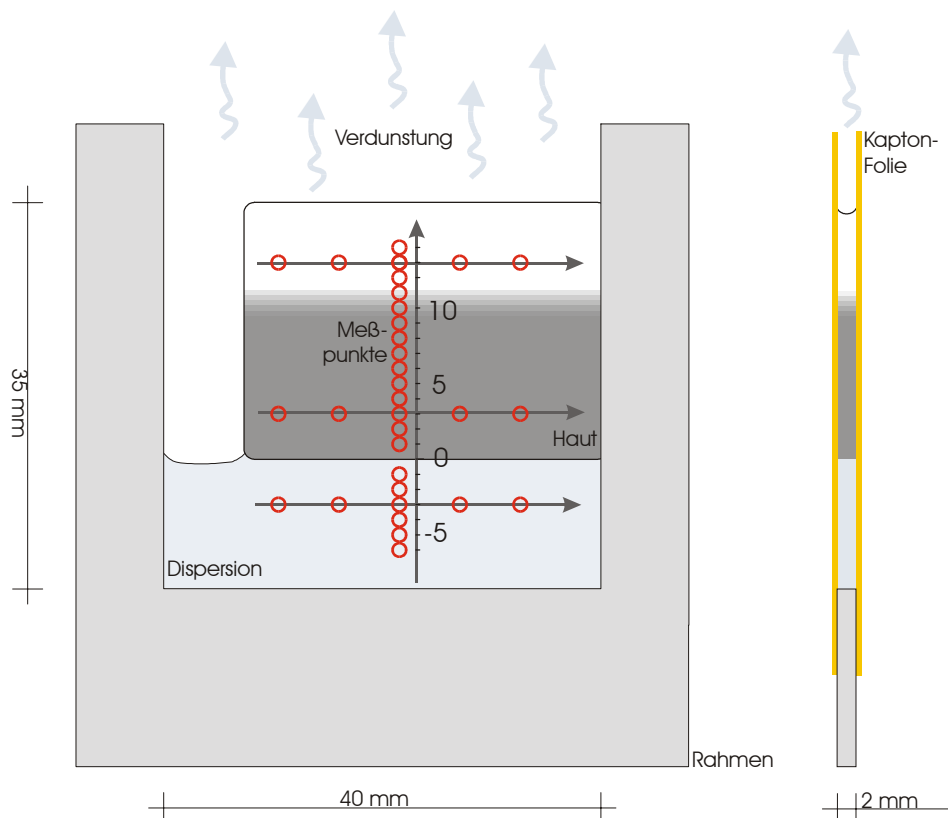


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Probenpräparation für die Röntgenultraleinwinkelstreuexperimente in Aufsicht (links) und im Schnitt (rechts). Die Dispersion wurde zwischen zwei von einem Rahmen gehaltenen Kaptonfolien getrocknet. Die sich im Verlauf der Trocknung ausbildenden Bereiche wurden durch Abfolgen mehrerer Messungen in vertikaler und horizontaler Richtung lokal untersucht. Der Ort der einzelnen Messungen wird durch die roten Kreise angezeigt.

Bei Verwendung des Rahmens verdunstet das Wasser am oberen Rand der Probe. Folgerichtig läuft die Trocknungsfront in diesem Fall vom oberen Rand der Probe ausgehend nach unten. Dabei bilden sich im Verlauf der Trocknung die drei bereits diskutierten Bereiche aus. Im unteren Drittel verbleibt nasse Dispersion, darüber der Kolloidkristall, erkennbar an seiner Opaleszenz, und am oberen Rand ein transparenter Film. Aufgrund der Wasserverdunstung und der Partikeldeformation besitzt der Film gegenüber der Dispersion ein deutlich geringeres Volumen. Diese Volumenabnahme wird dadurch kompensiert, daß sich im Bereich neben dem Film eine Luftblase ausbildet (siehe Abbildung 6.5). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich in diesem Bereich während des gesamten Trocknungsprozesses keine Haut ausbildet, sondern die freie Oberfläche erhalten bleibt.

Für die im folgenden vorgestellten Messungen wurde, wie bei den anderen Untersuchungen in diesem Kapitel, die Reinacrylatdispersion 5W2 verwendet. Die Messungen wurden an der Ultrakleinwinkelstreuapparatur der Beamline BW4 des Hamburger Synchrotronlabors (HASYLAB/ DESY) durchgeführt. Die beleuchtete Fläche der Probe ist an dieser Meßstrecke aufgrund der ausgezeichneten Kollimation wesentlich kleiner als die bei der Trocknung entstehenden Bereiche der lateral aufgelösten Verfilmungsstadien. Dies ermöglicht nicht nur den Vergleich der einzelnen Stadien untereinander, sondern auch die Veränderung innerhalb eines Bereichs zu untersuchen. Wie in Abbildung 6.5 durch die roten Kreise angedeutet wurden Serien von Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe von je einem Millimeter Abstand in horizontaler beziehungsweise von fünf Millimeter Abstand in vertikaler Richtung durchgeführt. Der Abstand benachbarter Messungen wurde so gewählt, daß sich die bei den einzelnen Messungen beleuchteten Flächen nicht überschneiden.

Im folgenden wird exemplarisch ein Streubild von jedem Bereich gezeigt. Die vollständige Meßserie, die auch für die quantitative Auswertung der Peaklage verwendet wurde, ist in Anhang III E gezeigt.

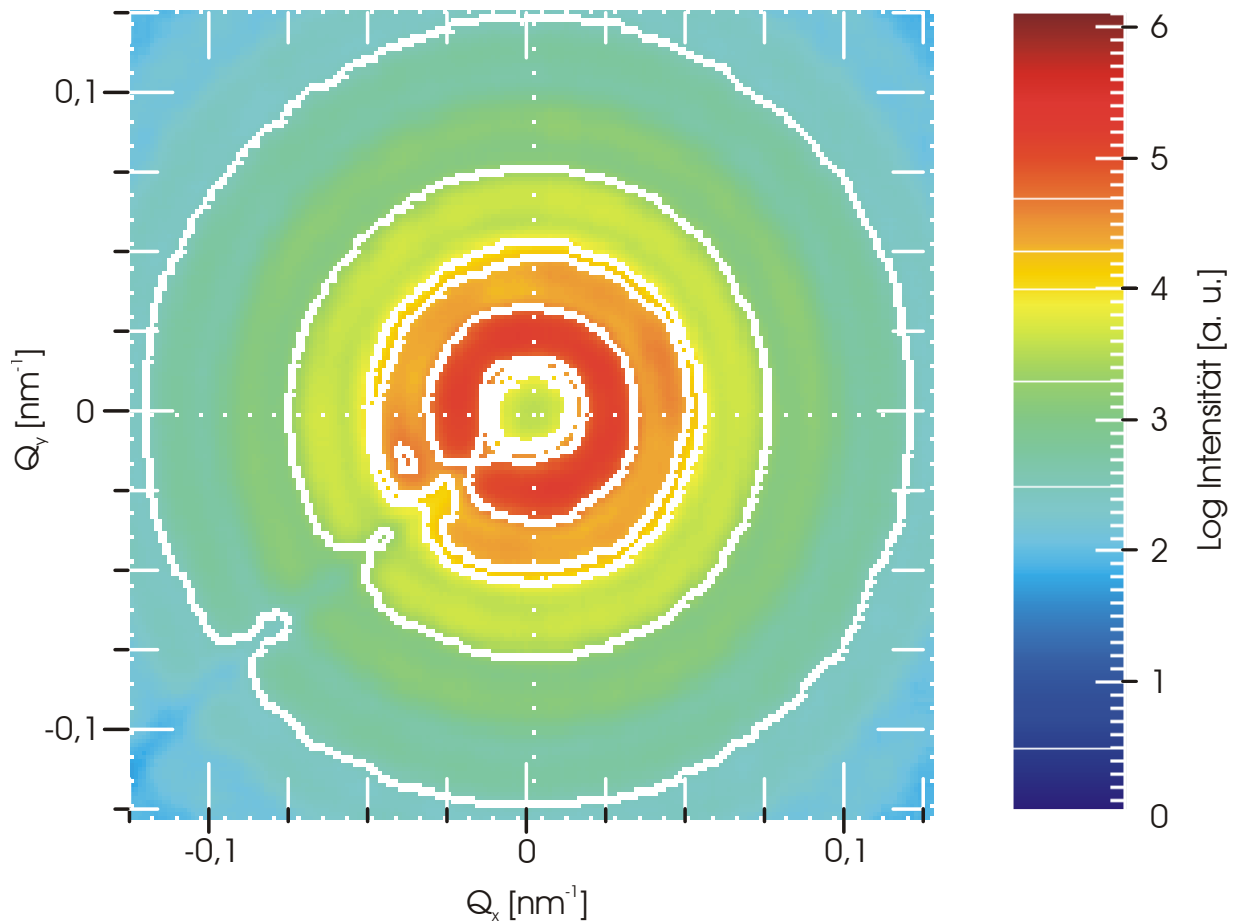


Abbildung 6.6: Zweidimensionales Streubild der Probe im Bereich der konzentrierten Dispersion. Die vom Zentrum nach außen zu größer werdenden Streuvektoren wellenförmig abnehmende, isotrope Intensitätsverteilung wird durch die Überlagerung von Form- und Strukturfaktor der monodispersen, sphärischen Latexpartikel hervorgerufen. Der Bereich geringerer Intensität im Zentrum des Streubilds (gelber Bereich innerhalb des roten Rings) wird durch den Primärstrahlfänger hervorgerufen. Intensitätsveränderungen, die diagonal durch den unteren linken Sektor des Streubilds verlaufen, werden durch die Halterung des Primärstrahlfängers verursacht.

Abbildung 6.6 zeigt das zweidimensionale Streubild, das bei der Messung im Bereich der konzentrierten Dispersion resultiert. Die Intensitätsverteilung entsteht durch die Überlagerung von Struktur- und Formfaktor der monodispersen, sphärischen Partikel in der konzentrierten Dispersion. Eine Ordnung in der konzentrierten Dispersion, wie sie häufig bei Systemen mit stark repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und geringer Ionenstärke im Serum gefunden wird [JOA 90], ist hier durch die isotrope Intensitätsverteilung ausgeschlossen. Auch andere Untersuchungen [DUC 99], [FIS 99] bestätigen den Befund, daß die Dispersion bis zu hohen Feststoffgehalten ungeordnet bleibt.

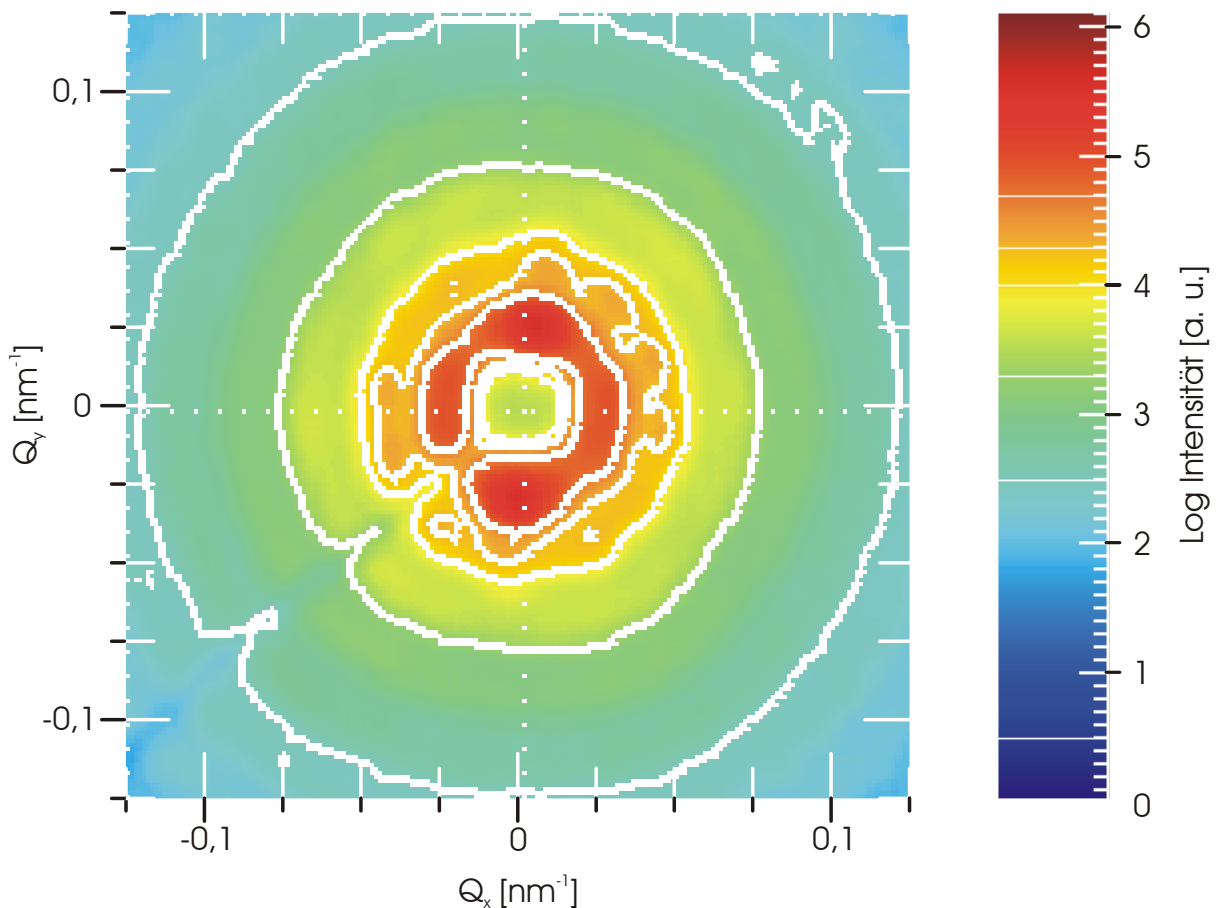


Abbildung 6.7: Zweidimensionales Streubild der Probe im Bereich des Kolloidkristalls in unmittelbarer Nähe zur Trocknungsfront. In vertikaler Richtung ist eine Anisotropie der Intensitätsverteilung zu erkennen, während der bereits im Streubild der Dispersion beobachtete Ring in horizontaler Richtung unverändert bleibt. Der Bereich geringerer Intensität im Zentrum des Streubilds (gelber Bereich innerhalb des roten Rings) wird durch den Primärstrahlfänger hervorgerufen. Intensitätsveränderungen, die diagonal durch den unteren linken Sektor des Streubilds verlaufen, werden durch die Halterung des Primärstrahlfängers verursacht.

Unmittelbar nach Überschreiten der Trocknungsfront entsteht eine Anisotropie in der Streuintensitätsverteilung (Abbildung 6.7). Das sich als roter Ring im Streubild zeigende erste Maximum besitzt im Bereich des Kolloidkristalls eine erhöhte Intensität in vertikaler Richtung. Mit zunehmendem Abstand zur Trocknungsfront separiert sich dieser Bereich vom restlichen Ring und bildet einen eigenständigen Peak aus. Dieser Peak weist auf die Bildung einer Ordnung hin, die in dieser Form in der Dispersion nicht existiert.

Im Bereich des trockenen Films haben sich die vertikal orientierten Peaks vollständig aus dem Ring herausgelöst. Die in horizontaler Richtung verbleibenden Teile des Rings gliedern sich zunehmend in zwei einzelne Peaks. Darüber hinaus befinden sich sechs weitere Peaks weiter außen gelegen, die um  $60^\circ$  gegenüber den innenliegenden Peaks gedreht sind (Abbildung 6.8).

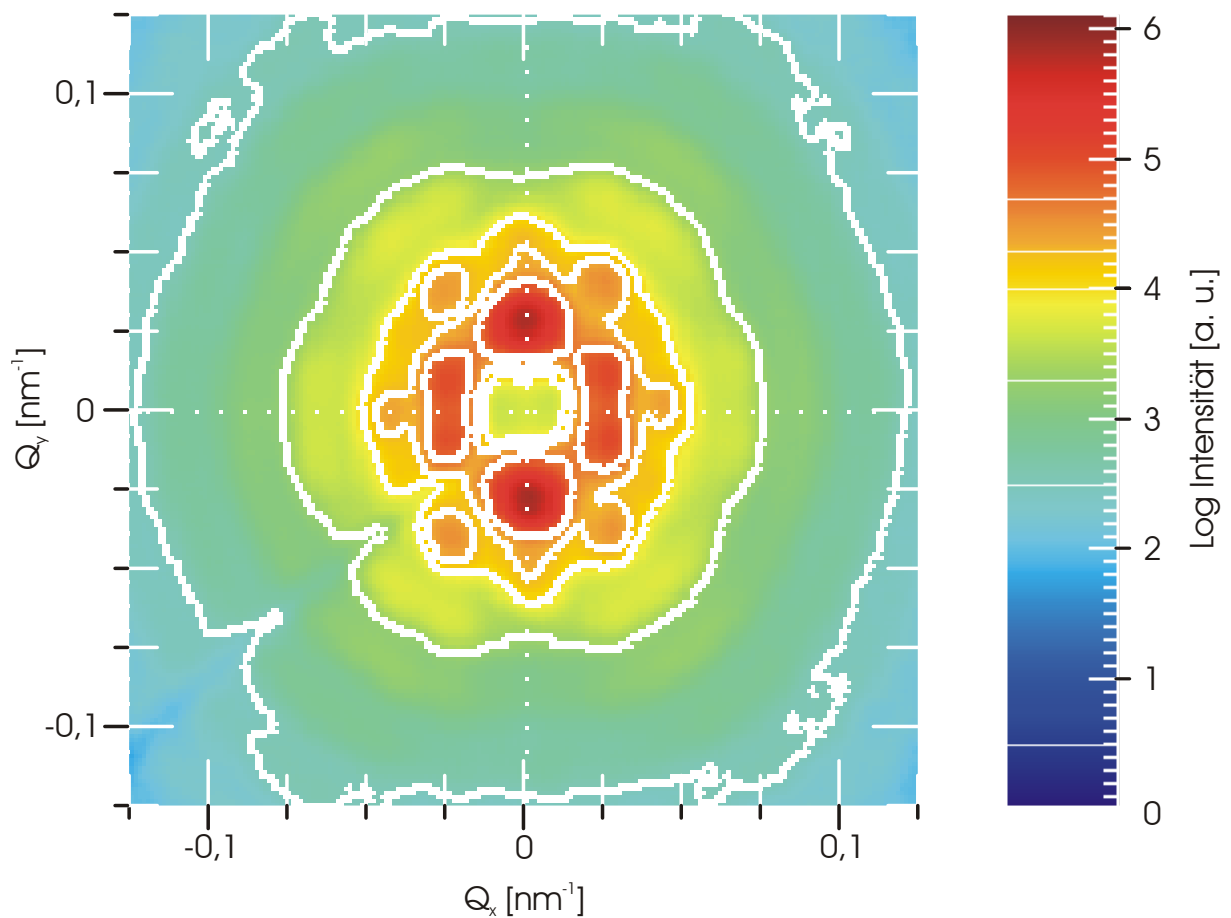


Abbildung 6.8: Zweidimensionales Ultrakleinwinkelstreubild im Bereich des trockenen Films. Erkennbar sind innenliegend zwei sehr intensive Reflexe in vertikaler Richtung und vier schwächere Reflexe in horizontaler Richtung, umgeben von sechs weiter außen liegenden Reflexen, die in ihrer Orientierung um  $60^\circ$  gegenüber den innenliegenden gedreht sind. Der Bereich geringerer Intensität im Zentrum des Streubilds (gelber Bereich innerhalb des roten Rings) wird durch den Primärstrahlfänger hervorgerufen. Intensitätsveränderungen, die diagonal durch den unteren linken Sektor des Streubilds verlaufen, werden durch die Halterung des Primärstrahlfängers verursacht.

Das Auftreten einzelner Bragg-Reflexe läßt den Schluß zu, daß sich in dem entsprechenden Teil der Probe eine Ordnung ausgebildet hat, die als zusammenhängende Struktur im Sinne eines gestörten Einkristalls über den ganzen, bei einer Messung, beleuchteten Bereich besteht. Andernfalls wären keine einzelnen Reflexe, sondern nur Debye-Scherer-Ringe (Pulverdiagramm) zu sehen.

Die Tatsache, daß die Reflexe im Streubild über den gesamten Bereich, vom Auftreten an der Trocknungsfront bis zum trockenen, transparenten Rand des Films, eine gleichbleibende Orientierung aufweisen, deutet auf eine kontinuierliche Phase mit zusammenhängender, gleichbleibend orientierter Struktur hin. Weiterhin wird deutlich, daß sowohl die Struk-

turbulenzbildung als auch ihre Ausrichtung maßgeblich von der Trocknungsfront beeinflusst werden. Die besondere Rolle der Trocknungsfront wird auch bei der Betrachtung der in Abbildung 6.9 dargestellten horizontalen Meßserien (siehe Abbildung 6.5) deutlich.

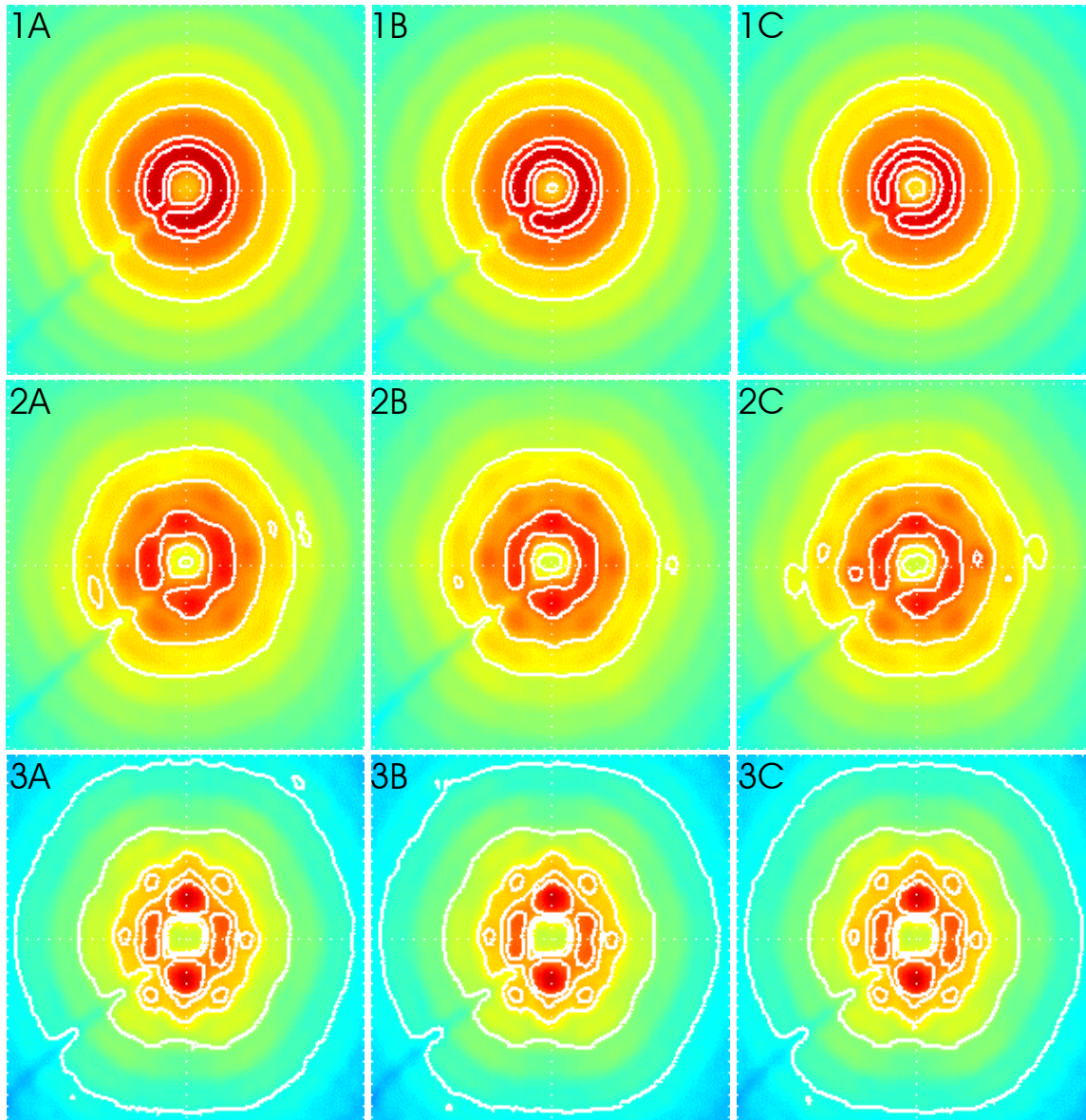


Abbildung 6.9: Röntgenultraleinwinkelstreubilder verschiedener Stellen des trocknenden Films. Die Darstellungen A, B und C einer Zeile gehören jeweils zu einer Serie horizontaler Messungen (siehe Abbildung 6.5) mit gleichem Abstand zur Trocknungsfront. 1 A – C: Konzentrierte Dispersion, 2 A – C: Nasser Film, 3 A – C: trockenerer Film. Durch Variation des Abstands des Untersuchungsortes zur Trocknungsfront sind deutliche Veränderungen im Streubild zu beobachten. Für unterschiedliche Untersuchungsorte bei gleichbleibendem Abstand hingegen ist im Rahmen des Fehlers keine Veränderung des Streubilds festzustellen. Streuvektoren und Intensitätsverteilung entsprechen denen in Abbildung 6.6 bis Abbildung 6.8. Auf ihre Darstellung wurde der Übersichtlichkeit halber in dieser Abbildung verzichtet.

Während durch die Variation des Abstands zur Trocknungsfront deutliche Veränderungen des Streubilds von einer isotropen Intensitätsverteilung zu einzelnen Reflexen zu beobachten sind (beispielsweise Spalte 1A bis 3A in Abbildung 6.9), ist über den gesamten Bereich einer Meßserie mit konstantem Abstand zur Trocknungsfront (beispielsweise Spalte 1A bis 1C in Abbildung 6.9), im Rahmen des Fehlers, keine Veränderung des Streubilds festzustellen. Die zugrundeliegende Struktur bleibt offensichtlich für gleichbleibenden Abstand zur Trocknungsfront unverändert, während sie mit zunehmendem Abstand kontinuierlich variiert.

### 6.3.1 Interpretation der Streubilder

Um eine vollständige Interpretation der Streubilder zu ermöglichen, muß zunächst eine Annahme über die zugrundeliegende Struktur gemacht werden. Es liegt nahe, eine kubisch dichteste Kugelpackung der Partikel anzunehmen, da dies die weitaus häufigste Ordnungsform in Latexfilmen ist. Bei dieser Art der Kugelpackung sind die Partikel auf einem kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet.

Werden die Ergebnisse aus der Lichtmikroskopie über die Strukturausrichtung bei freier und abgedeckter Trocknung sowie über die Struktur an freien Oberflächen berücksichtigt [DUC 99], so kann angenommen werden, daß eine (111)-Netzebenenschar der kubischen Struktur, wie in Abbildung 6.10 dargestellt, parallel zur Filmoberfläche orientiert ist und damit horizontal in den stabförmigen Kristalliten liegt. Die Abbildung verdeutlicht, daß eine [111]-Richtung der kubischen Struktur parallel zur z-Achse der Kristallite orientiert ist.

Die Orientierung der Elementarzelle bei dieser strukturellen Ausrichtung ist in Abbildung 6.11 (linke Darstellung) gezeigt. Die Raumrichtungen der Struktur sind in dieser Abbildung gleich denen in Abbildung 6.10 gewählt. Zwei der horizontalen (111)-Netzebenen sind auch hier durch grauen Flächen hervorgehoben. Der Röntgenstrahl fällt bei dieser Orientierung der Struktur parallel, in Ebene zu diesen Flächen, in die Probe.

Die Vorhersage der Reflexlagen im Streubild erfolgt unter Zuhilfenahme der Konstruktion des reziproken Gitters. Das dem kubisch flächenzentrierten Gitter zugehörige reziproke Gitter besitzt eine kubisch innenzentrierte Elementarzelle, wie sie in Abbildung 6.11 (rechtes Bild) dargestellt ist.

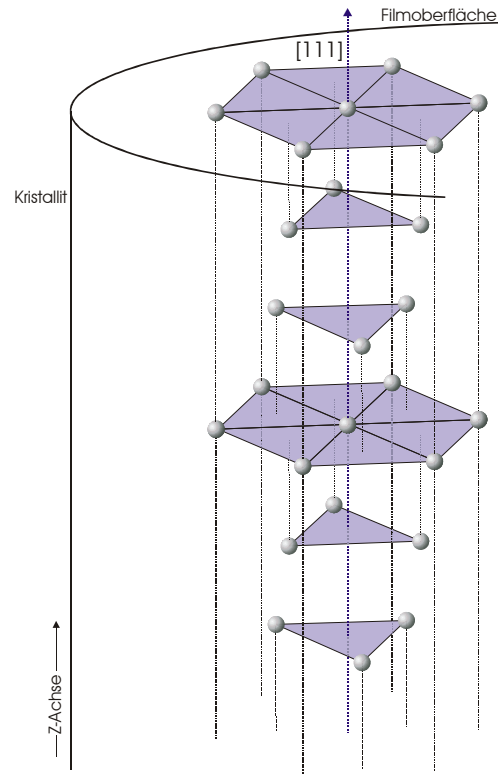


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der strukturellen Orientierung der kubisch dichtesten Kugelpackung in einem stabförmigen Kristallit. Es sind Ausschnitte von sechs aufeinanderfolgenden Schichten (graue Ebenen) der  $(111)$ -Netzebenenschar hervorgehoben, die eine zur Filmoberfläche parallele, horizontale Ausrichtung besitzt. Die  $[111]$ -Richtung der Kristallstruktur verläuft folglich parallel zur  $z$ -Richtung der Kristallite.

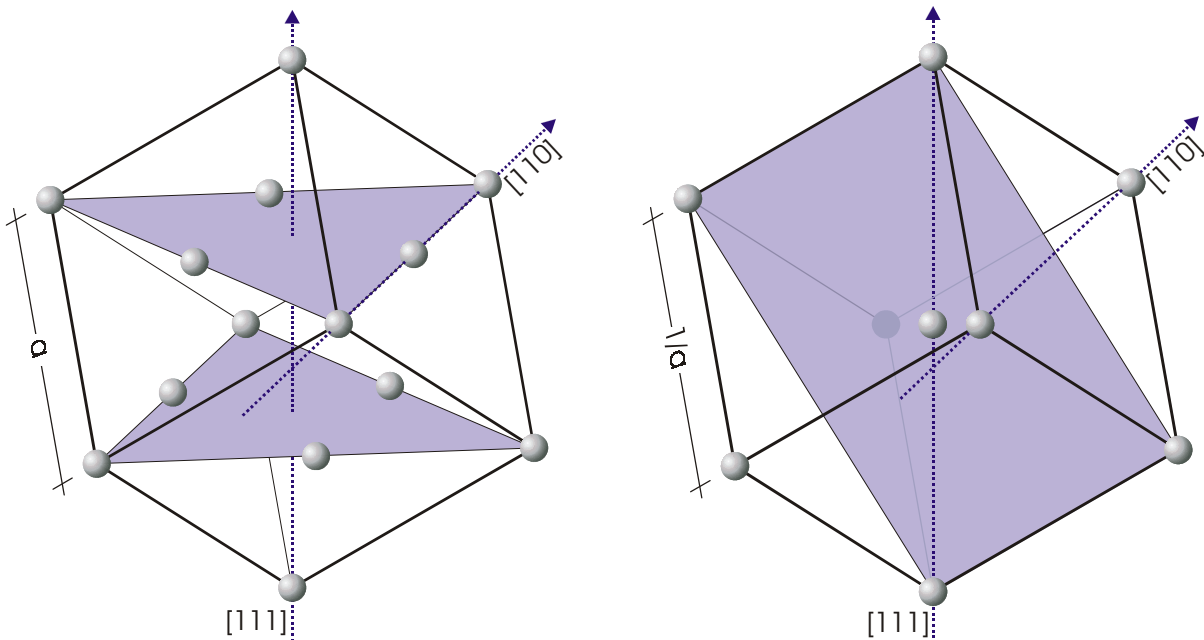


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung der Elementarzelle eines kubisch flächenzentrierten Gitters (links) und der kubisch innenzentrierten Elementarzelle (rechts) des dazugehörigen reziproken Gitters. In der linken Abbildung sind zwei Ebenen der horizontal orientierten  $(111)$ -Netzebenenschar und in der rechten Abbildung die senkrecht zur eingezeichneten  $[110]$ -Richtung stehende  $(110)$ -Ebene grau hervorgehoben.

Beugung tritt immer dann auf, wenn Streuvektor  $\vec{Q}$  und Gittervektor zusammenfallen. Im Falle der Kleinwinkelstreuung sind die Streuvektoren alle nahezu senkrecht zum Strahl orientiert [GLA 82]. Folglich zeigt das resultierende Streubild einen Schnitt durch den reziproken Raum senkrecht zum Strahl. Die Darstellung der Elementarzelle (Abbildung 6.11, rechte Darstellung) macht deutlich, daß immer dann Gitterpunkte im reziproken Raum geschnitten werden, wenn der einfallende Strahl entlang der [110]-Richtung verläuft. Die (110)-Schnittebene, die das resultierende Streubild wiedergibt, ist in der Abbildung grau hervorgehoben. Wie die lichtmikroskopischen Untersuchungen gezeigt haben (Abbildung 6.3 B), ist die Orientierung der Einkristallstäbchen um die Normale der horizontalen (111)-Ebenen nicht festgelegt. Es muß folglich eine uniaxiale Orientierung der (111)-Ebenen angenommen werden, das heißt, es können verschiedene Orientierungen der Struktur um die z-Achse auftreten. Folglich sind die Reflexe des Streubildes in Form eines Rechtecks, wie in der Abbildung gezeigt, oder um  $180^\circ$  um die vertikale Flächendiagonale gedreht angeordnet. Ein Vergleich dieser theoretischen Vorhersage mit dem Streubild zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 6.12).

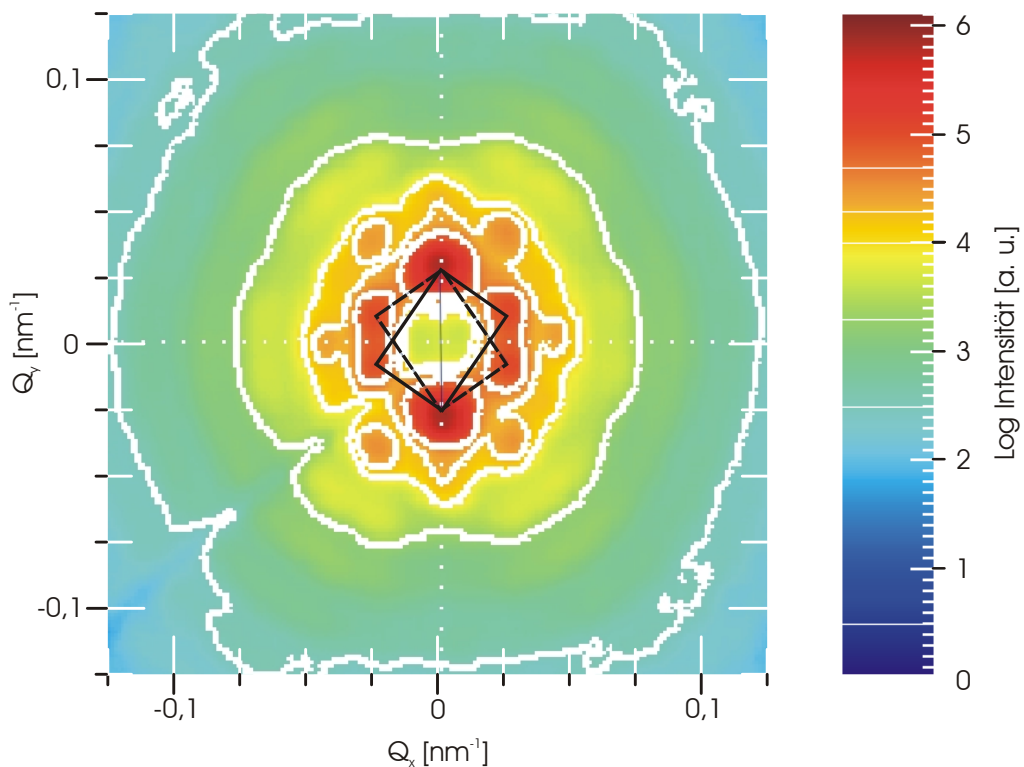


Abbildung 6.12: Vergleich des Streubildes mit der aus der Konstruktion des reziproken Gitters vorhergesagten Lage der (111)-Reflexe.

Da gegenüber dem kubisch primitiven Gitter, aufgrund der Flächenzentrierung, ein Teil der Reflexe ausgelöscht sind, erscheinen im Streubild lediglich Reflexe, deren Indices alle gerade oder alle ungerade sind. Folglich ist der erste zugelassene Reflex im Streubild der (111)-Reflex. Der zugehörige Streuvektor beträgt  $Q = (2\pi/a)\sqrt{3}$ . Die aus der Reflexlage berechnete Gitterkonstante von  $a = 450$  nm ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem für den Durchmesser der Partikel in Dispersion bestimmten Wert von  $D = 320$  nm. Dies unterstützt das Ergebnis, daß es sich bei den sechs innenliegenden Reflexen um (111)-Reflexe handelt.

Da die innenliegenden Reflexe offensichtlich vergleichbar sind, stellt sich die Frage, warum die Intensität der Reflexe in vertikaler Richtung, im Vergleich zu den restlichen Reflexen, deutlich höher und ihre Lage zu größeren Streuvektoren verschoben ist. Um dies zu verstehen, soll zunächst der Bezug zwischen den einzelnen Reflexen und den zugehörigen Netzebenenscharen hergestellt werden. In Abbildung 6.13 a ist nochmals die Elementarzelle des kubisch flächenzentrierten Gitters dargestellt. Bisher wurde nur die horizontale (111)-Netzebenenschar diskutiert. Darüber hinaus gibt es aber noch, entsprechend den vier Raumdiagonalen, drei weitere (111)-Netzebenenscharen. Durch Verbinden aller auf den Flächenmitten sitzenden Kugeln entsteht ein Oktaeder, dessen Begrenzungsflächen die Lage aller (111)-Netzebenenscharen zueinander verdeutlicht. Beim Schnitt des Oktaeders entsteht ein Parallelogramm, in der Abbildung gelb unterlegt, dessen Kanten die Lage horizontal und nicht horizontal orientierter Netzebenen zueinander zeigt (Abbildung 6.13, untere Darstellung). Der Röntgenstrahl fällt dabei senkrecht auf die Zeichenebene. Da die Streuvektoren senkrecht dazu stehen, werden die Reflexe (rote Punkte) senkrecht über den Netzebenen abgebildet.

Wie bereits diskutiert, kann, aufgrund der lichtmikroskopischen Untersuchungen, eine isotrope Orientierung der Elementarzelle um die Normale der horizontalen (111)-Ebenen angenommen werden (uniaxiale Orientierung). Während die horizontalen Netzebenen in dieser Situation, unabhängig von der Kristallorientierung, in Beugungsbedingung sind, trifft dies für die restlichen (111)-Netzebenenscharen nur für den Fall zu, daß der Kristall in [110]-Richtung zum Strahl orientiert ist. Folglich ist die Intensität der zu den horizontalen (111)-Ebenen gehörenden Reflexe deutlich höher als die der restlichen.

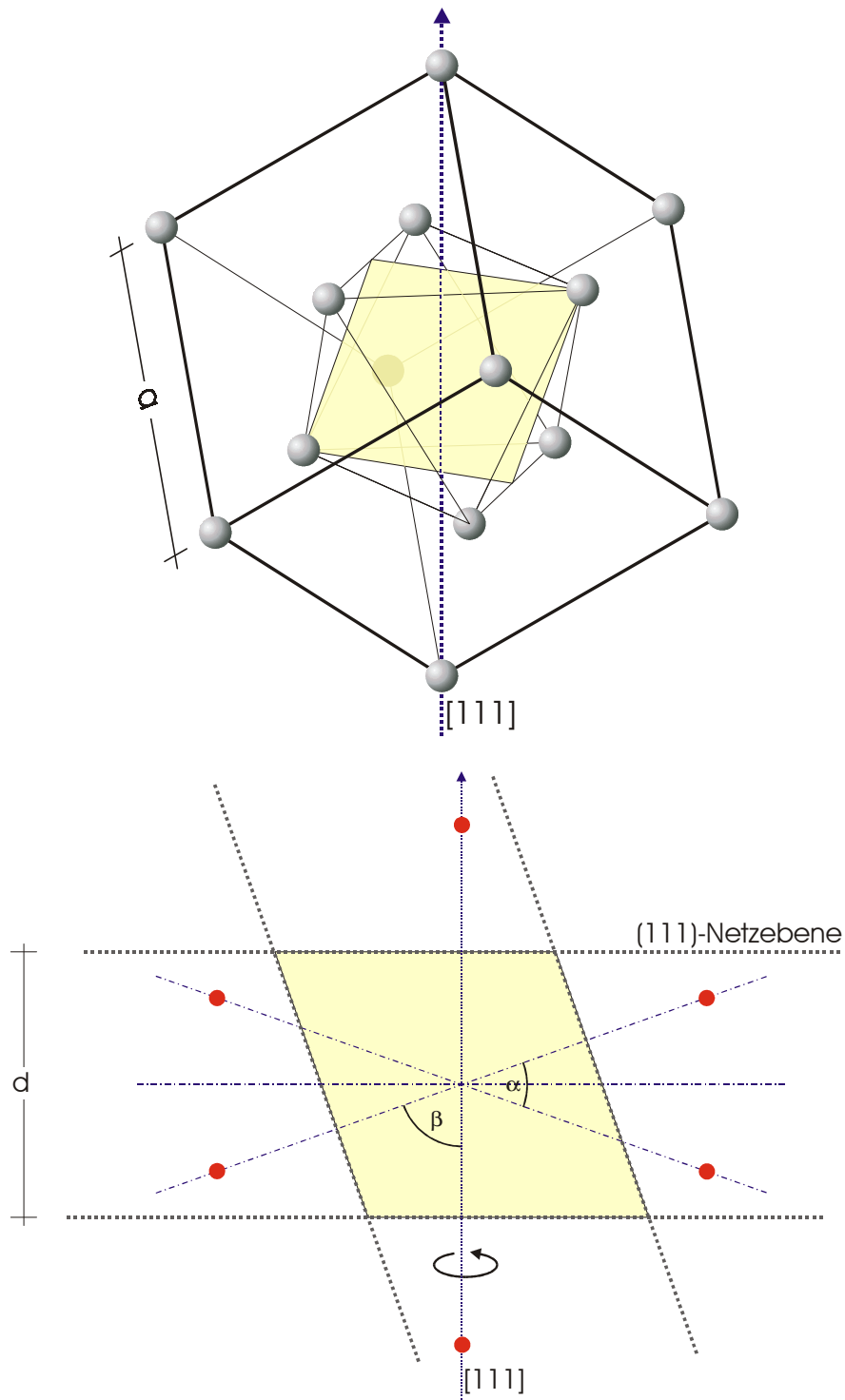


Abbildung 6.13: Die obere Darstellung zeigt schematisch die Elementarzelle eines kubisch flächenzentrierten Gitters. Die Kugeln auf den Flächenmitten sind durch einen Oktaeder miteinander verbunden, dessen Begrenzungsflächen die Orientierung der vier (111)-Netzebenen-scharen zueinander verdeutlichen. Das gelbe Parallelogramm entsteht beim Schnitt durch das Oktaeder und ist in der unteren Abbildung nochmals herausvergrößert dargestellt. Die Kanten des Parallelogramms zeigen die Lage der horizontalen und einer anderen der verbleibenden Netzebenen-scharen. Der Röntgenstrahl (nicht gezeigt) ist senkrecht zur Zeichenebene orientiert. Da die Streuvektoren senkrecht dazu stehen, werden die Reflexe (rote Punkte) senkrecht über den Netzebenen abgebildet.

Der periodische Abstand in einer Struktur und die Lage des resultierenden Reflexes haben bekanntlich ein umgekehrt proportionales Verhältnis zueinander. Folglich weist die Verschiebung der den horizontalen (111)-Netzebenen zugehörigen Reflexe zu größeren Streuvektoren auf einen, im Vergleich zu den anderen (111)-Netzebenen, kleineren Abstand hin. Diese rhomboedrische Verzerrung der kubischen Struktur durch Stauchung in vertikaler Richtung ist schematisch in Abbildung 6.14 dargestellt.

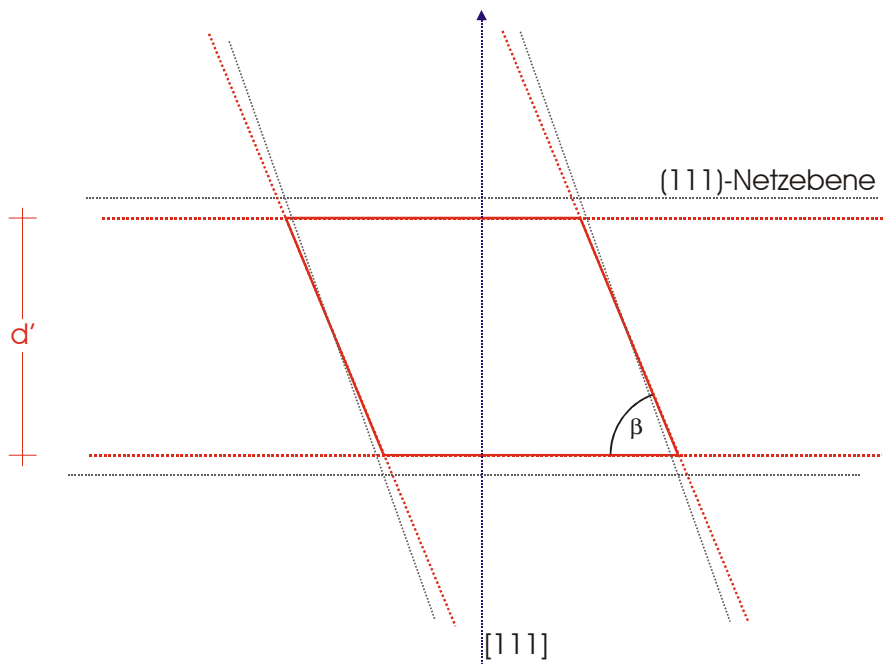


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der rhomboedrischen Verzerrung des kubischen Gitters durch Stauchung der Struktur entlang der vertikalen Richtung.

Die Verzerrung führt auch zu einer Verkippung der nicht horizontal orientierten Netzebenen. Dies sollte zu einer Aufweitung des zwischen den zugehörigen Reflexen eingeschlossenen Winkels  $\alpha$  führen. Die quantitative Bestimmung des Winkels liefert einen, gegenüber dem eines idealen Gitters, um drei Grad höheren Wert und bestätigt den Befund einer leicht rhomboedrischen Verzerrung.

### 6.3.2 Quantitative Auswertung

Für die quantitative Bestimmung der Reflexlagen wird das zweidimensionale Streubild durch radiale Mittelung in definierten Winkelbereichen um die einzelnen Reflexe (siehe Abbildung 6.15) in eine eindimensionale Streukurve überführt. Die exakte Reflexlage wird durch Anpassung einer Lorenzfunktion ermittelt.

Die separate Auswertung aller Reflexe hat gezeigt, daß die (111)-Reflexe in den Winkelsegmenten von  $45^\circ$  bis  $135^\circ$  bzw.  $225^\circ$  bis  $315^\circ$  für die jeweilige Messung bei gleichen Streuvektoren liegen. Aus diesem Grund sind sie für die Auswertung zusammengefaßt worden. Demgegenüber weist der (111)-Reflex in den Winkelsegmenten zwischen  $315^\circ$  bis  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  bis  $225^\circ$  einen größeren Streuvektor auf.

Die oben ermittelte Zuordnung der Reflexposition zu den zugehörigen Netzebenen-scharen macht deutlich, daß bei der hier gewählten Auftrennung der Auswertung in den Winkelsegmenten von  $45^\circ$  bis  $135^\circ$  bzw.  $225^\circ$  bis  $315^\circ$  und  $315^\circ$  bis  $45^\circ$  bzw.  $135^\circ$  bis  $225^\circ$  eine Trennung zwischen der (111)-Netzebenenschar parallel zur Trocknungsfront, das heißt horizontal in der Probe orientiert, und den restlichen gemacht wird.

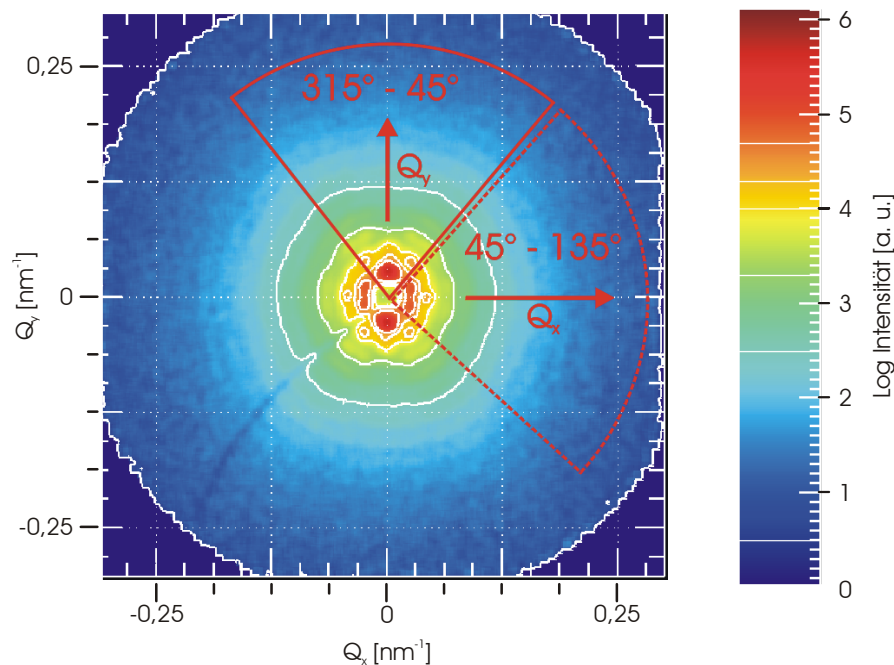


Abbildung 6.15: Zweidimensionales Röntgenultraleinwinkelstreubild eines in abgedeckter Geometrie trocknenden Films im geordneten Bereich in großem Abstand von der Trocknungsfront. Im Streubild eingezeichnet sind die für die quantitative Auswertung verwendeten Winkelbereiche der radialen Mittelung.

Die Auswertung der einzelnen Peakpositionen in Abhängigkeit des Probenorts ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Im Bereich der Dispersion (negative Werte im Bereich der X-Achse) ist die Peakposition, unabhängig vom Untersuchungsort und dem Mittelungssegment, im Rahmen des Fehlers gleich. Beim Übergang von der Dispersion in die koagulierte Phase ist ein unterschiedliches Verhalten der Reflexlage in  $Q_x$ - und  $Q_y$ -Richtung zu beobachten. Die Lage der Reflexe in  $Q_x$ -Richtung verschiebt sich sprunghaft mit Überschreiten der Trocknungsfront zu größeren Streuvektoren, während die Reflexlage in  $Q_y$ -Orientierung zu-

nächst unverändert bleibt. Erst in einigem Abstand zur Trocknungsfront verschiebt sich auch die Position dieses Peaks sprunghaft zu größeren Streuvektoren. In beiden Orientierungen ändert sich die Peakposition nach dem Sprung kontinuierlich, mit zunehmendem Abstand zur Trocknungsfront, zu größeren Streuvektoren, bis sie schließlich am Rand der Probe einen konstanten Wert annimmt. Es ist zu beachten, daß die Peakposition in  $Q_x$ -Orientierung für alle Messungen in der koagulierten Phase gegenüber der in  $Q_y$ -Richtung bei größeren Streuvektoren liegt.

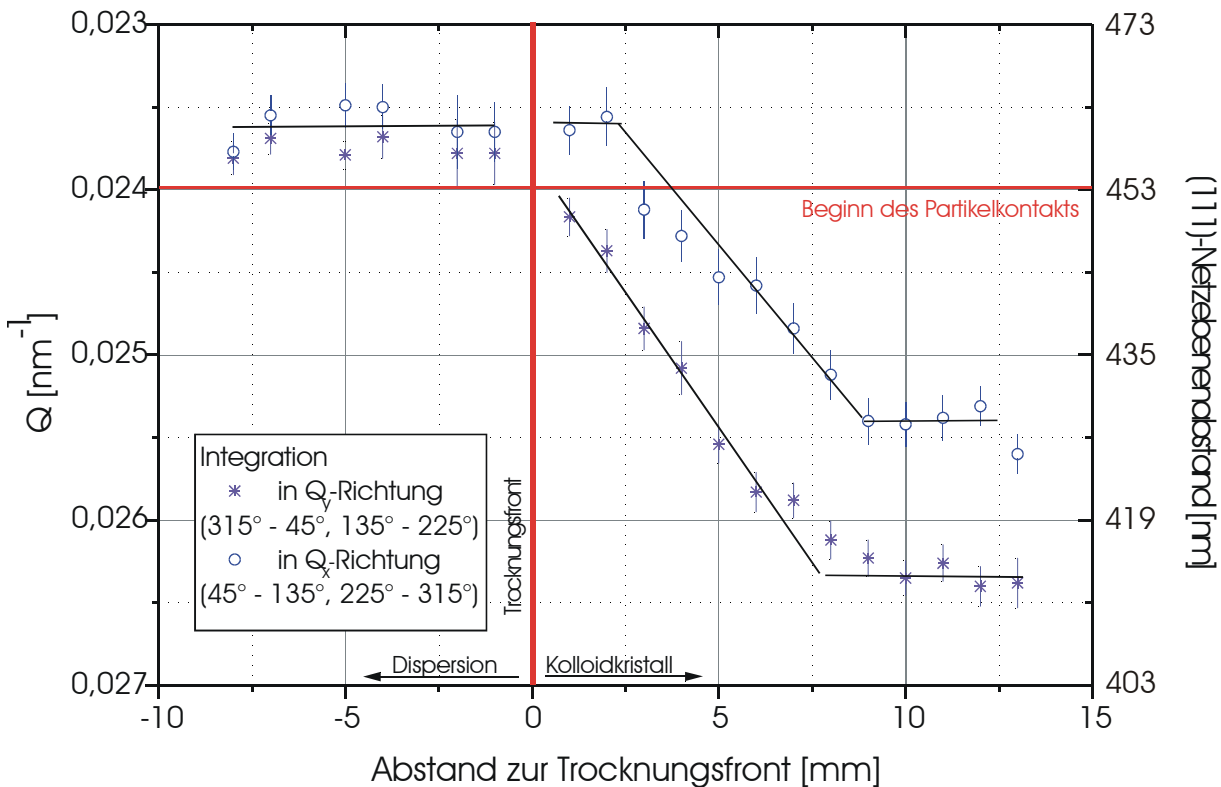


Abbildung 6.16: Auftragung der Peakposition und des daraus resultierenden Netzebenenabstands der (111)-Reflexe in Abhängigkeit vom Abstand des Untersuchungsorts von der Trocknungsfront. Die Trocknungsfront verläuft bei einem  $x$ -Achsen-Wert von  $x = 0$ . Links davon (negativer Achsenabschnitt) liegen die Meßwerte aus der Dispersion, rechts davon (positiver Achsenabschnitt) die aus der koagulierten Phase.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß der Partikelabstand im gesamten Bereich der Dispersion, unabhängig von der Position der Trocknungsfront, gleich ist. Am Rand der koagulierten Phase, in unmittelbarer Nähe zur Trocknungsfront, nimmt zunächst der Abstand der Partikel in vertikaler Richtung sprunghaft auf ein Niveau ab, bei dem die Partikel untereinander in direkten Kontakt kommen, aber noch nicht oder nur leicht deformiert sind. In den anderen Raumrichtungen kommt es erst in einigem Abstand zur Trocknungsfront zu einer entsprechenden Verdichtung. Danach nimmt der Partikelabstand bzw. der Netzebenenabstand konti-

nuierlich ab, was darauf hinweist, daß es sich um eine zusammenhängende Phase ohne Unterteilung handelt, in der die Partikel mit zunehmendem Abstand zur Trocknungsfront stärker deformiert sind. In jedem Fall ist die Deformation der Partikel in vertikaler Richtung größer.

Die Ergebnisse der Streuexperimente sind in Abbildung 6.17 zusammengefaßt. Im gesamten Bereich der konzentrierten Dispersion (Darstellung A) liegen die Partikel ungeordnet vor. Ihr kleiner interpartikulärer Abstand weist auf eine hohe Partikelkonzentration in der Dispersion hin. An der Trocknungsfront kommt es zur Koagulation der Partikel. Für die Strukturbildung besitzt die Front eine zentrale Rolle, da sie sowohl für die Ordnung als auch für deren Ausrichtung bestimmend ist.

Die Partikel werden zunächst in untereinander unkorrelierte Schichten parallel zur Trocknungsfront angeordnet (Darstellung B). Mit größer werdendem Abstand zur Trocknungsfront kommt es zu einer stärkeren Verdichtung der koagulierten Phase. Dies führt zu einer Ausrichtung der Schichten untereinander und damit schließlich zur Ausbildung einer kubisch dichtesten Packung (Darstellung C). Die anfänglich parallel zur Trocknungsfront ausgerichteten Schichten bilden dabei die (111)-Netzebenen und legen somit die letztendliche Orientierung der gesamten Struktur fest.

Das Maß der Partikeldeformation ist vom Abstand zur Trocknungsfront bestimmt. In räumlicher Nähe zur Trocknungsfront kommt es zunächst durch die Schichtung zu einer Stauchung der Partikel in horizontaler Richtung. Mit zunehmendem Abstand zur Trocknungsfront werden die Partikel isotrop deformiert, wobei die anfängliche Stauchung nicht ausgeglichen wird und zu einer leicht rhomboedrischen Verzerrung des kubisch flächenzentrierten Gitters führt. Es ist zu bemerken, daß sowohl das experimentell bestimmte Maß der Deformation als auch die Modulationen der Streukurven darauf schließen lassen, daß die Partikel, solange Feuchtigkeit im Film ist, keine vollständige Deformation erfahren.

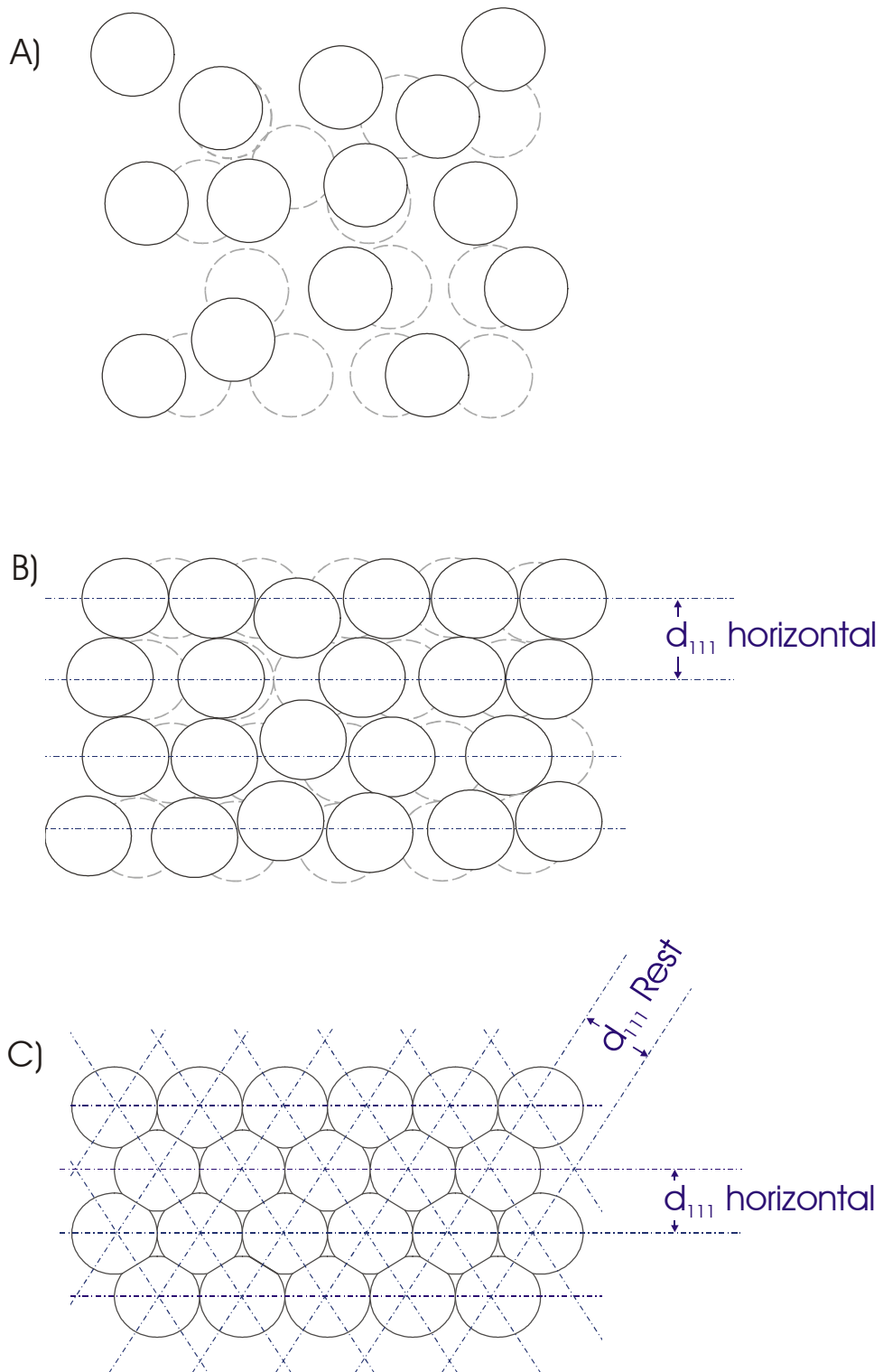


Abbildung 6.17: Schematische Darstellung der Partikelanordnung für A) eine Dispersion, B) die koagulierte Phase nahe und C) fern der Trocknungsfront. Die gestrichelten Linien zeigen die Lage der sich bildenden (111)-Netzebenenscharen an.

## 6.4 Modell zur Trocknung unter Hautbildung

Das Verdunsten von Wasser aus der trocknenden Dispersion erhöht die Partikel- und Serumkonzentration. Die zunehmende Ionenstärke im Serum und der abnehmende Partikelabstand führen zu einem Zustand erhöhter Energie. Unterschreiten die Partikel einen bestimmten Abstand, wird es energetisch günstiger, eine dichtgepackte, koagulierte Phase abzusondern, um die in Dispersion verbleibenden Partikel auf konstantem Abstand zu halten. Durch die Verdunstung an der freien Oberfläche bewegt sich die Wasser-Luft-Grenzfläche auf die Partikel in der Dispersion zu. Dies führt zu einer kurzzeitigen, leichten Erhöhung des mittleren Partikelabstands in diesem Bereich gegenüber dem Phaseninneren und erklärt, daß die erste Koagulation in Form einer Haut an der Wasser-Luft-Grenzfläche stattfindet. Eine gut ausgebildete Ordnung der obersten Lage wird dadurch begünstigt [DEN 92], [LAS 94], [LAU 97], daß die Latexpartikel an der Grenzfläche bis zur Vervollständigung der ersten Lage beweglich bleiben und nicht durch Kontakt mit einem Substrat in ihrer Mobilität eingeschränkt werden. Weiteres Wasser muß danach zunächst durch die sich bildende Haut strömen, um an der Oberfläche zu verdunsten. Dabei verbleibt wiederum eine Übersättigung der Dispersion in der Nähe der Haut, die zur Abscheidung weiterer Partikelschichten an ihrer Unterseite führt. Die darüberliegende Schicht dient dabei als Vorlage der jeweils neugebildeten und ist damit strukturgebend.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Koagulation und damit die Bildung einer Haut am Ort der Wasserverdunstung beginnt und sich von dort aus durch Anlagerung von weiteren Latexpartikeln in die Dispersion hinein fortpflanzt. Der allgemein als Trocknungsfront bezeichnete Übergang von der Dispersion zum Film entspricht in unserem Fall dem Übergang von der Dispersion zum Koagulat und muß folglich korrekterweise auch als Koagulationsfront bezeichnet werden. Es ist zu beachten, daß die Bewegungsrichtung dieser Front nicht von der Orientierung des Substrats abhängt, sondern ausschließlich vom Ort der Verdunstung und dessen Geometrie bestimmt wird.

Die Trocknung der Tropfenränder ist durch verschiedene Aspekte anfänglich begünstigt. Der konvektive Austausch der sich über dem trocknenden Film einstellenden Luftfeuchtigkeitssättigung [HIS 93], [PEI 89] ist am Rand intensiver als im Zentrum. Ebenso ist die Zufuhr von Umgebungswärme für den endothermen Prozeß der Wasserverdunstung am Rand des Tropfens aus gleichen Überlegungen besser gewährleistet als im Zentrum. Beide Aspekte resultieren in einer gegenüber dem Zentrum erhöhten Verdunstungsrate am Rand. Außerdem

erzeugt die Fixierung der Randlinie des Tropfens am Substrat einen Strom von Partikeln und Serum zum Rand des Tropfens [DEE 97]. Im Gegensatz zum regulären Wachstum, bei dem die Koagulationsfront auf die Partikel zuwächst, beschleunigt sich durch das Zufließen der Partikel auf die seitliche Front der Wachstumsprozeß nochmals. Der Partikelstrom liefert gleichzeitig auch die Erklärung für die im trockenen Film zu beobachtende Wulstbildung und ihre Abhängigkeit von Tropfengröße sowie von Viskosität und anfänglichem Feststoffgehalt der Dispersion. Dem Hauptvorgang des Hautwachstums ist also ein zweiter Prozeß überlagert, der das Wachstum am Rand des Tropfens beschleunigt. Dieser zweite Prozeß tritt aber nur anfänglich in Erscheinung und verliert im weiteren Verlauf der Trocknung zusehends an Bedeutung.

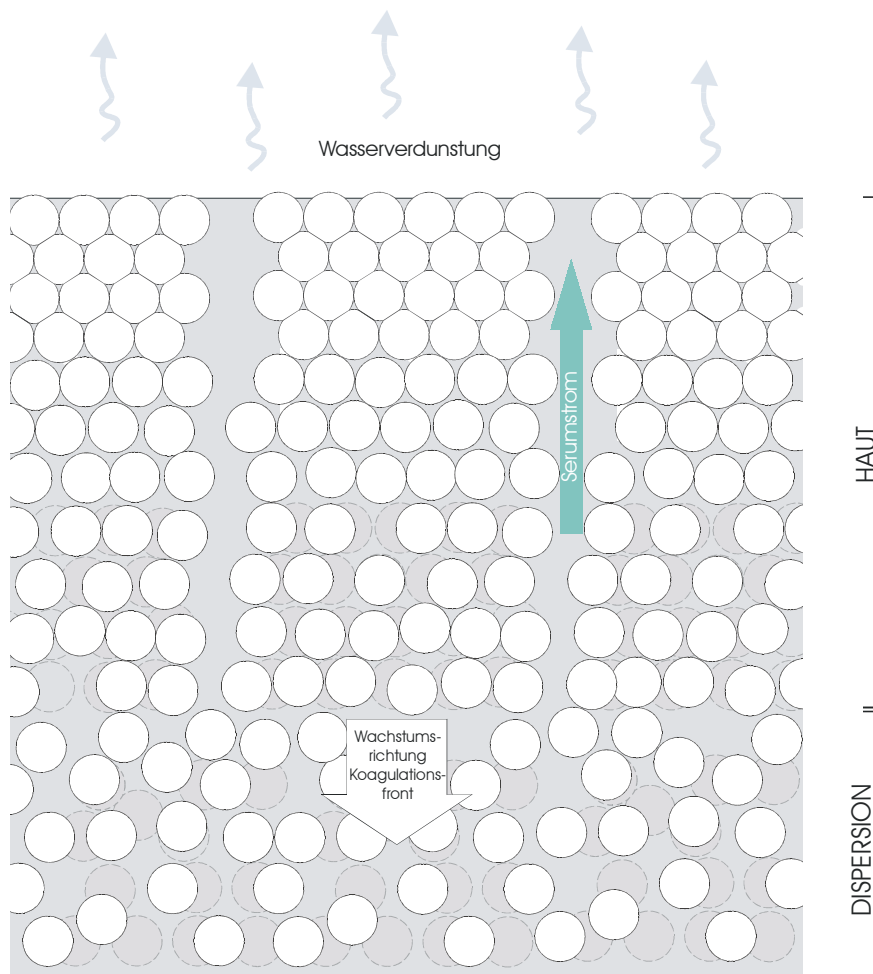


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung des trocknenden Systems nach dem postulierten Modell. Der dem Modell zugrundeliegende Mechanismus erklärt den Aufbau des Systems in zwei Phasen ebenso wie die Tatsache, daß die Laufrichtung der Trocknungsfront vom Ort der Verdunstung bestimmt wird, und diese ihrerseits die Struktur und ihre Orientierung festlegt.

Dieses einfache Modell führt zu einem Aufbau des trocknenden Systems in zwei Phasen: eine untenliegende Dispersion mit konstantem Partikelabstand, aber abnehmendem Volumen, und einer darauf ruhenden Haut, die an Dicke zunimmt. Die strukturelle Orientierung der koagulierten Phase wird durch den Trocknungsmechanismus festgelegt. Die erste dichtest gepackte Schicht orientiert sich an der Wasser-Luft-Grenzfläche und fungiert später als Vorlage für nachfolgende Schichten. Damit ist die Orientierung der (111)-Netzebenen-scharen und zwangsläufig der gesamten Struktur von vornherein festgelegt und erklärt ihre gleichbleibende Orientierung über den gesamten Bereich der Haut, sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung. Das ordnende Element, das die ungeordnete Dispersion in eine geordnete koagulierte Phase überführt, ist die Koagulationsfront. Folglich wird die Orientierung der Struktur ursächlich durch die Ausrichtung und Geometrie des Verdampfungsortes bestimmt.

Das Modell faßt die experimentellen Beobachtungen zum Trocknungsverlauf, der Heterogenität des Systems und des strukturellen Aufbaus der einzelnen Phasen zu einem konsistenten Bild der Trocknung zusammen.

Das entwickelte Modell zeigt teilweise gewisse Übereinstimmung mit anderen Modellen, die ebenfalls ein heterogenes Trocknungsverhalten unter Hautbildung annehmen. Trotzdem gibt es auch hier deutliche Unterschiede. Umgekehrt lassen sich neben den prinzipiellen Widersprüchen zu Modellen mit vertikalem Trocknungsverlauf auch Übereinstimmungen in Teilbereichen einiger experimenteller Befunde erkennen. Im folgenden sollen Unterschiede und Gemeinsamkeiten im einzelnen diskutiert werden.

CROLL postuliert zur Erklärung der Trocknungskinetik einen Aufbau der trocknenden Dispersionen in drei Phasen [CRO 86], [CRO 87]: eine oben liegende, trockene, poröse Haut, durch die das Wasser verdunstet, darunter eine nasse Übergangsschicht, in der der Feststoffgehalt gegenüber der unten liegenden Dispersion erhöht ist. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Haut ein kontinuierliches, mit Wasser gefülltes System ist. Eine zweite, eigenständige Phase, wie die von CROLL postulierte Übergangsschicht, ist in unseren Beobachtungen nicht erkennbar. Jedoch verändert sich aufgrund der kontinuierlichen Partikelverdichtung der Charakter der Haut von der Wasser-Luft-Grenzfläche zur Trocknungsfront hin deutlich. Die Eigenschaften der Haut in der Nähe der Grenzfläche ähneln denen der von den Autoren postulierten Schichten. Der Hauptunterschied liegt in der Tatsache, daß die Haut über

den gesamten Bereich naß ist. Der oberste Bereich ist zwar auch porös, die Poren sind jedoch wassergefüllt.

Die zentrale Aussage der Theorie von SHEETZ ET AL. ist, daß eine erste Deformation der Partikel erfolgt, wenn das Wasserniveau unter das der dichtesten Kugelpackung fällt [SHE 65]. Die resultierenden Kapillarkräfte reichen jedoch nicht aus, um eine vollständige Deformation herbeizuführen. Dazu müssen sich zunächst die obersten Partikellagen zu einer Haut verdichten, durch die das verbleibende Serum erst hindurch diffundieren muß, bevor es verdunsten kann. Erst durch diese zusätzlich resultierenden Kräfte wird eine endgültige Kompaktierung des Films ermöglicht. In dem in dieser Arbeit untersuchten System findet eine Deformation nachweislich statt, obwohl das Niveau nicht unter das der Kugelpackung fällt. Eine vollständige Deformation ist erst zu beobachten, wenn die Haut das Substrat erreicht hat. Eine Verdichtung der obersten Partikelschichten als Voraussetzung für die vollständige Deformation kann nicht beobachtet werden.

Die Untersuchungen von VAN TENT ET AL. wurden in Transmission durch einen Tropfen in Aufsicht durchgeführt [VAN 92A-C]. Folglich beobachteten die Autoren zwei Abstände, einen größeren, konstant bleibenden Abstand, den sie der Dispersion zuordnen, und einem kleineren, sich verringernden Abstand in der koagulierten Phase. Aus den relativen Intensitätsveränderungen der beiden Signale wird angenommen, daß die koagulierte Phase auf Kosten der Dispersion wächst. Die gemachten Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit unseren Untersuchungen und dem daraus entwickelten Modell.

JOANICOT ET AL. führen Untersuchungen in Transmission durch einen Tropfen in Aufsicht durch und beobachten eine sprunghafte Abnahme des Partikelabstands bei Überschreitung der Trocknungsfront [JOA 90]. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse postulieren die Autoren eine horizontale Bewegung der Trocknungsfront in Ebene parallel zum Substrat [CHE 92]. Die Autoren beobachten aber eine Hautbildung [JOA 90], die sie nach eigenen Aussagen durch Verwenden sehr dünner Filme verhindern. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Hautbildung spontan einsetzt und lediglich durch die Abdeckung des Tropfens zu unterbinden ist. Im Falle einer optisch schlecht sichtbaren Haut, bedingt durch fehlende Opaleszenz, besteht die Gefahr einer Fehlinterpretation der Trocknung. Wie die Aufsichtsperspektive der Abbildung 6.1 zeigt, scheint die Trocknungsfront horizontal in der Ebene parallel zum Substrat zu trocknen. Tatsächlich wandert sie aber von der Tropfenoberfläche aus auf das Substrat zu. Insofern stellt sich die Frage, ob die von den Autoren untersuchten Systeme nicht auch mit einem Modell, das eine auf das Substrat gerichtete Trocknung annimmt, beschrieben werden müssen. Wie gezeigt wurde, ist die Laufrichtung der Trocknungsfront für die Orien-

tierung der Struktur in der koagulierten Phase maßgebend und nicht, wie von den Autoren angenommen, das Substrat. Folglich weist auch die beobachtete Orientierung der Struktur auf eine entsprechende Laufrichtung der Trocknungsfront hin.

Der von DENKOW ET AL. beobachtete Serum- und Partikelstrom bei der Ausbildung geordneter zweidimensionaler Partikelschichten wird von ihnen auf eine partiell schnellere Verdunstung zurückgeführt (Abschnitt 2.2.5.1) [DEN 92], [DEN 93]. Es ist allerdings zu bezweifeln, daß die dafür notwendigen geometrischen Voraussetzungen bei der Ausbildung einer entsprechenden dreidimensionalen Phase gegeben sind, zumal die Autoren selbst hervorheben, daß bei der Bildung von zwei- und dreidimensionalen Partikelordnungen vollkommen unterschiedliche Kräfte wirken. Aus diesem Grund ist fraglich, ob dieses Modell ohne weiteres übertragen werden kann.

Ein schlüssigeres Modell für einen Partikel- und Serumstrom liefern DEEGAN ET AL. (Abschnitt 2.2.5.1) [DEE 97]. Die Voraussetzung einer am Substrat fixierten Tropfenrandlinie ist in jedem Fall erfüllt. Auch die experimentellen Beobachtungen, daß die Strömung nur anfänglich auftritt und die damit zusammenhängende Wulstbildung von Tropfengröße, Feststoffgehalt und Viskosität der Dispersion abhängt, ist in guter Übereinstimmung mit diesem Modell.



# 7

## Aggregation und Kristallisation von Emulgatoren in Latexfilmen

Um eine Koagulation der Latexpartikel zu verhindern, werden Dispersionen im allgemeinen Stabilisatoren zugesetzt. In den meisten Fällen, insbesondere wenn es sich um ionische Emulgatoren handelt, die an der Teilchenoberfläche adsorbiert werden, kommt es im Verlauf der Verfilmung zur Segregation der Stabilisatormoleküle. Die sich dabei bildenden Aggregate haben einen starken Einfluß auf die Eigenschaften des gebildeten Films, da sich wichtige, praxisrelevante Parameter, wie Wasserpermeabilität, Haftung auf dem Substrat und mechanische Stabilität, maßgeblich verändern können.

In diesem Kapitel wird das Verhalten des häufig verwendeten Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS) mit Hilfe von Streumethoden untersucht. Dazu wurden drei unterschiedliche Methoden verwendet, die aufgrund unterschiedlicher Kontraste und verschiedener zugänglicher Längenskalen sich ergänzende Informationen über den Emulgator liefern. So kann mit Röntgenkleinwinkelstreuung die Kristallisation des Emulgators in den sich bildenden Aggregaten beobachtet werden. Die diffuse Röntgenstreuung unter streifendem Einfall ermöglicht die Untersuchung des Aggregatwachstums und mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung wird die räumliche Anordnung der einzelnen Emulgatorcluster zueinander ermittelt. Das sich aus den einzelnen Messungen ergebende Gesamtbild des Emulgatorverhaltens wird abschließend mit der aktuellen Literatur verglichen.

## 7.1 Das Verhalten von Stabilisatoren während der Verfilmung

Um eine Koagulation zu vermeiden, enthalten Dispersionen Stabilisatoren, die eine hydrophile Schutzschicht an der Partikeloberfläche ausbilden. Die Stabilisation kann sowohl sterischer als auch elektrostatischer Natur sein oder eine Kombination aus beiden. Tenside sind von Beginn an in der Dispersion enthalten, da sie bereits für die Emulsionspolymerisation essentiell sind und verbleiben auch im fertigen Latexfilm. Latexfilme stellen deshalb ein Mehrkomponentensystem dar, im Gegensatz zu Filmen aus Polymerlösung, die nach Verdunsten des Lösungsmittels nur noch die Eigenschaften des reinen Polymers zeigen.

Aufgrund der unterschiedlichen Natur der verwendeten Stabilisatoren kann keine allgemeingültige Aussage über deren Verhalten während und nach der Verfilmung sowie über ihren Einfluß auf die resultierende Beschichtung gemacht werden. Ihr Verhalten ist abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stabilisatoren und des Polymers und müssen folglich mit individuellen Modellen, in Abhängigkeit dieser Eigenschaften, beschrieben werden. Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der Frage beschäftigt, wie der Emulgator räumlich im fertigen Film verteilt ist. VOYUTSKI [VOY 58], [VOY 63] hat gezeigt, daß ein Emulgator sowohl fein verteilt (gelöst) als auch in Form größerer Aggregate vorliegen kann. In anderen Fällen wurde beobachtet, daß der Emulgator im gesamten Verlauf der Verfilmung an der Oberfläche der Latexpartikel verbleibt. Die Eigenschaften des Films sind in starkem Maß von der Verteilung des Stabilisators abhängig. Die Ausbildung zweier Phasen, die jeweils die Eigenschaften der reinen Komponente beibehalten, führt zu einer stärkeren Beeinflussung der Filmeigenschaften als eine homogene Verteilung des Emulgators in der Polymermatrix.

Zur Stabilisierung von Dispersionen werden häufig hydrophile Comonomere zugegeben, die im Verlauf der Reaktion in die Oberfläche der Latexpartikel integriert werden. Sie bilden zusammen mit den Tensiden eine kontinuierliche, hydrophile Membran um die Partikel aus. Wie verschiedene Untersuchungen [JUH 94], [WIN 92], [CHE 92] gezeigt haben, können diese hydrophilen Schichten während der Verfilmung an der Oberfläche der Partikel verbleiben. Ob die Membranen aufbrechen oder während der Verfilmung stabil bleiben, ist von der Verankerung der Membranmoleküle auf der Partikeloberfläche und von ihrer Mobilität abhängig [JOA 93]. Bleibt die Membran stabil, kann dies, abhängig von

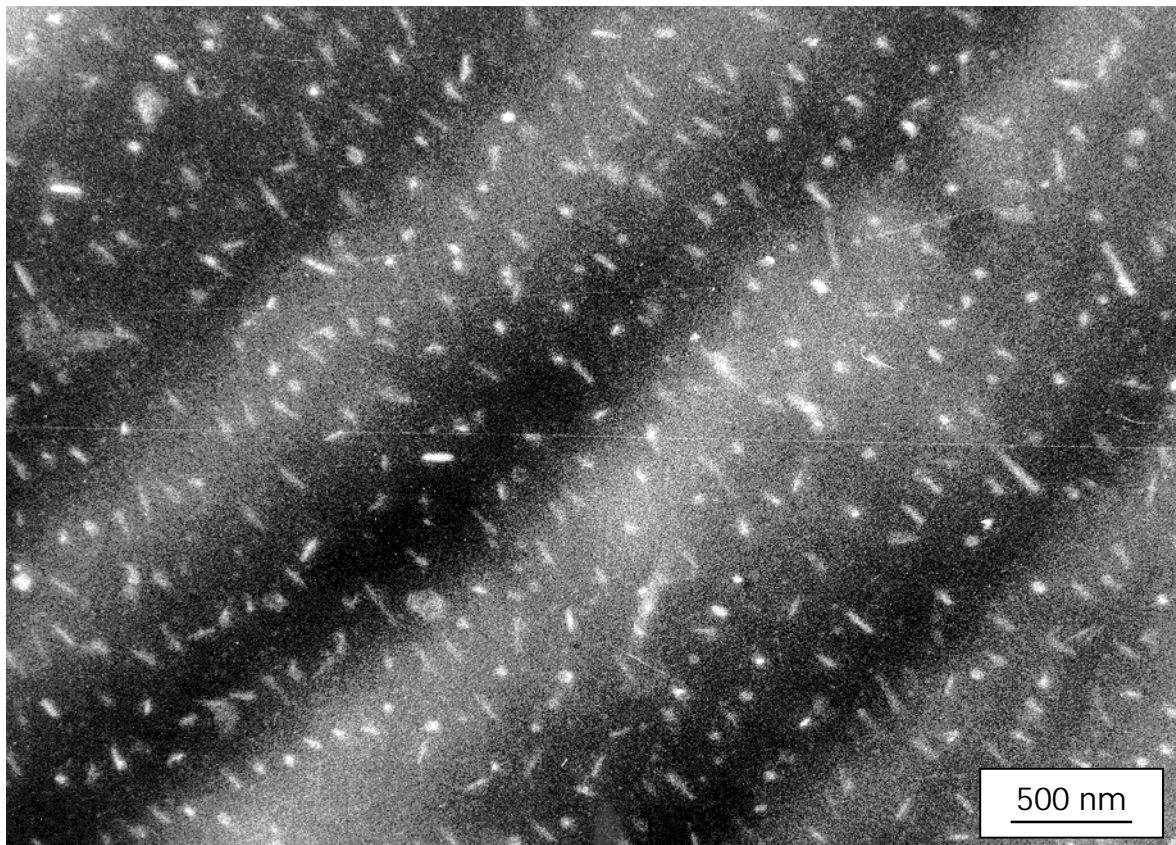
ihrer Natur, zur Behinderung und sogar zur vollständigen Unterdrückung der Interdiffusion führen [WIN 92], [JUH 93], [JOA 96]. Solche Filme sind in hohem Maße wasserdurchlässig und häufig sogar im Wasser vollständig redispersierbar [VAN 92C].

Eine der zentralen Eigenschaften für die Verteilung des Emulgators im Film ist die Verträglichkeit von Emulgator und Polymer [PAD 83]. VANDERHOFF ET AL. [BRA 72], [VAN 73] untersuchten unter diesem Gesichtspunkt eine Serie von Tensiden, die sich ausschließlich durch die Kettenlängen des hydrophoben Teils des Moleküls unterschieden, und beobachteten deren Ausscheidung an der Filmoberfläche, sobald es aufgrund des zunehmenden Molekulargewichts mit dem Polymer unverträglich wurde. Nichtionischer Emulgator ist häufig mischbar, insbesondere mit gebräuchlichen Acrylat- und Methacrylatpolymeren. Dies führt zu einer homogenen Verteilung der Tenside in der Polymermatrix des resultierenden Films. Die Filmeigenschaften werden in der Regel deutlich geringer beeinflußt als durch eine heterogene Verteilung. Die Tenside wirken als Plastifizierungsmittel und verbessern häufig sogar die Eigenschaften der Beschichtung [KAW 95].

Anders ist dies bei ionischen Emulgatoren. Sie tendieren aufgrund ihres amphiphilen Charakters zur Segregation. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Tenside in Domänen im Inneren des Films aggregieren oder sich an den Grenzflächen anreichern können [KIE 93], [ROU 91], [ROU 92A], [EVA 91A-C], [THO 93A-B]. Solche Aggregationen stellen immer eine mechanische Schwachstelle im Film dar. Eine Anreicherung an der Substrat-Polymer-Grenzfläche kann eine Verringerung der Haftung verursachen und zu einem Ablösen des Films vom Substrat führen. Eine Anreicherung an der Polymer-Luft-Grenzfläche führt zu einer Störung der Filmoberfläche und damit zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften. Auch im Inneren des Films beeinflussen die Cluster die mechanischen Eigenschaften, wie WANG ET AL. [WAN 92B] sehr anschaulich mit elektronenmikroskopischen Bildern an Gefrierbruchproben gezeigt hat. Die Untersuchungen belegen, daß es bei mechanischer Belastung vorzugsweise im Bereich der Emulgatoraggregate zum Bruch des Films kommt. Außerdem ist zu beachten, daß der Emulgator, aufgrund seiner Wasserlöslichkeit, einen entscheidenden Einfluß auf die Feuchte- bzw. Wetterbeständigkeit entsprechender Beschichtungen hat. All diese Punkte machen deutlich, welchen maßgeblichen Einfluß der Emulgator auf die praxisrelevanten Eigenschaften besitzt und unterstreicht, wie wichtig die Kenntnis seines Verhaltens für Entwicklung und Optimierung entsprechender Produkte und deren Eigenschaften ist.

## 7.2 Die Segregation von Natriumdodecylsulfat in Polyacrylatfilmen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung des Verhaltens des als Emulgator dienenden, niedermolekularen, ionischen Tensids Natriumdodecylsulfat (SDS) in den Latices der Reinacrylat-Serie (siehe Kapitel 4.2.1) während der Verfilmung.



*Abbildung 7.1: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Ultradünnschnitts eines getrockneten Films der Probe 5W2 im elementspezifischen Kontrast. Die hellen Punkte sind auf die Aggregation von SDS in der ansonsten kontinuierlichen Matrix zurückzuführen (mit freundlicher Genehmigung von A. Du Chesne, MPIP).*

Von DU CHESNE ET AL. [DUC 97], [DUC 99B] wurden Proben der gleichen Serie mit Hilfe der Elektronenmikroskopie untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war die Lokalisierung des Emulgators im trockenen Film. Dazu wurde die Tatsache ausgenutzt, daß der Emulgator die einzige Komponente des Systems ist, die das Element Schwefel enthält. Die Verwendung der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) im elementspezifischen Kontrast ermöglicht die Abbildung der Verteilung bestimmter Elemente

in der untersuchten Probe. Abbildung 7.1 zeigt eine solche Aufnahme eines Ultradünnschnitts des getrockneten Latexfilms der Probe 5W2 im elementspezifischen Kontrast an der Schwefelkante.

Die hellen Stellen zeigen Anhäufungen von Schwefel und damit Positionen des Emulgators im Film. Die Untersuchungen belegen folglich, daß der Emulgator erwartungsgemäß während der Verfilmung segregiert und sich zu größeren Aggregaten zusammenlagert (die breiten, aufgehellten Streifen, die diagonal von links unten nach rechts oben über das Bild verlaufen, sind Dickenvariationen, die als Artefakt bei der Präparation durch Messerspuren entstehen, und haben nichts mit der Elementzusammensetzung der Probe zu tun).

Bei Untersuchungen an entsprechenden Proben, die unterhalb der MFT getrocknet wurden, sind solche Aggregationen von Emulgator nicht zu erkennen. Dieses Ergebnis legt die Annahme nahe, daß bei der Trocknung unterhalb der MFT keine Desorption des Emulgators von der Partikeloberfläche stattfindet. Es kann geschlossen werden, daß die Desorption nicht durch das Trocknen hervorgerufen wird, sondern eine gewisse Mobilität des Emulgators an der Partikeloberfläche voraussetzt, die ursächlich durch die Deformation der Partikel und der Interdiffusion der Polymerketten über die Grenzflächen verursacht wird.

## 7.3 Röntgenkleinwinkelstreuung an getrockneten Filmen

Wie im Kapitel 5.2 bereits diskutiert ist die Kratky-Kompaktkamera für die direkte Untersuchung großer Partikel aufgrund der Auflösungsgrenze ungeeignet. Um so erstaunlicher ist die Beobachtung, daß die Streukurve von Filmen, die einige Tage getrocknet wurden, einen Peak aufweisen (Abbildung 7.2).

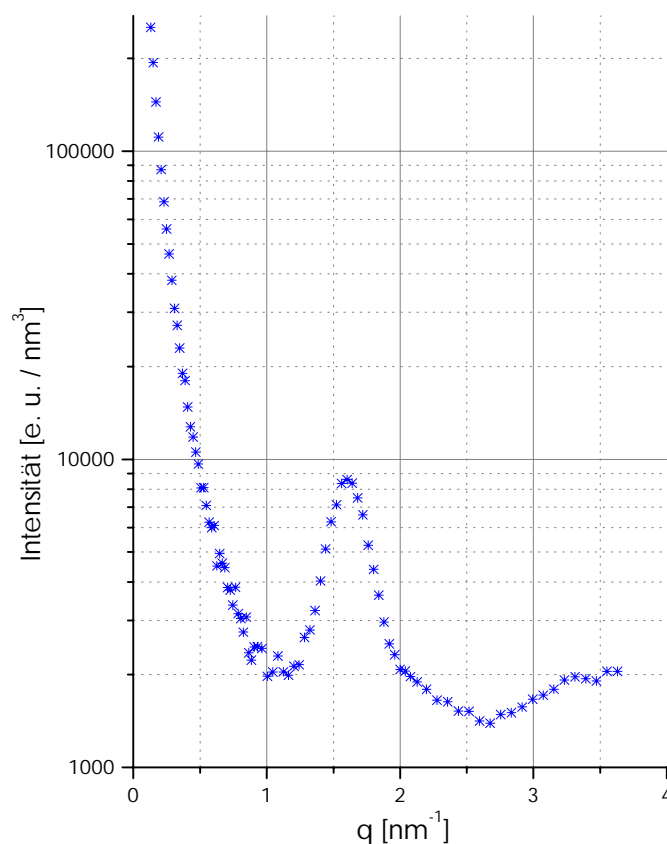


Abbildung 7.2: Röntgenkleinwinkelstreuungskurve der Probe RA-PI nach einer Woche Trocknung bei Raumtemperatur. Bei einem Streuvektor von  $q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$  ist ein deutlicher Peak zu erkennen. Der sich aus der Peakposition errechnende Abstand beträgt etwa 4 nm.

Die Streukurven der zugehörigen Dispersionen ebenso wie die der jeweiligen Proben, die unterhalb der minimalen Filmbildungstemperatur getrocknet wurden, zeigen keinen entsprechenden Peak (Abbildung 7.3). Der Peak tritt bei allen untersuchten Filmen, unabhängig von der verwendeten Dispersion, immer bei einem Streuvektor  $q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$  auf. Die sich aus der Peaklage errechnende Länge entspricht etwa  $d = 4 \text{ nm}$ . Wie die Un-

tersuchung an einer Serie von Proben mit unterschiedlichen Partikelradien bei gleicher Nettozusammensetzung der Dispersion zeigt, nimmt der Partikeldurchmesser keinen Einfluß auf die Peakposition (Abbildung 7.4). Die Trocknungstemperatur hingegen besitzt einen gewissen Einfluß auf die Peaklage (Abbildung 7.5). Während Proben, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden, einen Peak bei  $Q = 1,6 \text{ nm}^{-1}$  zeigen, findet sich für solche, die für die gleiche Zeitdauer bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet wurden, eine Peakposition von  $Q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$ . Außerdem ist eine Verringerung der Peakhalbwertsbreite für höhere Trocknungstemperaturen zu beobachten (Abbildung 7.5).

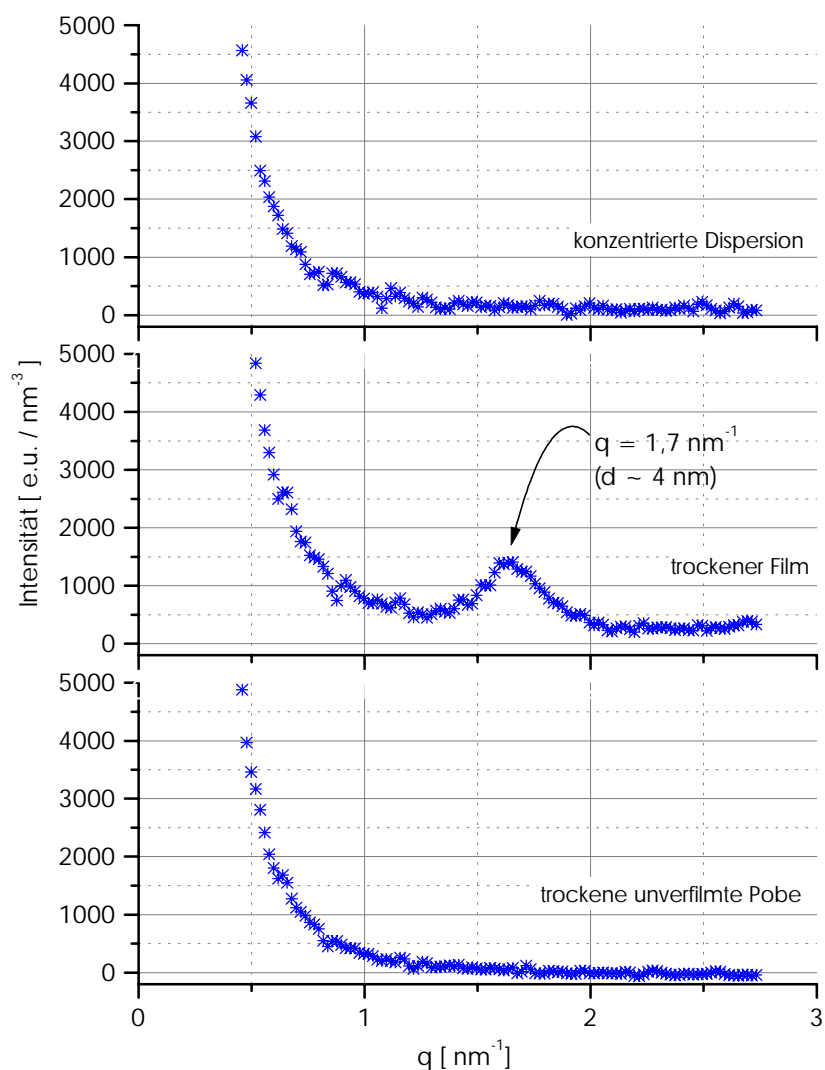


Abbildung 7.3: Röntgenkleinwinkelstreuungen der Probe VAE als Dispersion, als trockener Film und als trockene, unvernichtete Probe. In der Streukurve des trockenen Films ist ein Peak bei einem Streuvektor  $q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$  zu erkennen. Ein entsprechender Peak ist in der Streukurve der Dispersion und der unvernichteten Probe nicht zu sehen.

Die Peakhöhe ist deutlich von der Trocknungsdauer bestimmt, wie die Streukurven der Probe RA-P1 zeigen (Abbildung 7.6). Frisch getrocknete Filme, bis zu einer Trocknungsdauer von einigen Stunden, zeigen noch keine Anzeichen von einem Peak. Erst nach etwa einem Tag ist eine leicht erhöhte Streuintensität in dem Bereich der Streuvektoren zu erkennen, in dem sich, nach einer Woche Trocknung, schließlich ein deutlicher Peak ausbildet.

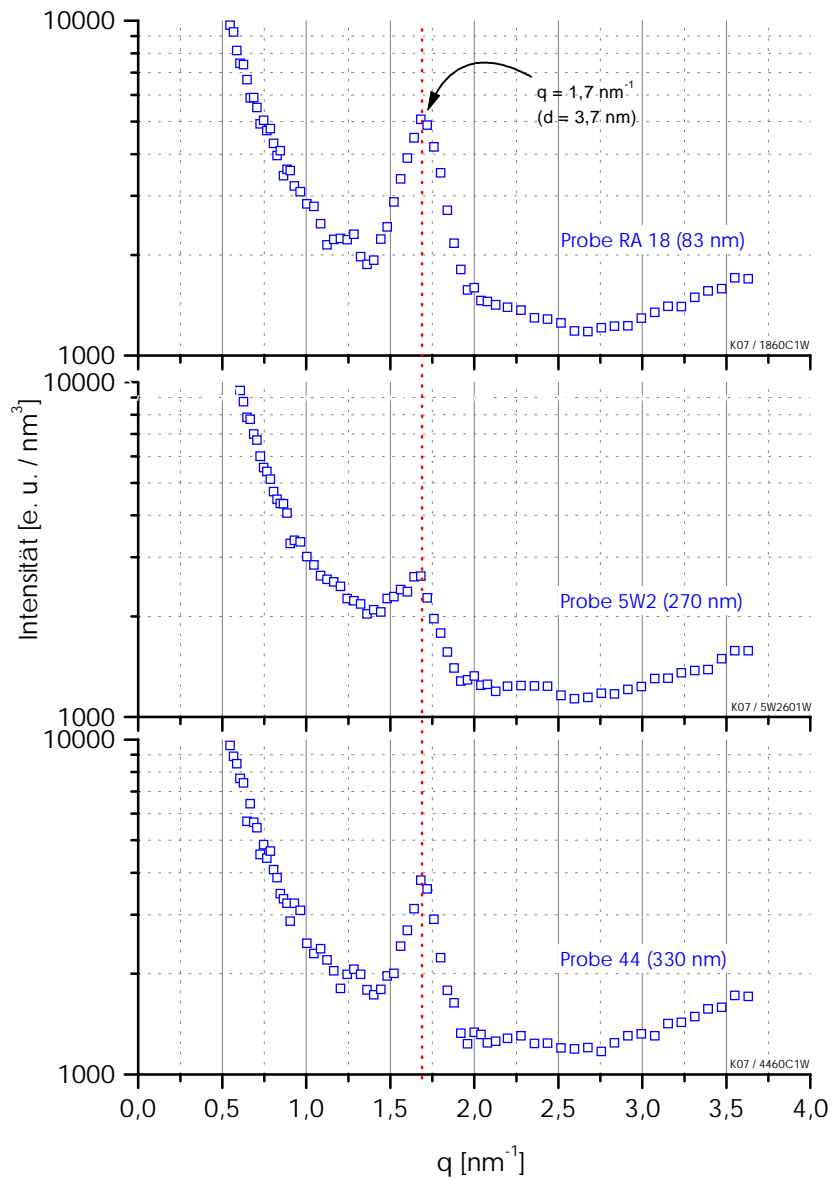


Abbildung 7.4: Röntgenkleinwinkelstreu曲ven dreier Proben mit gleicher Nettozusammensetzung und unterschiedlichen Partikeldurchmessern. Die Filme wurden alle gleich präpariert und für eine Woche getrocknet. Die Messungen belegen, daß die Peakposition, unabhängig vom Partikelradius der verwendeten Dispersion, immer bei einem Streuvektor  $Q = 1,7 \text{ nm}^{-1}$  liegt.

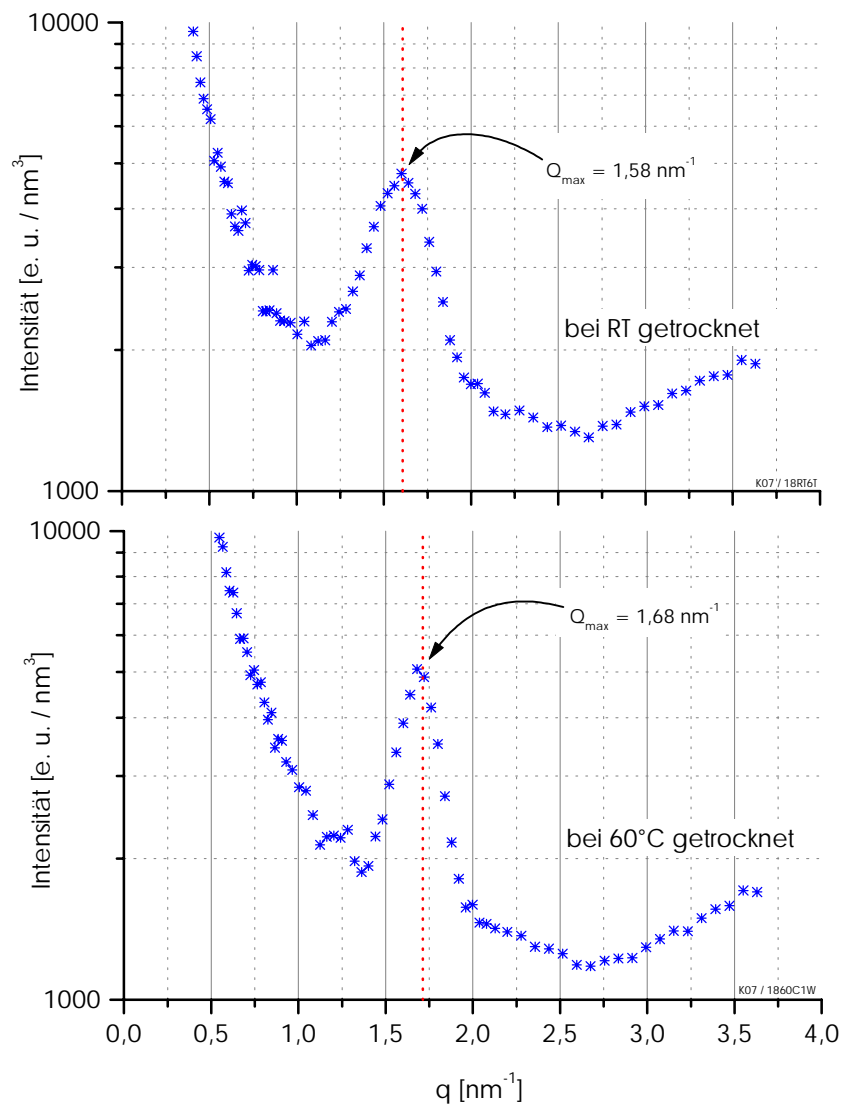


Abbildung 7.5: Röntgenstreu曲ven der Probe RA 18 in Abhängigkeit der Trocknungstemperatur bei gleicher Trocknungsdauer. Bei höherer Trocknungstemperatur ist eine Veränderung der Peakposition von  $Q = 1,58 \text{ nm}^{-1}$  auf  $1,68 \text{ nm}^{-1}$  zu beobachten. Außerdem verringert sich die Halbwertsbreite des Peaks bei höherer Trocknungstemperatur.

Die Ausbildung des Peaks läßt den Schluß zu, daß sich im trockenen Film eine Ordnung ausbildet, die in der Dispersion nicht vorliegt und auch dann nicht ausgebildet wird, wenn während der Trocknung keine Verfilmung stattfindet. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung größerer geordneter Bereiche und reduzieren die der Ordnung zugrundeliegende charakteristische Länge. Aus der Peakposition errechnet sich eine charakteristische Länge von etwa  $D \sim 4 \text{ nm}$ . Dieser geringe Wert und die Tatsache, daß die Peakposition unabhängig vom Partikeldurchmesser ist, legt die Annahme nahe, daß die beobachtete Ordnung nicht von den Partikeln herrührt, sondern auf den in allen untersuch-

ten Filmen enthaltenen, niedermolekularen Emulgator Natriumdodecylsulfat (SDS) zurückzuführen ist.

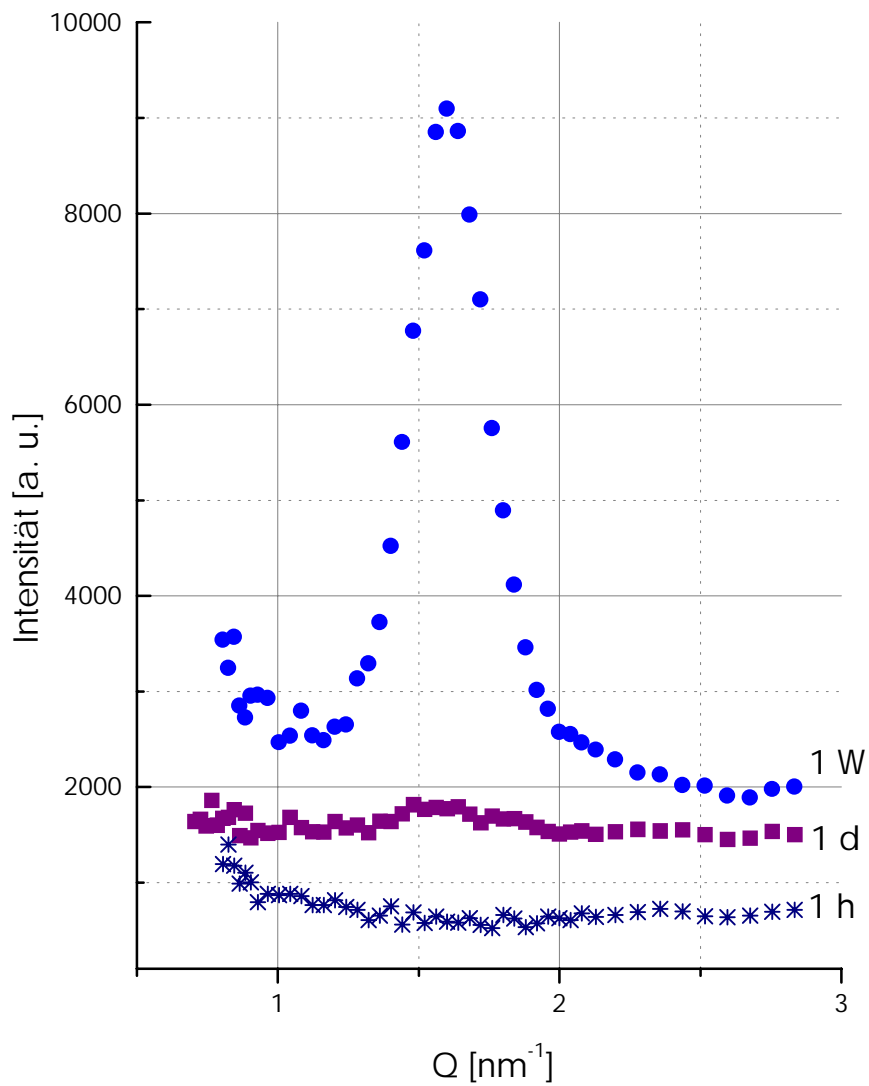


Abbildung 7.6: Röntgenkleinwinkelstreu曲ven des getrockneten Films der Probe RA P1 in Abhängigkeit der Trocknungsdauer. Nach einer Stunde Trocknung (1 h) ist noch kein Peak zu erkennen. Erste Ansätze des Peaks zeigen sich nach einer Trocknungsdauer von einem Tag (1 d). Nach einer Woche (1 W) hat sich ein deutlicher Peak gebildet.

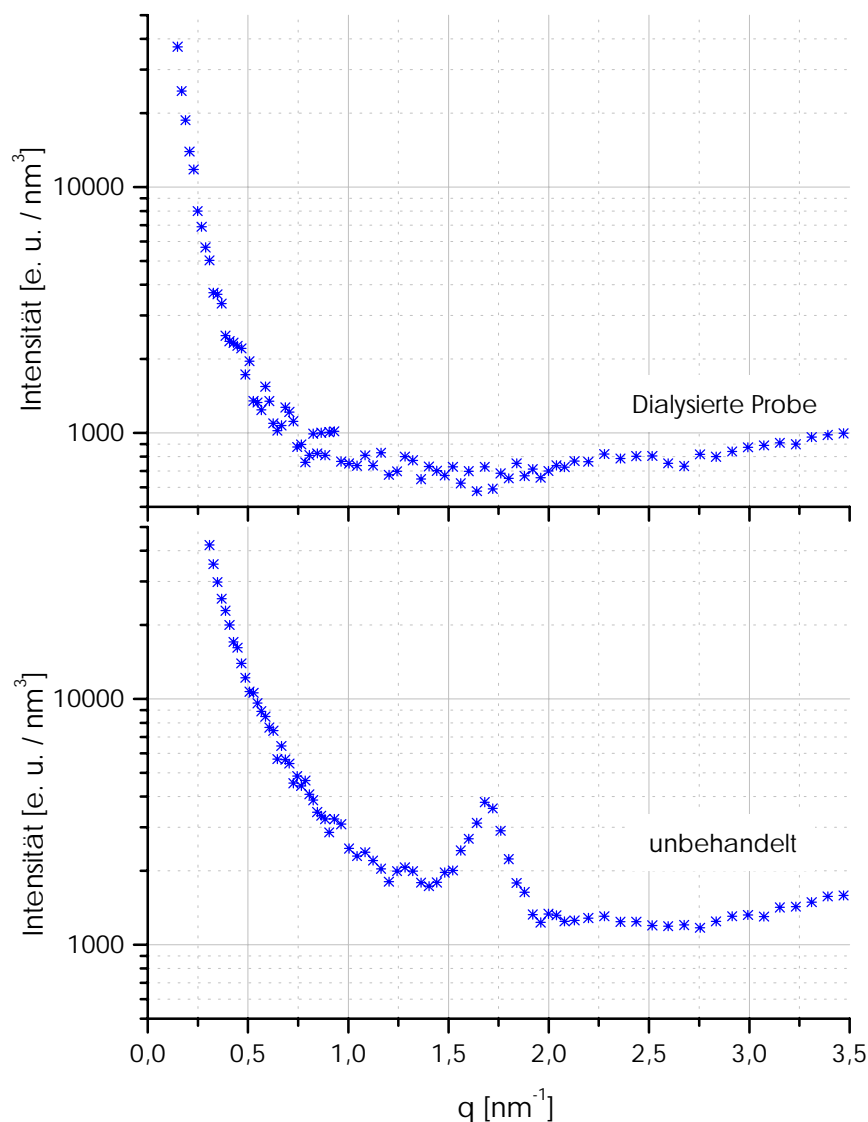


Abbildung 7.7: Röntgenkleinwinkelstreu曲ven der Probe KRBMBF 44. Durch Dialyse wurde der Dispersion der Emulgator entzogen. Im Gegensatz zur unbehandelten Probe weist die Streukurve der dialysierten Probe keinen Peak auf.

Der Vergleich dialysierter Proben mit solchen, denen der Emulgator nicht entzogen wurde, bestätigen die Vermutung. Abbildung 7.7 zeigt die Streukurven eines Films der Dispersion KRBMBF 44 mit Emulgator und des unter identischen Bedingungen präparierten Films der entsprechenden dialysierten Probe. Während für die Probe mit Emulgator, wie erwartet, ein deutlicher Peak auftritt, ist für die Probe ohne Emulgator kein Peak erkennbar. Es kann daraus geschlossen werden, daß der Peak durch den Emulgator hervorgerufen wird.

Diese Ergebnisse legen einen Vergleich der Streukurven des trockenen Films mit der des reinen Emulgators SDS nahe. Die Abbildung 7.8 zeigt die mit einem  $\theta$ - $\theta$ -Gonio-

meter aufgenommene Röntgenweitwinkelstreucurve (verwendete Wellenlänge  $\lambda = 0,154$  nm, Cu- $K_{\alpha}$ ) von reinem SDS und die zweier getrockneter Filme mit unterschiedlichem SDS-Gehalt. Es ist eine klare Übereinstimmung der ersten Reflexe des reinen SDS mit denen der Peaks in den Filmen zu erkennen. Höhere Reflexe sind in der Streukurve der Latexfilme durch einen breiten Halo überdeckt. Es ist anzunehmen, daß der Halo vom Polymer hervorgerufen wird, da er in vergleichbarer Form auch in der Streukurve entsprechender Proben ohne SDS auftritt.

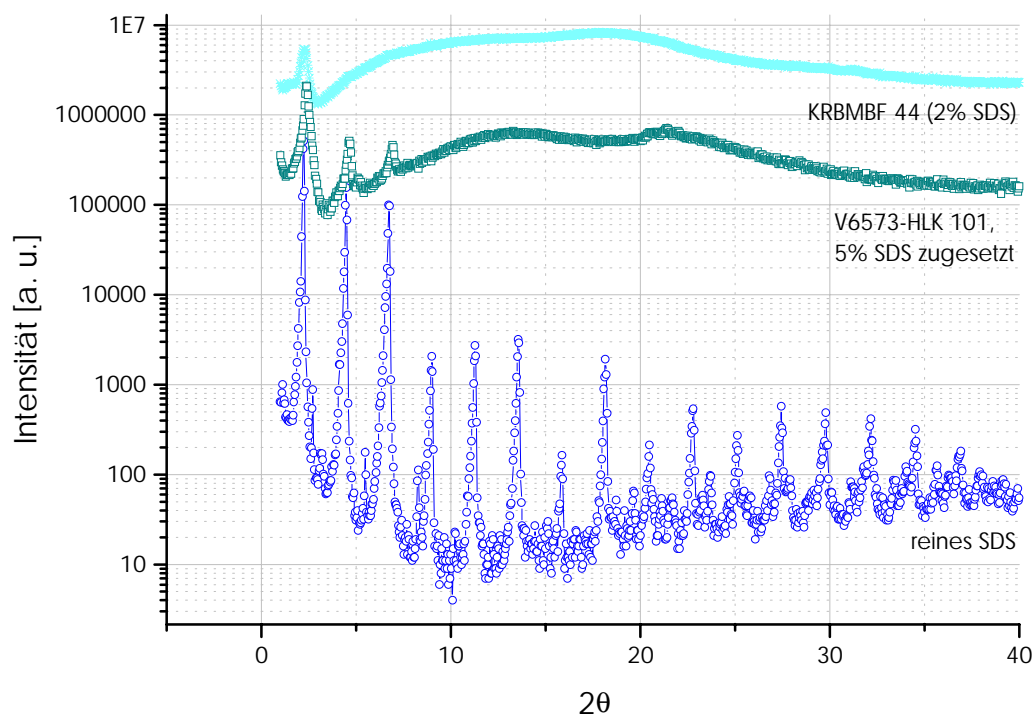


Abbildung 7.8: Mit einem  $\theta$ - $\theta$ -Goniometer aufgenommene Weitwinkelstreucurve zweier Latexfilme mit unterschiedlichem SDS-Gehalt und von reinem SDS. Es ist eine gute Übereinstimmung der ersten Reflexe in der Streukurve des reinen SDS mit denen in der Streukurve der Latexfilme zu erkennen.

Aus den experimentellen Beobachtungen kann zusammenfassend gefolgert werden, daß der Emulgator in den Filmen kristallisiert und dabei eine dem reinen SDS vergleichbare Struktur ausbildet.

Die von SDS bei der Kristallisation ausgebildete Struktur ist umfassend untersucht worden [RAW 55], [SUN 77], [BIT 84], [COI 86], [COI 87A], [COI 87B]. Die amphiphilen Moleküle bilden eine Schichtstruktur mit alternierender Abfolge polarer und unpolare Schichten aus. Eine schematische Zeichnung der Molekülanordnung im Kristall entlang der ac-Ebene ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Die in den hydrophilen Bereichen ag-

gregierten Sulfatgruppen werden durch ionische Wechselwirkung mit den Natriumionen und Wasserstoffbrückenbindungen mit dem in diesem Bereich eingelagerten Wasser zusammengehalten. Die hydrophoben Alkylketten sind in einer „Schwanz-zu-Schwanz“-Anordnung orientiert und ihre Kettenachse ist aus der ac-Ebene herausgekippt (Abbildung 7.9). Wie die Untersuchungen belegen, ist der Verkippungswinkel und damit, wie die Darstellung deutlich macht, auch die Schichtdicke in der Struktur (mittlerer Abstand zwischen zwei hydrophilen Bereichen) vom Gehalt eingelagerten Wassers abhängig. Es finden sich Schichtdicken von  $c = 28,9 \text{ \AA}$  (tricline Phase, Wasser-zu-SDS-Verhältnis von 1:1) [COI 87] bis  $c = 39,3 \text{ \AA}$  (1:8) [SUN 77]. Die sich in der Regel bei der Kristallisation aus Wasser bildende monocline Phase [COI 86] besitzt eine Schichtdicke von  $30,8 \text{ \AA}$ .

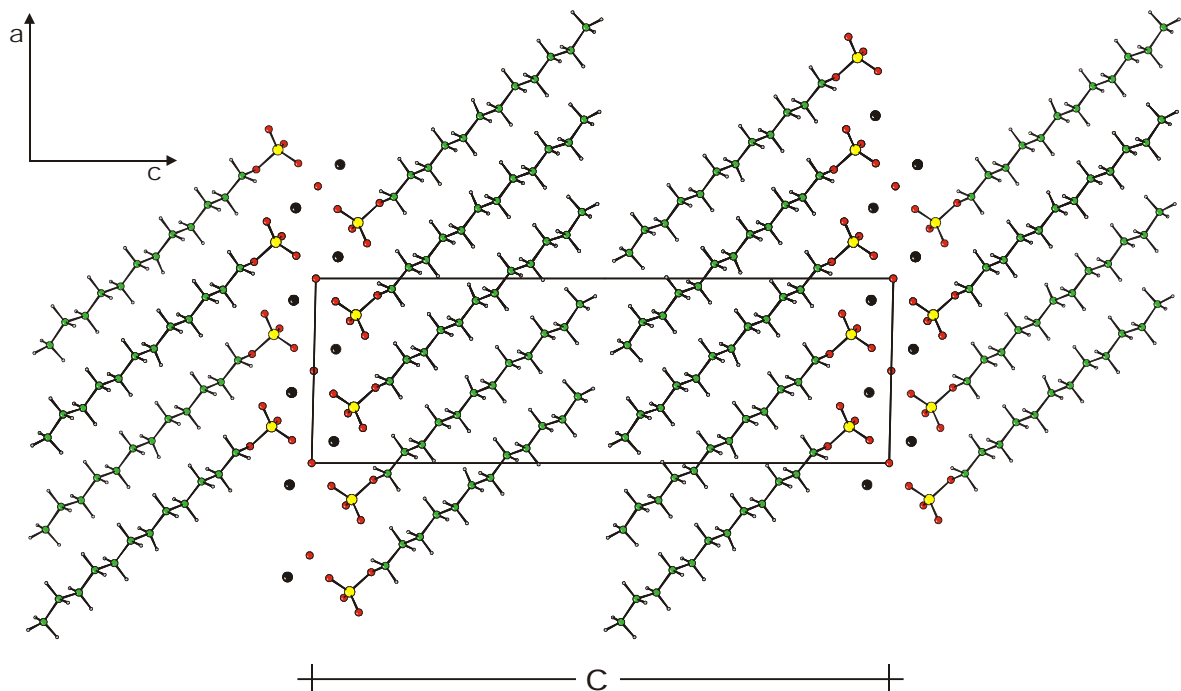


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der kristallinen Packung von SDS in der monoclinen Phase als Projektion auf die ac-Ebene (aus [COI 86]).

Die Auswertung der Peaklage der in Abbildung 7.8 dargestellten Meßdaten des reinen SDS (Fa. Aldrich) ergibt eine Schichtdicke von  $c = 39,4 \text{ \AA}$  und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit der Schichtdicke der Kristallordnung mit geringem Wassergehalt, die in der Regel bei der Kristallisation aus organischem Lösungsmittel entsteht [SUN 77]. Für die Struktur des im Film kristallisierten SDS ergibt sich eine Schichtdicke von  $c = 37,8 \text{ \AA}$  (5% SDS) bzw.  $c = 38,7 \text{ \AA}$  (2% SDS). Erwartungsgemäß bildet sich bei der Trocknung in den Filmen eine Schichtstruktur aus, deren Feinordnung keiner der drei Pha-

sen, die bei ungestörter Kristallisation aus reinen Lösungsmitteln entstehen, direkt zugeordnet werden kann. Es ist zu beachten, daß auch andere Ionen aus dem Serum mit großer Wahrscheinlichkeit in die hydrophilen Bereiche eingelagert werden und, ebenso wie eine schnelle, unkontrollierte Trocknung, zu Unregelmäßigkeiten bei der Bildung der Struktur führen können. Aus der ermittelten Schichtdicke kann geschlossen werden, daß die Alkylketten im Mittel nur leicht gegen die ac-Ebene verkippt sind.

Der Vergleich von Messungen an Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet wurden, hat gezeigt, daß die Trocknungstemperatur einen Einfluß auf die Schichtdicke hat. Durch die Trocknung bei 60°C nimmt die mittlere Schichtdicke in der Emulgatorstruktur um etwa 2,4 Å gegenüber der entsprechenden, sich bei Zimmertemperatur ausbildenden Struktur ab.

Die Auswertung der Peakhalbwertsbreite  $\Delta$  ermöglicht eine grobe Abschätzung der mittleren Größe der kristallinen Bereiche über folgende Beziehung:

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta_0} \quad (7-1)$$

Die verwendete Wellenlänge betrug  $\lambda = 0,154$  nm. Mit einer Peakposition  $\theta_0 = 2,23^\circ$  (0,039 rad) für den ersten Reflex und einer Halbwertsbreiten von  $\Delta(2\theta) = 0,645^\circ$  (0,0113 rad) errechnet sich für die Probe mit einem Gehalt von 2% SDS eine mittlere Größe  $L$  des kristallinen Bereichs von 15 nm, beziehungsweise 35 nm für die Probe mit einem 5%igen SDS-Gehalt ( $\theta_0 = 2,38^\circ$  (0,0415 rad),  $\Delta(2\theta) = 0,252^\circ$  (0,0044 rad)). Höhere Trocknungstemperaturen begünstigen die Bildung größerer kristalliner Bereiche.

Die Kristallisation ist ein langsamer Prozeß, dessen Ablauf erst im vollständig getrockneten Film nach etwa einem Tag beobachtet werden kann und nach einer Woche noch immer nicht vollständig abgeschlossen ist.

Da in Proben, die unterhalb der MFT getrocknet wurden, keine Kristallisation zu beobachten ist, kann geschlossen werden, daß die Filmbildung eine Voraussetzung für das Ablaufen der Kristallisation ist. Dies weist darauf hin, daß es nur im Falle einer Verfilmmung zum Aufbrechen der hydrophilen Hüllen und der damit verbundenen Segregation des Emulgators kommt.

## 7.4 Ultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Durch Präparation von Filmen mit Hilfe der „Spincoattechnik“ (Kapitel 4.3.3) erhält man glatte Oberflächen, die auch eine Untersuchung der Latexfilme unter streifendem Einfall (Kapitel 5.4) erlaubt. Beim „Spincoaten“ entstehen vergleichsweise dünne Latexfilme (1 – 10 Mikrometer), die sehr schnell trocknen. Bereits unmittelbar nach dem „Spincoaten“ sind die Filme annähernd trocken. Dieses frühe Stadium der Trocknung wurde durch schnelles Herunterkühlen auf 4°C fixiert. Nach der Messung dieses Stadiums wurde die entsprechende Probe durch achtstündiges Tempern bei 60°C in ein Endstadium der Trocknung überführt und ebenfalls gemessen. Untersucht wurde die Serie von Reinarcylatproben (RA 44, 5W2, RA 18, RA 78, siehe Kapitel 4.2.1) mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser bei gleicher Nettozusammensetzung. Exemplarisch sind hier Streukurven für zwei Proben gezeigt. Die Messungen erfolgten am Meßplatz BW4 des HASYLAB bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,38 \text{ \AA}$ . Die Meßdauer betrug jeweils drei Stunden.

Abbildung 7.10 zeigt die „Out-of-Plane-Scans“ für die Probe 5W2 (Partikeldurchmesser  $\phi = 320 \text{ nm}$ ) vor und nach dem Tempern. Die Streukurven beider Messungen weisen drei charakteristische Bereiche auf. Für kleine Streuvektoren besitzt die Kurve einen annähernd waagrechten Verlauf, der durch einen deutlichen Abknickpunkt beendet wird. Ab dort fällt die Intensität mit der vierten Potenz des Streuvektors ab.

Rein qualitativ macht der Abknickpunkt deutlich, daß in der Probe eine häufig auftretende Länge vorliegt. Der waagrechte Verlauf weist darauf hin, daß dies auch gleichzeitig die größte in der Struktur vorliegende charakteristische Länge ist, die aufgelöst werden kann (das Auflösungsvermögen wird in diesem Zusammenhang durch die Kohärenzlänge des Strahls am Probenort ( $> 500 \mu\text{m}$ ) begrenzt). Anderenfalls müßte die Intensität zu kleinen Streuvektoren weiter ansteigen.

Durch das Tempern nimmt die Streuintensität zu kleinen Streuvektoren hin zu, was auf eine Zunahme der Ordnung im zugehörigen Längenbereich hinweist. Außerdem verschiebt sich der Abknickpunkt von  $Q = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$  zu einem kleineren Streuvektor  $Q = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . Eine genauere Betrachtung läßt es denkbar erscheinen, daß sich der Abknickpunkt aus zwei Schultern, einer bei  $Q = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  und einer zweiten bei  $Q = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , zusammensetzt. Folglich nimmt die der Ordnung zugrundeliegende charakteristische Länge zu, und eine zweite Länge wird erkennbar.

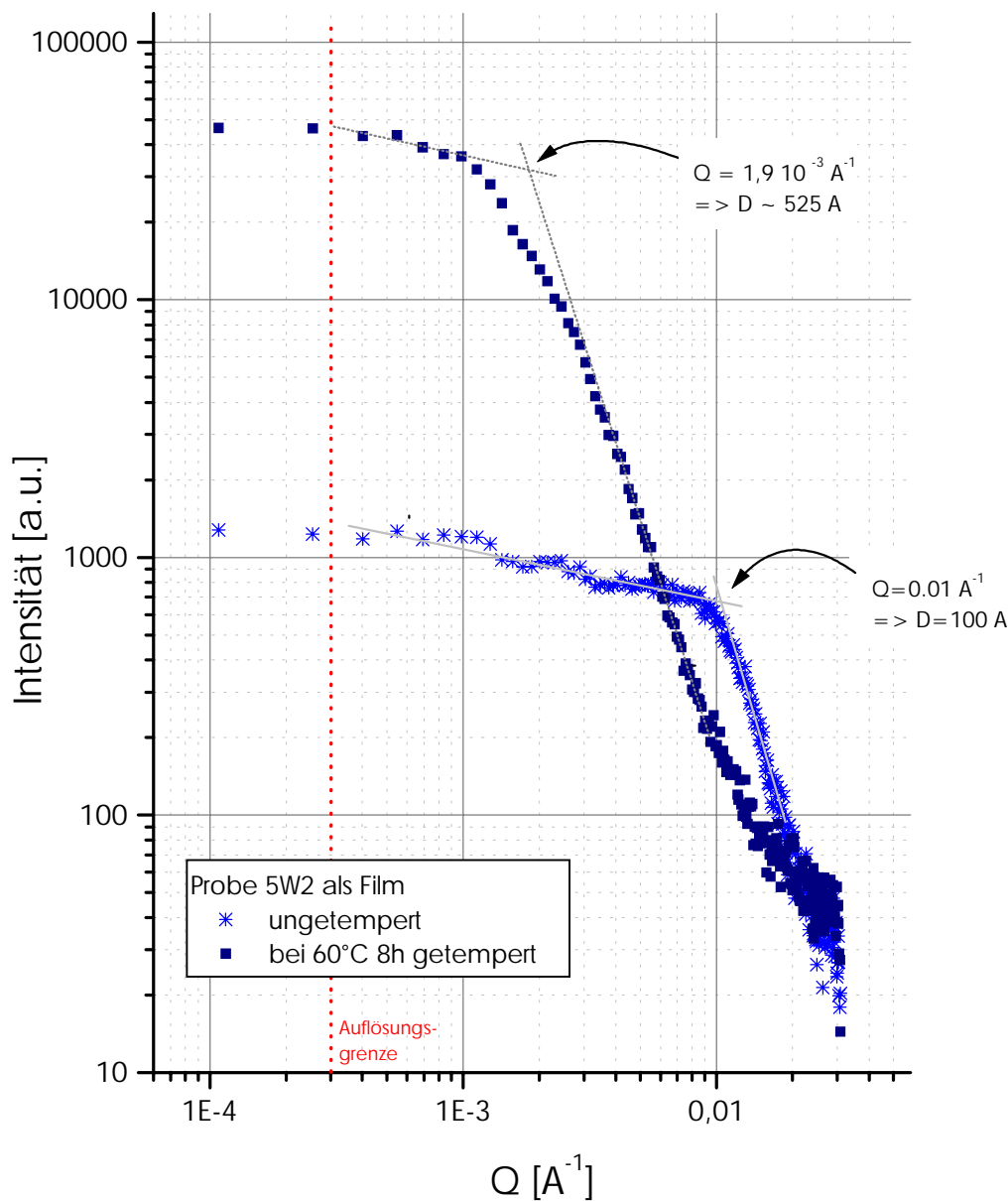


Abbildung 7.10: „Out-of-Plane-Scan“ des ungetemperten und des für acht Stunden bei 60°C getemperten Films der Probe 5W2 sowie der Scan des reinen Substrats. Mit dem Tempern verschiebt sich der Abknickpunkt in der Streukurve zu kleineren Streuvektoren. Dies zeigt, daß die den Abknickpunkt verursachende, charakteristische Länge zunimmt.

In Abbildung 7.11 sind die entsprechenden „Out-of-Plane-Scans“ des Films der Probe 78 (Partikeldurchmesser  $\phi = 480 \text{ nm}$ ) dargestellt. Sie haben beide qualitativ das gleiche Verhalten wie die der Probe 5W2. Der Abknickpunkt liegt für die ungetemperte Probe bei  $Q = 9 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$  und verschiebt sich durch das Tempern zu  $Q = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$ . Noch deutlicher als in der Streukurve der Probe 5W2 ist bei dieser Messung zu erkennen, daß sich im

Abknickpunkt zwei Schultern mit einer Lage von  $Q = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  und  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  unterscheiden lassen.

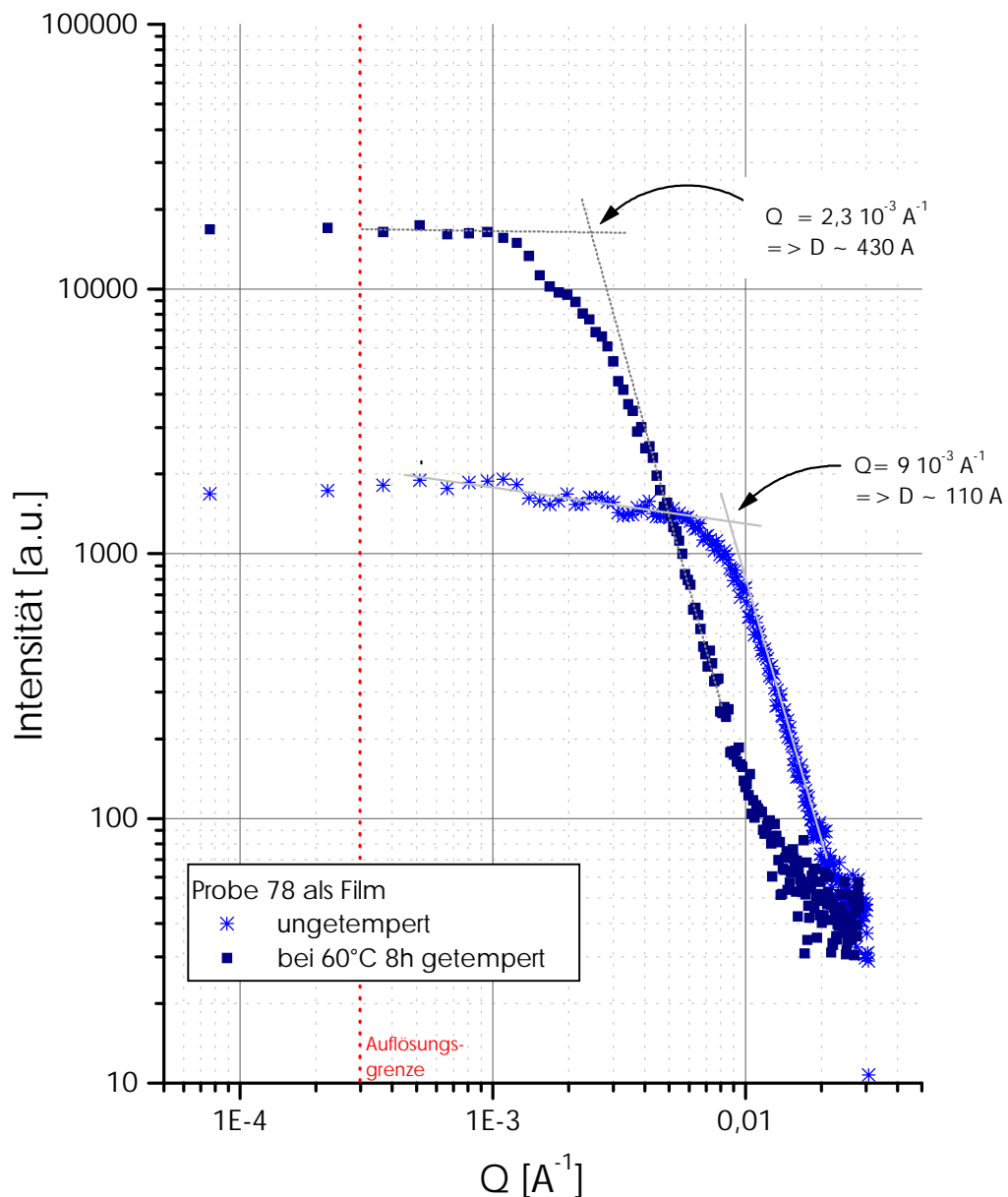


Abbildung 7.11: „Out-of-Plane-Scan“ des ungetemperten und des für acht Stunden bei 60°C getemperten Films der Probe 78 sowie der Scan des reinen Substrats. Ähnlich wie bei der Probe 5W2 vergrößert sich durch das Tempern die charakteristische Länge in der Probe.

Für die „Out-of-Plane-Scans“ wurde die Lage des Schnitts durch den Yoneda-Peak so gewählt, daß vor allem die Kontrastdifferenz zwischen Polymer und Tensid (SDS) hervorgehoben wird. Folglich zeigen die Abknickpunkte der resultierenden „Out-of-Plane-Scans“ eine Ordnung, die durch das Zusammenspiel dieser beiden Phasen entsteht. Der Vergleich der beiden Messungen zeigt, daß es, ähnlich wie im vorhergehenden Abschnitt

7.3 bei den Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten diskutiert, keine Abhängigkeit der detektierten, charakteristischen Länge vom Partikeldurchmesser der verwendeten Dispersion gibt, wohl aber eine zeitliche Veränderung mit der Trocknungszeit zu beobachten ist. Diese Tatsachen lassen den Schluß zu, daß mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung die mittlere Größe der Emulgatoraggregate verfolgt werden kann.

Folglich besitzen die Aggregate in einem frühen Stadium des getrockneten Films eine mittlere Größe von etwa 10 nm. Während der weiteren Trocknung nehmen sie deutlich an Größe zu und erreichen nach einer Temperdauer von acht Stunden bei 60°C eine mittlere Größe von 43 nm bzw. 53 nm.

Die zwei Schultern in den Streukurven der getemperten Proben könnten darauf hinweisen, daß die Emulgatoraggregate keine einheitliche Größe besitzen. Wie im folgenden Abschnitt (Kapitel 7.5) eingehend diskutiert, können bei einer kubisch dichtesten Kugelpackung oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Lücken zwischen den Partikeln unterschieden werden, wobei die Tetraederlücken mit einem Größenverhältnis von zwei zu eins deutlich kleiner als die Oktaederlücken sind [MÜL 92]. Es ist denkbar, daß sich der Emulgator entsprechend auf die Zwickel aufteilt, so daß eine bimodale Größenverteilung der Aggregate resultiert. Gemäß der Streudaten würden die größeren Cluster eine mittlere Größe von 75 bis 85 nm und die kleineren Aggregate eine Größe zwischen 35 und 40 nm besitzen.

Wie bereits in Kapitel 5.4.1 erläutert, setzt sich die gemessene Streuamplitude aus den Streubeiträgen der Oberfläche und der inneren Struktur („Bulkstreuung“) zusammen. Da der Streubeitrag der inneren Struktur gerade die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion ist [Rau 95], ermöglicht die Abtrennung des Oberflächenanteils eine Auswertung der Meßdaten im Sinne einer klassischen Kleinwinkelstreu Kurve. Die Strukturdimensionen sowohl an der Oberfläche als auch im „Bulk“ werden bei den hier untersuchten Proben durch den Partikeldurchmesser bestimmt. Dadurch fallen beide Streuanteile in den gleichen Streuvektorbereich. Folglich muß für eine Auftrennung der Streubeiträge die Korrelationsfunktion der Oberfläche bekannt sein oder eine Messung vorliegen, die ausschließlich diesen Streubeitrag beinhaltet. Da weder die Korrelationsfunktion der Oberflächenstruktur bekannt war noch deren Anteil separat meßbar war, konnte eine entsprechende Auswertung nicht durchgeführt werden. Ein Abzug der Substratstreuung hat erwartungsgemäß zu keinem sinnvollen Ergebnis geführt.

## 7.5 Anordnung von Emulgatorclustern im trockenen Film

Die im folgenden diskutierten Neutronenstreuexperimente wurden an der Meßstrecke D22 des Instituts Laue-Langevin in Grenoble durchgeführt. Der verwendete Abstand zwischen Probe und Detektor betrug für alle Messungen 18 Meter und die Wellenlänge  $\lambda = 10 \text{ \AA}$ . Die durchschnittliche Meßdauer betrug zwischen  $t = 1200 \text{ s}$  (Probe mit 1,5% deuteriertem Emulgator) und  $t = 300 \text{ s}$  (6%).

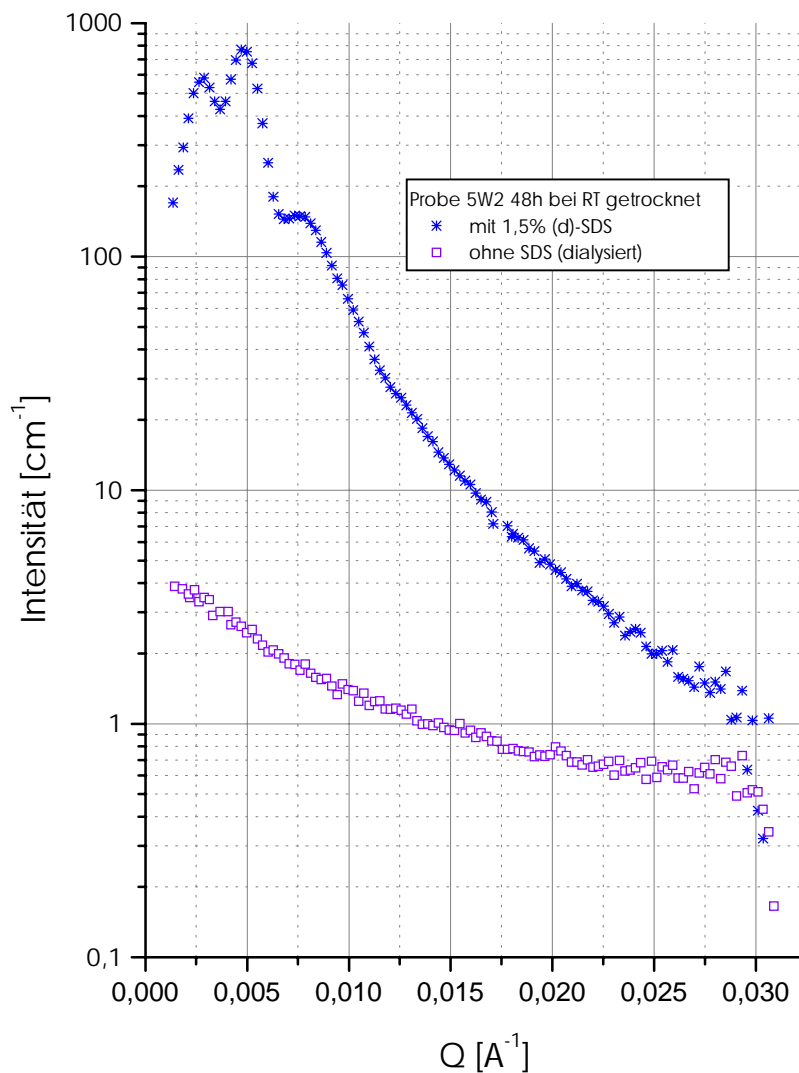


Abbildung 7.12: Neutronenkleinwinkelstreuungen getrockneter Filme (48 Stunden) der Probe 5W2 mit 1,5% (d)-SDS (obere Streukurve) und ohne SDS (untere Streukurve). Es ist zu erkennen, daß der zur Streuung führende Kontrast hauptsächlich von deuteriertem Emulgator verursacht wird.

Ein besonderer Vorteil der Neutronenstreuung ist die Möglichkeit der Kontrastvariation. Durch den Austausch von Protonen gegen Deuteronen kann der Kontrast sehr effektiv variiert werden, ohne die Thermodynamik des Systems grundsätzlich zu verändern. Dadurch können einzelne Komponenten eines Systems gezielt markiert und ihr Verhalten im Experiment selektiv beobachtet werden.

Mittels Dialyse wurde der Dispersion 5W2 der bei der Synthese verwendete Emulgator Natriumdodecylsulfat (SDS) entzogen und durch 1,5%, 3,5% bzw. 6% des gleichen, aber volldeutერიerten Emulgators ((d)-SDS) ersetzt. Durch diese gezielte Kontrastierung des Emulgators hebt sich dieser vom restlichen System (Polymer, Wasser) ab. Vergleichende Messungen an einer Probe mit 1,5% deuteriertem Emulgator und einer entsprechenden Probe, welcher durch Dialyse der Emulgator entzogen wurde, belegen dies (Abbildung 7.12). Die mit deuteriertem Emulgator versetzte Probe zeigt deutlich zusätzliche Streuung. In der Streukurve sind einzelne Reflexe zu erkennen, die auf eine Struktur in der Probe hindeuten. Die dialysierte Probe hingegen zeigt, aufgrund mangelnden Kontrasts, fast keine Streuung. Entsprechende Reflexe, wie sie die Streukurve der deuterierten Probe aufweist, sind nicht zu erkennen. Es kann gefolgert werden, daß ausschließlich der Emulgator sichtbar wird. Weitere sich überlagernde Streuung anderer Komponenten ist nicht zu beobachten.

### 7.5.1 Veränderung der Emulgatorverteilung während der Verfilmung

Mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung kann das Emulgatorverhalten insitu während der Verfilmung beobachtet werden. Dazu wurde die Dispersion auf ein Quarzglassubstrat aufgebracht und nach einer kurzen Trocknungsphase von etwa fünf Minuten vermessen. In direkter Abfolge wurden Messungen von je 15 Minuten während der gesamten Trocknungsdauer durchgeführt. In Abbildung 7.13 sind Streukurven, die im Verlauf der ersten acht Stunden gemessen wurden, dargestellt. Die Streukurve der ersten Messung (Trocknungsdauer 15 min) besitzt im gesamten Bereich beobachteter Streuvektoren gleichmäßige, periodische Modulationen. In diesem Zustand besteht die Probe, abgesehen von der an der Oberfläche gebildeten Haut, zum Großteil aus sehr konzentrierter Dispersion (Feststoffgehalt 76%). Im weiteren Verlauf ist eine leichte Verschiebung der Minima zu größeren  $Q$ -Vektoren zu beobachten. Gleichzeitig nimmt die Ausprägung der Modulationen mit fortschreitender Trocknung ab, bis sie schließlich nach 75 Minuten (annähernd trockener Film, Feststoffgehalt 97%) im Bereich größerer Streuvektoren ( $Q > 0,008 \text{ \AA}^{-1}$ )

vollständig verschwunden sind, und Maxima nur noch bei  $Q = 0,0029 \text{ \AA}^{-1}$  (erstes Minimum) und  $0,0048 \text{ \AA}^{-1}$  (zweites Minimum) sowie ganz schwach bei  $Q = 0,008 \text{ \AA}^{-1}$  (drittes Minimum) zu erkennen sind. Wie die Streukurve, die nach einer Trocknungsdauer von 480 Minuten (99% Feststoffgehalt) gemessen wurde, belegt, sind im weiteren Verlauf keine Veränderungen mehr zu erkennen.

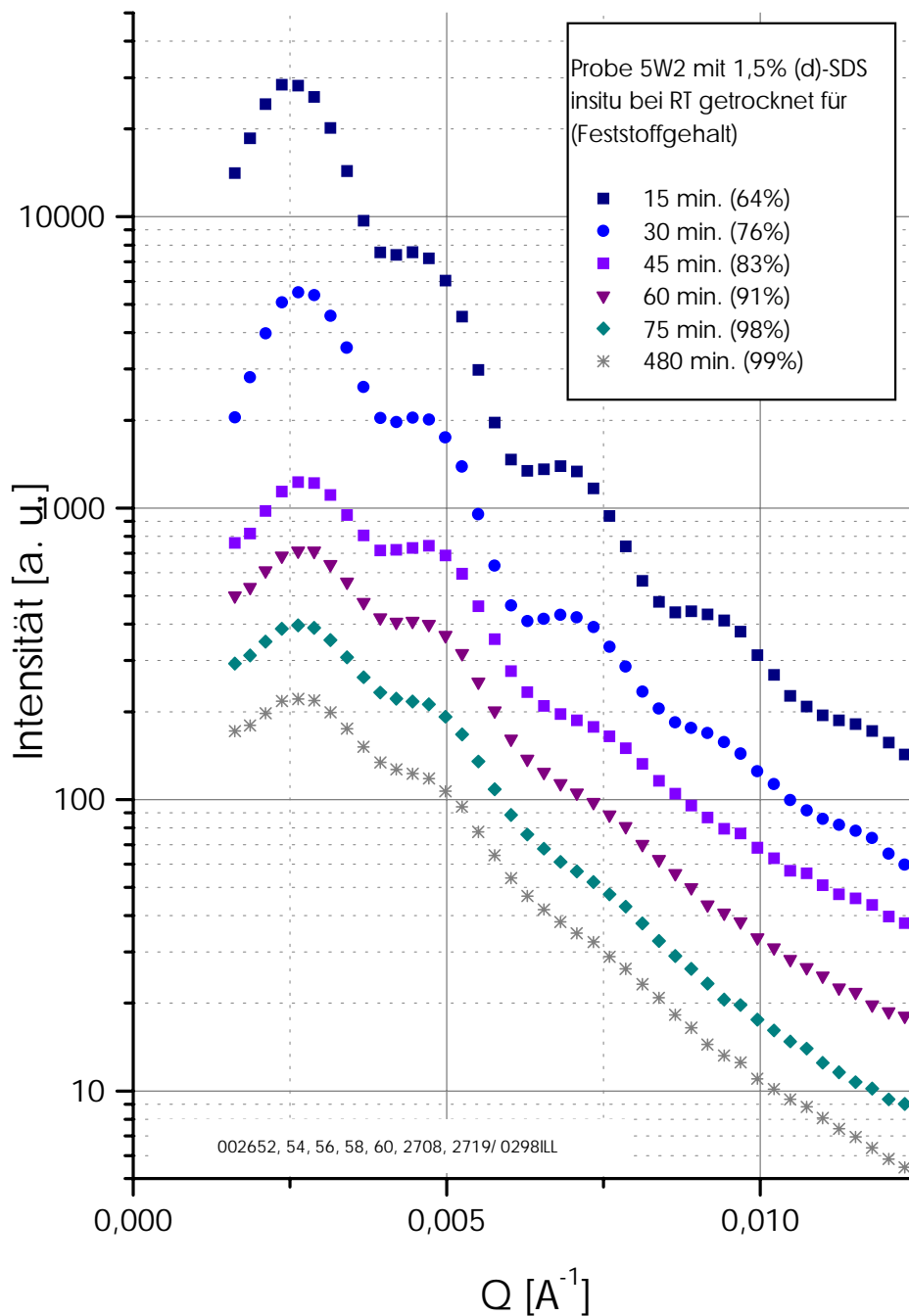


Abbildung 7.13: Neutronenkleinwinkelstreuung der Probe 5W2 mit 1,5% (d)-SDS während der Trocknung. Mit zunehmender Trocknung werden die Modulationen der Streukurven schwächer.

Noch deutlicher treten die Maxima bei Streukurven von Filmen, die in völliger Ruhe mehrere Tage getrocknet wurden, hervor (Abbildung 7.14). Besonders auffällig ist, daß das zweite und dritte Maximum im Verhältnis zum ersten Maximum eine unverhältnismäßig hohe Intensität aufweisen.

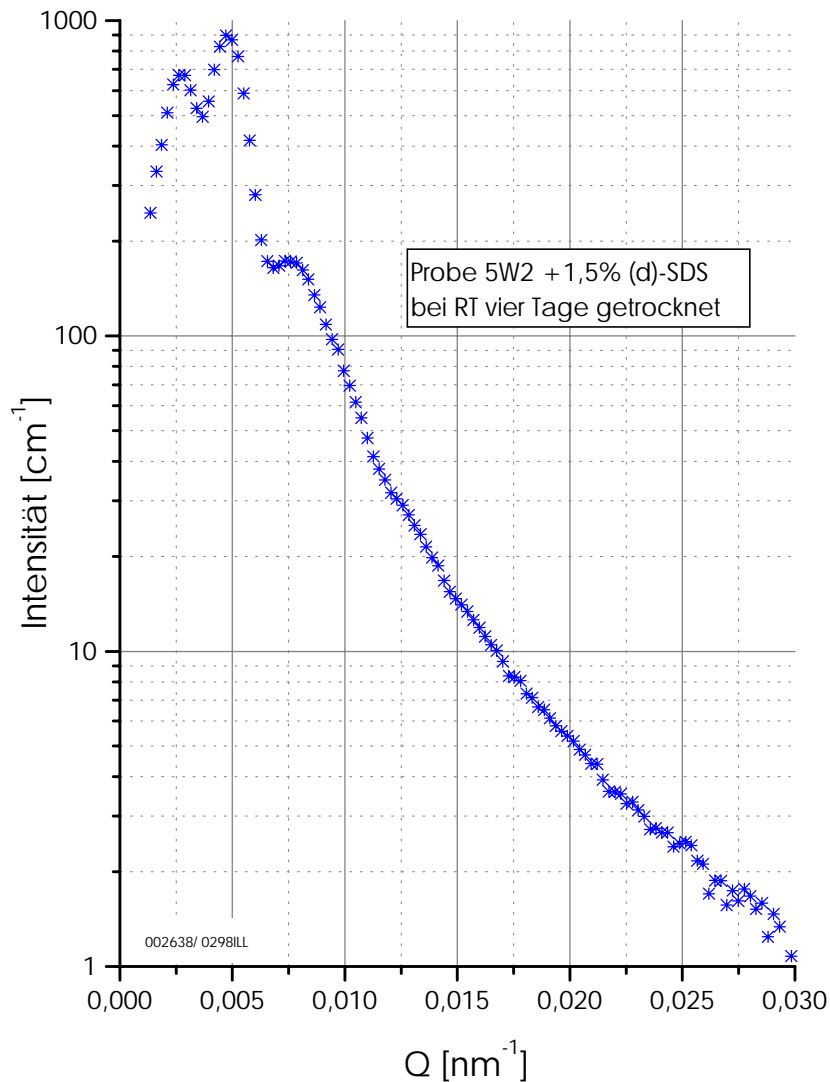


Abbildung 7.14: Neutronenkleinwinkelstreuung der für vier Tage bei Zimmertemperatur getrockneten Probe 5W2 mit 1,5% (d)-SDS. Zu beachten ist die unverhältnismäßig hohe Intensität der Reflexe bei  $Q = 0,0048 \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q = 0,008 \text{ \AA}^{-1}$ .

Der Interpretation der Streukurven wird ein typischer Trocknungsverlauf zugrunde gelegt (Kapitel 2.1). Zunächst kommt es zur Verdichtung der Partikel bis zur Ausbildung einer dichtesten Kugelpackung. Weitere Verdunstung von Wasser führt zur Deformation der Partikel. Parallel dazu beginnen auch die Emulgatorhüllen um die Latexpartikel aufzubrechen, und eine Segregation des Emulgators in größere Cluster setzt ein. An-

genommen wird dabei, daß die Latexpartikel eine kubisch dichteste Kugelpackung ausbilden und sich die segregierten Emulgatoraggregate vorwiegend an den Positionen der ursprünglichen interpartikulären Zwischenräume, den sogenannten Zwickeln, wiederfinden. Für das Streuexperiment ist dabei der effektive Kontrast zwischen den einzelnen Phasen von Relevanz. Wie bereits zu Anfang des Abschnitts dargelegt, ist in erster Linie der deuterierte Emulgator für den Kontrast ausschlaggebend.

Zu Beginn der Meßfolge, während der ersten 30 Minuten, überwiegt der Anteil an konzentrierter Dispersion im streuenden Probenvolumen. Der für das Experiment relevante Kontrast herrscht in dieser Phase zwischen den Polymerpartikeln auf der einen Seite und der mit Emulgator angereicherten Wasserphase und Grenzschicht auf der anderen Seite (Abbildung 7.15, linke Darstellung). Die zugehörigen Streukurven (Abbildung 7.13, Trocknungsdauer 15 und 30 Minuten) zeigen regelmäßige, periodische Modulationen über annähernd den gesamten Bereich beobachteter Streuvektoren. Sie werden durch eine Überlagerung des Formfaktors der monodispersen, sphärischen Partikel und des Strukturfaktors hervorgerufen (Kapitel 3). (Es ist zu berücksichtigen, daß die Modulationen in der Neutronenstreucurve aufgrund der Verteilungsbreite der Wellenlänge, im Vergleich zu entsprechenden Röntgenultrakleinwinkelstreu曲ven, leicht verschmiert sind.) Es wird angenommen, daß die Partikel eine kubisch dichteste Packung ausbilden. Der Strukturfaktor für ein dieser Packung zugrundeliegendes kubisch flächenzentriertes Gitter ist bekannt [KLE 90]. Durch die Flächenzentrierung ist gegenüber der primitiven Elementarzelle ein Teil der Reflexe ausgelöscht und nur solche erscheinen, deren Indizes alle gerade oder alle ungerade sind. Der erste zugelassene Reflex besitzt folglich die Indizierung (111) (Kapitel 3.1.2). Mit einer Peakposition von  $Q = 0,0025 \text{ \AA}^{-1}$  (Streucurve nach einer Trocknungsdauer von 15 Minuten) errechnet sich ein Partikeldurchmesser von  $D = 310 \text{ nm}$  und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem für diese Probe ermittelten Durchmesser (Kapitel 4.2.1) von 320 nm. Der nächste zugelassene Reflex besitzt die Indizierung (200). Er liegt genau im Minimum des Formfaktors und tritt deshalb nicht in Erscheinung [RIE 95]. Erst der nächst höhere Reflex mit der Indizierung (220) tritt wieder auf.

Die durch die Verdunstung des Wassers im weiteren Verlauf der Trocknung resultierende Verdichtung führt zur Deformation der Partikel. Die damit verbundene Abnahme des mittleren Abstands der Partikel zeigt sich durch letzte Verschiebungen der Maxima und Minima in den Streukurven während der ersten 30 Minuten der Messungen. Die mit der Deformation offensichtlich einhergehende Segregation des Emulgators hat eine Inversion des Kontrasts zur Folge. Die Probe wandelt sich zunehmend von einer Disper-

sion mit Polymerpartikeln in einer kontinuierlichen Wasser-/Emulgator-Phase in eine kontinuierliche Polymermatrix mit darin eingebetteten Emulgatorclustern (Abbildung 7.15).

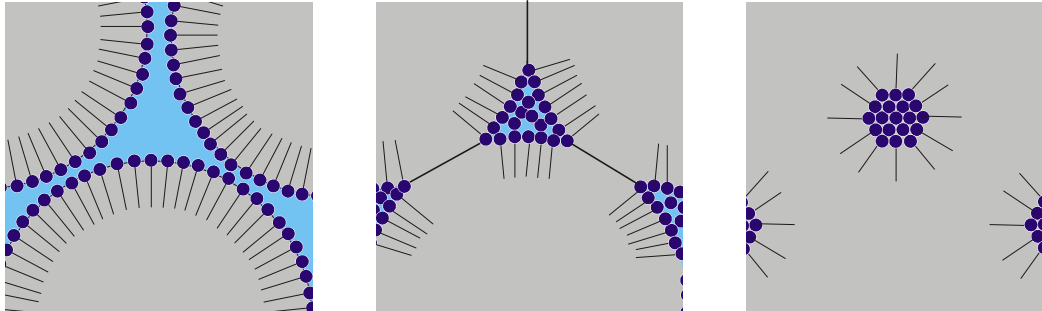


Abbildung 7.15: Schematische Darstellung der Segregation des Emulgators. Im Verlauf dieses Vorgangs findet durch den Wandel der Probe von Polymerpartikeln in einer kontinuierlichen Phase (linke Darstellung) in eine kontinuierliche Polymermatrix mit eingelagerten SDS-Aggregaten (rechte Darstellung) eine Inversion des Kontrasts statt.

Der damit einhergehende Verlust der Individualität der einzelnen Partikel führt zu einer Verringerung des Beitrags des Formfaktors in der Streukurve. Erkennbar ist dies an der sukzessiven Abnahme der durch den Formfaktor über den gesamten betrachteten  $Q$ -Bereich hervorgerufenen Modulation. Auch die Betrachtung des asymptotischen Verhaltens der Streukurven im Bereich „größerer“  $Q$ -Werte ( $Q > 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ ) belegt, daß eine Segregation des Emulgators stattfindet. Der Vergleich der Streukurve einer frisch gegossenen, noch feuchten Probe mit der eines vollständig getrockneten Films (Trocknungsdauer  $t = 48$  Stunden) zeigt, daß sich die Steigung im betrachteten Bereich während der Trocknung nicht ändert. Die Intensität fällt in beiden Fällen in vierter Potenz mit dem Streuvektor ab (Abbildung 7.16). Dieser Befund weist darauf hin, daß der Emulgator während der Verfilmung erwartungsgemäß nicht an der Oberfläche der Partikel verbleibt. Andernfalls würde sich eine regelmäßige Anordnung von Emulgatormembranen ausbilden, die die deformierten Partikel voneinander trennt. Für eine solche Anordnung zweidimensionaler Ebenen mit regelmäßigem Abstand, wie es für kovalent gebundene Stabilisatoren gefunden wird, würde die Streuintensität in dem betrachteten Bereich ihr asymptotisches Verhalten ändern und schließlich ein  $Q^{-2}$ -Verhalten zeigen [CHE 92].

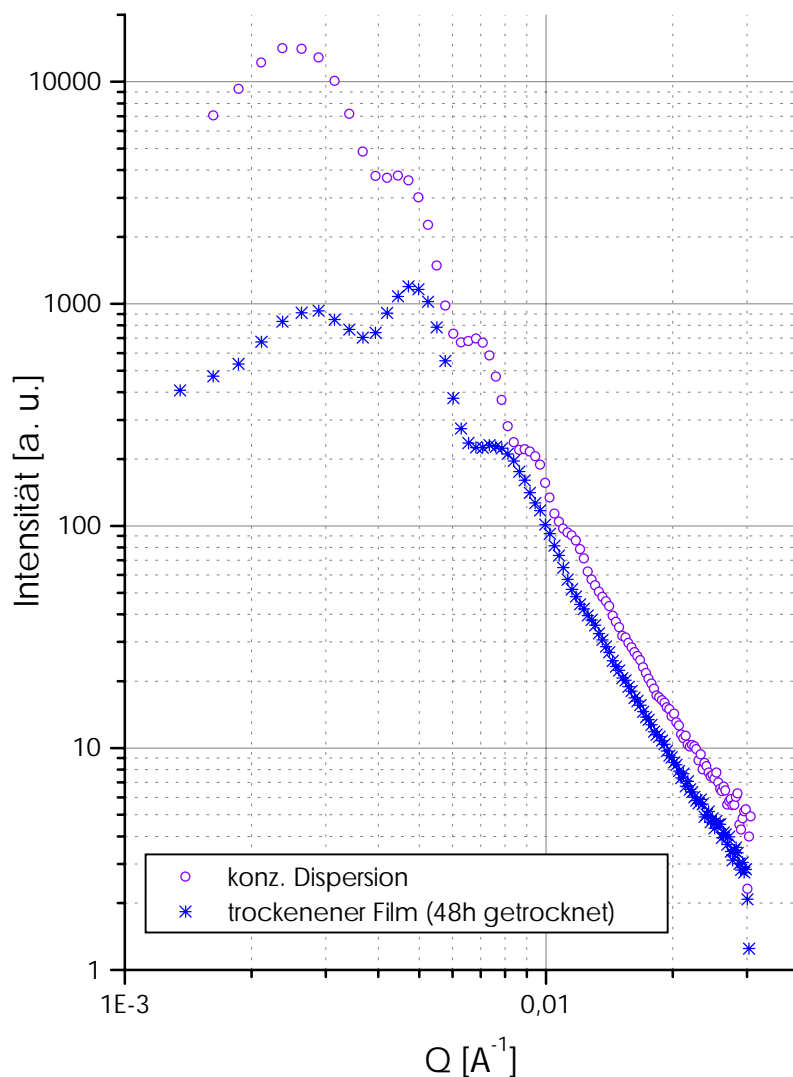


Abbildung 7.16: Vergleich der Streukurve einer konzentrierten Dispersion mit der eines für 48 Stunden getrockneten Films (Probe 5W2). Im Bereich größerer Streuvektoren ( $Q > 0,01 \text{ Å}^{-1}$ ) bleibt das asymptotische Verhalten unverändert.

Letzten Endes resultiert folglich ein kontinuierlicher Polymerfilm mit eingelagerten Emulgatoraggregaten. Die zugehörige Streukurve wird, aufgrund des Kontrasts, in erster Linie durch die Anordnung dieser Aggregate in der ansonsten kontinuierlichen Polymermatrix bestimmt. Wie bereits am Anfang dieses Absatzes erwähnt wird angenommen, daß sich der Emulgator vorwiegend in den Zwickel der ursprünglichen Kugelpackung aggregiert und die so festgelegten Positionen in den Film unverändert übernommen werden (Abbildung 7.15, mittlere Darstellung). Die Interpretation der Streukurve des Films setzt daher zunächst die Kenntnis der Positionen der Zwickel in der ursprünglichen Kugelpackung voraus.

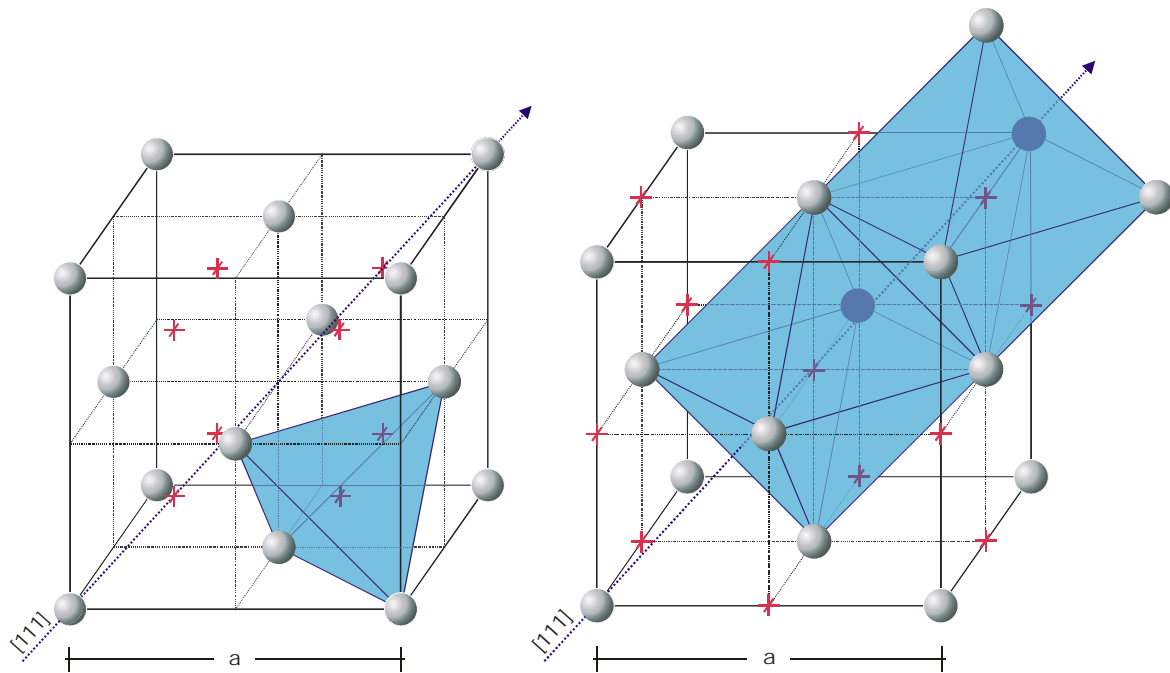


Abbildung 7.17: Schematische Darstellung eines kubischen Gitters mit einer flächenzentrierten Besetzung durch Partikel (graue Kugeln). Mit roten Kreuzen markiert sind die Positionen der Lücken, die zwischen den Partikeln entstehen. Linke Darstellung: Im Zentrum eines jeden Oktanten der Elementarzelle befindet sich eine Tetraederlücke. Rechte Darstellung: Oktaederlücken entstehen auf jeder Kantenmitte sowie im Zentrum der Elementarzelle.

Es ist bekannt, daß bei einer kubisch dichtesten Kugelpackung zwei Sorten von Lücken unterschieden werden können [MÜL 92]. Die eine Sorte von Lücken entsteht zwischen sechs Partikeln, die in oktaedrischer Koordination zueinander angeordnet sind (Abbildung 7.17, rechte Darstellung). Sie werden deshalb als Oktaederlücken bezeichnet. Wie in der Darstellung zu erkennen, befinden sich solche Lücken im Zentrum sowie auf jeder Kantenmitte der Elementarzelle. Die zweite Lückensorte befindet sich im Zentrum eines durch jeweils vier Partikel gebildeten Tetraeders und wird folglich als Tetraederlücke bezeichnet (Abbildung 7.17, linke Darstellung). Sie befinden sich im Zentrum eines jeden der acht Oktanten der Elementarzelle. Zu jeder Elementarzelle gehören folglich vier Partikel (acht Partikel an den Würfecken, die jeweils zu einem Achtel zur Elementarzelle gehören, und sechs Partikel auf den Flächenmitten, die zur Hälfte zur Elementarzelle gehören), ebenso viele Oktaederlücken und acht Tetraederlücken. Die Oktaederlücken sitzen, wie die Partikel selbst, auf einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit gleicher Kantenlänge. Die Tetraederlücken sitzen für sich betrachtet auf einem kubisch primitiven Gitter mit einer Kantenlänge, die gerade halb so lang wie die des kubisch flächenzentrierten Gitters ist. Die Lage aller Lücken kann zusammenfassend durch ein kubisch raumzentriertes

Gitter beschrieben werden. Die Elementarzelle hat ebenfalls eine halb so große Kantenlänge wie die des flächenzentrierten Gitters .

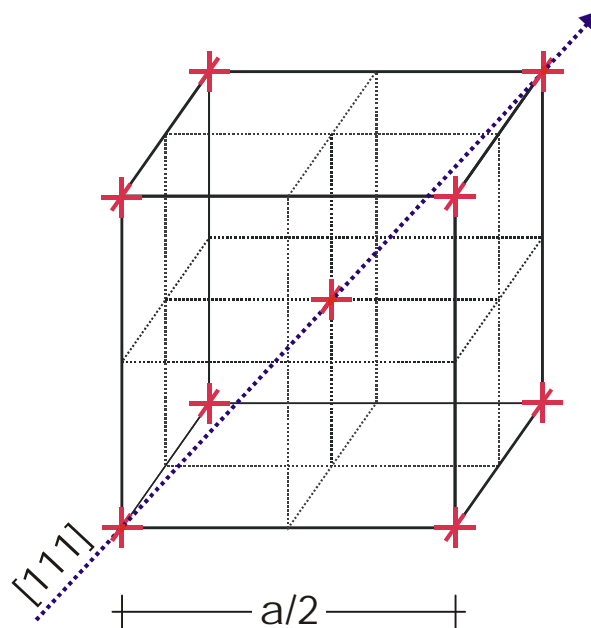


Abbildung 7.18: Die schematische Darstellung zeigt die gemeinsame, räumliche Anordnung von Oktaeder- und Tetraederlücken. Sie bilden ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Kantenlänge  $a$ , die gerade halb so lang ist wie die des ursprünglichen, kubisch flächenzentrierten Gitters der Latexpartikel.

Eine solche Struktur in idealer Ausbildung besäße eine Anordnung von Clustern aus deuteriertem Emulgator auf einem kubisch innenzentrierten Gitter in einer ansonsten kontinuierlichen Polymermatrix. Bei einem kubisch innenzentrierten Gitter sind alle Reflexe, deren Indizessumme ( $h + k + l$ ) ungerade ist, ausgelöscht. Folglich besitzt der erste zugelassene Reflex die Indizierung (110). Die Reflexlage im Streubild errechnet sich mit:

$$Q_{BCC}(110) = \frac{2\pi}{a} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{2} . \quad (7-2)$$

Wie die Rechnung zeigt, ist dies gerade die Position des (220)-Reflexes, der durch die Partikel hervorgerufen wird, die auf dem kubisch flächenzentrierten Gitter mit doppelter Kantenlänge der Elementarzelle angeordnet sind:

$$Q_{FCC}(220) = \frac{2\pi}{2a} \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = \frac{2\pi}{2a} \cdot 2\sqrt{2} . \quad (7-3)$$

Mit einer Kantenlänge von  $2a = 370$  nm errechnet sich eine Peaklage für die beiden Reflexe von  $Q_{FCC}(220) = Q_{BCC}(110) = 0,0048 \text{ \AA}^{-1}$ . Dies ist gerade die Lage des Reflexes mit der außergewöhnlich hohen Intensität.

### 7.5.2 Einfluß der Partikelordnung auf die Aggregation

Mit zunehmendem SDS-Gehalt der Dispersion nimmt die Ionenstärke im Serum zu und schirmt die repulsive, elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln vermehrt ab (Kapitel 2.1.1). Dies führt, wie durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt [WAN 92B], zu einer Störung der Partikelanordnung in der Kugelpackung und dem sich daraus bildenden Film.

Im folgenden wird der Einfluß der Partikelordnung auf das Aggregationsverhalten des Emulgators mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. In Abbildung 7.19 sind die Neutronenkleinwinkelstreu曲ven von trockenen Latexfilmen in Abhängigkeit des SDS-Gehalts dargestellt. Bei der Präparation der Filme wurde wie im vorhergehenden Abschnitt verfahren. Der dialysierten Ausgangsdispersion wurden jeweils 1,5%, 3,5% beziehungsweise 6% deuteriertes Natriumdodecylsulfat ((d)-SDS) zugegeben und bei Zimmertemperatur für 20 Stunden getrocknet.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt 5.4 diskutiert, zeigt die Streukurve des Films mit einem (d)-SDS-Gehalt von 1,5% drei prägnante Maxima, die auf eine regelmäßige Anordnung der Emulgatoraggregate zurückzuführen sind. Die Ausprägung dieser Maxima nimmt mit zunehmendem SDS-Gehalt rasch ab. Während bei einem SDS-Gehalt von 3,5% das erste und zweite Maximum noch deutlich erkennbar sind, ist bei einem Gehalt von 6% lediglich noch das erste Maximum als breiter Reflex zu erkennen. Insbesondere das auf die Anordnung der SDS-Cluster zurückzuführende zweite Maximum wird durch die Zugabe von SDS verhältnismäßig stark unterdrückt. Diese Veränderungen in den Streukurven können darauf zurückgeführt werden, daß die Latexpartikel bei höherem SDS-Gehalt nicht mehr exakt auf ihren Gitterpositionen lokalisiert sind. Die abnehmende Ordnung der Partikel überträgt sich zwangsläufig auch auf die Anordnung der Partikelzwischenräume. Da die Position der SDS-Aggregate von den Zwickeln festgelegt wird, führt dies auch zu einer Störung der Regelmäßigkeit ihrer Anordnung im Film.

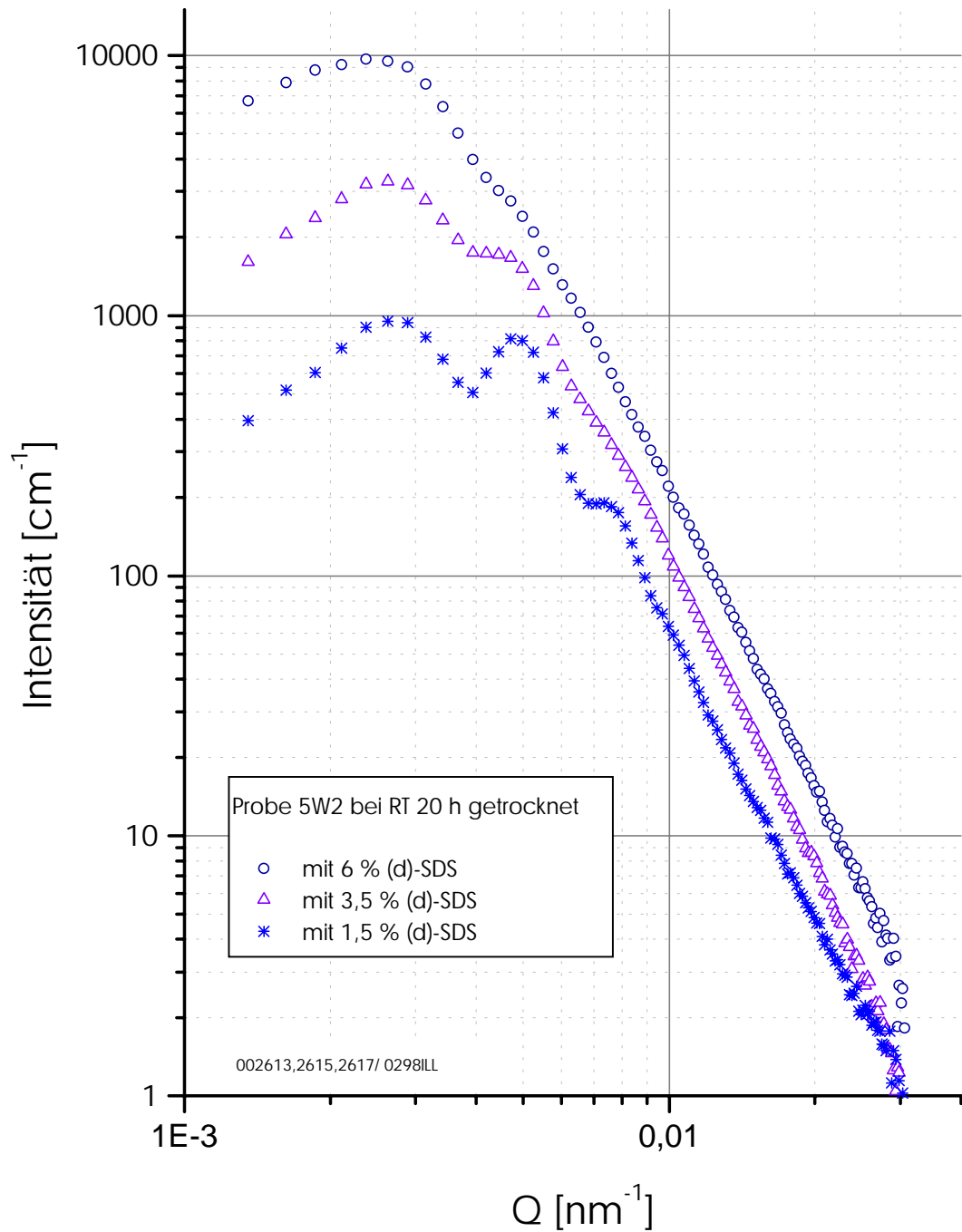


Abbildung 7.19: Neutronenkleinwinkelstreukurven der für 20 Stunden bei Raumtemperatur (RT) getrockneten Probe 5W2 in Abhängigkeit des (d)-SDS-Gehalts.

Noch deutlicher zeigt sich dies bei Untersuchungen von Systemen, deren Ordnung der Partikel noch stärker eingeschränkt wurde. Wie die in Kapitel 5.4 diskutierten Untersuchungen gezeigt haben, ist die Hautbildung während der Trocknung von maßgeblicher Bedeutung für die Ordnung der Partikel. Wird sie durch vorsichtiges Bewegen der Dispersion unterdrückt, so wird eine regelmäßige Anordnung der Partikel weitestgehend verhindert. In Abbildung 7.20 sind Röntgenultrakleinwinkelstreuexperimente an einem solchen System, bei dem die Hautbildung unterdrückt wurde, in Abhängigkeit des Feststoffgehalts dargestellt. Als konzentrierte Dispersion (Feststoffgehalt 65%) zeigt die Probe, wie erwartet, die aus der Überlagerung von Form- und Strukturfaktor resultierenden Maxima und Minima in der Streukurve. Mit zunehmendem Feststoffgehalt nimmt ihre Ausprägung deutlich ab (Feststoffgehalt 77%), bis schließlich bei einem Feststoffgehalt von 85% eine vollkommen unmodulierte Kurve resultiert, deren Intensität mit der vierten Potenz des Streuvektors abfällt (gestrichelte Linie). Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten, sich ordnenden Systemen sind in diesem Stadium in der Streukurve keine Maxima mehr erkennbar. Es ist lediglich eine leichte Abweichung der Streukurve vom linearen Abfall (gestrichelte Linie) zu beobachten. Beim trockenen Film (Feststoffgehalt 99%) hat sich diese Abweichung zu einem breiten Halo ausgewachsen, der sich über annähernd den gesamten Bereich beobachteter Streuvektoren erstreckt und sich offensichtlich zu größeren Streuvektoren noch weiter fortsetzt. Die Abnahme der Modulationen ist auf die zunehmende Deformation und Verschmelzung der Partikel zurückzuführen. Im Gegensatz zur ungestörten Trocknung bilden sich hier an Stelle der ersten Modulationen keine Peaks aus, was zeigt, daß der Emulgator keine vergleichbare Ordnung in regelmäßig angeordneten Aggregaten ausbildet. Daß zunächst ein linearer Abfall mit der vierten Potenz des Streuvektors erhalten bleibt, deutet jedoch an, daß die Streuzentrenverteilung bis zu diesem Stadium auf der gleichen Längenskala verbleibt. Der sich abschließend bildende Halo weist auf eine breite Verteilung von Abständen hin, die auf in Größe und Anordnung stark unregelmäßige Aggregate zurückgeführt werden kann.

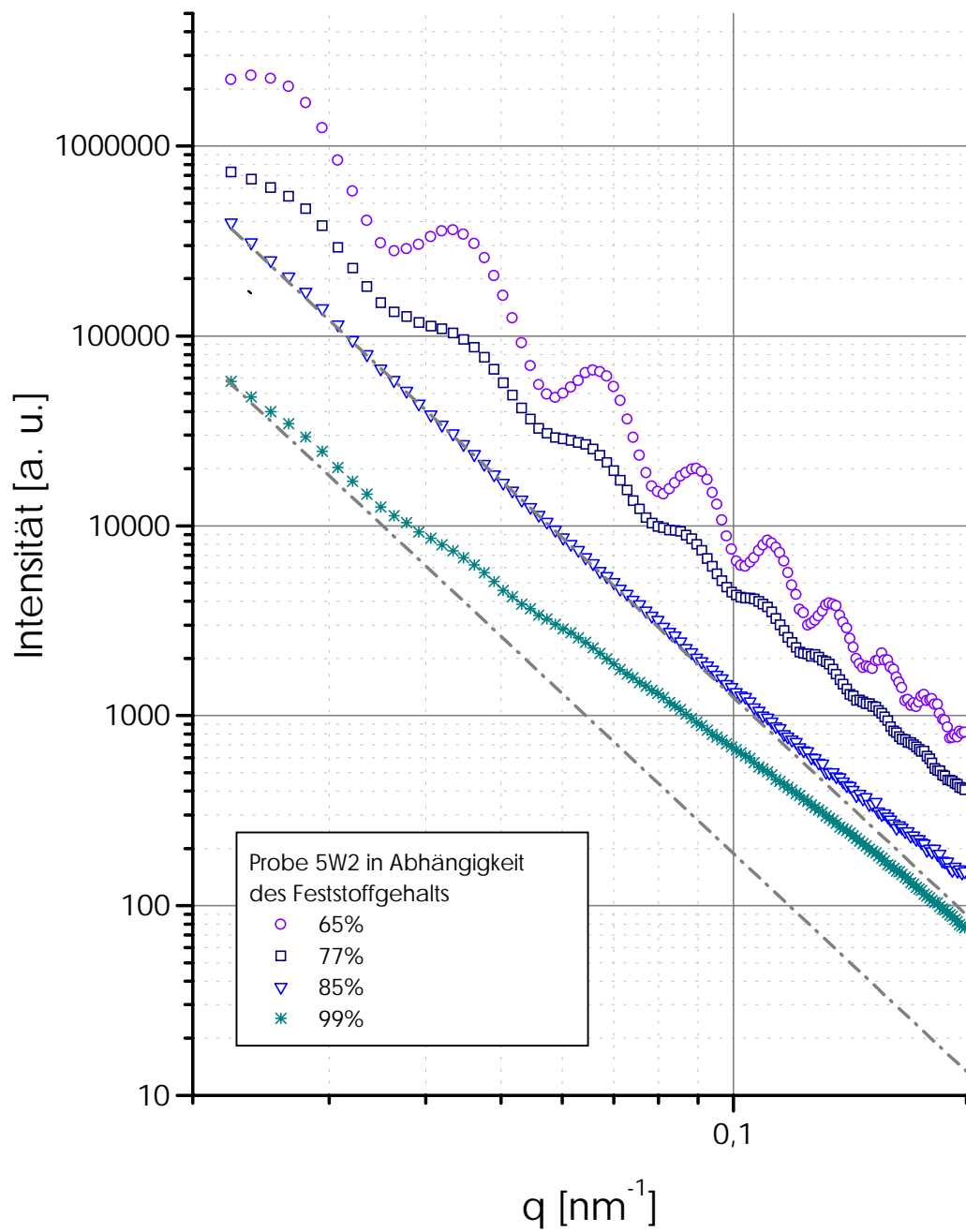


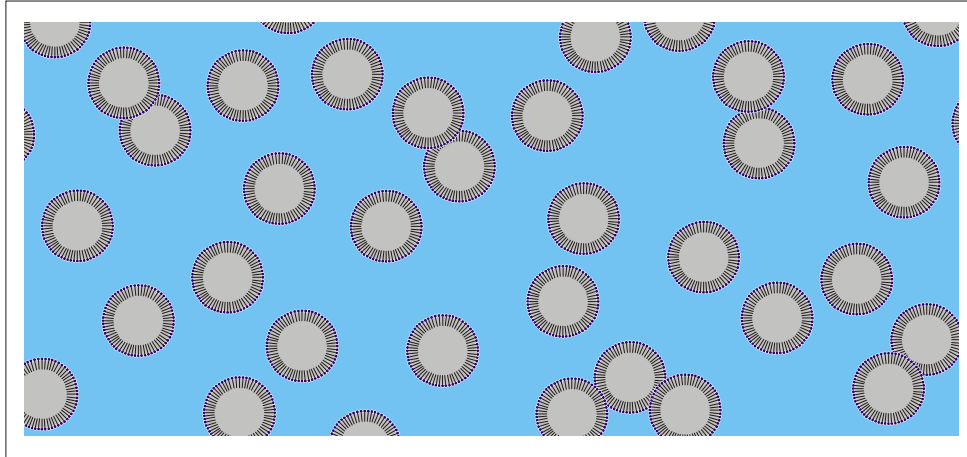
Abbildung 7.20: Röntgenultraleinwinkelstreu曲ven der Probe 5W2 in Abhängigkeit des Feststoffgehalts. Die Hautbildung wurde durch leichte Bewegung der Dispersion während der Trocknung unterdrückt.

## 7.6 Zusammenfassung und Diskussion

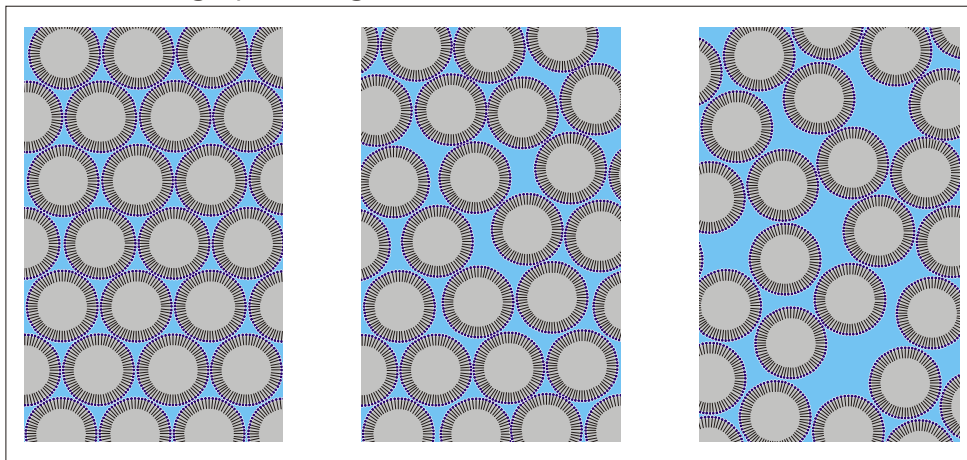
Mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung wurde die Segregation des ionischen Emulgators bei der Reinacrylatdispersion 5W2 während der Verfilmung untersucht. Durch Austausch des bei der Synthese verwendeten, ionischen Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS) gegen den entsprechenden volldeutერიerten Emulgator ((d)-SDS) wurde der Kontrast so verändert, daß eine direkte Beobachtung des Emulgatorverhaltens möglich war.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind schematisch in Abbildung 7.21 zusammengefaßt. Bei einer Probe mit einem Emulgatoranteil von 1,5% bildet sich aus der Dispersion (oberste Zeile) durch die Trocknung ein kontinuierlicher Polymerfilm mit regelmäßig angeordneten Emulgatoreinschlüssen (unterste Zeile, linke Darstellung). Die Aggregate besitzen im Mittel eine Größe von etwa 45 bis 55 nm. Die räumliche Anordnung der SDS-Aggregate läßt den Schluß zu, daß die Aggregate gerade an den Positionen der Zwischenräume (Zwickel) der ursprünglichen, kubisch dichtesten Kugelpackung der Partikel (mittlere Zeile, linke Darstellung) positioniert sind. Der Emulgator wird offensichtlich vorwiegend in den Zwickeln der ursprünglichen Kugelpackung eingeeengt, die Positionen der Emulgatoraggregate, ähnlich wie die der Partikel und Defekte [BAL 89], beibehalten und bei einem ungestört trocknenden System unverändert in den Film übernommen. Findet eine Segregation statt, so ist die räumliche Anordnung des Emulgators im getrockneten Film folglich bereits durch Anordnung der Partikel in der dichtesten Packung festgelegt und wird damit vorwiegend durch die äußeren Parameter während der Trocknung und die Eigenschaften der Dispersion bestimmt. Störungen in der Kugelpackung verursachen demzufolge zwangsläufig auch eine unregelmäßigere Anordnung der Emulgatoraggregate. Dies wird durch Untersuchungen an Proben mit höherem Emulgatorgehalt von 3,5% bzw. 6% bestätigt. Die mit höherem SDS-Gehalt zunehmende Abschirmung der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Partikeln verringert deren Ordnung in der Kugelpackung (mittlere Zeile, mittlere Darstellung) und führt damit zu einer Abnahme der Aggregatanordnung (mittlere Zeile, untere Darstellung). Noch deutlicher wird dies bei Untersuchungen an einem System, bei dem durch leichte Bewegung der Dispersion während der Trocknung die Hautbildung und dadurch auch die Bildung einer regelmäßigen Kugelpackung verhindert wurde (mittlere Spalte, rechte Darstellung). Hier resultiert ein Film mit Aggregaten, die in Anordnung und Größe völlig regellos sind (untere Zeile, rechte Darstellung).

## Dispersion



## Dichteste Kugelpackung



## Trockener Film

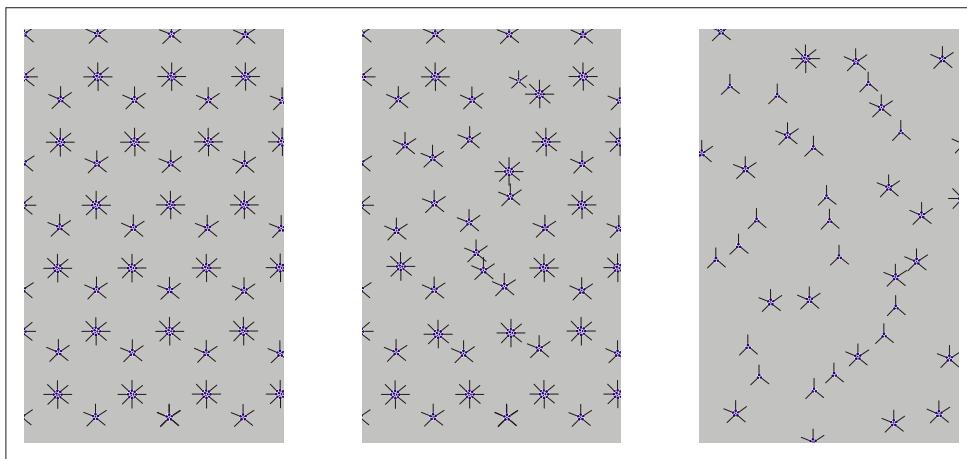


Abbildung 7.21: Schematische Darstellung der Segregation des Emulgators während der Verfilmung. Bildet sich aus der Dispersion (obere Zeile) eine geordnete Kugelpackung (mittlere Zeile, linke Darstellung), so resultiert auch eine regelmäßige Anordnung von Emulgatoraggregaten (untere Zeile, linke Darstellung). Leichte Unregelmäßigkeiten in der Kugelpackung (mittlere Spalte, mittlere Darstellung) werden auch auf die Anordnung des Emulgators (untere Zeile, mittlere Spalte) übertragen. Bei einer statistischen Anordnung der Partikel („Random Closed Pack“, mittlere Zeile, rechte Darstellung) resultiert schließlich auch eine regellose Anordnung von Aggregaten.

Die in Kapitel 6.2 vorgestellten elektronenmikroskopischen Aufnahmen von DUCHESNE ET AL. an Filmen der gleichen Probe belegen ebenfalls, daß sich Emulgatoraggregate bilden, die jedoch keine regelmäßige Anordnung zeigen. Dies wird verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß die Ultramikrotomschnitte willkürlich durch die Probe verlaufen. Eine regelmäßige Anordnung wäre aber nur erkennbar, wenn ein Schnitt parallel zu einer Gitterebene (beispielsweise parallel zur (111)- oder (200)-Ebene) verlaufen würde.

Wie die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente gezeigt haben, sind die Veränderungen mit der vollständigen Trocknung des Films noch nicht abgeschlossen. Noch Tage nach der Trocknung ist eine fortschreitende Kristallisation des Emulgators zu beobachten. Das SDS bildet dabei im Film eine Schichtstruktur aus, die derjenigen vergleichbar ist, die sich bei der Kristallisation von reinem SDS bildet, jedoch einen leicht größeren Schichtabstand aufweist.

Trocknet der Film unterhalb der MFT, so ist keine Kristallisation zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Untersuchungen von DUCHESNE ET AL. [DUC 97], die für diesen Fall keine Segregation des Emulgators feststellen können. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß der Kristallisation die Segregation vorausgehen muß.

# 8

## Einfluß des Comonomers auf die Interdiffusion

Bei der Herstellung von Farben auf Vinylacetatbasis wird während der Emulsionspolymerisation das wasserlösliche Comonomer Natriumethansulfonat zugegeben. Dieses ionische Comonomer bildet eine Polyelektrolytschicht an der Oberfläche der Latexpartikel, die eine sehr effektive elektrostatische Stabilisierung der resultierenden Dispersion bewirkt. Diese Stabilisierung ist von großer Bedeutung, um die Stabilitätsanforderungen bei Salzzugabe, Wärmelagerung und Scherung in der Praxis zu erfüllen. Insbesondere die Stabilität gegenüber hohen Ionenkonzentrationen ist für die Pigmentzugabe bei Farben von großer Wichtigkeit.

Während die Stabilisierung der Dispersion bereits untersucht wurde [Fis 88], ist nur sehr wenig über den Einfluß des Comonomers auf den für die Anwendung der Dispersion wichtigen Verlauf der Verfilmung bekannt. In diesem Kapitel soll deshalb die für die Eigenschaften des Films wichtige Interdiffusion zwischen den Latexpartikeln in Abhängigkeit des Natriumethansulfonatgehalts mit Hilfe von Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht werden.

## 8.1 Verteilung von Natriumethansulfonat in der Dispersion

Wie wirkungsvoll die Zugabe von Natriumethansulfonat (NaES) die Stabilität einer Polyvinylacetatdispersion gegen Koagulation bei der Zugabe von Salzen erhöht, belegen die bei der Firma Clariant GmbH durchgeführten Untersuchungen. Abbildung 8.1 zeigt, daß die durch Trübungstiteration bestimmte kritische Koagulationskonzentration (Critical Coagulation Concentration, CCC) mit steigendem NaES-Gehalt schnell zunimmt (die Experimente wurden gemäß [FIS 88] durchgeführt). Bereits bei einem Comonomeranteil von 1,5 Gew.% ist die Dispersion vollkommen stabil gegen die Zugabe von Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ). Die hohe Effizienz des Comonomers bei der Stabilisierung legt die Vermutung nahe, daß sich das NaES bei der Polymerisation an der Partikeloberfläche anreichert und so einer Koagulation entgegenwirkt. Diese Vermutung wird durch die folgenden Untersuchungen bestätigt.

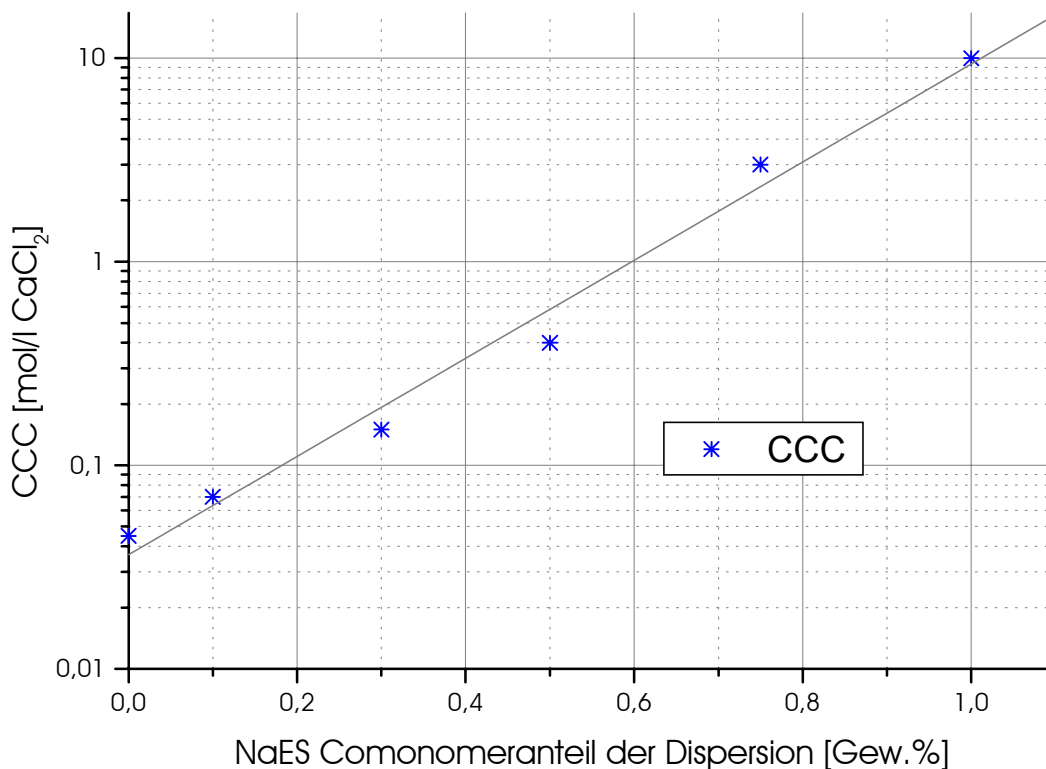


Abbildung 8.1: Bestimmung der Salzstabilität von Polyvinylacetat-Dispersionen in Abhängigkeit des NaES-Comonomergehalts durch Trübungstiteration. Durch Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  zur Dispersion wird die kritische Konzentration (Critical Coagulation Concentration) an  $\text{CaCl}_2$ , bei der die Dispersion koaguliert, bestimmt. Oberhalb eines NaES-Anteils von 1,5 Gew.% ist keine Koagulation mehr meßbar.

Hochauflösende Festkörper-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Comonomere NaES und Vinylacetat bei der Emulsionspolymerisation Polyelektrolyte bilden, die sich aufgrund ihres hydrophilen Charakters vorwiegend an der Grenzschicht der Latexpartikel und in der wäßrigen Lösung anreichern [ROT 98]. Die Anreicherung des Polyelektrolyten an der Partikeloberfläche wird durch Ladungstitrationsmessungen (Clariant GmbH) bestätigt. Die Untersuchungen zeigen, daß der überwiegende Teil des eingesetzten Comonomers in der Dispersion titrierbar, also an der Partikeloberfläche oder in Lösung, vorliegt.  $^{13}\text{C}$ -Einimpulseexperimente zeigen, daß das ionische Copolymer aus NaES kaum im Inneren der Partikel, sondern zum überwiegenden Teil in der mobilen Grenzschicht der Partikel vorliegt [ROT 98]. Dieser Befund erklärt die Ergebnisse zur Untersuchung der Dicke der Grenzschicht von Latexpartikeln mit Hilfe von Lichtstreuung. Der mittlere Teilchenradius wurde einerseits in verdünnter Dispersion mit dynamischer Lichtstreuung (DLS), andererseits sprühgetrocknet im Gasstrom mittels Aerosolspektroskopie bestimmt. Alle Partikel besitzen im trockenen Zustand unabhängig vom NaES-Gehalt etwa den gleichen Radius von 75 nm. Demgegenüber steigt der mittlere hydrodynamische Radius der Teilchen mit dem NaES-Gehalt bis zu einem Wert von 105 nm bei 2 Gew.% NaES an. Offensichtlich ist die mit dem hydrophilen Polyelektrolyten angereicherte Grenzschicht mit zunehmendem NaES-Gehalt stärker gequollen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Wasserkonzentration in der Grenzschicht und damit ihre Dicke mit dem NaES-Gehalt zunimmt.

Mit  $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR-Experimenten [ROT 98] wurde die Rolle des aus NaES gebildeten Polyelektrolyten im Prozeß der Verfilmung untersucht. Bei hohem NaES-Comonomergehalt bildet sich eine breite Polyelektrolytgrenzschicht aus, die während der Trocknung stark erstarrt. Bei geringen Mengen von NaES-Comonomer resultiert eine schmalere Grenzschicht, die im getrockneten Film eine hohe Flexibilität behält.

## 8.2 Neutronenkleinwinkelstreuexperimente

Die im folgenden diskutierten Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden alle an der Meßstrecke KWS II des Forschungszentrums in Jülich durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor und die Länge der Kollimationsstrecke betragen, wenn nicht anders erwähnt, immer 20 m. Es wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 9,5 \text{ \AA}$  beziehungsweise  $\lambda = 7,9 \text{ \AA}$  verwendet. Die Messung der Interdiffusion erfolgte in allen Fällen in situ. Zunächst wurde dazu die ungetemperte Probe bei Raumtemperatur gemessen. Danach wurde der im Strahlengang befindliche Ofen ohne Probe aufgeheizt. Hatte er die benötigte Temperatur erreicht, wurde die Probe im Ofen befestigt und die Messung sofort gestartet. Die Meßdauer betrug jeweils zwischen fünf und zehn Minuten.

Für die direkte Beobachtung der Interdiffusion mit der Neutronenkleinwinkelstreuung wird, wie in Abschnitt 2.1.4.2 näher erläutert, eine Probe benötigt, bei der ein Teil der Latexpartikel durch Deuterierung markiert ist. Bei der Präparation solcher Proben wurde in allen Fällen entsprechend dem in Kapitel 4.2.2.2 beschriebenen Vorgehen verfahren. Das Mischungsverhältnis der Dispersionen wurde dabei immer so gewählt, daß die resultierende Probe zu 5 Gew.% aus deuterierten Latexpartikeln und zu 95 Gew.% aus protonierten Latexpartikeln bestand.

### 8.2.1 Untersuchungen an PMMA

Erste Untersuchungen wurden nicht an einer PVAc-Probe durchgeführt, sondern mit einer einfacher zu handhabenden PMMA-Probe. Bei den für die Präparation verwendeten Dispersionen handelt es sich um PMMA-Emulsionspolymerisate, die lediglich mit 1,5% SDS stabilisiert sind. Die Glas temperatur betrug  $T_g = 107,6^\circ\text{C}$  für die protonierte und  $T_g = 106,9^\circ\text{C}$  für die deuterierte Probe. Der Partikeldurchmesser wurde mittels Röntgenultraleinwinkelstreuung zu  $D = 46 \text{ nm}$  für die protonierte bzw.  $49 \text{ nm}$  für die deuterierte Dispersion bestimmt.

In Abbildung 8.2 sind die Streukurven der Probe in einer Zimm-Darstellung für vier unterschiedliche Temperzeiten dargestellt. Wie die zunehmende Steigung zeigt, nimmt der Gyrationradius der deuterierten Partikel mit der Temperzeit zu. Dieser scheinbare Anstieg des Gyrationradius der getemperten Partikel gegenüber dem der Partikel im ursprünglichen Latex kann, wie in Abschnitt 2.5.2.1 diskutiert, der Interdiffusion zugeschrieben werden.

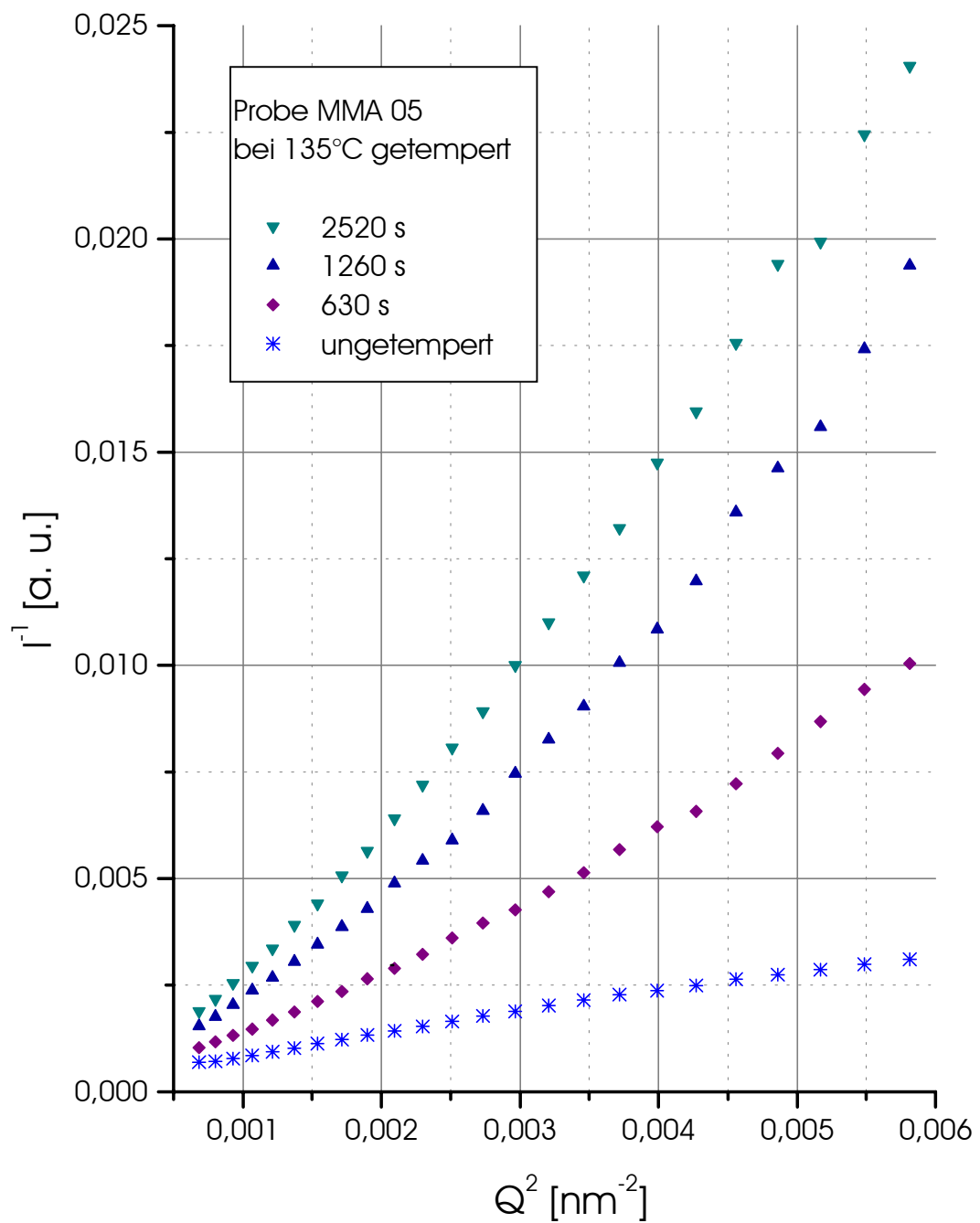


Abbildung 8.2: Zimm-Darstellung der Neutronenkleinwinkelstreuungen der Probe MMA 05 in Abhängigkeit der Temperdauer. Die Zunahme der Streukurvensteigung mit zunehmender Temperdauer zeigt, daß der Gyrationradius durch die Interdiffusion ansteigt.

Aus der Steigung der Streukurve kann die zeitliche Änderung des Gyrationradius und daraus wiederum die mittlere Tiefe der gegenseitigen Durchdringung bestimmt werden (Kapitel 3.3).

In Abbildung 8.3 ist das Quadrat der ermittelten Durchdringungstiefe in Abhängigkeit der Temperdauer dargestellt. Für das mittlere Verschiebungsquadrat wird oberhalb der Entschlaufungszeit (Disengagement Time)  $\tau_D$  im Rahmen des Reptationsmodells ein der Fickschen Diffusion entsprechendes Verhalten proportional zur Diffusionszeit  $t$  vorhergesagt [DOI 86]. Bis zu einer Diffusionszeit von etwa 2500 s ist ein solches theoretisch vorhergesagtes Verhalten zu beobachten (gestrichelte Linie), oberhalb dieser Zeit weichen die Meßdaten jedoch davon ab.

Mit Hilfe des von EU und ULLMANN [EUU 95], [EUU 95B], [EUU 96] für den Fall Fickscher Diffusion hergeleiteten Zusammenhangs zwischen der zeitlichen Änderung des Gyrationradius und der Diffusionskonstanten kann die Diffusionsgeschwindigkeit aus den Messungen ermittelt werden (vgl. Abschnitt 3.3, Gleichung ( 3-31 )).

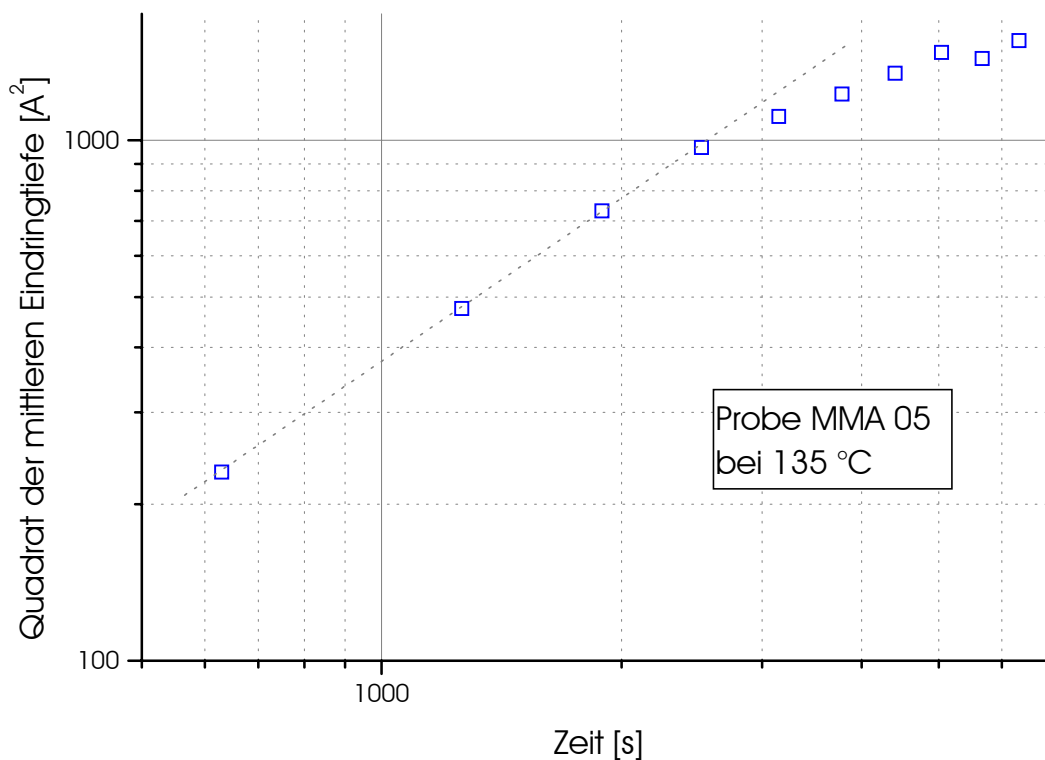


Abbildung 8.3: Doppellogarithmische Auftragung der mittleren quadratischen Eindringtiefe gegen die Zeit. Die Eindringtiefe ergibt sich aus der zeitlichen Änderung des Partikelradius. Die gestrichelte Linie ist nur eine Hilfslinie, die den mit der Zeit proportionalen Anstieg der mittleren Eindringtiefe für Diffusionszeiten unterhalb von 2500 s verdeutlicht.

Wie Abbildung 8.4 zeigt, nimmt der Koeffizient mit zunehmendem Fortschreiten der Interdiffusion ab. Diese Beobachtung wurde bereits bei vielen Untersuchungen der Interdiffusion von Latexpartikeln, unabhängig von der Untersuchungsmethode, gemacht und kann auf die breite Molekulargewichtsverteilung der Polymerketten in den Partikeln zurückgeführt werden (Abschnitt 2.5.2.6) [HAH 88], [ZHA 90], [WAN 93B], [KIM 94], [EUU 95]. Zunächst diffundieren die Polymerketten mit geringem Molekulargewicht und bestimmen damit anfänglich die Diffusionsgeschwindigkeit. Bereits nach kurzer Zeit sind sie homogen über den Film verteilt und tragen nicht mehr zur Ausdehnung der Partikel bei. Folglich sind danach die Polymerketten mit höherem Molekulargewicht und damit niedrigerem Diffusionskoeffizienten für die spätere Interdiffusion bestimmend, was zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten führt.

Es ist zu beachten, daß durch die homogene Verteilung der niedermolekularen Komponente eine Änderung des Kontrastfaktors verursacht wird. Dies hat zur Folge, daß die für die Gyrationen ermittelten Werte in späteren Stadien der Diffusion mit einem gewissen Fehler behaftet sind. Eine Abschätzung des Fehlers zeigt, daß die ermittelten Werte unter der Annahme, daß 10 Vol% der deuterierten Phase durch homogen verteiltes protoniertes Polymer ersetzt sind, etwa 10% kleiner erscheinen, als sie tatsächlich sind. Die breite Molekulargewichtsverteilung verursacht folglich eine Kontraständerung, die eine etwas schnellere Abnahme des Diffusionskoeffizienten in späteren Stadien der Diffusion vortäuscht.

Von PEKCAN ET AL. [PEC 90], [PEK 93], [PEK 93B] wurde für einen vergleichbaren PMMA-Latex der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der Fluoreszenzmethode DET bestimmt. Die Autoren ermitteln Diffusionskoeffizienten  $D$  von  $10^{-15}$  bis  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  in einem Temperaturbereich von  $170^\circ\text{C}$  bis  $130^\circ\text{C}$ . Andere Untersuchungen mit der Fluoreszenztechnik an PMMA-Latexfilm von WANG ET AL. [WAN 93B] haben einen Diffusionskoeffizienten von  $D = 3,0 \cdot 10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  bei einer Temperatur von  $149^\circ\text{C}$  ergeben.

Die Diffusionskoeffizienten liegen in einem, mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten, vergleichbaren Bereich und belegen damit, daß mit Neutronenkleinwinkelstreuung und DET-Messungen vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Zu dem gleichen Schluß kommen auch WANG ET AL. [WAN 91B] bei der Gegenüberstellung eigener DET-Messungen und SANS-Messungen von HAHN ET AL. [HAH 86], [HAH 88] an vergleichbaren PBMA-Latexfilmen.

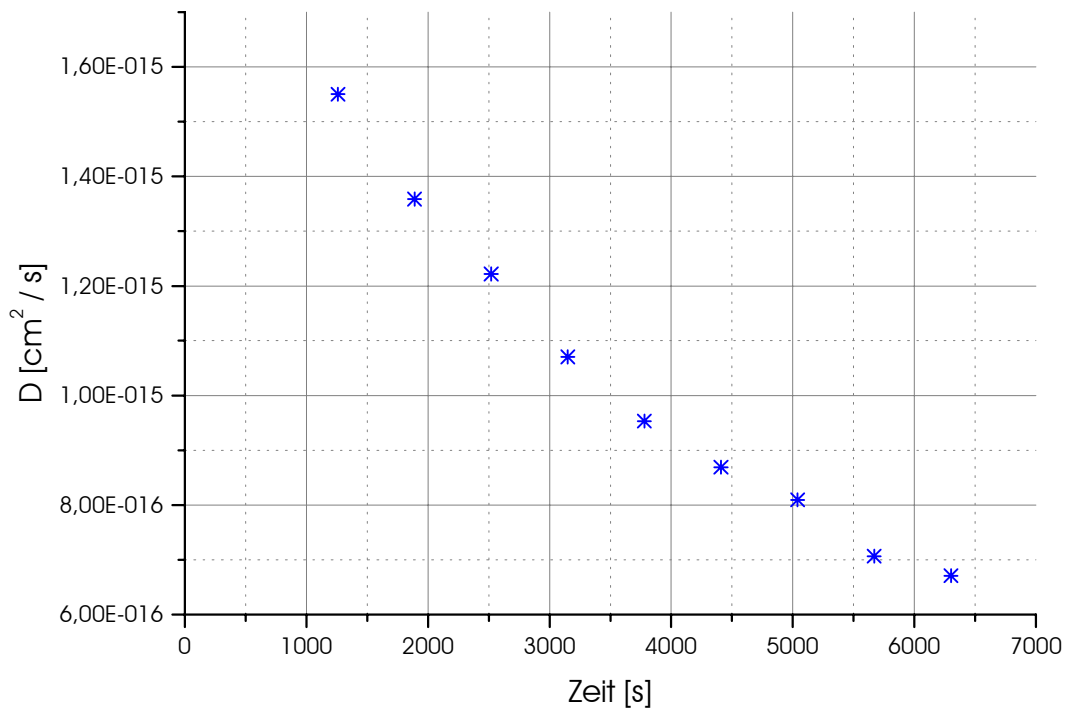


Abbildung 8.4: Auftragung des Diffusionskoeffizienten der Probe MMA 05 bei 135°C gegen die Zeit. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Zeit ist auf die breite Molekulargewichtsverteilung der Polymerketten in den Latexpartikeln zurückzuführen.

## 8.2.2 Untersuchungen der Polyvinylacetatproben

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnt, ist der praktische Nutzen von NaES zur Stabilisierung von Polyvinylacetatdispersionen bekannt, sein Einfluß auf die Verfilmung hingegen weitestgehend unerforscht. Ziel der folgenden Untersuchung war es, diesen Einfluß auf den letzten Schritt der Verfilmung, die Interdiffusion, zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Serie vergleichbarer PVAc-Latices synthetisiert, die sich lediglich in ihrem NaES-Gehalt (0%, 0,5%, 1,5% 3%) unterschieden. Wie in Kapitel 2.1.4.2 erläutert, werden für die Durchführung des Streuexperimentes für jeden NaES-Gehalt zwei chemisch und physikalisch vergleichbare Dispersionen benötigt, eine mit protonierten und eine zweite mit vollständig deuterierten Partikeln. Synthese der Dispersionen, die Ergebnisse der Charakterisierung sowie das Vorgehen bei der Präparation sind ausführlich in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Bei der Durchführung der Streuexperimente mit den Polyvinylacetat-Proben (PVAc) wurde entsprechend der Untersuchungen der PMMA-Proben verfahren. Das Tempern der Proben wurde bei einer Temperatur von 55°C bzw. 60°C durchgeführt.

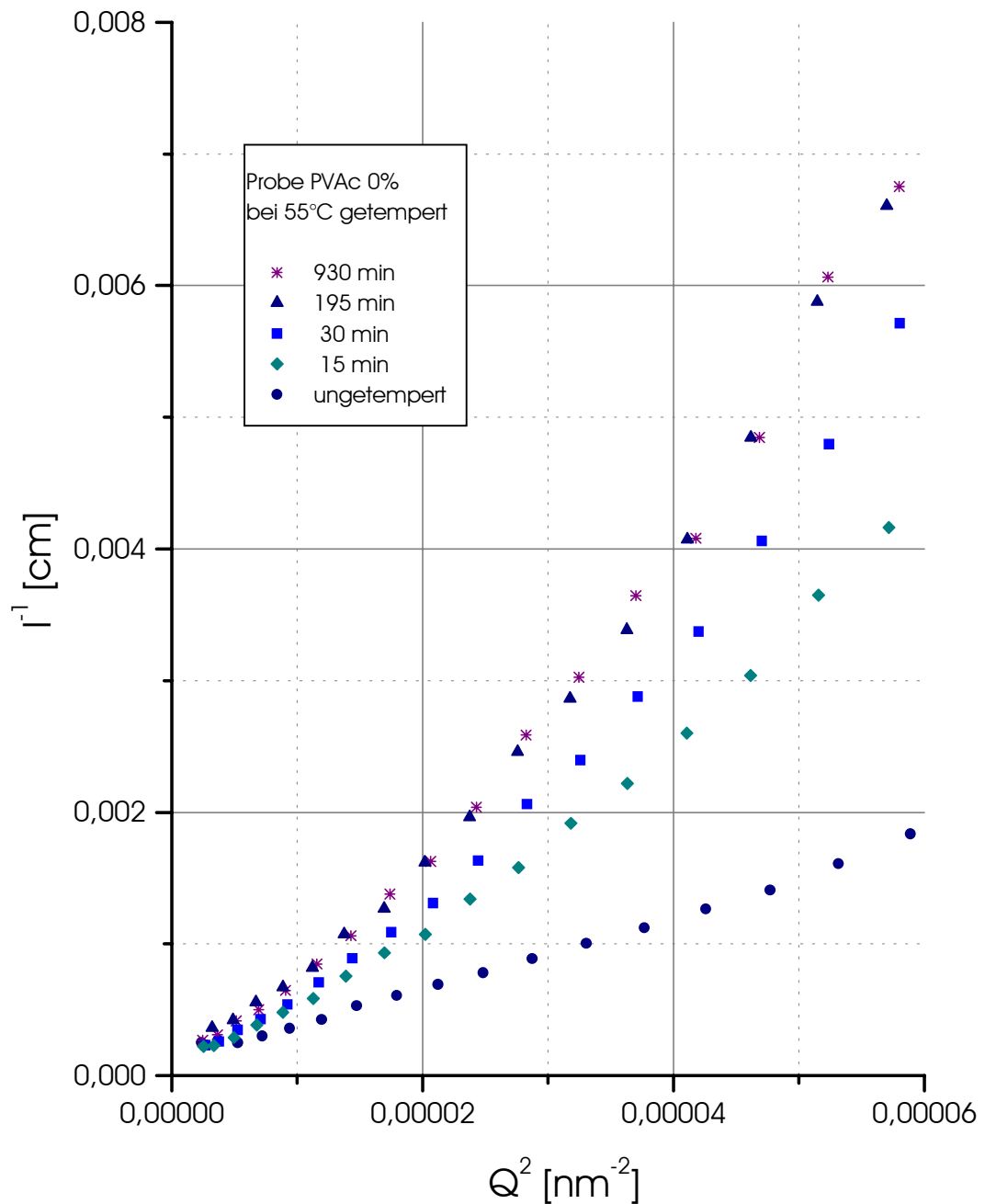


Abbildung 8.5: Zimm-Darstellung der Neutronenkleinwinkelstreuexperimente der PVAc-Probe ohne NaES-Zusatz (PVAc 0%) in Abhängigkeit der Temperdauer bei 55°C. Das Fortschreiten der Interdiffusion wird durch die mit der Zeit zunehmende Steigung der Streukurve angezeigt.

In Abbildung 8.5 sind die Messungen für die Probe ohne Natriumethansulfonat-zugabe (Probe PVAc 0%) bei einer Temperatur von 55°C dargestellt. Es ist eine deutliche Zunahme der Steigung der Streukurve im Verlauf der Zeit zu beobachten. Dies weist darauf hin, daß der Gyrationradius der deuterierten Partikel zunimmt und beweist, daß eine Interdiffusion stattfindet. Die sich aus der zeitlichen Veränderung der Partikelradien ergebende Eindringtiefe ist in Abbildung 8.6 dargestellt.

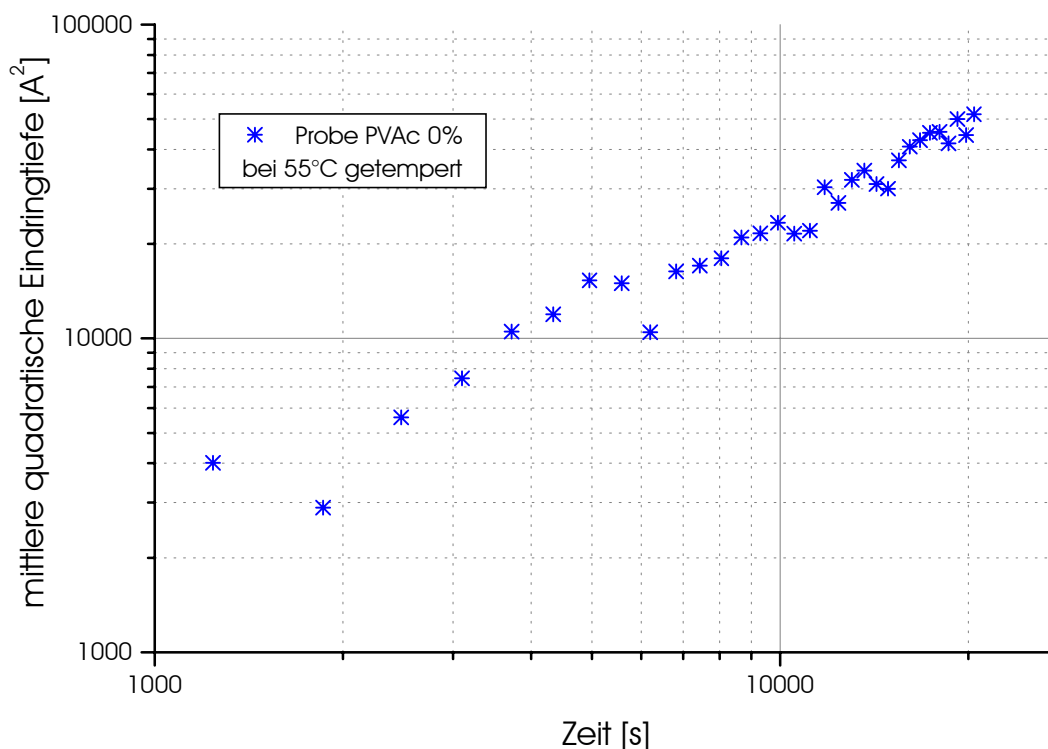


Abbildung 8.6: Doppellogarithmische Auftragung der mittleren quadratischen Eindringtiefe gegen die Zeit für die PVAc-Probe ohne NaES-Zusatz (PVAc 0%) bei 55°C. Die Eindringtiefe ergibt sich aus der zeitlichen Änderung des Partikelradius.

Wie die Darstellung belegt, zeigt sich auch bei dieser Probe ein zur Zeit proportionales Ficksches Diffusionsverhalten. Die sich errechnenden Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Wie bereits für die Untersuchungen bei der PMMA-Probe diskutiert, führt die Veränderung des Kontrastfaktors auch hier zu etwas zu niedrig erscheinenden Werten des Gyrationradius und daraus resultierend der Diffusionskoeffizienten, was bei der Betrachtung der Absolutwerte zu berücksichtigen ist. Für den direkten Vergleich der Meßwerte ist dies jedoch, unter der Voraussetzung vergleichbarer Molekulargewichtsverteilungen der einzelnen Proben, nicht von Relevanz.

Eine entsprechende Messung an der Probe mit einem Anteil von 0,5% NaES hingegen zeigt bei gleicher Temperatur noch keine Interdiffusion, wie Abbildung 8.7 beweist. Die Streukurven verändern im betrachteten Zeitraum von zweieinhalb Stunden ihre Steigung im Rahmen des Fehlers nicht. Gleiches gilt auch für die Proben mit einem höheren Anteil an NaES.

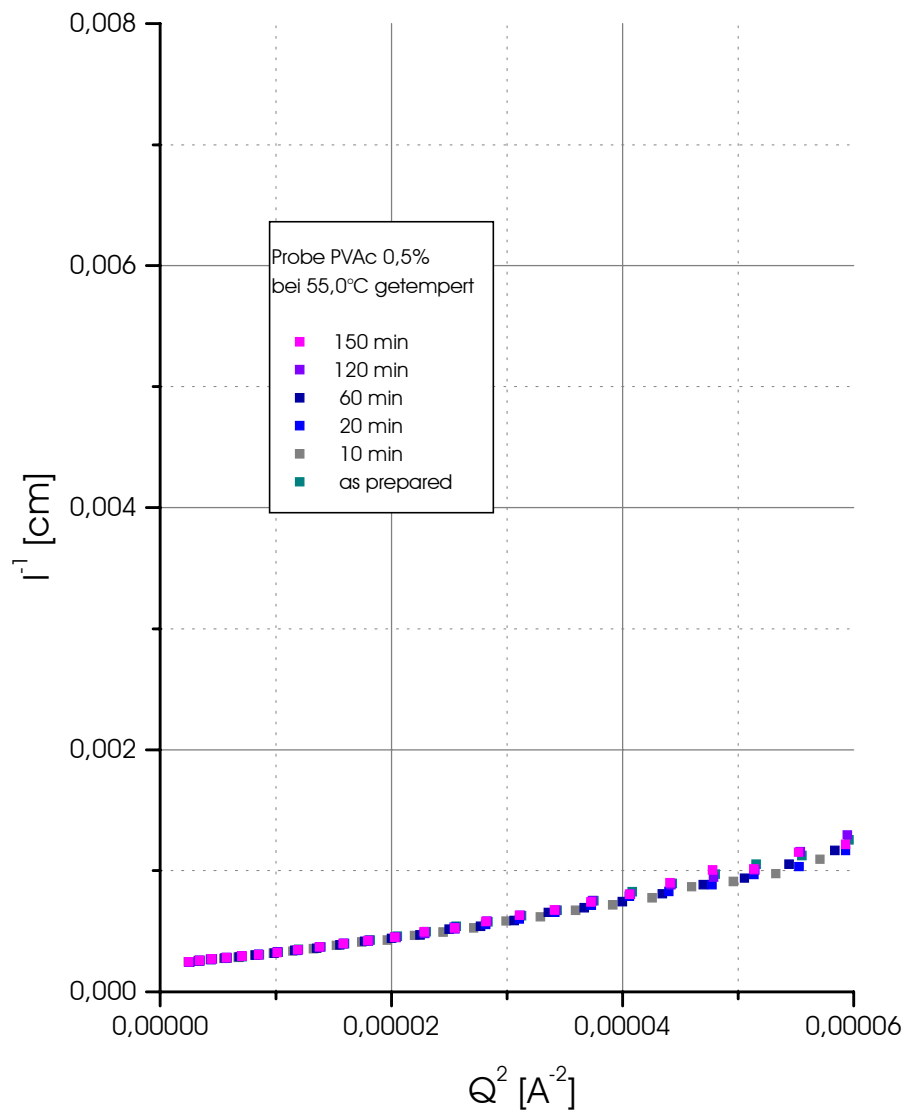


Abbildung 8.7: Zimm-Darstellung der Neutronenkleinwinkelstreukurven der PVAc-Probe mit einem NaES-Gehalt von 0,5% (PVAc 0,5%) bei einer Temperatur von 55°C. Wie die unveränderte Steigung der Streukurven zeigt, ist im betrachteten Zeitfenster von zweieinhalb Stunden bei 55°C keine Interdiffusion beobachtbar.

Lediglich die Probe ohne NaES-Zugabe zeigt bei 55°C bereits eine meßbare Interdiffusion, während bei allen Proben, denen NaES zugesetzt wurde, ein vergleichbares Verhalten erst bei einer Temperatur von 60°C zu beobachten ist. Folglich wurden alle weiteren Messun-

gen an den Proben mit NaES-Zusatz bei einer Temperatur von 60°C durchgeführt. Die sich aus diesen Messungen ergebenden Eindringtiefen für die Proben mit 0,5%, 1,5% und 3% sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

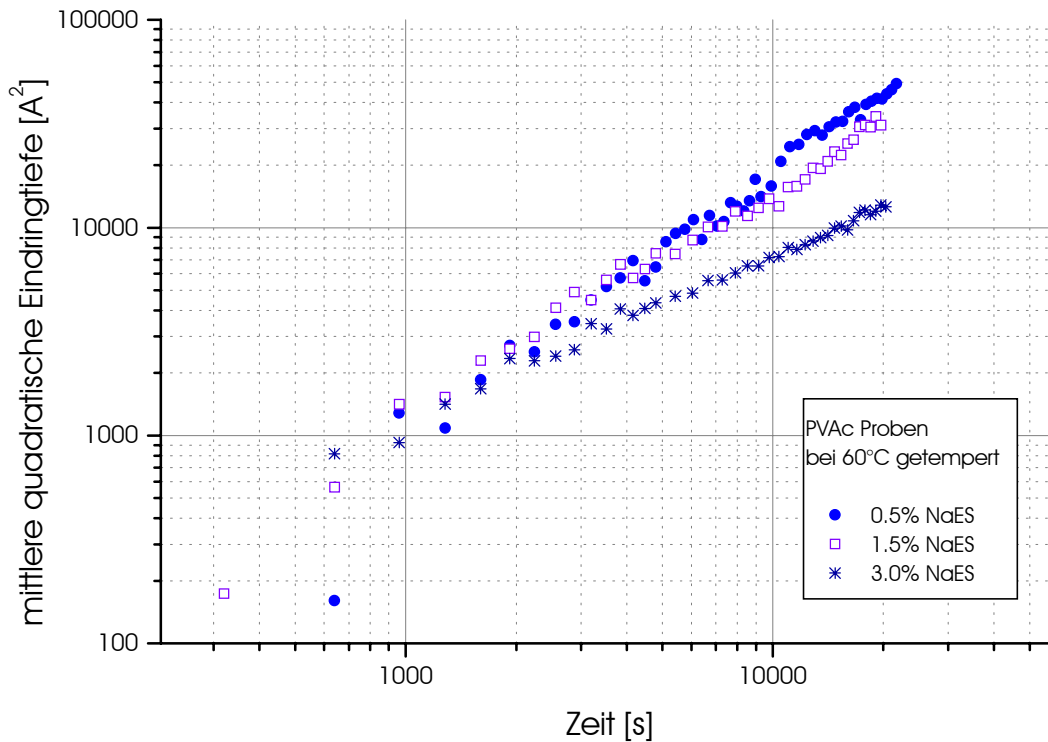


Abbildung 8.8: Doppelloarithmische Auftragung der mittleren quadratischen Eindringtiefe gegen die Zeit für die PVAc-Proben mit 0,5%, 1,5% und 3% NaES-Zusatz bei 60°C. Alle drei Proben zeigen ein der Zeit proportionales Verhalten.

Für die folgende Gebenüberstellung der Meßergebnisse soll darauf hingewiesen werden, daß, wie bereits in Abschnitt 4.2.2.3 (Tabelle 4.3) dargestellt, die mittels DSC bestimmte, makroskopische Glastemperatur  $T_g$  der einzelnen Proben im Rahmen des Meßfehlers gleich und damit unabhängig vom NaES-Gehalt ist.

In allen drei Fällen zeigt die Probe ein zur Zeit proportionales Diffusionsverhalten. Die mit dem NaES-Gehalt abnehmende Steigung der einzelnen Geraden deutet bereits an, daß die Diffusion offensichtlich mit zunehmendem NaES-Gehalt verlangsamt wird. Entsprechend erreichen die Systeme in Abhängigkeit des NaES-Gehalts die von WOOL ET AL. [KIM 83], [WOO 94] vorhergesagte und von YOO ET AL. [YOO 90], [YOO 91] experimentell bestätigte Eindringtiefe von  $0,81 \cdot R_g$ , bei der die mechanische Festigkeit des Films bereits den maximalen Wert für vollständige Durchdringung in guter Näherung erreicht hat, zu unterschiedlichen

Zeitpunkten. Das System ohne NaES-Zusatz erreicht bei einer Temperatur von 55°C diese Eindringtiefe und damit eine maximale Stabilität bereits nach gut 11000 Sekunden. Mit Hilfe der Beziehung (4.2) kann diese tatsächliche Zeitdauer, wie in Kapitel 4.2.2.4 beschrieben, in eine effektive Zeit bei der Referenztemperatur von 60 °C umgerechnet werden. Mit dem für dieses System bestimmten Korrekturfaktor von  $\alpha_\tau = 2,03$  (siehe hierfür Kapitel 4.2.2.4) ergibt sich eine effektive Zeit von 5400 Sekunden bei einer Temperatur von 60 °C. Bei vergleichbarer Temperatur benötigt das System mit einem NaES-Gehalt von 0,5% etwa 12000 Sekunden, also mehr als die doppelte Zeit, um diese Eindringtiefe und damit auch eine vergleichbare, mechanische Festigkeit zu erreichen. Das System mit einem NaES-Gehalt von 1,5% benötigt dazu 15000 Sekunden, und die Probe mit 3% NaES erreicht im betrachteten Zeitraum von 20000 Sekunden ihre maximale Festigkeit nicht.

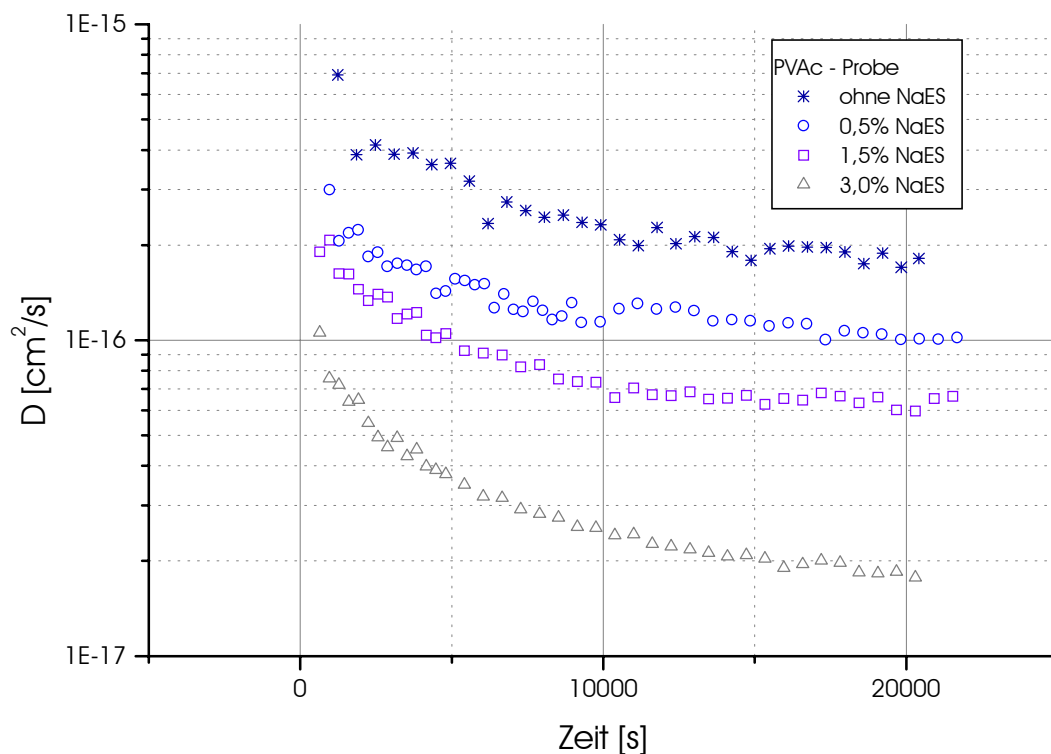


Abbildung 8.9: Logarithmische Auftragung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Diffusionsdauer für PVAc-Proben mit unterschiedlichem NaES-Gehalt. Wie die Messungen belegen, verlangsamt sich die Interdiffusion mit zunehmendem NaES-Gehalt deutlich.

Die aus den drei Messungen ermittelten Diffusionskoeffizienten sowie diejenigen für die bei 55°C gemessene Probe ohne NaES sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Um einen direkten Vergleich der einzelnen Messungen zu ermöglichen, wurde der durch die Messung bei

55°C ermittelte Diffusionskoeffizient mit Hilfe des Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzips auf eine Temperatur von 60°C umgerechnet. Dazu wurde die Beziehung (4.7) verwendet. Der für dieses System bestimmte Korrekturfaktor beträgt  $\alpha_\tau = 2,03$  (vgl. Abschnitt 4.2.2.4).

Wie bei allen Untersuchungen an Systemen mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung [HAH 86], [HAH 88], [KIM 90], [ZHA 90], [WAN 93B], [KIM 94], [EUU 95] ist auch in diesem Falle für alle Messungen eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit fortschreitender Interdiffusion zu beobachten. Wie bereits in Abschnitt 2.5.2.6 diskutiert, kann dies darauf zurückgeführt werden, daß die Diffusion vom Molekulargewicht abhängig ist. Zunächst wird der Prozeß durch die schneller diffundierenden, niedermolekularen Moleküle bestimmt. Dies führt zu Anfang der Diffusion, wie in den Messungen deutlich erkennbar, zu einem höheren, mittleren Diffusionskoeffizienten. Bereits nach einer kurzen Diffusionsdauer sind diese Komponenten über den gesamten Film homogen verteilt und tragen nicht mehr zur Streuung der einzelnen Partikel bei, sondern verursachen einen konstanten Untergrund [HAH 88]. Bestimmend für den gemessenen Diffusionskoeffizienten sind dann die langsamer diffundierenden Polymerketten mit hohem Molekulargewicht. Dies führt, wie die Messungen belegen, zu einem deutlichen Rückgang des mittleren Diffusionskoeffizienten zum Ende des Prozesses.

Der Vergleich der Messungen untereinander macht deutlich, daß die Zugabe von NaES einen großen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten hat und belegt den bereits durch die ersten Messungen bei 55°C gewonnenen Eindruck, daß die Interdiffusion bei der Probe ohne NaES im Vergleich zu denen mit NaES-Zusatz schneller abläuft. Nach einer Diffusionsdauer von 10000 Sekunden beträgt der Diffusionskoeffizient für die Probe ohne NaES  $(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s. Bereits die Zugabe von 0,5% NaES reduziert den Diffusionskoeffizienten nach einer entsprechenden Diffusionsdauer um annähernd die Hälfte auf einen Wert von  $(1,2 \pm 0,05) \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s. Zunehmende Mengen von NaES führen zu einer sukzessiven Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Bei 3% NaES ist der Koeffizient schließlich auf etwa ein Zehntel des Wertes, der für die Probe ohne NaES ermittelt wurde, abgesunken und beträgt nur noch  $(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s.

Wie bereits die NMR-Untersuchungen an PVAc-Systemen mit unterschiedlichem NaES-Gehalt gezeigt haben, bildet das Comonomer einen Polyelektrolyten aus, der sich bevorzugt an der Oberfläche der Partikel anlagert [ROT 98]. Wie der Vergleich zwischen der Probe ohne und mit 0,5% NaES gezeigt hat, nimmt die Ausbildung der hydrophilen Hüllen einen klar erkennbaren Einfluß auf die Diffusion. Das Ergebnis weist darauf hin, daß die Po-

lyelektrolythülle eine Barriere bildet, die zwar nicht zu einer vollständigen Unterdrückung, aber doch zu einer deutlichen Hemmung der Interdiffusion führt.

Die NMR-Untersuchungen von ROTTSTEGGE [ROT 98] haben weiterhin gezeigt, daß die Mobilität der hydrophilen Hülle im trockenen Zustand stark vom NaES-Gehalt abhängig ist. Während bei einem NaES-Anteil von 0,5% eine flexible Hülle erhalten bleibt, ist bei einem Anteil von 2% bereits eine sehr starre Hülle zu beobachten. Dieser Effekt wird auch durch die Diffusionsexperimente widerspiegelt. Die Abnahme der Mobilität führt zu einer zunehmenden Behinderung der Interdiffusion und verursacht die Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem NaES-Gehalt.

In die gleiche Richtung weisen auch Untersuchungen von KIM ET AL. [KIM 94], [KIM 95], in denen ein Saatlatex aus PBUA in einer zweiten Stufe mit einer hydrophilen Schale aus einem Metacrylsäure-Butylacrylat-Copolymer umgeben wird. Mit zunehmendem Metacrylsäuregehalt der Schale nimmt der Diffusionskoeffizient bei dem Kern-Schale-Latex ab. Außerdem deuten die experimentellen Beobachtungen darauf hin, daß die Glasstemperatur der hydrophilen Hülle mit zunehmendem Metacrylsäureanteil zunimmt. Es wird angenommen, daß die Glasstemperatur für die Interdiffusionsrate bestimmend ist, und ihre Zunahme mit zunehmendem Metacrylsäuregehalt für den Rückgang der Interdiffusionsrate verantwortlich ist.

### 8.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann geschlossen werden, daß die Zugabe bereits geringer Mengen des Comonomers NaES eine deutliche Hemmung, jedoch keine vollständige Unterdrückung der Interdiffusion zur Folge hat. Durch die Zugabe von 3% NaES wird der Diffusionskoeffizient auf ein Zehntel des Wertes abgesenkt, der für eine entsprechende Probe ohne NaES ermittelt wurde. Die durch die Durchdringungstiefe bestimmte mechanische Festigkeit des Films wird dementsprechend bei Filmen mit geringerem Anteil an NaES schneller erreicht. Bereits durch die Zugabe von 0,5% NaES verdoppelt sich der Zeitraum, in dem der Film gegenüber einem vergleichbaren Film ohne NaES-Zugabe die für die maximale Festigkeit notwendige Eindringtiefe erreicht hat.

In Zusammenhang mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen über die sich bildende Polyelektrolythülle aus den Comonomeren NaES und VAc ergibt sich ein Bild, in dem die Mobilität der hydrophilen Hülle bestimmend für das Maß der Behinderung der Interdiffusion ist.



# 9

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Verfilmung von Latexdispersionen untersucht. Zu diesem Zweck wurden schwerpunktmäßig Streumethoden verwendet. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Streuung eine besonders geeignete Methode zur Untersuchung der Verfilmung ist, die in Abhängigkeit des beobachteten Streuvektorbereichs, der verwendeten Strahlung, der Probenpräparation und des resultierenden Kontrasts eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen über die Verfilmung in ihren verschiedenen Phasen liefert.

In Abbildung 9.1 ist ein Überblick über die Methoden und die damit untersuchten Fragestellungen in Abhängigkeit des betrachteten Streuvektorbereichs dargestellt.

Von besonderem Interesse war es, den prinzipiellen Verlauf der Verfilmung bei den heterogen trocknenden Reinacrylatlatices zu untersuchen. Dazu wurde mit Hilfe der Röntgenultrakleinwinkelstreuung gezielt der Zustand der Partikel in den einzelnen Phasen der heterogen trocknenden Proben beobachtet (Abbildung 9.1 a). Mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung konnte das Verhalten des Emulgators während der Verfilmung und dessen Verteilung im resultierenden Film genauer untersucht werden (Abbildung 9.1 b). Die Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubte eine eingehende Untersuchung der Kristallisation des Emulgators im trockenen Film (Abbildung 9.1 c). Geeignete Kontrastierung durch gezielte Deuterierung ermöglichte die Untersuchung des Comonomereinflusses auf die Interdiffusion von Latexpartikeln (Abbildung 9.1 d) mit Neutronenkleinwinkelstreuung.

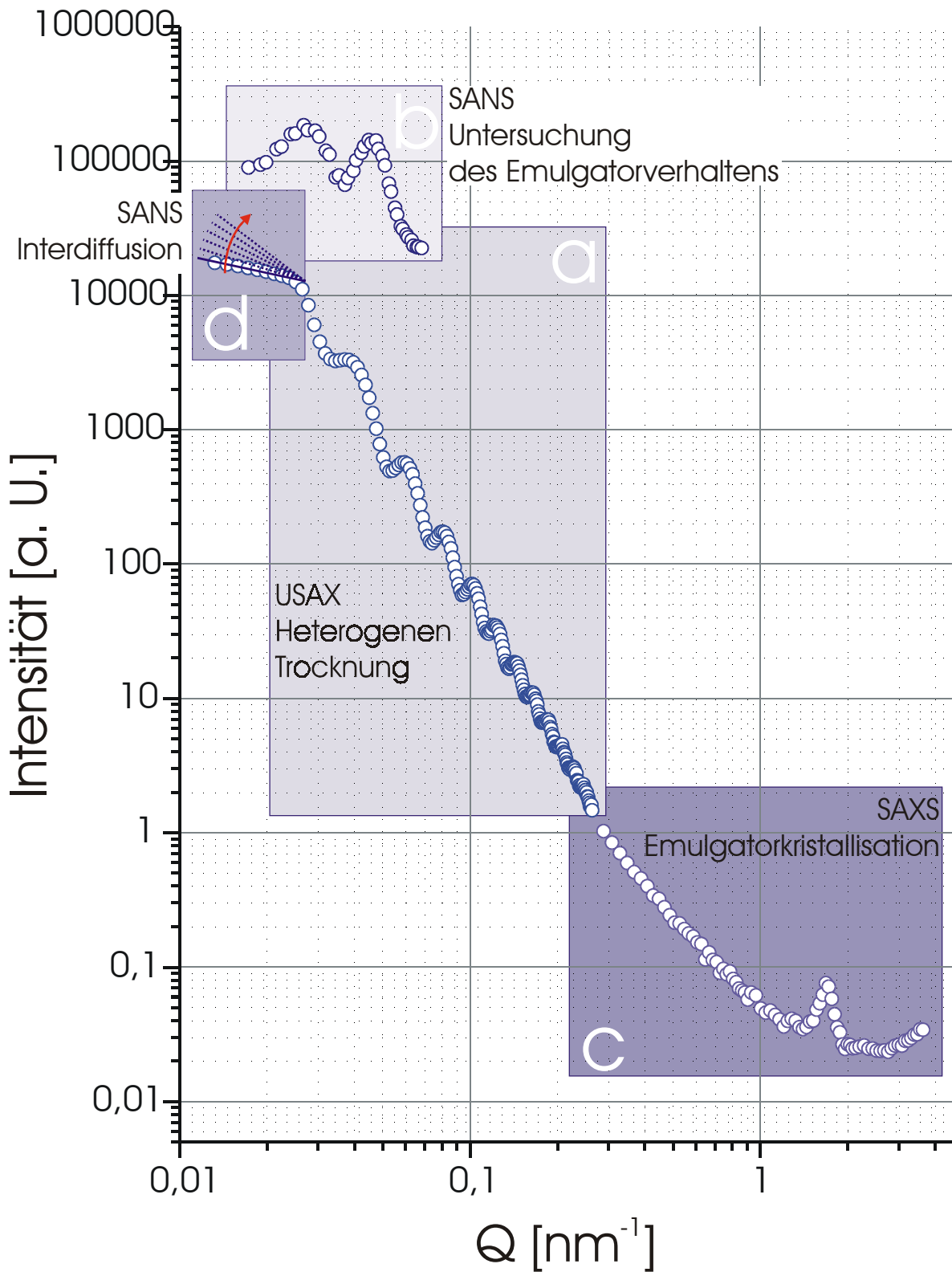


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der mit unterschiedlichen Streumethoden durchgeführten Untersuchungen in Abhängigkeit des Streuvektorbereichs. Die dargestellte Streukurve setzt sich aus mehreren Messungen mit unterschiedlichen Methoden zusammen.

Beobachtungen der Trocknung machen deutlich, daß die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reinacrylatdispersionen heterogen trocknen. Sie bilden an der Oberfläche eine Haut aus, die mit fortschreitender Trocknung an Dicke zunimmt, bis sie schließlich das Substrat erreicht hat. Der als Trocknungsfront bezeichnete Übergang von der koagulierten Phase zur Dispersion bewegt sich in diesem Fall auf das Substrat zu.

Eingehende lichtmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß der Verlauf der Trocknungsfront von der Trocknungsgeometrie bestimmt wird. Die Trocknungsfront läuft dabei immer vom Ort der Verdunstung in die Dispersion hinein. Außerdem legen die lichtmikroskopischen Untersuchungen die Annahme nahe, daß die Ausrichtung der sich ausbildenden Partikelstruktur nicht, wie allgemein angenommen, durch das Substrat, sondern durch die Laufrichtung der Trocknungsfront bestimmt wird.

Diese Erkenntnisse waren Grundlage für die Entwicklung einer neuen Probenpräparation unter oberflächlich abgedeckter Trocknung. Diese Präparationstechnik ermöglichte zum einen die Untersuchung der Partikelstruktur senkrecht zur Laufrichtung der Trocknungsfront, und zum anderen, durch die laterale Aufgliederung der einzelnen Verfilmungsphasen, eine getrennte Untersuchung der einzelnen Phasen auch bei Hautbildung.

Röntgenultrakleinwinkeluntersuchungen an entsprechend präparierten Proben haben bestätigt, daß die Strukturausrichtung durch die Laufrichtung der Trocknungsfront bestimmt werden, und belegen damit auf mikroskopischer Ebene, was makroskopisch durch die lichtmikroskopischen Untersuchungen angedeutet wurde. Zunächst werden die Partikel in untereinander unkorrelierten Schichten parallel zur Trocknungsfront angeordnet. Mit größer werdendem Abstand zur Trocknungsfront kommt es zu einer zunehmenden Verdichtung der koagulierten Phase. Dies führt zu einer Korrelation der einzelnen Partikelschichten und schließlich auch zur Ausbildung einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Die parallel zur Trocknungsfront ausgerichteten Partikelschichten bilden dabei die (111)-Netzebenen und legen somit die letztendliche Orientierung der Struktur fest. Eine überproportionale Verdichtung in Richtung senkrecht zur Trocknungsfront zu Beginn der Trocknung führt zu einer leichten, rhomboedrischen Verzerrung des kubischen Gitters.

Durch die Kombination von Röntgenkleinwinkelstreuung, Ultrakleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall und Neutronenkleinwinkelstreuung konnten sich ergänzende Informationen über das Verhalten des ionischen Emulgators Natriumdodecylsulfat (SDS) während der Verfilmung gewonnen werden.

Der Austausch des Emulgators gegen den entsprechenden volldeutierten Emulgator ermöglichte eine direkte Beobachtung der Segregation des Emulgators während der Trocknung mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich durch die Trocknung ein kontinuierlicher Polymerfilm mit regelmäßig angeordneten Emulgatoreinschlüssen ausbildet. Die Anordnung dieser Emulgatoraggregate läßt den Schluß zu, daß der Emulgator vorwiegend in den interpartikulären Zwischenräumen der ursprünglichen Kugelpackung, den sogenannten Zwickeln, eingeengt wird, und die Positionen der Aggregate bei ungestörter Trocknung unverändert in den Film übernommen werden. Die räumliche Anordnung der Aggregate ist dementsprechend durch die Anordnung der Partikel in der dichtesten Packung bestimmt und wird damit vorwiegend durch die äußeren Parameter während der Trocknung und die Eigenschaften der Dispersion bestimmt. Demzufolge führen Unregelmäßigkeiten in der Partikelanordnung zwangsläufig auch zu einer unregelmäßigeren Anordnung der Emulgatoraggregate. Diese These wurde durch Untersuchungen an Systemen, bei denen die Partikelanordnung unterschiedlich stark gestört wurde, belegt. Es hat sich gezeigt, daß mit zunehmender Störung der Partikelanordnung die Regelmäßigkeit der Aggregatanordnung immer mehr abnahm, bis hin zu einem Film, bei dem die resultierenden Aggregate in Anordnung und Größe völlig regellos waren.

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen haben gezeigt, daß sich der Emulgator innerhalb der Aggregate ebenfalls ordnet. Noch Tage bis Wochen nach der Trocknung des Films ist eine Kristallisation des Emulgators zu beobachten. Dabei bildet sich eine Schichtstruktur aus, die vergleichbar der ist, die sich bei der Kristallisation reinen SDS bildet.

Mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung wurde der Einfluß des Comonomers Natriumethansulfonat (NaES) auf die Interdiffusion bei Polyvinylacrylaten (PVAc) untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Zugabe des Comonomers eine deutliche Hemmung der Interdiffusion bewirken kann. In Zusammenhang mit NMR-Untersuchungen an vergleichbaren Systemen konnte geschlossen werden, daß das Comonomer an der Partikeloberfläche eine hydrophile Hülle ausbildet, die die Interdiffusion erschwert. Die Untersuchungen haben weiter gezeigt, daß der Einfluß auf die Interdiffusion von der Menge an zugegebenem Monomer abhängt. Bei Zugabe von 0,5% NaES halbiert sich der Diffusionskoeffizient gegenüber einer vergleichbaren Probe ohne NaES, durch die Zugabe von 3% NaES wird er sogar auf etwa ein Zehntel reduziert. Dies hat deutlichen Einfluß auf die für die Praxis relevante Ausbildung der mechanischen Festigkeit des Films. Während der Film ohne NaES bereits nach 6000 Sekunden eine Eindringtiefe erreicht, die maximale Festigkeit gewährleistet,

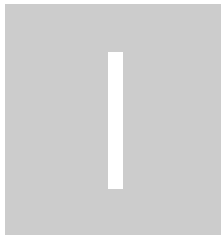
benötigt der Film mit einem NaES-Gehalt von 0,5% bereits 11000 Sekunden, und der Film mit 3% NaES-Gehalt erreicht diese Marke im betrachteten Zeitfenster von 20000 Sekunden gar nicht.

Als generelles Ergebnis der Arbeit konnten somit durch die Kombination verschiedener Streumethoden und mikroskopischer Untersuchungen unterschiedliche Aspekte der Verfilmung von Polymerdispersionen untersucht werden, die wichtige Grundlagen für die Optimierung von Latexfilmen sowie die Entwicklung neuer Systeme darstellen.



# Anhang





# Literatur

## A

---

- [AGU 90] B. D'Aguanno, U. Genz, R. Klein:  
*Structure and Dynamics of Colloidal Systems*;  
J. Phys. Condens. Mat. (1990) **2**, Sa 379 – Sa 384 Suppl. A.
- [AGU 91] B. D'Aguanno, R. Klein:  
*Structural Effects of Polydispersity in Charged Colloidal Dispersions*;  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1991) **87**, 379 – 390.
- [AGU 96] B. D'Aguanno, R. Klein:  
In: *Light Scattering, Principles and Applications*;  
Ed.: W. Brown, Clarendon Press, Oxford (1989).
- [AND 87] J. E. Anderson, J.-H. Jou:  
*Small-Angle Neutron Scattering Studies of Diffusion in Bulk Polymer: Experimental Procedures*;  
Macromolecules (1987) **20**, 1544 – 1549.
- [APF 94] U. Apfel, K. R. Grunder, M. Ballauff:  
*A Turbidity Study of Particle Interaction in Latex Suspensions*;  
Colloid Polym. Sci. (1994) **272**, 820 – 829.
- [APF 95] U. Apfel, K. D. Hörner, M. Ballauff:  
*Precise Analysis of the Turbidity Spectra of a Concentrated Latex*;  
Langmuir (1995) **11**, 3401 – 3407.
- [ASH 90] S. Ashdown, I. Markovic, R. H. Ottewill, P. Lindner, R. C. Oberthür, A. R. Rennie:  
*Small-Angle Neutron-Scattering Studies on Ordered Polymer Colloid Dispersions*;  
Langmuir (1990) **6**, 303 – 307.
- [ASU 97] J. M. Asua:  
*Polymeric Dispersions: Principles and Applications*;  
NATO ASI Series E: Appl. Science **335**, Cordrecht, Kluwer Academic Publishers (1997).
- [ATH 91] R. D. Athey:  
*Emulsion Polymer Technology*;  
Marcell Dekker, New York (1991).
- [ATK 96] P. W. Atkins:  
*Physikalische Chemie*;  
VCH, Weinheim (1996).

## B

---

- [BAL 89] C. M. Balik, M. A. Said, T. M. Hare:  
*Residual Porosity in Polymeric Latex Films*;  
J. Appl. Polym. Sci. (1989) **38**, 557 – 569.
- [BAL 96] M. Ballauff, J. Bolze, N. Dingenouts, P. Hickl, D. Pötschke:  
*Small-Angle X-Ray Scattering on Latexes*;  
Macromol. Chem. Phys. (1996) **197**, 3043 – 3066.
- [BAR 96] V. T. Bartels:  
*Temperatur- und Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens von Poly(Styrol-b-paramethylstyrol)-Blockcopolymeren*;  
Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1996).
- [BEU 81] P. Van Beurten, A. Vrij:  
*Polydispersity Effects in the Small-Angle scattering of concentrated Solution of Colloid Spheres*;  
J. Chem. Phys. (1981) **74**, 2744 – 2748.
- [BIN 86] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber:  
*Atomic Force Microscope*;  
Phys. Rev. Lett. (1986) **56**, 930 – 933.
- [BIT 84] D. R. Bittencourt, L. Q. Amaral:  
*Crystallographic Study of Sodium Decyl Sulfate*;  
Acta Crystallogr. A(1984) **40**, C473, Suppl. S.
- [BLA 66] D. C. Blackley:  
*High Polymer Latices*;  
Maclaren Publishers, London (1966).
- [BLA 75] D. C. Blackley:  
*Emulsions Polymerisation*;  
Academic Press, New York (1972).
- [BOH 83] C. F. Bohren, D. R. Huffman:  
*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*;  
John Wiley & Sons, New York (1983).
- [BOL 95] J. Bolze, M. Ballauff:  
*Study of Spatial Inhomogeneities in Swollen Latex-Particles by Small-Angle X-Ray-Scattering – The Wall-Repulsion Effect Revisited*;  
Macromolecules (1995) **28**, 7429 – 7433.
- [BÖS 95] P. Bösecke, O. Diat, B Rasmussen:  
*High-Brilliance Beamline at the European Synchrotron-Radiation Facility*;  
Rev. Sci. Instrum. (1995) **66**, 1636 – 1638.
- [BRA 66] E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff:  
*Morphological Changes in Latex Films*;  
J. Macromol. Chem. (1966) **1**, 335 – 360.
- [BRA 72] E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff:  
*Additional Studies of Morphological Changes in Latex Films*;  
J. Macromol. Sci. (1972) **B6**, 671 – 694.
- [BUS 85] R. Buscall, T. Corner, J. F. Stagemann:  
*Polymer Colloids*;  
Elsevier, London (1985).

## C

---

- [CHE 92] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wont, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane:  
*Film formation with latex particles;*  
Colloid Polym. Sci. (1992) **270**, 806 – 821.
- [CHE 95] Y. Chevalier:  
*Small Angle Neutron Scattering Studies of Latex Film Structure;*  
Polymer Mat. Sci. Eng. (1995) **73**, 95 – 96.
- [COI 86] V. M. Coiro, M. Manigrasso, F. Mazza, G. Pochetti:  
*Crystal Phase Obtained from Aqueous Sodium Docdecyl-Sulfate Monohydrate. The Structure of a Monoclinic Phase of Sodium Dodecyl Sulfate Hemihydrate.*  
Acta Cryst. (1986) **C42**, 991 – 995.
- [COI 87A] V. M. Coiro, M. Manigrasso, F. Mazza, G. Pochetti:  
*Structure of a Triclinic Phase of Sodium Docdecyl-Sulfate Monohydrate – A Comparison with other Sodium Dodecyl-Sulfate Crystal Phase;*  
Acta Cryst. (1987) **C43**, 850 – 854.
- [COI 87B] V. M. Coiro, F. Mazza, G. Pochetti:  
*Molecular-Organization of Sodium Dodecyl-Sulfate in Crystalline Phase;*  
Ann. Chim. (1987) **77**, 85 – 92.
- [COL 85] *Colloque International sur la Copolymérisation et les Copolymères en Emulsion;*  
Markromol. Chem. Suppl. (1985) **10/11**.
- [CRA 75] J. Crank:  
*The Mathematics of Diffusion;*  
Clarendon, Oxford (1975).
- [CRO 86] S. G. Croll:  
*Drying of Latex Paint;*  
J. Coat. Tech. (1986) **58**, 734, 41 – 49.
- [CRO 87] S. G. Croll:  
*Heat and Mass Transfer in Latex Paints During Drying;*  
J. Coat. Tech. (1987) **59**, 751, 81 – 92.
- [CRO 92] T. L. Crowley, A. R. Sanderson, J. D. Morrisson, M. D. Barry, A. J. Morton-Jones, A. R. Rennie:  
*Formation of Bilayers and Plateau Borders During the Drying of Film Formation Latices as Investigated by Small-Angle Neutron Scattering;*  
Langmuir (1992) **8**, 2110 – 2123.

## D

---

- [DAN 92] E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser:  
*Polymer latexes. Preparation, Characterisation, and applications;*  
ACS Symp. Ser. 492, J. Amer. Chem. Soc., Washington (1990).
- [DEE 97] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten:  
*Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops;*  
Nature (1997) **389**, 827 – 829.

- [DEG 71] P. G. De Gennes:  
*Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles;*  
J. Chem. Phys. (1971) **55**, 572 – 579.
- [DEN 92] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama:  
*Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates;*  
Langmuir (1992) **8**, 3183 – 3190.
- [DEN 93] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama:  
*Two-Dimensional Crystallization;*  
Nature (1993) **361**, 26.
- [DES 95] *Experimental Stations at HASYLAB;*  
Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY,  
Hamburg (1995).
- [DES 96] U. Désor, S. Krieger:  
*Waterborne Acrylic Dispersions for Wood Laquers;*  
Europ. Coat. J. (1996) **12**, 920 – 923.
- [DES 97] U. Désor, S. Krieger:  
*Wäßrige Dispersion für Holzlacke;*  
Welt der Farben (1997) **7+8**, 6 - 8.
- [DIL 51] R. E. Dillon, L. A. Matheson, E. B. Bradford:  
*Sintering of Synthetic Latex Particles;*  
J. Colloid Sci. (1951) **6**, 108 – 117.
- [DIN 98] N. Dingenouts, M. Ballauff:  
*Assessment of Spatial Order in Dried Latexes by Small-Angle X-Ray Scattering;*  
Macromolecules (1998) **31**, 7423 – 7429.
- [DIN 98B] N. Dingenouts, M. Ballauff:  
*Structural Investigation of Latexes by Small-Angle X-Ray Scattering in Slit-Collimation:  
Measurements and Evaluation of Data;*  
Acta Polym. (1998) **49**, 178 - 183.
- [DIN 99] N. Dingenouts, J. Bolze, D. Pötschke, M. Ballauff:  
*Analysis of Polymer Latexes by Small-Angle X-Ray Scattering;*  
Adv. Polym. Sci. (1999) **144**, 1 – 47.
- [DIS 99] D. Distler:  
*Wäßrige Polymerdispersionen;*  
Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [DOI 86] M. Doi, S. F. Edwards:  
*The Theory of Polymer Dynamics;*  
Oxford University Press, Oxford (1986).
- [DUC 97] A. Du Chesne, B. Gerharz, G. Lieser:  
*The Segregation of Surfactant upon Film Formation of Latex Dispersions: an Investigation by  
Energy Filtering Transmission Electron Microscopy;*  
Polymer International (1997) **43**, 187 – 196.
- [DUC 98] A. Du Chesne, 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 (1998) **49**, 346-355.
- [DUC 99] Zwischenbericht BMBF-Vorhaben (03N30185):  
*Filmbildung wäßriger Kunststoffdispersionen;*  
Universitätsbibliothek u. TIB, Deutsche Forschungsberichte, PF 6080, Hannover (1999).

- [DUC 99B] A. DuChesne:  
*Energy Filtering Transmission Electron Microscopy of Polymers – Benefit and Limitations of the Method;*  
Macromol. Chem. Phys. (1999) **200**, 1813 – 1830.
- [DUC 99C] A. DuChesne, A. Bojkova, J. Rottstegge, G. Glasser, D. Neher, S. Krieger:  
*Film Formation of Heterogeneous Latex Systems - A Comparative Study by Mechanical Testing, Electron Microscopy, Interferometry and Solid State NMR;*  
Phys. Chem. Chem. Phys. (1999) **1**, 3871 – 3878.
- [DUX 96] C. Dux, H. Versmold:  
*Neutron Diffraction from Shear Ordered Colloidal Dispersions;*  
J. Chem. Phys. (1996) **104**, 6369 – 6374.
- [DUX 97] C. Dux, H. Versmold:  
*Light Diffraction from Shear Ordered Colloidal Dispersions;*  
Phys. Rev. Lett. (1997) **78**, 1811 – 1814.

## E

---

- [ECK 89] S. T. Eckersley, G. Vandezande, A. Rudin:  
*Synthesis of Monodisperse Film Forming Latexes;*  
J. Oil Colour Chem. As. (1989) **72**, 273 – 275.
- [ECK 90] S. T. Eckersley, A. Rudin:  
*Mechanism of Film Formation from Polymer Latexes;*  
J. Coating Technol. (1990) **62**, 89 – 100.
- [ECK 93] S. T. Eckersley, A. Plumtree, A. Rudin:  
*High-Speed Tensile Performance and Fractography of Acrylic Latex Films;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1993) **48**, 1689 – 1700.
- [ECK 94] S. T. Eckersley, A. Rudin:  
*Drying Behavior of Acrylic Latexes;*  
Prog. Org. Coat. (1994) **23**, 387 – 402.
- [ECK 94 A] S. T. Eckersley, A. Rudin:  
*The Film Formation of Acrylic Latexes – A Comprehensive Model of Film Coalescence;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1994) **53**, 1139 – 1147.
- [ECK 95] S. T. Eckersley, A. Rudin:  
*A Comprehensive Model of Stage-II Latex Film Formation;*  
Abstr. Pap. Am. Chem. S. (1995) **210**, 2-PMSE Part 2.
- [ELI 85] V. I. Eliseeva:  
*Morphology and Phase-Structure of Latex-Particles – Their Influence on the Properties of Lattices and Films;*  
Prog. Org. Coat. (1985) **13**, 195 – 221.
- [END 97] A. Endres, U. Lode, G. v. Krosigk, M. Bark, C. Cunis, R. Gehrke, W. Wilke:  
*X-Ray Absolute Intensity Measurement at HASYLAB Ultra Small-Angle X-Ray Scattering Beamline BW4;*  
Rev. Sci. Instrum. (1997) **68**, 11, 4009 – 4013.
- [ESR 97] *Beamline Handbook of European Synchrotron Radiation Facility;*  
Fourth edition, ESRF Grenoble (1997).

- [EuU 95] M. D. Eu, R. Ullman:  
*Small-Angle Neutron-Scattering Study of Polymer Interdiffusion During Latex Film Formation*;  
Polymer Mat. Sci. Eng. (1995) **73**, 10 – 11.
- [EuU 95B] M. D. Eu, R. Ullman:  
*Small-Angle Neutron-Scattering Study of Polymer Interdiffusion During Latex Film Formation*;  
Abstr. Pap. Am. Chem. S. (1995) **210**, 6-PMSE Part 2.
- [EuU 96] M. D. Eu, R. Ullman:  
*Small-Angle Neutron-Scattering Study of Polymer Interdiffusion During Latex Film Formation*;  
ACS Sym. Ser. (1996) **648**, 79-95.
- [EVA 90] K. W. Evanson, M. W. Urban:  
*Surfactant-Copolymer Interactions on Latex Surfaces*;  
Abstr. Pap. Am. Chem. S. (1990) **199**, 33-Macro Part 2.
- [EVA 91A] K. W. Evanson, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*1. Surfactant Copolymer Interactions*;  
J. Appl. Polym. Sci. (1991) **42**, 2287 – 2296.
- [EVA 91B] K. W. Evanson, T. A. Thorstenson, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*2. Surfactant Copolymer Compatibility and Mobility of Surfactants*;  
J. Appl. Polym. Sci. (1991) **42**, 2297 – 2307.
- [EVA 91C] K. W. Evanson, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*3. The Effects of Substrate Surface-Tension and Elongation on Exudation of Surfactants*;  
J. Appl. Polym. Sci. (1991) **42**, 2309 – 2320.

## F

---

- [FEI 75] L. A. Feigin, I. Sholer:  
*Small-Angle Scattering by Identical Macromolecules in Solutions with Different Density*;  
Kristallografiya (1975) **20**, 494 – 500.
- [FEI 87] L. A. Feigin, D. I. Svergun:  
*Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron-Scattering*;  
Plenum Press, New York (1987).
- [FIS 88] J. P. Fischer, E. Nölken:  
*Correlation Between Latex Stability Data Determined by Practical and Colloid Chemistry-Based Methods*;  
Progr. Colloid Polymer Sci. (1988) **77**, 180 – 194.
- [FIS 91] J. P. Fischer:  
*Charakterisierung und Qualitätssicherung von Kunststoff-Dispersionen*;  
Kunstharz Nachrichten, Hoechst (1991) **28**, 12.
- [FIS 99] Abschlußbericht BMBF-Vorhaben (03N3018A5):  
*Filmbildung wäßriger Kunststoffdispersionen*;  
Universitätsbibliothek u. TIB, Deutsche Forschungsberichte, PF 6080, Hannover (1999).
- [FIT 71] R. M. Fitch:  
*Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction*;  
Plenum Press, New York (1971).

- [FIT 93] R. M. Fitch:  
*Science and Technology of Polymer Colloids I*;  
Martinus Nijhoff Publisher, Boston (1993) 100 ff.
- [FIT 95] R. M. Fitch:  
*The Science of Polymer Colloids: The State of the Art*;  
Macromol. Sym. (1995) **92**, 1 – 11.

## G

---

- [GAB 82] A. Gabriel, F. Dauvergne:  
*The Localization Method used at EMBL*;  
Nucl. Instrum. Methods (1982) **201**, 223 - 224.
- [GEH 89] R. Gehrke:  
*Research on Synthetic-Polymers by Means of Experimental Techniques Employing Synchrotron Radiation*;  
Top. Curr. Chem. (1989) **151**, 111 – 159.
- [GEH 92] R. Gehrke:  
*An Ultrasmall Angle-Scattering Instrument for the DORIS-III Bypass*;  
Rev. Sci. Instrum. (1992) **63**, 1, 455 – 458.
- [GLA 82] O. Glatter, O. Kratky:  
*Small-Angle X-Ray Scattering*;  
Academic Press, London (1982).
- [GRU 93] R. Grunder, G. Urban, M. Ballauff:  
*Small-Angle X-Ray Analysis of Latex Particles with Core-Shell Morphology*;  
Colloid Polym. Sci. (1993) **271**, 563 – 572.
- [GUI 55] A. Guinier, G. Fournet:  
*Small-Angle Scattering of X-Ray*;  
Wiley, New York (1955)
- [GUI 94] A. Guinier:  
*X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*;  
Dover Publications, New York (1994).

## H

---

- [HAH 86] K. Hahn, G. Ley, H. Schuller, R. Oberthür:  
*On Particle Coalescence in Latex Films*;  
Colloid Polymer Sci. (1986) **264**, 1092 – 1096.
- [HAH 88] K. Hahn, G. Ley, R. Oberthür:  
*On Particle Coalescence in Latex Films (II)*;  
Colloid Polymer Sci. (1986) **266**, 631 – 639.
- [HAN 78] F. K. Hansen, J. Ugelstad:  
*Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. Theory for Homogeneous Nucleation*;  
J. Polym. Sci. Pol. Chem. (1978) **16**, 1953 – 1979.
- [HAN 82] J. P. Hansen, J. B. Hayter:  
*A Rescaled MSA Structure Factor for Dilute Charged Colloidal Dispersions*;  
Mol. Phys. (1982) **46**, 651 – 656.

- [HAR 47] W. D. Harkins:  
*A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymersisation;*  
J. Amer. Chem. Soc. (1947) **69**, 1428 – 1444.
- [HAR 50] S. H. Herzfelder, M. L. Corrin, W. D. Harkins:  
*The Effekt of Alkohols and of Salts on the Cristal Micell Concentration of Codecylammonium Chloride;*  
J. Phys. Chem. (1950) **54**, 271 - 283.
- [HAY 81] J. B. Hayter, J. Penfold:  
*An Analytic Structure Factor for Macroion Solutions;*  
Mol. Phys. (1981) **42**, 109 – 118.
- [HEL 98] Persönliches Gespräch mit K. Heldmann, Firma Clariant (1998).
- [HER 81] H. Hertz:  
J. Mathematics (1881) **92**.
- [HIC 97] P. Hickl, M. Ballauff:  
*Interpretation of the Structural Parameters Derived from the Analysis of Polymer Colloids by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering;*  
Physica A (1997) **235**, 238 – 247.
- [HIC 98] P. Hickl, M. Ballauff, A. Jada:  
*Small-Angle X-Ray Contrast-Variation Study of Micelles Formed by Poly(styrene)-Poly(ethylene oxide) Block Copolymers in Aqueous Solution;*  
Macromolecules (1996) **29**, 4006 – 4014.
- [HIG 94] J. S. Higgins, H. C. Benoit:  
*Polymers and Neutron Scattering;*  
Clarendon Press, Oxford (1994).
- [HIS 93] K. Hisatake, S. Tanaka, Y. Aizawa:  
*Evaporation Rate of Water in a Vessel;*  
J. Appl. Phys. (1993) **73**, 7395 – 7401.
- [HÖL 69] F. Hölscher:  
*Dispersionen synthetischer Hochpolymere. Teil I: Eigenschaften, Herstellung, Prüfung;*  
Springer-Verlag, Berlin (1969).
- [HOW 96] R. Howland, L. Benatar:  
*A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy;*  
Park Scientific Instruments, Sunnyvale (1996).
- [HUN 89] R. J. Hunter:  
*Foundations of Colloid Science;*  
Clarendon Press, Oxford (1994).

## I

---

- [IBE 94] K. Ibe ed.:  
*The Yellow Book ILL;*  
Institut Laue-Langevin, Grenoble (1994) **72**, 76.

## J

---

- [JEN 92] D. P. Jensen, L. W. Morgan:  
*Particles Size as it Relates to the Minimum Film Formation Temperature of Latices;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1992) **42**, 2845 – 2849.
- [JOA 90] 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. (1990) **81**, 175 – 183.
- [JOA 93] M. Joanicot, K. Wong, J. Richard, J. Maquet, B. Cabane:  
*Ripening of Cellular Latex Films;*  
Macromolecules (1993) **26**, 3168 – 3175.
- [JOA 96] M. Joanicot, K. Wong, B. Cabane:  
*Interdiffusion in Cellular Latex Films;*  
Macromolecules (1996) **29**, 4976 – 4984.
- [JOH 71] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts:  
*Surface Energy and the Contact of Elastic Solids;*  
Proc. R. Soc. Lond. A (1971) **324**, 301 – 313.
- [JUH 93] D. Juhu , Y. Wang, M. A. Winnik:  
*Influence of a Coalescing Aid on Polymer Diffusion in Poly(butyl methacrylate) Latex Films;*  
Makromol. Chem. Rapid Comm. (1993) **14**, 345 – 349.
- [JUH 94] D. Juhu , J. Lang:  
*Latex Film Formation in the Presence of Organic Solvents;*  
Macromolecules (1994) **27**, 695 – 701.
- [JUH 95] D. Juhu , Y. C. Wang, J. Lang, O. M. Leung, M. C. Goh, M. A. Winnik:  
*Surfactant Exudation in the Presence of a Coalescing Aid in Latex Films Studied by Atomic-Force Microscopy;*  
J. Polym. Sci. Pol. Phys. (1995) **33**, 1123 – 1133.
- [JUH 95B] D. Juhu , J. Lang:  
*Film Formation from Dispersions of Core-Shell Latex Particles;*  
Macromolecules (1995) **28**, 1306 – 1308.

## K

---

- [KAL 83] E. W. Kaler, K. E. Bennett, H. T. Davis, L. E. Scriven:  
*Toward Understanding Microemulsion Microstructure: A Small-Angle X-Ray Scattering Study;*  
J. Chem. Phys. (1983) **79**, 5673 – 5684.
- [KAW 92] T. Kawaguchi, T. Hamanaka:  
*The Isoscatting Point in X-Ray-Scattering Curves of Globular Solute Particles Measured by the Contrast-Variation Method;*  
J. Appl. Crystallogr. (1992) **25**, 778 – 784.
- [KAW 95] S. Kawaguchi, E. Odrobina, M. A. Winnik:  
*Non-Ionic Surfactant Effects on Polymer Diffusion in Poly(n-butyl methacrylate) Latex Films;*  
Macromol. Rapid. Comm. (1995) **16**, 861 – 868.

- [KAW 95B] T. Kawaguchi:  
*A Direct Determination of Micelle Structure from Small-Angle X-Ray or Neutron-Scattering Curves Measured by the Contrast-Variation;*  
J. Appl. Crystallogr. (1995) **28**, 424 – 428.
- [KEN 80] K. Kendall:  
*Sticky Solids;*  
Contemp. Phys. (1980) **21**, 277 – 297.
- [KEN 82] K. Kendall, J. C. Padget:  
*Latex Coalescence;*  
Int. J. Adhesion Adhesives (1982) **2**, 149 – 154.
- [KEN 87] K. Kendall, J. C. Padget:  
*Contact of Polymer Latex-Particles with Metals;*  
J. Adhesion (1987) **22**, 39 – 48.
- [KED 95] J. L. Keddie, P. Meredith, R. A. L. Jones, A. M. Donalds:  
*Kinetics of film formation in acrylic latices studied with multiple-angle-of-incidence ellipsometry and environmental SEM;*  
Macromolecules (1995) **28**, 2673 – 2682.
- [KIE 93] E. Kientz, Y. Holl:  
*Distribution of Surfactants in Latex Films;*  
Colloids Surface A (1993) **78**, 255 – 270.
- [KIR 67] R. G. Kirste, H. B. Stuhmann:  
*Elimination der intrapartikulären Untergrundstreuung bei der Röntgenkleinwinkelstreuung an kompakten Teilchen. III. Verifizierung an Lösungen von Myoglobin;*  
Z. Phys. Chem. NF (1967) **56**, 338 – 341.
- [KIM 83] Y. H. Kim, R. P. Wool:  
*A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface;*  
Macromolecules (1983) **16**, 1115 – 1120.
- [KIM 93] K. D. Kim, L. H. Sperling, A. Klein, G. D. Wignall:  
*Charakterization of Film Formation from Direct Mini-Emulsified Polystyrene Latex-Particles via SANS;*  
Macromolecules (1993) **26**, 4624 – 4631.
- [KIM 94] H.-B. Kim, M. A. Winnik:  
*Effect of Surface Acid Group Neutralization on Interdiffusion Rates in Latex Films;*  
Macromolecules (1994) **27**, 1007 – 1012.
- [KIM 94B] K. D. Kim, L. H. Sperling, A. Klein, B. Hammouda:  
*Reptation Time, Temperature, and Cosurfactant Effects on the Molecular Interdiffusion Rate During Polystyrene Latex Film Formation;*  
Macromolecules (1994) **27**, 6841 – 6850.
- [KIM 95] H.-B. Kim, M. A. Winnik:  
*Factors Affecting Interdiffusion Rates in Films Prepared from Latex Particles with a Surface Rich in Acid Groups and Their Salts;*  
Macromolecules (1995) **28**, 2033 – 2041.
- [KIN 84] D. J. Kinning, E. L. Thomas:  
*Hard-Sphere Interactions between Spherical Domains in Diblock Copolymers;*  
Macromolecules (1984) **17**, 1712 – 1718.
- [KLE 90] W. Kleber, H. J. Bautsch, J. Bohm:  
*Einführung in die Kristallographie;*  
Verlag Technik, Berlin (1990) 360.

- [KRA 54] O. Kratky:  
*Neue Verfahren zur Herstellung von blendenfreien Röntgenkleinwinkelaufnahmen;*  
Zeitschrift Elektrochemie (1954) **58**, 49 – 53.
- [KRA 91] R. Krause, B. D'Aguzzo, J. M. Mendezalcaraz, G. Nagele, R. Klein, R. Weber:  
*Static Structure Factors of Binary Suspensions of Charged Polystyrene Spheres – Experiment Against Theory and Computer-Simulation;*  
J. Phys. Condens. Mat. (1991) **3**, 4459 – 4475.
- [KRU 88] C. G. de Kruif, W. J. Briels, R. P. May, A. Vrij:  
*Hard-Sphere Colloidal Silica Dispersions. The Structure Factor Determined with SANS;*  
Langmuir (1988) **4**, 668 – 676.
- [KRU 89] W. Krull, H. U. Ruhnau:  
*Die Kalte Neutronenquelle am Forschungsreaktor FRG-1;*  
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, Geesthacht, Germany (1989).

## L

---

- [LAU 92] H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hadicke, R. Hingemann, F. Schmidt, P. Lindner:  
*Rheological and Small-Angle Neutron-Scattering Investigation of Shear-Induced Particle Structures of Concentrated Polymer Dispersions Submitted to Plane Poiseuille and Couette-Flow;*  
J. Rheol. (1992) **36**, 743 – 749.
- [LAU 97] N. Lauinger, M. Pinnow, E. Gornitz:  
*Phase Crating from Ordered Polymer Lattices for Optical Image Preprocessing;*  
J. Biol. Phys. (1997) **23**, 73 – 88.
- [LAS 94] G. S. Lazarov, N. D. Denkov, O. V. Velez, P. A. Kralchevsky, K. Nagayama:  
*Formation of 2-Dimensional Structures from Colloidal Particles on Fluorinated oil Substrate;*  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1994) **90**, 2077 – 2083.
- [LEC 93] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier:  
*Makromolekulare Chemie;*  
Birkhäuser Verlag, Basel (1993), 127.
- [LIN 91] P. Lindner, T. Zemb (Eds.):  
*Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems;*  
North Holland, Amsterdam (1991).
- [LÖH 80] G. Löhr, R. Reinecke:  
*Utilization of Aerosolspectroscopy for Determination of the Particle Size Distribution of Aqueous Dispersions in the Submicroscopic Range;*  
Angew. Makromol. Chem. (1980) **85**, 181 – 195.
- [LOV 97] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser (Eds.):  
*Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers;*  
Wiley, Chichester (1997).
- [LUC 63] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau:  
*Über Bragg-Reflexe mit sichtbarem Licht an monodispersen Kunststofflatices. I;*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie (1963) **67**, 75 - 83.
- [LUC 63B] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau:  
*Über Bragg-Reflexe mit sichtbarem Licht an monodispersen Kunststofflatices. II;*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chemie (1963) **67**, 84 - 85.

## M

---

- [MAD 95] J. Maddox:  
*Colloidal Crystals Model Real-World;*  
Nature (1995) **378**, 231 – 231.
- [MAZ 94] S. Mazur, D. J. Plazek:  
*Viscoelastic Effects in the Coalescence of Polymer Particles;*  
Prog. In Org. Coat. (1994) **24**, 225 – 236.
- [MEN 95] J. M. Méndez-Alcaraz, M. Chávez-Páez, B. D'Aguzzo, R. Klein:  
*Structural-Properties of Colloidal Suspensions;*  
Physica A (1995) **220**, 173 – 191.
- [MIN 95] Y. Ming, K. Takamura, H. T. Davis, L. E. Scriven:  
*Microstructure Evolution in Latex coatings;*  
Tappi J. (1995) **78**, 151 – 159.
- [MOH 93] N. Mohammadi, K. D. Kim, L. H. Sperling, A. Klein:  
*Direct Miniemulsification of Anionically Synthesized Polystyrene to Form Uniform Submicrometer Particles;*  
J. Coll. Int. Sci. (1993) **157**, 124 – 130.
- [MOO 88] J. Moonen, C. de Kruif, A. Vrij:  
*Determination of the Structure Factor for Concentrated Silica Dispersions using Small Angle X-Ray Scattering;*  
Colloid Polym. Sci. (1988) **266**, 1068 – 1076.
- [MÜL 92] U. Müller:  
*Anorganische Strukturchemie;*  
Teubner, Stuttgart (1992), 228 – 230.
- [MÜL 97] P. Müller-Buschbaum, P. Vanhoorne, V. Scheumann, M. Stamm:  
*Observation of Nano-Dewetting Structures;*  
Europhys. Lett. (1997) **40**, 655 - 660.
- [MÜL 98A] P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm, G. von Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke:  
*Determination of Micrometer Length Scales with an X-Ray Reflection Ultra Small-Angle Scattering Set-up;*  
Europhys. Lett. (1998) **42**, 5, 517 – 522.
- [MÜL 98B] P. Müller-Buschbaum, M. Stamm:  
*Dewetting of Thin Polymer Films: an X-Ray Scattering Study;*  
Physica B (1998) **B248**, 229 – 237.
- [MÜL 98C] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, M. Stamm:  
*Decay of Interface Correlation in Thin Films;*  
Macromolecules (1998) **31**, 9265 – 9272.

## N

---

- [NEM 84] N. Nemoto, M. R. Landry, I. Noh, H. Yu:  
*Temperature-Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Polyisoprene in the Bulk State;*  
Polym. Commun. (1984) **25**, 141 - 143.

## O

---

- [OKU 81] M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka, T. Matsumoto:  
*Studies on Suspension and Emulsion. 45. Asymmetric Porous Emulsion Film;*  
J. Polym. Sci. Pol. Chem. (1981) **19**, 1 – 8.
- [OKU 83] M. Okubo, M. Seike, T. Matsumoto:  
*Studies on Suspension and Emulsion LX. Composite Polymer Emulsion Film with Temperature-Sensitive Properties;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1983) **28**, 383 – 390.

## P

---

- [PAD 83] J. C. Padget, P. J. Moreland:  
*Use of AC Impedance in the Study of the Anti-Corrosive Properties of Chlorine-Containing Vinyl Acrylic Latex Co-Polymer;*  
J. Coating Technol. (1983) **55**, 39 – 51.
- [PAR 80] H. H. Paradies:  
*Shape and Size of a Non-Ionic Surfactant Micelle – Triton X-100 in Aqueous-Solution;*  
J. Phys. Chem. (1980) **84**, 599 – 607.
- [PAT 79] T. C. Patton:  
*Paint Flow and Pigment Dispersion;*  
Wiley, New York (1979).
- [PEC 85] R. Pecora:  
*Dynamic Light Scattering;*  
Plenum Press, New York (1985).
- [PEC 90] O. Pekcan, M. A. Winnik, M. D. Croucher:  
*Fluorescence Studies of Polymer Colloids. 25. Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation in Poly(methyl methacrylate) Nonaqueous Dispersion Particles;*  
Macromolecules (1990) **23**, 2673 – 2678.
- [PEI 89] C. N. Peiss:  
*Evaporation of Small Water Drops Maintained at Constant Volume;*  
J. Appl. Phys. (1989) **65**, 5235 – 5236.
- [PEK 93] O. Pekcan, M. Canpolat, A. Gocmen:  
*Characteristics of Chain Diffusion During Latex Film Formation Using Steady-State Fluorescence Technique;*  
Eur. Polym. J. (1993) **29**, 115 – 120.
- [PEK 93B] O. Pekcan, M. Canpolat, A. Gocmen:  
*Variation in Optical-Density During Latex Film Formation – Interdiffusion of Fluorescence-Labeled Polymers;*  
Polymer (1993) **34**, 3319 – 3321.
- [PEN 90] M. H. G. M. Penders, A. Vrij:  
*A Small-Angle Neutron Scattering Study on Polydisperse Silica Spheres Coated with Polyisobutene;*  
Colloid Polym. Sci. (1990) **268**, 823 – 831.
- [PER 58] J. K. Percus, G. J. Yevick:  
*Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates;*  
Phys. Rev. (1958) **110**, 1 – 13.

- [PHI 89] A. P. Philipse, C. Smits, A. Vrij:  
*A Light-Scattering Contrast Variation Study on Nonaqueous Suspensions of Coated Silica Spheres;*  
J. Colloid Interf. Sci. (1989) **129**, 335 – 352.
- [POE 86] G. Poehlein:  
*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 6, Emulsion Polymers;*  
Wiley, New York (1986).
- [PRE 98] T. Preis, R. Biehl, T. Pahlberg:  
*Phasen- und Fließverhalten einer kolloidalen Dispersion bei stationärer Strömung;*  
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Bayreuth (1998), 378.
- [PRO 96] T. Provder, M. A. Winnik, M. W. Urban (Eds.):  
*Filmformation in Waterborne Coatings;*  
ACS Symposium Series (1996) **648**.
- [PUS 90] P. N. Pusey, H. N. W. Lekkerkerker, E. G. D. Cohen, I. M. deSchepper:  
*Analogies Between the Dynamics of Concentrated Charged Colloidal Suspensions and Dense Atomic Liquids;*  
Physica A (1990) **164**, 12 – 27.

## R

---

- [RAU 95] M. Rauscher, T. Salditt, H. Spohn:  
*Small-Angle X-Ray Scattering Under Grazing Incidence: The Cross Section in the Distorted-Wave Born Approximation;*  
Phys. Rev. B (1995) **52**, 16855 – 16863.
- [RAW 55] F. F. Rawlings Jr., E. C. Lingafelter:  
*X-Ray Crystallography of the Sodium n-Alkyl Sulfates;*  
J. Am. Chem. Soc. (1955) **77**, 870 – 872.
- [REI 69] H. Reinhard:  
*Dispersionen synthetischer Hochpolymere. Teil II: Anwendungen;*  
Springer-Verlag, Berlin (1969).
- [RIE 92] J. Rieger, E. Hädicke, G. Ley, P. Lindner:  
*Crystals Made of Close-Packed Polymeric Spheres: A Neutron Scattering Study on Latex Films;*  
Phys. Rev. Lett. (1992) **68**, 2782 – 2785.
- [RIE 95] J. Rieger, O. Dippel, E. Hädicke, G. Ley, P. Lindner:  
*Crystals Made of Close-Packed Polymeric Spheres A Neutron Scattering Study on Latex Films;*  
In: Colloidal Polymer Particles, Eds.: J. W. Goodwin, R. Buscall, Academic Press, London (1995), 29 – 48.
- [RIE 96] J. Rieger:  
*Neutronenkleinwinkelstreuung an polymeren Systemen;*  
In: Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie,  
27. IFF-Ferientschule, Forschungszentrum Jülich (1996) C7.25.
- [ROB 71] A. D. Roberts, D. Tabor:  
*The Extrusion of Liquids between Highly Elastic Solids;*  
Proc. R. Soc. Lond. A (1971) **325**, 323 – 345.
- [ROT 76] C. Roth, J. Gebhart, G. Heigwer:  
*Size Spectrometry of Submicron-Aerosols by Counting Single Particles Illuminated by Laser Light. I. Instrumentation and Calibration;*  
J. Colloid Interf. Sci. (1976) **54**, 265 – 277.

- [ROT 98] J. Rottstegge:  
*Festkörper NMR Untersuchungen zur Filmbildung von Latexdispersionen;*  
Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1998).
- [ROU 91] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn, J. A. Wilson:  
*Studies on Polymer Latex Films. 1. A Study of Latex Film Morphology;*  
Polym. Int. (1991) **24**, 87 – 94.
- [ROU 92A] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn:  
*Studies on Polymer Latex Films. 2. Effect of Surfactants on the Water-Vapor Permeability of Polymer Latex Films;*  
Polym. Int. (1992) **27**, 43 – 50.
- [ROU 92B] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn:  
*Studies on Polymer Latex Films. 3. Permeability of Latex Films to Aqueous Organic Solutes;*  
Polym. Int. (1992) **27**, 51 – 55.
- [ROU 93C] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn:  
*Studies on Polymer Latex Films. 4. Comparison of the Permeability of Latex and Solvent-Cast Films;*  
Polym. Int. (1992) **27**, 305 – 308.
- [RUS 89] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter:  
*Colloidal Dispersions;*  
Cambridge University Press, Cambridge (1989).

## S

---

- [SAL 94] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl:  
*Kinetic Roughness of Amorphous Multilayers Studies by Diffuse X-Ray Scattering;*  
Phys. Rev. Lett. (1994) **73**, 16, 2228 – 2231.
- [SAL 95A] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, G. Goerigk:  
*Non-Spekular X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers with Small-Angle Scattering Equipment;*  
J. Phys. D: Appl. Phys. (1995) **28**, A236 – A240.
- [SAL 95B] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, B. Reinker, M. Moske, K. Samwer:  
*Determination of the Height-Height Correlation-Function of Rough Surfaces from X-Ray Scattering;*  
Europhys. Lett. (1995) **32**, 331 – 336.
- [SAL 95C] T. Salditt, T. H. Metzger, Ch. Brandt, U. Klemradt, J. Peisl:  
*Determination of the Static Scaling Exponent of Self-Affine Interfaces by Nonspecular X-Ray Scattering;*  
Phys. Rev. B (1995) **51**, 9, 5617 – 5627.
- [SAR 91] D. Sarid:  
*Scanning Force Microscopy;*  
Oxford University Press, New York (1991).
- [SCH 97] D. W. Schubert:  
*Spin Coating as a Method for Polymer Molecular Weight Determination;*  
Polym. Bull. (1997) **38**, 177 – 184.

- [SHE 65] D. P. Sheetz:  
*Formation of Films by Drying of Latex;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1965) **9**, 3759 – 3773.
- [SHE 93] J. G. Sheehan, K. Takamura, H. T. Davis, L. E. Scriven:  
*Microstructure Development in Particulate Coatings Examined with Cryogenic Scanning Electron Microscopy;*  
Tappi J. (1993) **76**, 93 – 101.
- [SMI 48A] W. V. Smith, R. H. Ewart:  
*Kinetics of Emulsion Polymerisation;*  
J. Chem. Phys. (1948) **16**, 592 – 599.
- [SMI 48B] W. V. Smith:  
*The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerisation;*  
J. Amer. Chem. Soc. (1948) **70**, 3695 – 3702.
- [SMI 49] W. V. Smith:  
*Chain Initiation in Styrene Emulsion Polymerisation;*  
J. Amer. Chem. Soc. (1949) **71**, 4077 – 4082.
- [STA 78] H. Stabinger, O. Kratky:  
*New Technique for Measurement of Absolute Intensity of X-Ray Small-Angle Scattering – Moving Slit Method;*  
Makromol. Chem. (1978) **179**, 1655 – 1659.
- [STR 70] G. R. Strobl:  
*A New Method for Evaluating Slit-Smeared Small-Angle X-Ray Scattering Data;*  
Acta Crystallographica (1970) **A26**, 367 – 373.
- [STU 65] H. B. Stuhmann, R. G. Kirste:  
*Elimination der intrapartikulären Untergrundstreuung bei der Röntgenkleinwinkelstreuung an kompakten Teilchen;*  
Z. Phys. Chem. NF (1965) **46**, 247 – 250.
- [STU 67] H. B. Stuhmann, R. G. Kirste:  
*Elimination der intrapartikulären Untergrundstreuung bei der Röntgenkleinwinkelstreuung an kompakten Teilchen. II;*  
Z. Phys. Chem. NF (1967) **56**, 334 – 337.
- [STU 95] H. Stuhmann, K. Bittner, R. Kampmann, R. Wagner:  
*Experimentiereinrichtungen am Forschungsreaktor FRG-1;*  
GKSS-Forschungszentrum, Geesthacht (1995).
- [SUL 73] D. A. Sullivan:  
*Water and Solvent Evaporation from Latex and Latex Paint Films;*  
J. Paint Technol. (1975) **47**, 610, 60 – 69.
- [SUM 87] G. C. Summerfield, R. Ullman:  
*Analysis of Diffusion Processes in Bulk Polymer by Small-Angle Neutron Scattering;*  
Macromolecules (1987) **20**, 401 – 404.
- [SUM 88] G. C. Summerfield, R. Ullman:  
*Polymer Diffusion by Small-Angle Neutron Scattering. An Apparent Paradox;*  
Macromolecules (1988) **21**, 2643 – 2644.
- [SUN 77] S. Sundell:  
*Crystal-Structure of Sodium Dodecylsulfate;*  
Acta Chem. Scand. Ser. A (1977) **31**, 799 – 807.

## T

---

- [THO 91] T. A. Thorstenson, K. W. Evanson, M. W. Urban:  
*Forces Governing Mobility of Surfactants in Latices;*  
Abstr. Pap. Am. Chem. S. (1991) **201**, 115-PMSE Part 2.
- [THO 93A] T. A. Thorstenson, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT-IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*4. The Effect of Surfactant Structure on the Copolymer Surfactant interactions;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1993) **47**, 1381 – 1386.
- [THO 93B] T. A. Thorstenson, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT-IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*5. The Effects of Copolymer Composition on Surfactant Exudation;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1993) **47**, 1387 – 1393.
- [THO 93C] T. A. Thorstenson, L. K. Tebelius, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT-IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*6. Orientation and Spatial-Distribution of Acid Functionalities at the Film-Substrate Interface;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1993) **49**, 103 – 110.
- [THO 93D] T. A. Thorstenson, L. Tebelius, M. W. Urban:  
*Surface and Interfacial FT-IR Spectroscopic Studies of Latexes.*  
*7. EA/MAA Latex Suspension Stability and Surfactant Migration;*  
J. Appl. Polym. Sci. (1993) **50**, 1207 – 1215.
- [THO 93E] T. A. Thorstenson, K. W. Evanson, M. W. Urban:  
*Film Air and Film Substrate Interfaces of Latex Films Monitored by Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy;*  
Adv. Chem. Ser. (1993) **236**, 305 – 331.
- [THO 93F] T. A. Thorstenson, L. K. Tebelius, M. W. Urban:  
*Mobility and Surfactant Migration in EA/MAA Latex Films – ATR FT-IR Spectroscopic Study;*  
Abstr. Pap. Am. Chem. S. (1993) **205**, 115-PMSE Part 2.
- [THO 93G] T. A. Thorstenson, M. W. Urban:  
*The Mobility and Orientation of Surfactant Molecules in Latex Films – An ATR FT-IR Spectroscopic Study;*  
Abstr. Pap. Am. Chem. S. (1993) **206**, 91-PMSE Part 2.
- [THO 94] T. A. Thorstenson, J. B. Huang, M. W. Urban:  
*Mobility and Distribution of Silicone Additives in Coatings – A Spectroscopic Study;*  
Prog. Org. Coat. (1994) **24**, 341 – 358.

## U

---

- [URB 90] M. W. Urban, K. W. Evanson:  
*Factors Governing Surfactant Assembly at the Latex Film Interfaces – An FT-IR Spectroscopic Study;*  
Polym. Commun. (1990) **31**, 279 – 282.

## V

---

- [VAN 73] J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, W. K. Carrington:  
*The transport of water through latex films;*  
J. Polymer Sci. Symp. (1973) **41**, 155 – 174.
- [VAN 92A] A. van Tent, K. te Nijenhuis:  
*Turbidity Study of the Process of Film Formation of Thin Films of Aqueous Dispersions;*  
Prog. Org. Coating (1992) **20**, 459 – 470.
- [VAN 92B] A. van Tent, K. te Nijenhuis:  
*Turbidity Study of the Process of Film Formation of Polymer Particles in Drying Thin Films of Acrylic Latices;*  
J. Coll. Interface Sci. (1992) **150**, 97 – 114.
- [VAN 92C] A. van Tent:  
*Turbidity Study of the Process of Film Formation of Polymerparticles in Drying Thin Films of Acrylic Latices;*  
Dissertation, Technische Universität van Delft, Niederlande (1992).
- [VER 94] H. Versmold, P. Lindner:  
*Reinterpretation of Small-Angle Neutron Scattering Studies on Ordered Colloid Dispersions;*  
Langmuir (1994) **10**, 3043 – 3045.
- [VER 95] H. Versmold:  
*Neutron Diffraction from Shear Ordered Colloidal Dispersions;*  
Phys. Rev. Let. (1995) **75**, 763 – 766.
- [VOL 93] B. Vollmert:  
*Polymer Chemistry;*  
Springer Verlag, Berlin (1993).
- [VOY 58] S. S. Voyutskii:  
*Amendment to the Paper by Bradford, Brown, and Co-Workers: „Concerning Mechanism of Film Formation from High Polymer Dispersions“;*  
J. Polym. Sci. (1958) **32**, 528 – 530.
- [VOY 63] S. S. Voyutski:  
*Autohesion and Adhesion of High Polymers;*  
Wiley, New York (1963).
- [VRI 79] A. Vrij:  
*Mixtures of Hard Spheres in the Percus-Yevick Approximation. Light Scattering at finite Angles;*  
J. Chem. Phys. (1979) **71**, 3267 – 3270.

## W

---

- [WAG 91] N. J. Wagner, R. Krause, A. R. Rennie, B. D'Aguzzo, J. Goodwin:  
*The Microstructure of Polydisperse, Charged Colloidal Suspensions by Light and Neutron-Scattering;*  
J. Chem. Phys. (1991) **95**, 494 – 508.
- [WAG 95] H. Wagner:  
*Dielektrische Spektroskopie an Polymeren: Feldrelaxation in der Zeitdomäne;*  
Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1995).

- [WAG 00] H. Wagner:  
Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2000) in Vorbereitung.
- [WAN 90] Y. Wang, M. A. Winnik:  
*Latex Film Formation. 3. Effect of a Coalescing Aid on Polymer Diffusion in Latex Films;*  
Macromolecules (1990) **23**, 4731 – 4732 .
- [WAN 91] Y. Wang, C.-L. Zhao, M. A. Winnik:  
*Molecular Diffusion and Latex Film Formation: An Analysis of Direct Nonradiative Energy Transfer Experiments;*  
J. Chem. Phys. (1991) **95**, 2143 – 2153.
- [WAN 92A] Y. Wang, D. Juhué, M. A. Winnik, O. M. Leung, M. C. Goh:  
*Atomic Force Microscopy Study of Latex Film Formation;*  
Langmuir (1992) **8**, 760 – 762.
- [WAN 92B] Y. Wang, A. Kats, D. Juhué, M. A. Winnik, R. R. Shivers, C. Dinsdale:  
*Freeze-Fracture Studies of Latex Films Formed in the Absence and Presence of Surfactant;*  
Langmuir (1992) **8**, 1435 – 1442.
- [WAN 93] Y. Wang, M. A. Winnik:  
*Polymer Diffusion across Interfaces in Latex Films;*  
J. Phys. Chem. (1993) **97**, 2507 – 2515.
- [WAN 93B] Y. Wang, M. A. Winnik:  
*Energy-Transfer Study of Polymer Diffusion in Melt-Pressed Films of Poly(methyl methacrylate);*  
Macromolecules (1993) **26**, 3147 – 3150.
- [WAR 72] H. Warson:  
*The Application of Synthetic Resin Emulsions;*  
Benn Publishers, London (1972).
- [WEI 83] A. Weiss, H. Witte:  
*Kristallstruktur und chemische Bindung;*  
Verlag Chemie, Weinheim (1983), 35.
- [WIN 92] M. A. Winnik, Y. Wang, F. Haley:  
*Latex Film Formation at the Molecular Level: The Effect of Coalescing Aids on Polymer Diffusion;*  
J. Coat. Technol. (1992) **64**, 51 – 61.
- [WIN 95] M. A. Winnik, R. R. Shivers, B. Clubb:  
*Polymer Blends Latex Films: Morphology and Transparency;*  
Macromolecules (1995) **28**, 7671 – 7682.
- [WIN 96] M. A. Winnik, J. Feng:  
*Latex Blends: An Approach to Zero VOC Coating;*  
J. Coating Technol. (1996) **68**, 39 – 50.
- [WIN 97A] M. A. Winnik:  
*Latex Film Formation;*  
Curr. Opin. Colloid In. (1997) **2**, 192 – 199.
- [WIN 97B] M. A. Winnik:  
*The Formation and Properties of Latex Films;*  
In: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers;*  
Eds.: P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, New York, Wiley (1997), 468 – 518.

[WÖL 87] E. R. Wölfel:  
*Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse;*  
Vieweg, Braunschweig, 3. Aufl. (1987)

[WOO 94] R. P. Wool:  
*Structure and Strength of Polymer Interfaces;*  
Hanser Press, New York (1994).

## Y

---

[YON 63] Y. Yoneda:  
*Anomalous Surface Reflection of X-Rays;*  
Phys. Rev. (1963) **131**, 2010 – 2013.

[YOO 90] J. N. Yoo, L. H. Sperling, C. J. Glinka, A. Klein:  
*Characterization of Film Formation from Polystyrene Latex Particles via SANS. 1. Moderate Molecular Weight;*  
Macromolecules (1990) **23**, 3962 – 3967.

[YOO 91] J. N. Yoo, L. H. Sperling, C. J. Glinka, A. Klein:  
*Characterization of Film Formation from Polystyrene Latex Particles via SANS. 2. High Molecular Weight;*  
Macromolecules (1991) **24**, 2868 – 2876.

## Z

---

[ZEC 90] H. Zeccha:  
*Preparation of Monodisperse Latexes and Study of their Rheological Properties;*  
Makromol. Chem.; Macromol. Symp. (1990) **31**, 169 200.

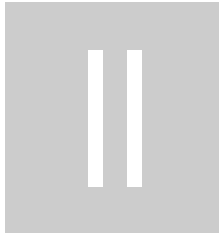
[ZHA 90] C.-L. Zhao, Y. Wang, Z. Hruska, M. A. Winnik:  
*Molecular Aspects of Latex Film Formation: An Energy-Transfer Study;*  
Macromolecules (1990) **23**, 4082 – 4087.

[ZOS 92] A. Zosel:  
*Film Formation of Lattices with Cross-Linked Particles;*  
Polym. Bull. (1992) **27**, 459 – 464.

[ZOS 93] A. Zosel, G. Ley:  
*Influence of Cross-Linking on Structure, Mechanical-Properties, and Strength of Latex Films;*  
Macromolecules (1993) **26**, 2222 – 2227.

[ZOS 96A] A. Zosel, G. Ley:  
*Role of Interdiffusion in Film Formation of Polymer Lattices;*  
ACS Sym. Ser. (1996) **648**, 154 – 162.

[ZOS 96] A. Zosel, G. Ley:  
*Film Formation from Polymer Lattices;*  
Progr. Colloid Polym. Sci. (1996) **101**, 86 – 92.



## Publikationen und Konferenzbeiträge

- M. Casagrande, P. Vanoorne, C. Lorenz, A. Vix, P. Müller-Buschbaum, M. Stamm, S. Cunis, G. von Krosigk, U. Lode, R. Gehrke:  
*Film Formation with Latex Particles;*  
HASYLAB Jahresbericht (1996) I, 432.
- M. Casagrande, S. Krieger, A. Du Chesne, M. Stamm:  
*Emulgatorverteilung in verfilmten Polymerdispersionen;*  
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Münster (1997) PO 5.4, 946.
- M. Casagrande, P. Müller-Buschbaum, J. Gutmann, H. Ladynski, M. Stamm, G. von Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke, P. Fischer:  
*Ordering of Aqueous Dispersions During Film Formation;*  
HASYLAB Jahresbericht (1997) I, 648.
- M. Casagrande, S. Krieger, A. Du Chesne, M. Stamm:  
*Kristallisation von Emulgator in Latexfilmen;*  
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Frühjahrstagung Bayreuth (1998) PO 6.6, 363.
- P. Müller-Buschbaum, M. Casagrande, J. Gutmann, T. Kuhlmann, M. Stamm, G. v. Krosigk, U. Lode, S. Cunis, R. Gehrke:  
*Determination of Micrometer Length Scales with an X-Ray Reflection Ultra Small-Angle Scattering Set-up;*  
Europhys. Lett. (1998) **42**, 5, 517 – 522.
- M. Casagrande, C. Heldmann, U. Pawelzik, M. Stamm:  
*Influence of Composition on the Interdiffusion of Poly(vinyl acetate) Latex Particles;*  
Progr. Colloid Polym. Sci. (2000) **115**, 128 – 133.
- M. Casagrande, A. Du Chesne, S. Krieger, M. Stamm:  
*Latex Film Formation: Drying and Skinning – an Investigation by Microscopy and Scattering Techniques;*  
In Vorbereitung.

# IV

## Weitere Messungen und Meßdaten

- A. Untersuchungen an Weißlackfilmen  
mit Röntgenultrakleinwinkelstreuung..... 203
  
- B. Vergleich der USAX-Messungen  
in Reflektions- und Transmissionsgeometrie ..... 209
  
- C. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen  
des Saatlatex KRBMFT 68 ..... 211
  
- D. IR-Spektroskopie zur kontinuierlichen Bestimmung  
des Wassergehalts in trocknenden Latexfilmen ..... 215
  
- E. Zur Untersuchung der heterogenen Trocknung:  
Vollständige Abfolge der Streubilder einer vertikalen Meßserie .... 217

# A

## Untersuchungen an Weißlackfilmen mit Röntgenultrakleinwinkelstreuung

Vergleichende Untersuchungen an Weißlacken und den zugehörigen Dispersionen ohne Pigmente sollten Informationen über die Bildung von Farbfilmen liefern und den Einfluß der Pigmente auf den Verfilmungsprozeß beleuchten. Wie die folgenden Ergebnisse demonstrieren, war dies für Systeme, die Farbpigmente enthielten, mit Hilfe von Streumethoden jedoch weder in Transmissions- noch in Reflektionsgeometrie möglich.

### Transmissionsgeometrie

Die Pigmente enthaltenden Proben des Weißlacks 5W3 weisen sowohl als konzentrierte Dispersion als auch als trockener Film eine wesentlich stärkere Streuung auf als die zugehörige Reinacrylatdispersion KR BMBF 5W2. Entsprechend liegt die Intensität in der Streukurve der konzentrierten Dispersion des Weißlacks um zwei Größenordnungen höher als die vergleichbare Dispersion ohne Pigmente (Abbildung 1). Für den getrockneten Film übersteigt die Streuintensität des Weißlacks in Abhängigkeit des Streuvektors  $Q$  die der Dispersion sogar um acht Größenordnungen (Abbildung 2). Der immense Unterschied im Streuvermögen wird bei einer linearen Gegenüberstellung besonders deutlich (Abbildung 3). Erklärbar ist dies durch den sehr starken Kontrast zwischen dem Polymer und den aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) bestehenden Pigmenten.

Die Streukurven der Dispersion ohne Pigmentzugabe weisen sowohl bei der konzentrierten Dispersion als auch beim getrockneten Film Modulationen auf, die Informationen über die Struktur der Dispersion enthalten (Abbildung 1 bzw. Abbildung 2, jeweils untere Kurve). Entsprechende Modulationen sind in der Streukurve des Weißlacks in beiden Fällen vollständig überdeckt und dadurch sind strukturelle Informationen über die Dispersion nicht zugänglich.

Entsprechende Modulationen in der Streukurve des Weißlacks, die auf die Pigmente zurückzuführen wären, sind nicht zu erkennen. Eine regelmäßige Anordnung der Pigmente, sowohl im Film als auch in Dispersion, kann daher auf der im Experiment untersuchten Längenskala von 300 bis 20 nm ausgeschlossen werden.

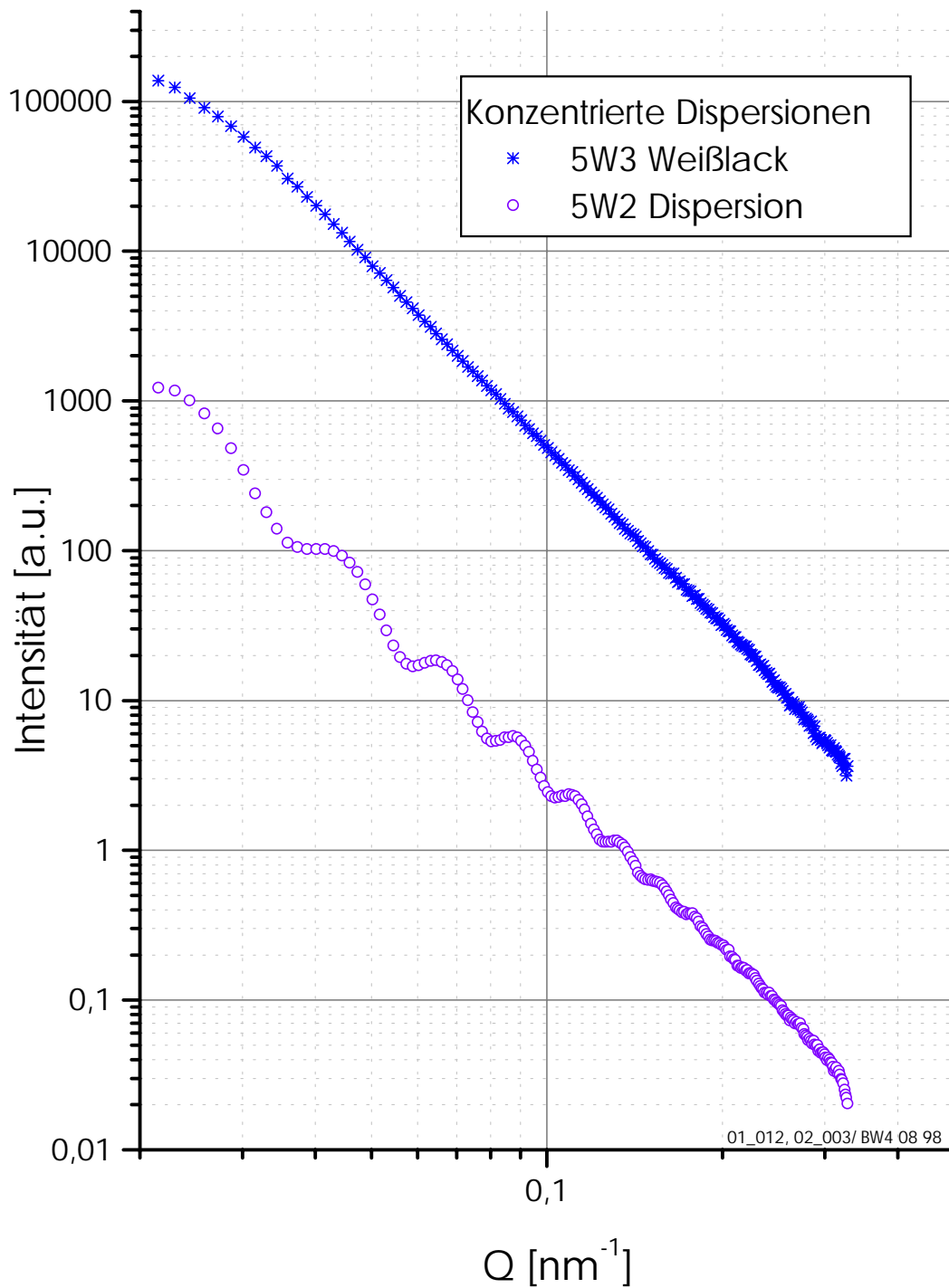


Abbildung 1: Röntgenultraleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie der konzentrierten Dispersion 5W2 (FSG = 50%) und des dazugehörigen Weißlacks 5W3 in doppellogarithmischer Auftragung. Die Intensitäten der Streukurven sind relativ zueinander vergleichbar.

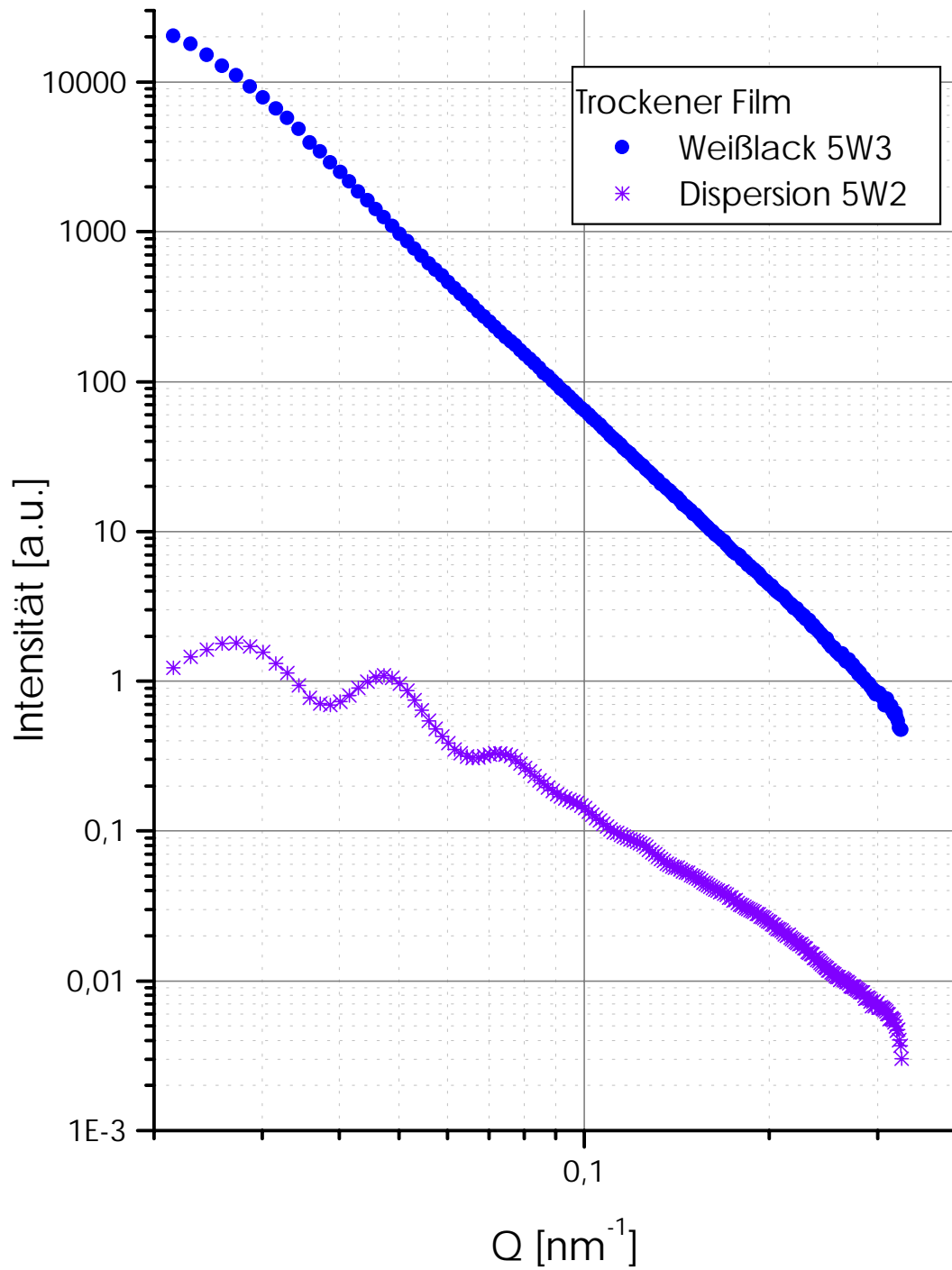


Abbildung 2: Röntgenultraleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie des trockenen Films der konzentrierten Dispersion 5W2 (untere Kurve) und des dazugehörigen Weißlacks 5W3 (obere Kurve) in doppellogarithmischer Auftragung. Die Intensitäten der Streukurven sind relativ zueinander vergleichbar.

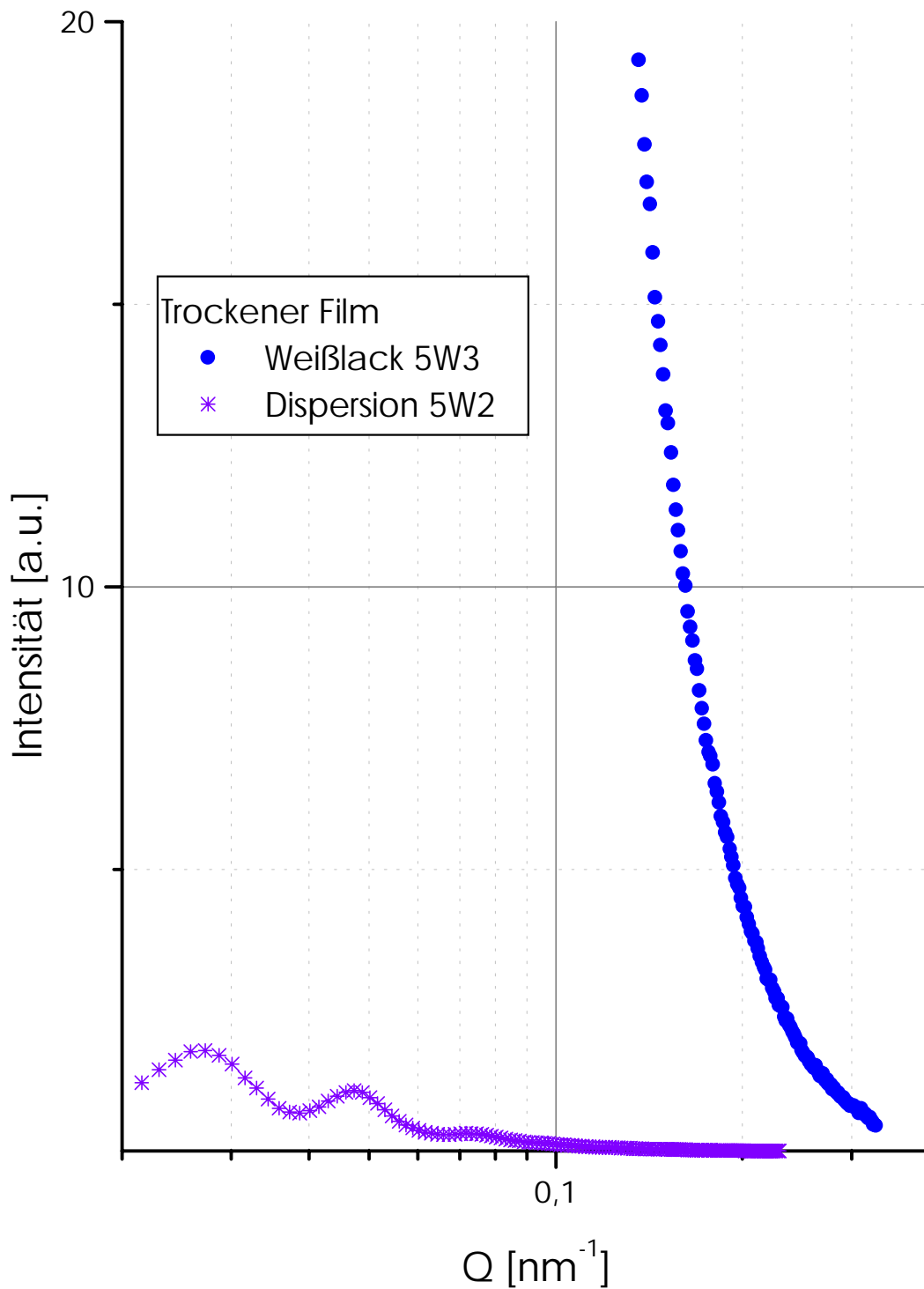


Abbildung 3: Röntgenultraleinwinkelstreuung in Transmissionsgeometrie des trockenen Films der konzentrierten Dispersion 5W2 (untere Kurve) und des dazugehörigen Weißlacks 5W3 (obere Kurve) in linearer Auftragung. Die Intensitäten der Streukurven sind relativ zueinander vergleichbar.

## Reflektionsgeometrie

Für die USAX-Messungen unter streifendem Einfall benötigt man sehr glatte Probenoberflächen. Daher wurden für diese Untersuchungen Filme der Dispersion und des zugehörigen Weißlacks mit Hilfe der Spincoat-Technik (Abschnitt 4.3.3) präpariert. Wie die Untersuchungen zeigen, sind die Oberflächen trotz der aufwendigen Präparation zu rau. Dies ist im Out-of-Plane-Scan an der geringen detektierten Intensität (Abbildung 4, untere Kurve, Messdauer von vier Stunden!) zu erkennen.

Offensichtlich ist bei dem untersuchten Lack der Anteil an Binder zu gering, so daß die Pigmente an der Oberfläche herausstehen, und eine sehr raue Oberfläche resultiert. Hier wären Untersuchungen an Systemen mit einer geringeren Oberflächenrauigkeit, beispielsweise durch einen höheren Anteil an Binder im Vergleich zum Pigment (Hochglanzlacke), erfolgversprechender.

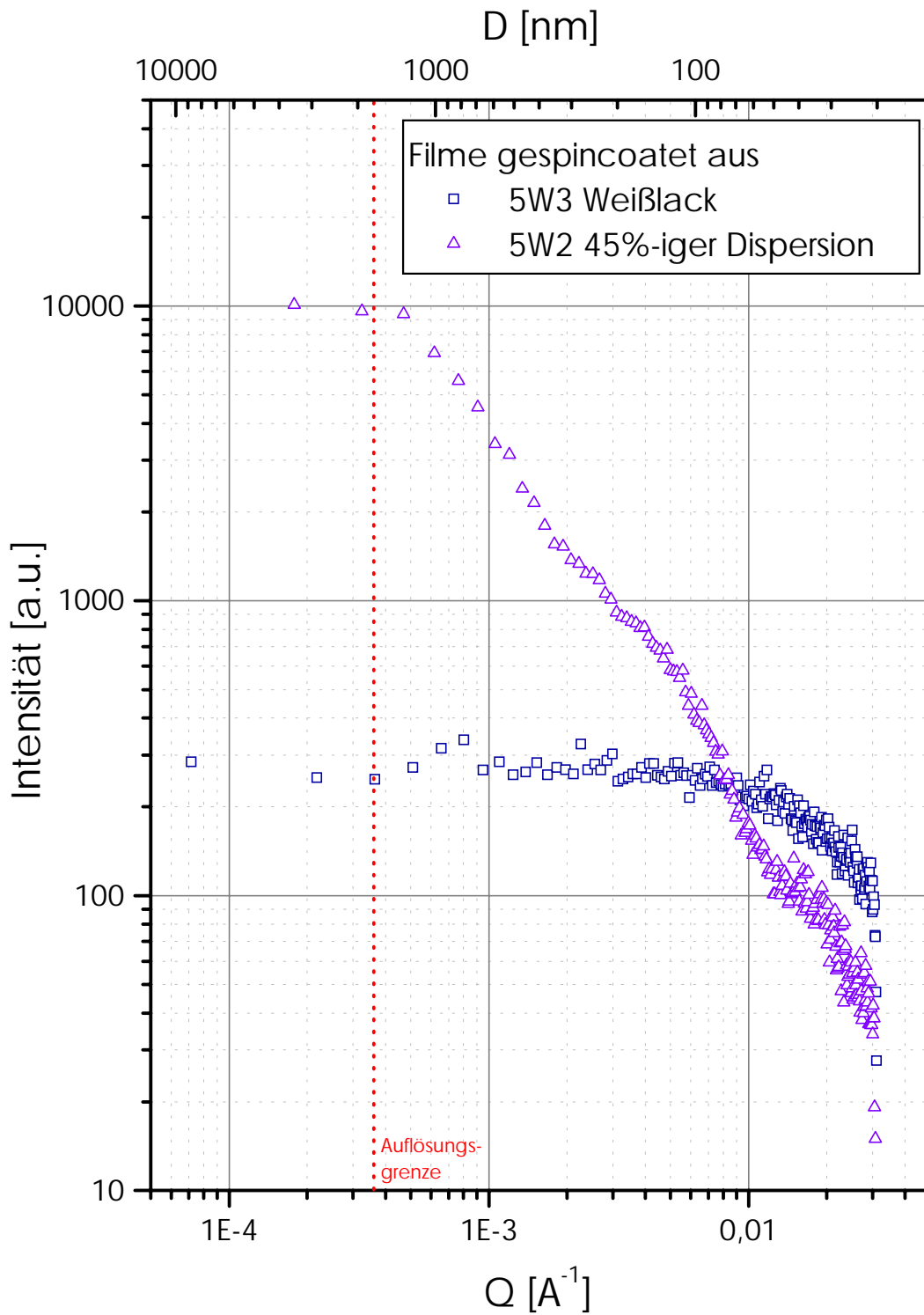


Abbildung 4: USAX-Messung unter streifendem Einfall der gespincoateten Filme der Dispersion 5W2 (obere Kurve) und des zugehörigen Weißlacks (untere Kurve) in doppellogarithmischer Auftragung. Die Meßdauer betrug für beide Streukurven jeweils vier Stunden.

## B

## Vergleich der USAX-Messungen in Reflektions- und Transmissionsgeometrie

In Abbildung 5 sind die Röntgenultrakleinwinkelkurven der getrockneten Filme der Probe 5W2 gegenübergestellt. Für die Probenpräparation wurde die Dispersion mit Hilfe der Rakelapparatur auf ein Glassubstrat aufgebracht und für einen Zeitraum von 48 h getrocknet. Die Messung in Reflektionsgeometrie wurde direkt an der Probe auf dem Glassubstrat durchgeführt. Für die Messung in Transmissionsgeometrie wurde der trockene Film vom Substrat vorsichtig abgelöst und dreifach gefaltet (8 Schichten, Probendicke 0,95 mm).

Der Vergleich zeigt, daß beide Streukurven für  $Q$ -Werte  $> 0,1 \text{ nm}^{-1}$  einen Abfall der Intensität mit der vierten Potenz des Streuvektors aufweisen. Die deutlichen Maxima, die in der in Transmissionsgeometrie gemessenen Streukurve auftreten, finden sich in dieser Form nicht in der entsprechenden, in Reflektionsgeometrie aufgenommenen Kurve wieder. Modulationen, die in dieser Streukurve im vergleichbaren Winkelbereich auftreten, konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Der Vergleich der Auflösungsgrenze verdeutlicht sehr anschaulich, daß in Reflektionsgeometrie wesentlich größere Objekte aufgelöst werden können.

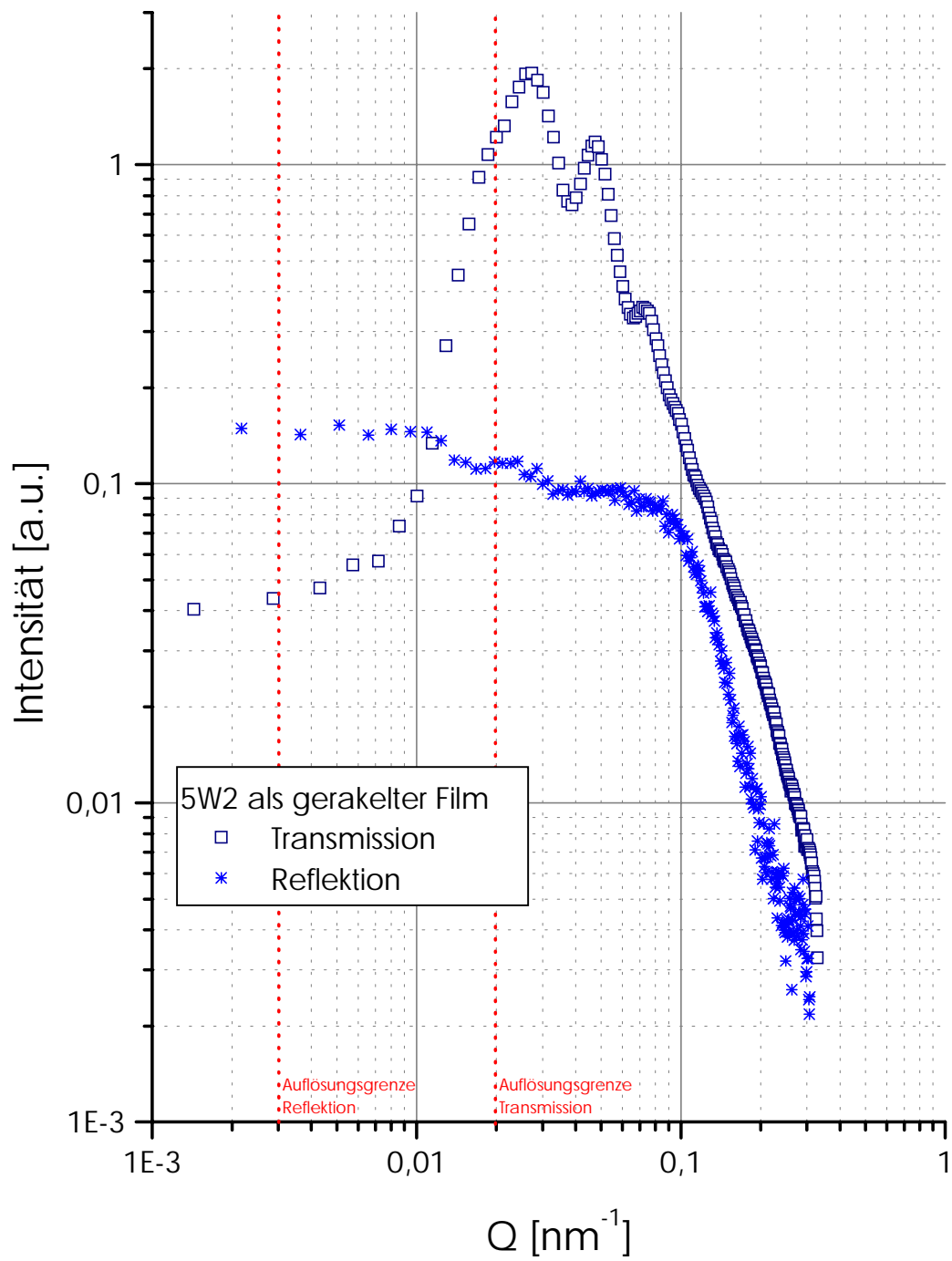


Abbildung 5: Gegenüberstellung der Röntgenultraleinwinkelstreu Kurven der Probe 5W2 als gerakelter Film in Transmissions- und Reflektionsgeometrie aufgenommen.



## Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen des Saatlatex KRBMFT 68

Mit dem Ziel, einen besseren Eindruck von der beim „Spin-Coaten“ resultierenden Filmoberfläche zu gewinnen, wurden die Proben rasterkraftmikroskopisch untersucht. Abbildung 6 zeigt die Aufnahmen der Oberfläche eines solchen Films, der durch Saatpolymerisation aus der Dispersion KRBMFT 8 entstandenen Probe KRBMFT 68 (siehe Kapitel 4.2.1.2), unmittelbar nach der Präparation (Zustand wurde durch schnelles Herunterkühlen nach Abschluß des „Spin-Coatens“ fixiert).

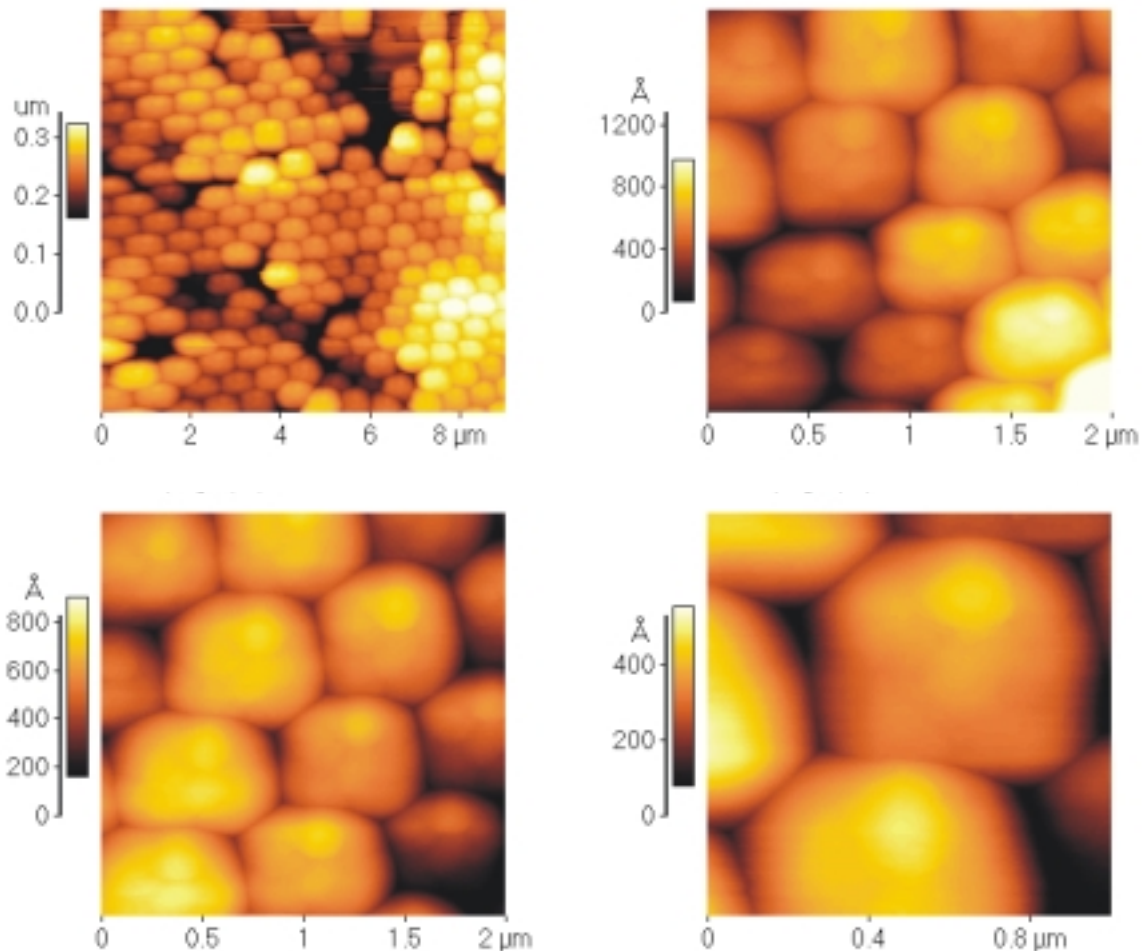


Abbildung 6: Rasterkraftmikroskopische Abbildung der Probenoberfläche eines durch „Spin-Coating“ hergestellten Films unmittelbar nach der Präparation.

In weiten Bereichen der Oberflächen ist eine regelmäßige hexagonale Anordnung der Partikel zu erkennen. Trotz des schnellen Herunterkühlens nach der Präparation ist bereits eine leichte Deformation der ursprünglich sphärischen Partikel zu erkennen. Einflüsse durch die Scherkräfte während der Präparation sind, soweit dies anhand dieser Bilder zu beurteilen ist, nicht erkennbar.

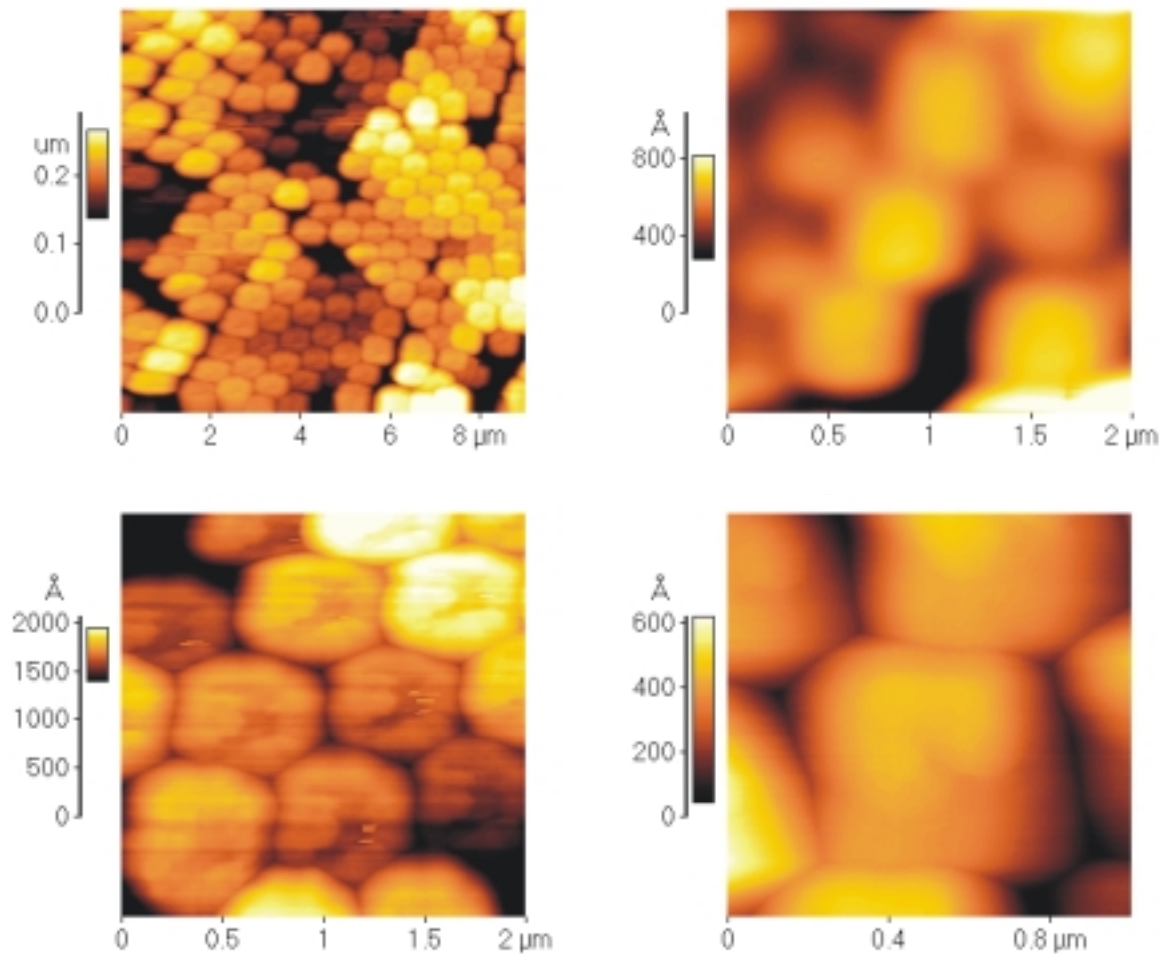


Abbildung 7: Rasterkraftmikroskopische Abbildung der Probenoberfläche eines durch „Spin-Coating“ hergestellten Films der Probe 68 nach einer Trocknungsdauer von 6 Stunden bei Zimmertemperatur.

Beim weiteren Trocknen des Films nimmt die Deformation der Partikel erwartungsgemäß zu. Darüber hinaus weisen die Latexpartikel eine Besonderheit auf, die bei entsprechenden Proben, die durch einfache, einstufige Emulsionspolymerisation entstanden sind (beispielsweise KRBMFT 5W2, KRBMFT 2), nicht zu beobachten ist. Es werden Inhomogenitäten innerhalb der Partikel sichtbar (dunkle Stellen auf den Partikeln, Abbildung 7, Bild links unten), die durch Trocknen bei höherer Temperatur noch deutlicher hervortreten. Abbildung 8

zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche nach einer Trocknungsdauer von 8 h bei 60°C.

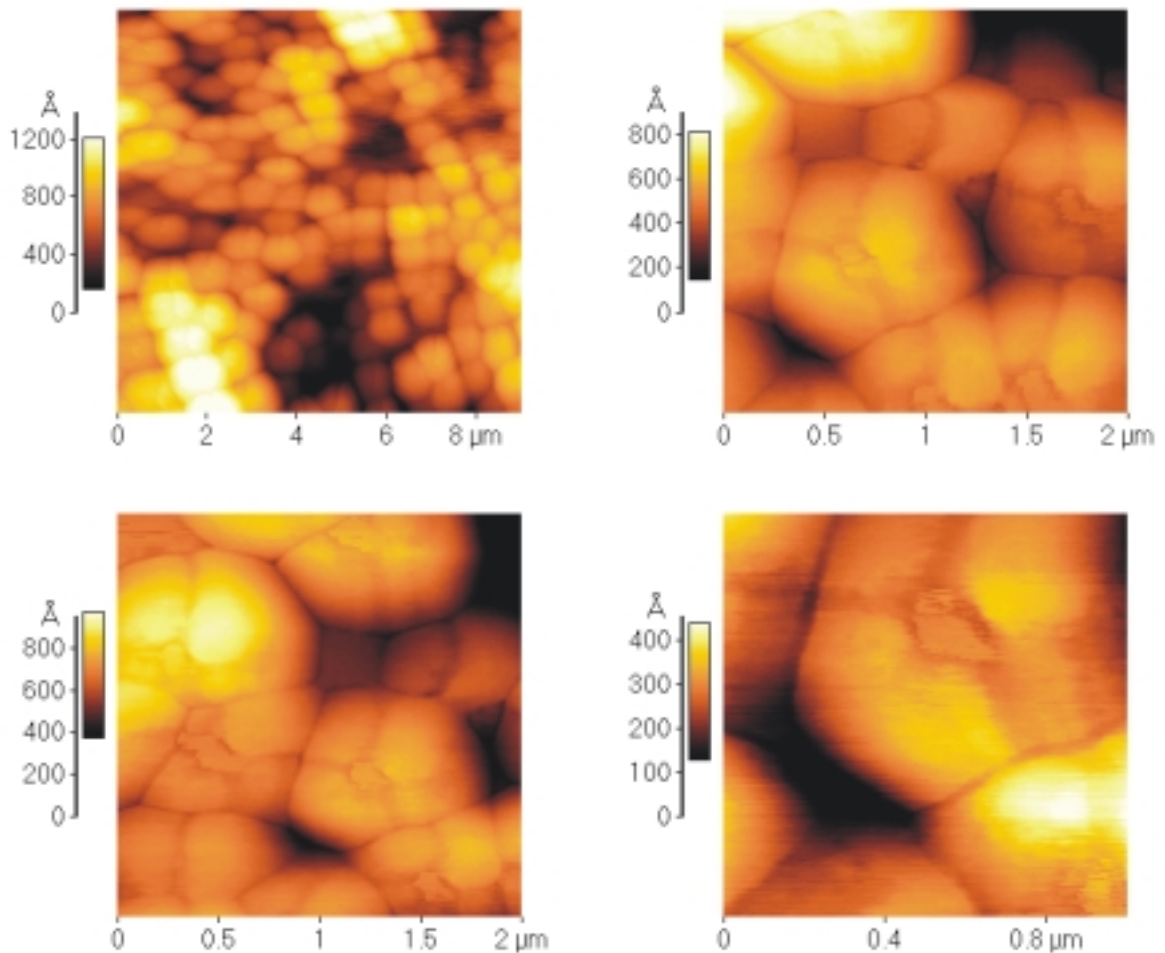


Abbildung 8: Rasterkraftmikroskopische Abbildung der Probenoberfläche eines durch „Spin-Coating“ hergestellten Films der Probe 68 nach einer Trocknungsdauer von 8 Stunden bei 60°C.

Offensichtlich gliedern sich die einzelnen Partikel während des „Breitlaufens“ in mehrere Untereinheiten auf und nehmen dadurch eine Form an, deren Aussehen eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Kürbis besitzt. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß durch die Saatpolymerisation bei der Probe KRBMFT 68 keine Dispersion mit isotrop homogenen Partikeln entstanden ist. Vielmehr besitzen die Partikel scheinbar eine innere Struktur, die erst durch das Tempern zum Vorschein kommt.

Ursache für eine solche komplexere Strukturierung könnten Inhomogenitäten in der Molekulargewichtsverteilung oder in der Vernetzung sein. Unregelmäßigkeiten im kinetischen Verlauf der Reaktion ebenso wie Inhomogenitäten beim Quellverhalten des Saatlatex in

Bezug auf die beiden verwendeten Monomere Methylmethacrylat und n-Butylacrylat könnten zu einer ungleichmäßigen räumlichen Verteilung der beiden Polymersorten und damit zu einer inneren Struktur der resultierenden Partikel führen. Genauere Aussagen können auf der Basis dieser Untersuchungen nicht gemacht werden, sondern bedürften einer eingehenderen Untersuchung.

## D

## IR-Spektroskopie zur kontinuierlichen Bestimmung des Wassergehalts in trocknenden Latexfilmen

Um eine Korrelation unabhängiger Messungen während der Trocknung von Latexfilmen zu ermöglichen, wurde eine Meßtechnik gesucht, die eine kontinuierliche Beobachtung des Wassergehalts erlaubt. In diesem Zusammenhang wurden Testmessungen im nahen Infrarot-Bereich (N-IR) an Filmen der Probe VAE-P1 [F1s 99] durchgeführt. In Abbildung 9 sind die Absorptionsspektren von Filmen mit unterschiedlichem Wassergehalt gezeigt.

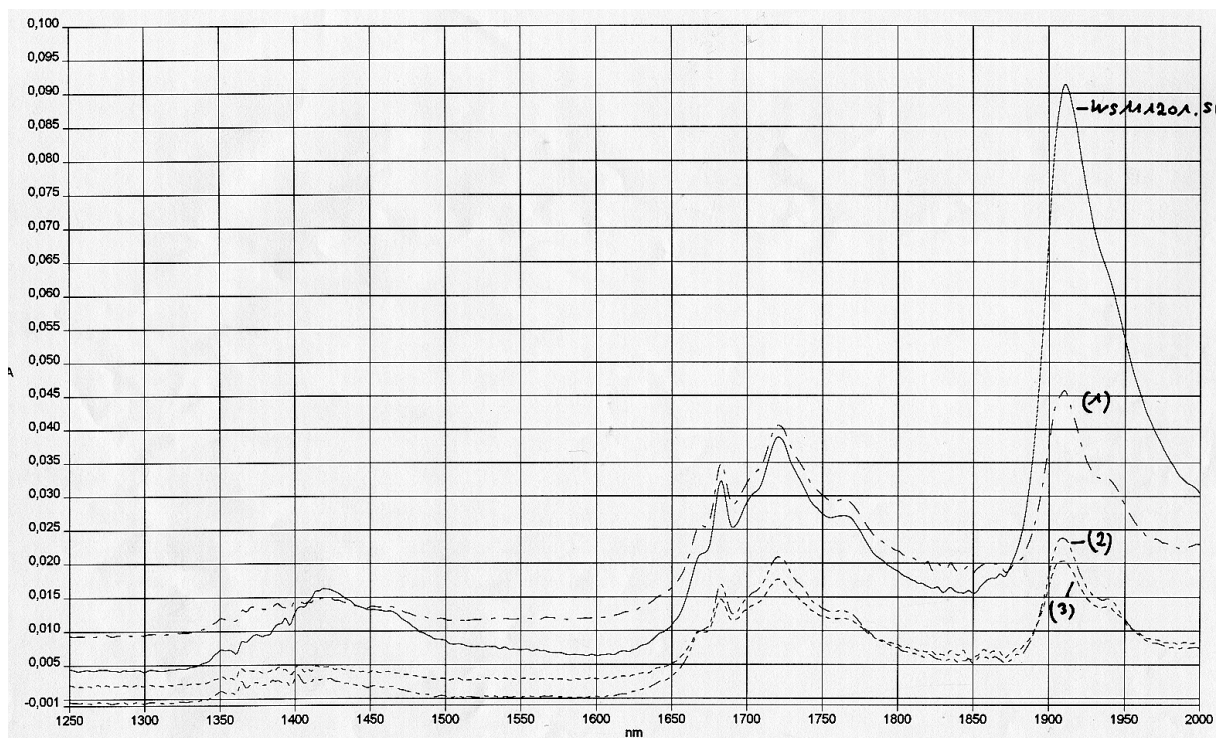


Abbildung 9: Infrarot-Absorptionsspektrum eines Films der Probe VAE P1 in Abhängigkeit des Wassergehalts. Neben der Wasserbande (1850 – 2000 nm) ist eine breite Polymerbande zwischen 1600 – 1850 nm zu erkennen.

Die Spektren weisen neben den Obertönen der Wasserbande bei 1850 – 2000 nm eine zweite Bande zwischen 1600 und 1850 nm auf, die durch Polymerschwingungen hervorgerufen wird. Es ist zu erkennen, daß die Absorption in den Obertönen der Wasserbande mit zunehmendem Wassergehalt in der Probe erwartungsgemäß deutlich zunimmt. Besonders interessant ist die Tatsache, daß bei diesem Probensystem für Wasser und Polymer zwei getrennte, sich nicht überlagernde Banden resultieren. Dies ermöglicht eine Normierung des

Wassergehalts auf den Polymergehalt im untersuchten Probenvolumen und damit eine Bestimmung des lokalen Wassergehalts innerhalb des trocknenden Films. Im Vergleich dazu ist mit einer gravimetrischen Bestimmung immer nur der Wassergehalt des gesamten Films, das heißt nur ein mittlerer Wassergehalt der Probe zugänglich. Insbesondere bei heterogen trocknenden Proben ist die Bestimmung von lokalen Wassergehalten innerhalb der einzelnen Trocknungsbereiche (siehe Kapitel 6) von großem Vorteil.

## E

## Zur Untersuchung der heterogenen Trocknung: Vollständige Abfolge der Streubilder einer vertikalen Meßserie

Zur Untersuchung der heterogenen Trocknung mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung wurden vertikale und horizontale Meßfolgen an den in abgedeckter Trocknungsgeometrie präparierten Proben durchgeführt. In Kapitel 6 ist nur ein kleiner Auszug des entstandenen Datenmaterials exemplarisch wiedergegeben. Im folgenden ist eine vollständige Meßserie eines „vertikalen Scans“ (siehe Abschnitt 6.3), der auch für die quantitative Auswertung verwendet wurde, dargestellt. Die gestreute Intensität ist jeweils in Form zweidimensionaler Konturplots als Funktion des Streuvektors dargestellt.

In der Abbildung sind die Intensitätsskala mit den Konturlinienniveaus und die Streuvektoren dargestellt. Bei den folgenden Abbildungen sind diese Angaben der Übersichtlichkeit halber nicht mehr gezeigt, gelten aber auch dort in unveränderter Form. Die neben den Bildern stehenden Zahlen beziehen sich auf den Untersuchungsort auf der Probe und bezeichnen den relativen Abstand zur Trocknungsfront (siehe hierzu Kapitel 6.3, Abbildung 6.5).

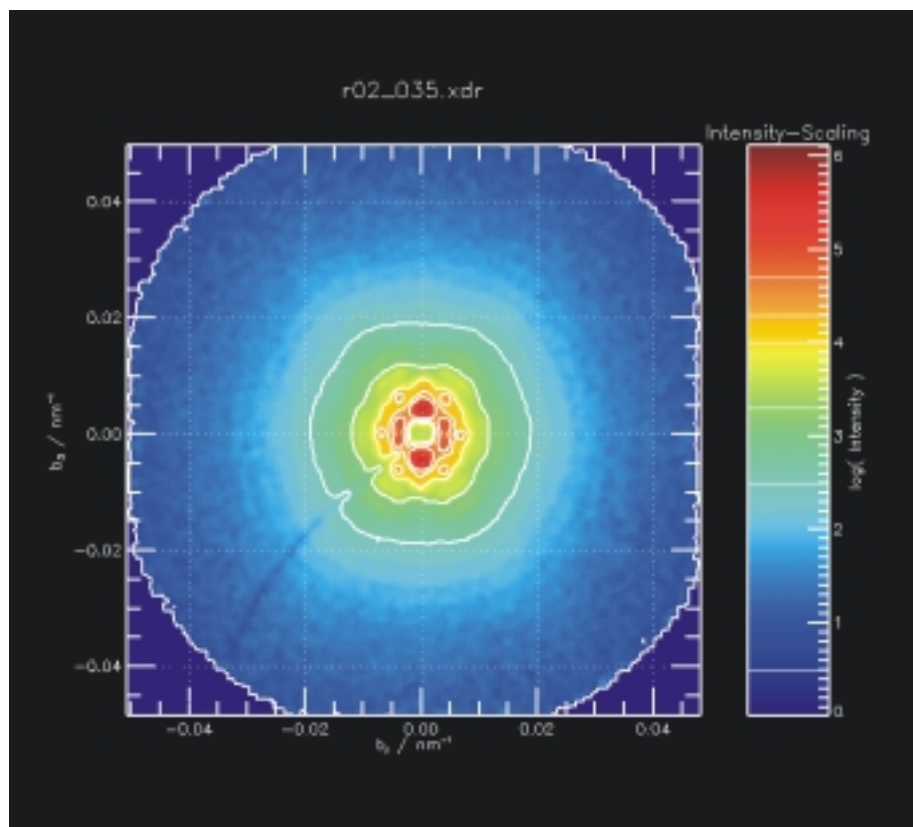
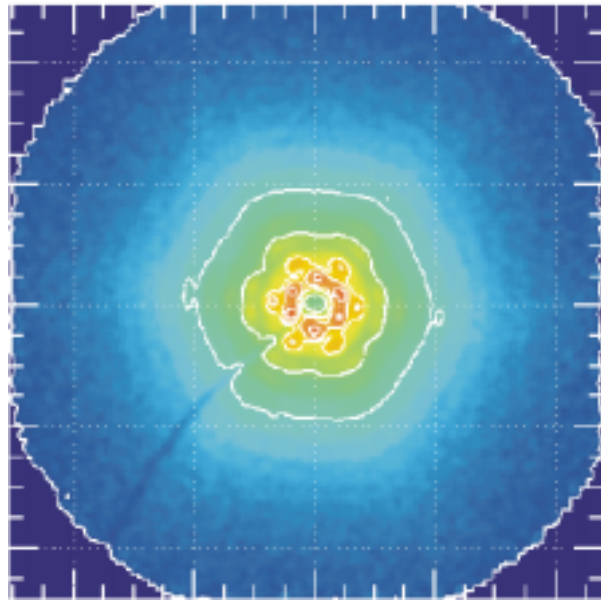
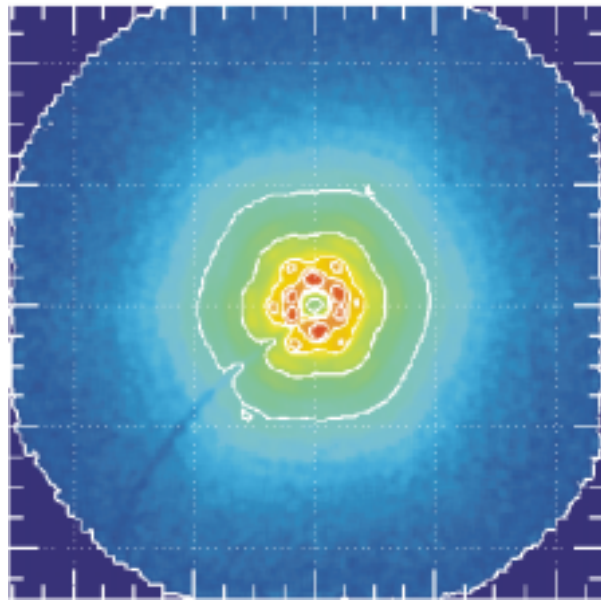


Abbildung 10: Zweidimensionaler Konturplot der Intensitätsverteilung einer Röntgenkleinwinkelstreuuntersuchung. Die Achsenbeschriftung bezeichnet den Streuvektor.

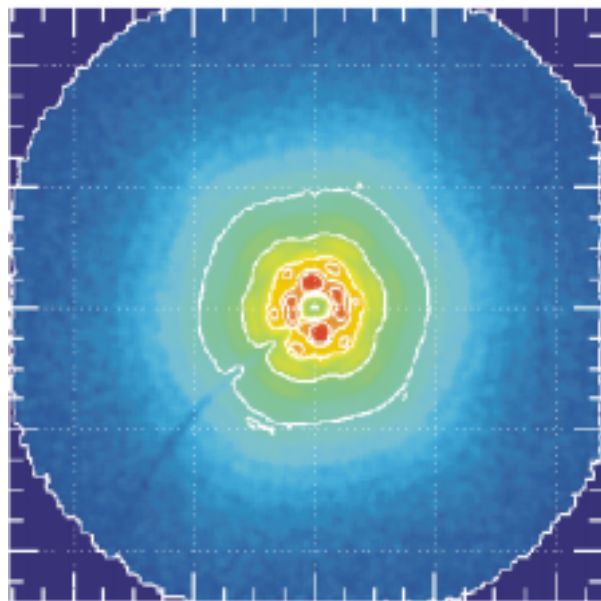
+12



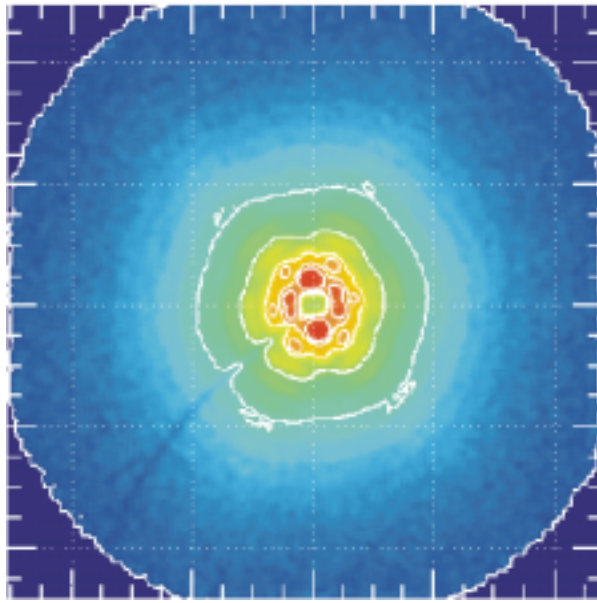
+11



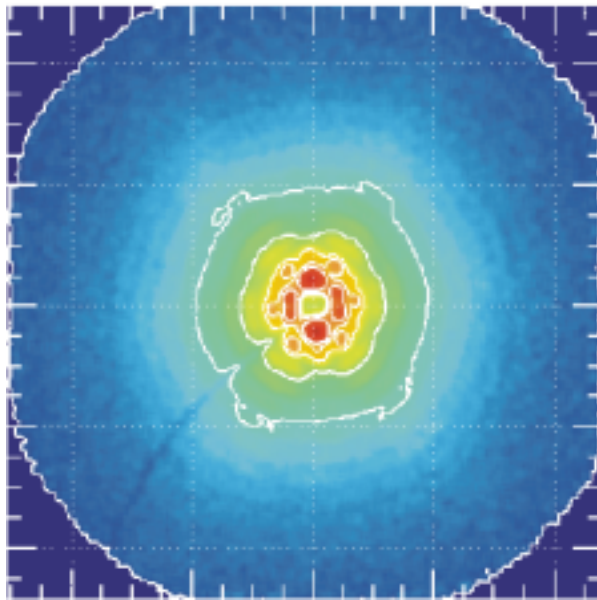
+10



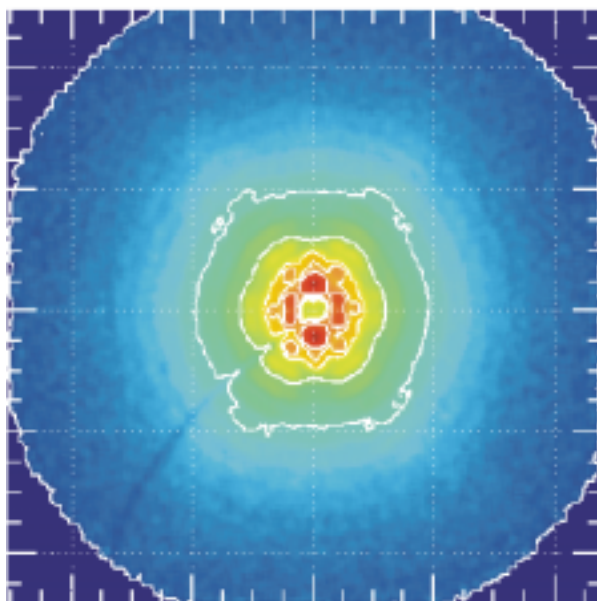
+9



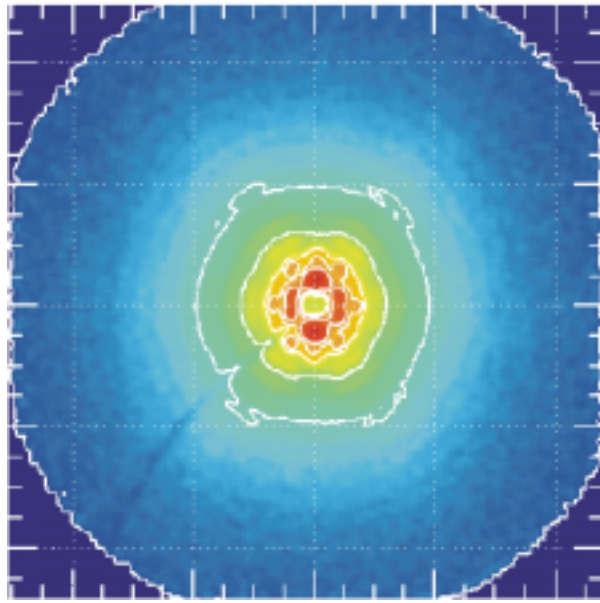
+8



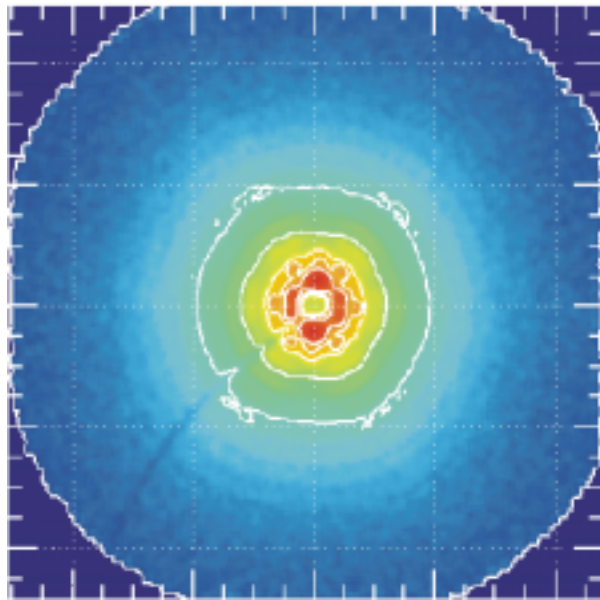
+7



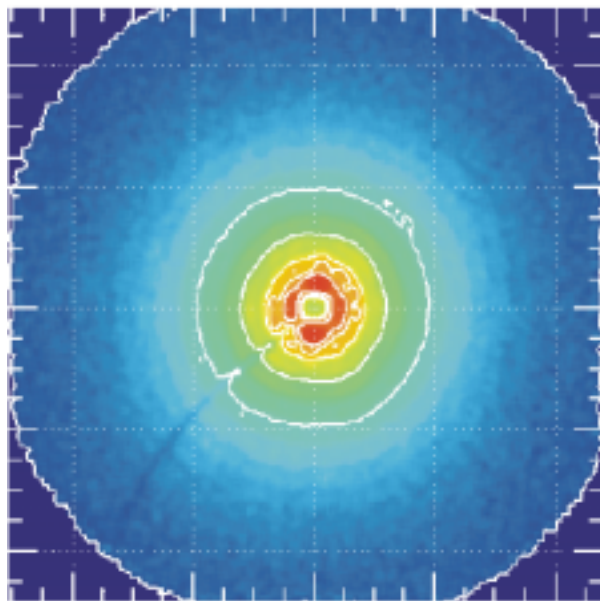
+6



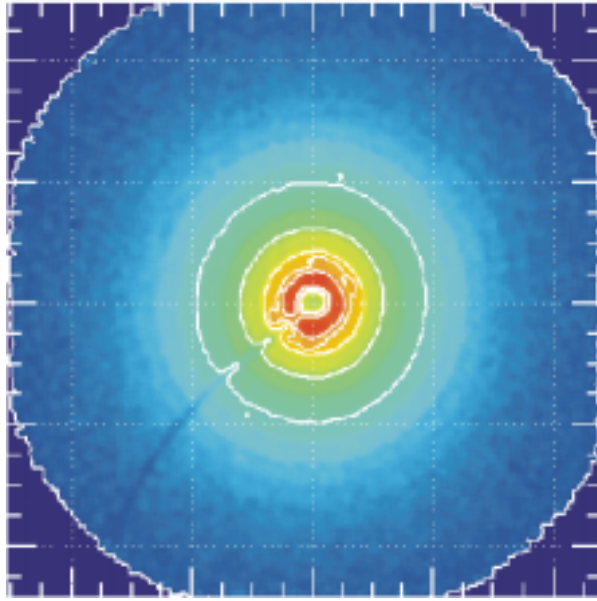
+5



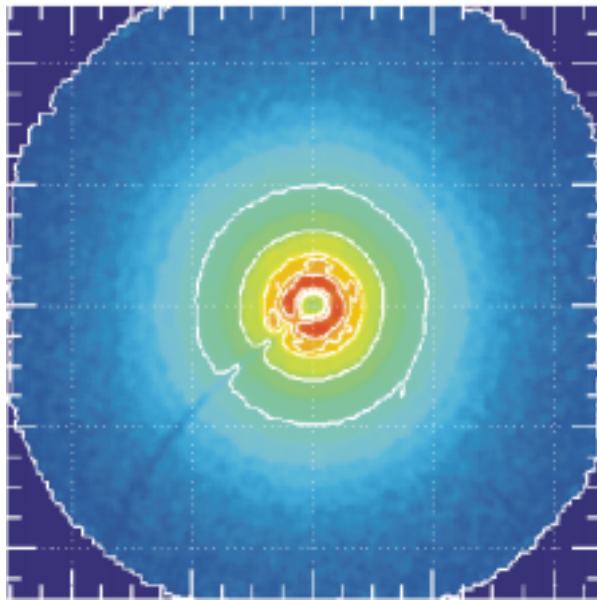
+4



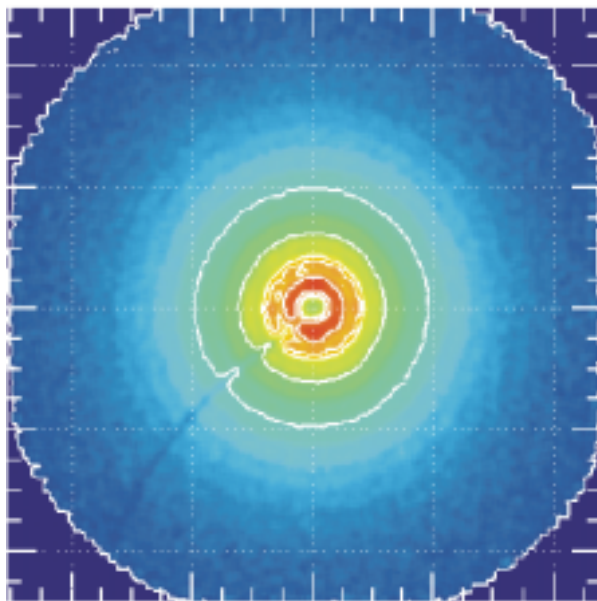
+3



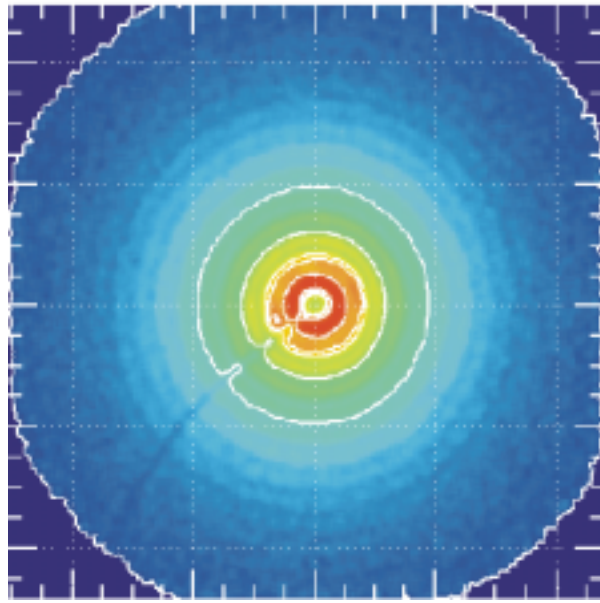
+2



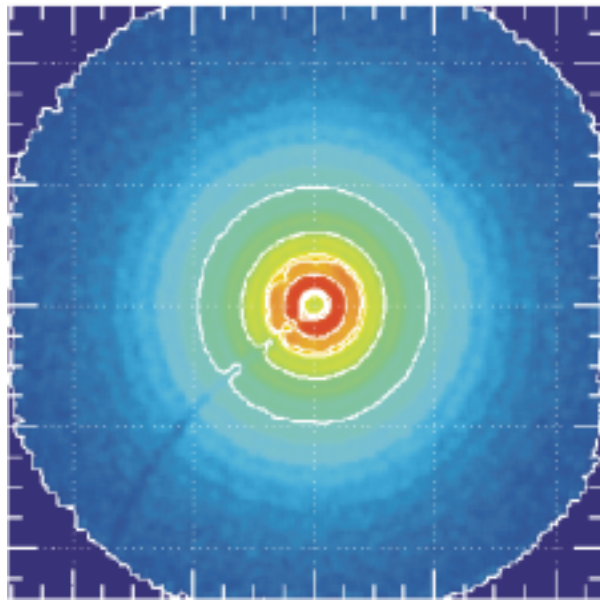
+1



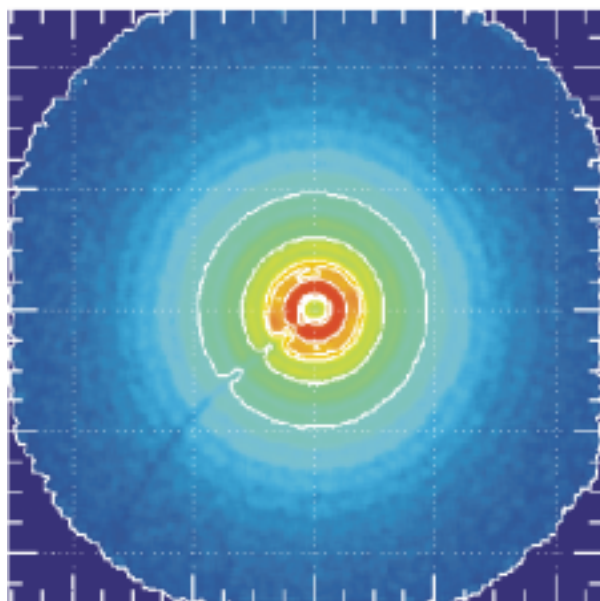
-1



-3



-5



# V

## Konstruktionszeichnungen

A.	Rakelapparatur .....	224
B.	Meßzelle für Streuexperimenten .....	228

# A

## Rakelapparatur

Ziel der Konstruktion war es, eine Apparatur zu fertigen, mit deren Hilfe es möglich ist, eine Rakel mit gleichförmiger Bewegung reproduzierbar über ein Substrat zu ziehen. Die Konstruktion ist schematisch in den Abbildung 11 bis Abbildung 13 dargestellt.

Das Substrat ruht auf einem vernickelten Kupferblock, der durch Durchleiten von thermostatisierter Flüssigkeit temperiert werden kann. Die Rakel wird durch einen Rahmen gehalten, an dem über eine Deichsel der Führungsdraht (Abbildung 11, rote Linie) befestigt ist. Der Draht wird über zwei Führungsrollen durchgehend an beiden Enden der Rakelapparatur befestigt, um ein mögliches „Springen“ des Führungsdrahtes beim Aufwickeln zu verhindern. Der Antrieb erfolgt über einen Elektromotor und wird direkt über eine starre Achse auf eine der Führungsrollen übertragen. Der Antrieb wird durch eine eigens für die Apparatur (Elektronische Werkstatt, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) entwickelte Steuerung geregelt. Sie erlaubt die Steuerung von Geschwindigkeit und Anfahrsgeschwindigkeit und ermöglicht eine Bewegung der Rakel in beide Richtungen gleichermaßen.

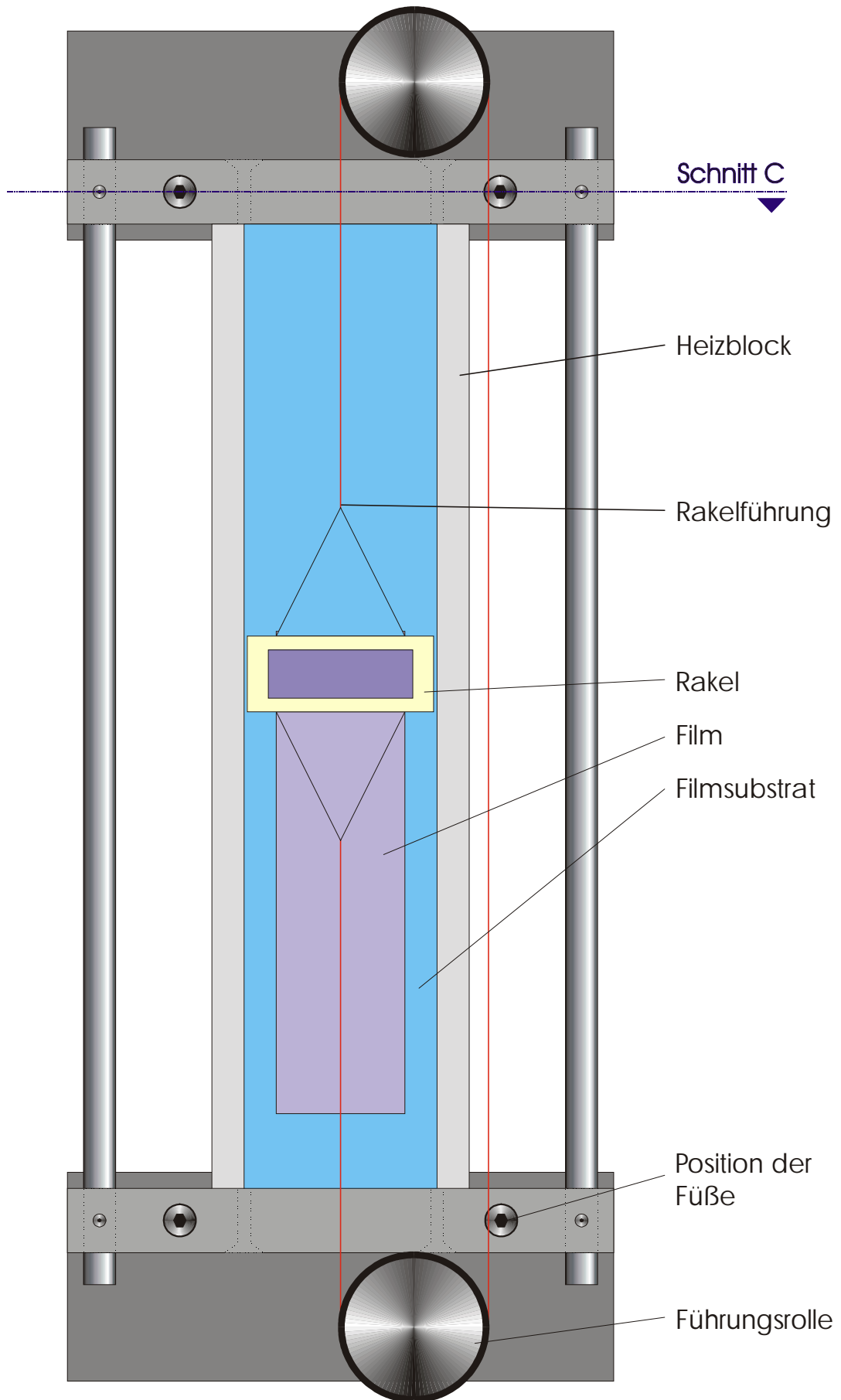


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Rakelapparatur in Aufsicht.

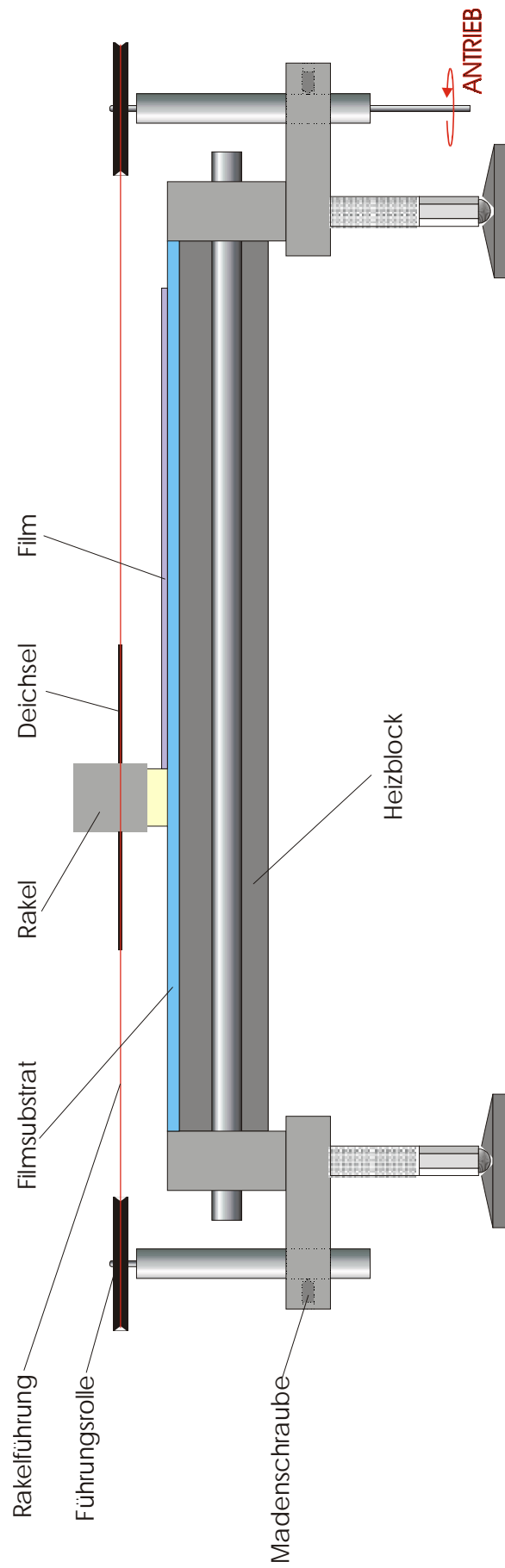


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Rakelapparatur in Seitenansicht.

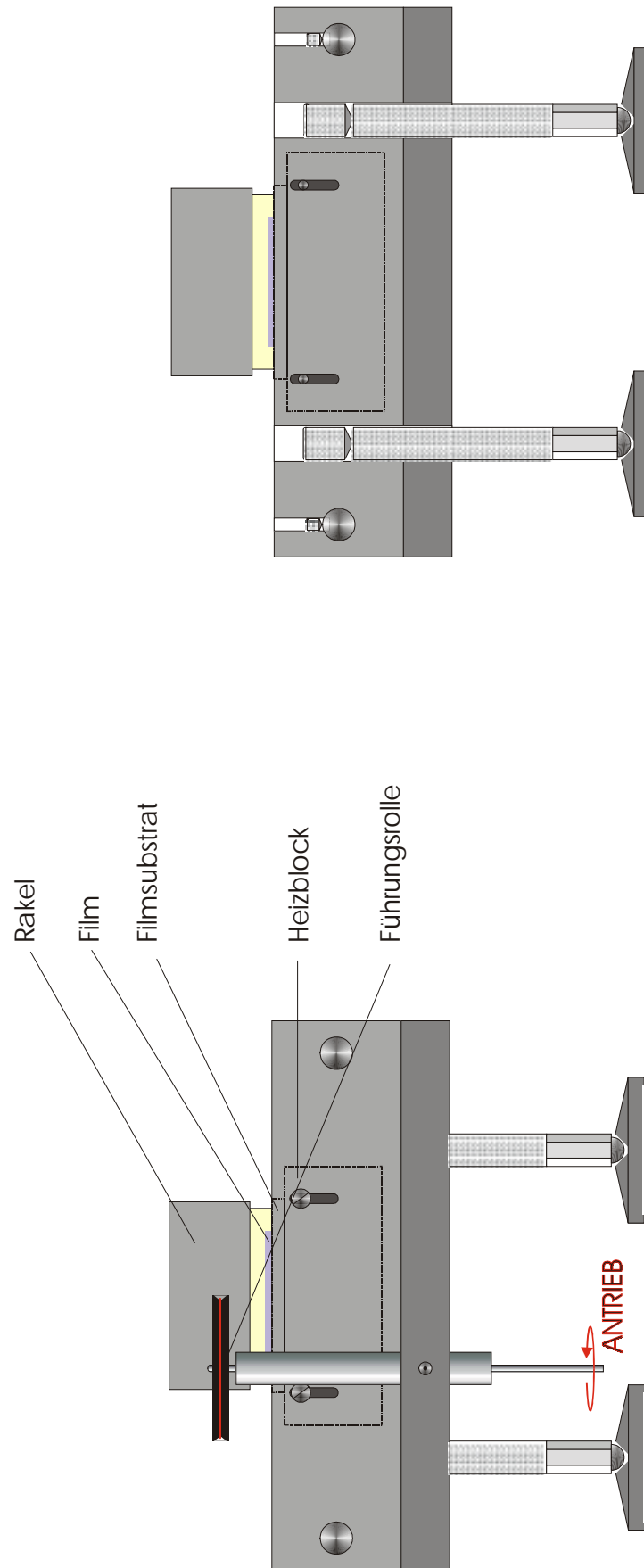


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Stirnseite der Rakelapparatur (a) und eines Schnitts (b) (siehe Abbildung 11, Schnitt C).

# B

## Meßzelle für Streuexperimente

Insbesondere bei Messungen von langer Dauer ergab sich bei der Messung feuchter Filme das Problem, daß die Probe durch die Trocknung einer kontinuierlichen Veränderung unterlag. Wird die Probe jedoch in ein geschlossenes Luftvolumen eingebracht, so stellt sich eine Feuchtigkeitssättigung über dem Film ein, und die Trocknung stoppt. Diese Tatsache wurde genutzt, um die zu untersuchenden Proben während der Dauer der Messung in einem gleichbleibenden Zustand mit konstanter Feuchtigkeit zu halten. Zu diesem Zweck wurde eine dicht verschließbare Meßzelle konstruiert, die in Abhängigkeit der verwendeten Strahlung eine Nutzung unterschiedlicher Fenstermaterialien erlaubt. In Abbildung 14 ist die Konstruktion des Rahmens schematisch dargestellt. Als Fenstermaterial diente bei Röntgenstreuexperimenten in der Regel Kaptonfolie ( $D = 25 \mu\text{m}$ ), bei Neutronenstreuexperimenten wurde Quarzglas als Fenstermaterial verwendet. Die Probe wurde für die Messung in allen Fällen direkt auf eines der beiden Fenster aufgebracht. Danach wurde der Rahmen geschlossen und gewartet, bis sich ein konstanter Zustand eingestellt hat.

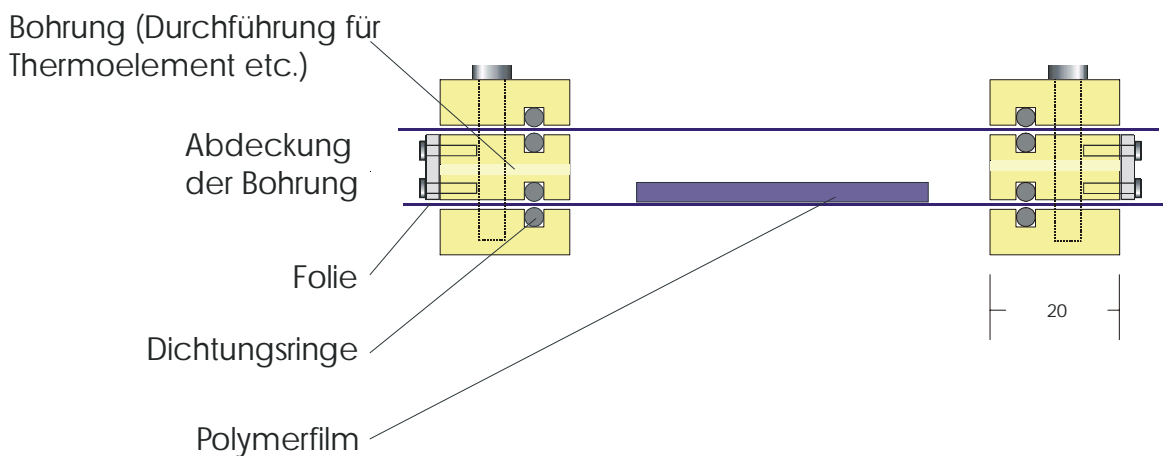
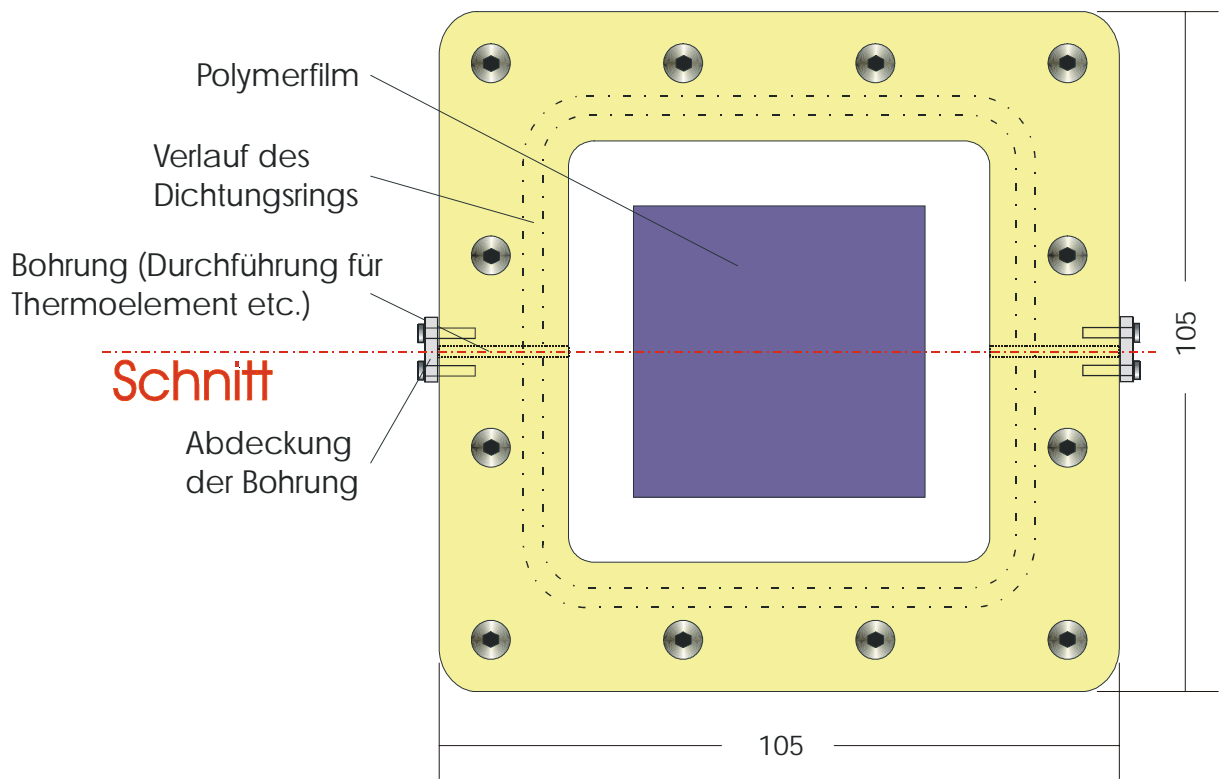


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Meßzelle in Aufsicht (obere Darstellung) und in Seitenansicht (untere Darstellung).

