

Untersuchungen zur Filmbildung verschiedener Polymerdispersionen



Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

Angefertigt im Fachbereich C – Naturwissenschaften

Bergische Universität Wuppertal

von

Dipl.-Chem. Andreas Witt

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Willi Kling
2. Gutachter: Prof. Dr. Thorsten Benter

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150121-113123-8

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20150121-113123-8>]

Danksagung

Der Erfolg einer solchen Forschungsarbeit basiert nicht allein auf Eigenleistung, sondern bedarf der fachlichen Unterstützung auf einem auch zwischenmenschlich angenehmen Niveau. Daher möchte ich allen Menschen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit im besonderen Maße beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Professor Dr. Hans-Willi Kling für die Weiterführung der Thematik in Form meiner Dissertation und die zahlreichen richtungsgebenden und lehrreichen Diskussionen.

Zudem danke ich Professor Dr. Thorsten Benter für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke der *BASF Personal Care and Nutrition GmbH* in Düsseldorf für die finanzielle Unterstützung und der uneingeschränkten Möglichkeit meine praktischen Arbeiten und Forschungen in den dortigen Laboratorien durchzuführen. Dabei gilt besonderer Dank Dr. David Melchior (*BASF Personal Care and Nutrition GmbH*, Monheim) und Dr. Christian Weidl (*BASF SE*, Ludwigshafen) für die ständige Bereitschaft zur fachlichen Diskussion und die organisatorische Unterstützung.

Der Abteilung ‚E-EMD/DB‘ der *BASF Personal Care and Nutrition GmbH* danke ich für die angewandten Hilfestellungen, fachlichen Diskussionen und den freundschaftlichen Beistand. Die mir entgegengebrachte Arbeitsatmosphäre hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich danke daher ganz herzlich Uwe Held, Thomas Mausberg und Linda Winkelmann.

Dr. Karl-Heinz Schäffner (*Labor Dr. Schäffner, Solingen*) stellte mir auch bei kurzfristigen Terminabsprachen unbürokratisch die notwendigen Gerätschaften zur Raman-Analytik und Filmpräparation zur Verfügung und unterstützte mich zudem mit inspirierenden Ideen für eine geeignete Präparation und Untersuchung. Zudem konnte ich in diesem Laboratorium mit Hilfe von Dr. Schäffners Expertise die

Filmbruchtechniken entwickeln, welche die innovativen Erkenntnisse dieser Arbeit offenbaren.

Ich danke Diplom-Ingenieurin Sylwia Adamczyk (*Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Wuppertal*) für die nette Unterstützung und Anfertigung der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen. Diese trugen maßgeblich zu den Erkenntnissen dieser Arbeit bei.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
1.1	Ziel der Arbeit	7
2	Tenside	9
2.1	Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen	10
2.1.1	Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate	11
2.2	Micellbildung und CMC.....	13
3	Polyreaktionen	15
3.1	Radikalische Polymerisation.....	15
3.2	Emulsionspolymerisation.....	17
3.2.1	Verlauf einer Emulsionspolymerisation	18
3.3	Copolymerisation	20
4	Trocknung und Filmbildung	22
4.1	Filmtrocknung in drei Phasen.....	23
4.2	Peclet-Zahl – Beschreibung der Micelldiffusion bei der Trocknung.....	26
4.3	Triebkraft der Micelldeformation.....	28
4.3.1	Trockenes Sintern	30
4.3.2	Kapillardeformation.....	31
4.3.3	Nasses Sintern.....	32
4.3.4	Fallende Wasserfront (<i>Receding waterfront</i>).....	32
4.4	Physikalische Beschreibung der Micelldeformation	33
4.5	Horizontale Trocknungsfronten.....	35
4.6	Zusammenfassung und Anwendung der Erkenntnisse	37

5	Verbleib der Tenside	38
5.1	Problematik.....	38
5.1.1	Anreicherung an den Grenzflächen.....	40
5.1.2	Tensidverteilung im Filminneren	43
5.2	Reaktive Tenside	44
6	Methoden und Synthese	48
6.1	Rasterkraftmikroskopie	48
6.1.1	Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops.....	49
6.2	Schwingungsspektroskopie	51
6.2.1	Raman-Spektroskopie.....	52
6.2.2	Fourier-Transformation Raman-Spektroskopie.....	54
6.2.3	Konfokale Raman-Mikroskopie	55
6.3	Wechselwirkung der Filme mit Wasser: Weißanlauf- und Wasseraufnahmetest	57
6.4	Auswahl der Dispersionen.....	58
6.4.1	Synthese der Dispersionen.....	58
6.5	Eingesetzte Tenside	62
7	Ergebnisse und Diskussion	63
7.1	Unterschiede bei gravimetrischen Versuchen.....	63
7.2	Charakterisierung der Dispersionen anhand von Kennzahlen	65
7.3	Physikalische Berechnungen zur Filmtrocknung	67
7.3.1	Peclet-Zahl.....	67
7.3.2	Nullscherviskosität, Glasübergangstemperatur und $\bar{\lambda}$	69
7.4	Untersuchung der Filmoberflächen	72
7.4.1	Rasterkraftmikroskopie	72
7.5	Untersuchung der Filmprofile	89
7.5.1	AFM-Profiluntersuchungen.....	89
7.5.2	Diskussion der AFM-Ergebnisse: Oberfläche und Profil	97
7.5.3	Konfokale Raman-Mikroskopie	98

7.5.4	Diskussion der Ergebnisse der Raman-Analytik	111
8	Zusammenfassung	112
9	Ausblick	113
10	Verzeichnisse	114
10.1	Symbole und Abkürzungen	114
10.2	Literaturverzeichnis	117
10.3	Abbildungsverzeichnis	126
10.4	Tabellenverzeichnis	131
	Erklärung	133

1 Einleitung

Die steigende Nachfrage nach ökologisch unbedenklichen Produkten hat der chemischen Industrie in den letzten Jahrzehnten in vielen Bereichen eine neue Richtung gegeben. So konnten auch in der Lack- und Klebstoffindustrie die klassischen lösemittelbasierten Produkte durch das Verfahren der Emulsionspolymerisation teilweise durch wasserbasierte Rezepturen ersetzt werden. Hierbei findet die Polymerisation direkt in der Wasserphase, innerhalb von Tensiden gebildeten Micellen, statt. Das Produkt wird Dispersion genannt. Die Tenside können in vielen Fällen aus derivatisierten Fettalkoholen, also aus nachwachsenden Rohstoffen, gewonnen werden.

Auch wenn die Umstellung von lösemittelbasierten Lacken zu solchen auf Wasserbasis neben höherer Akzeptanz auf dem Verbrauchermarkt auch wirtschaftliche Vorteile während der Produktion bietet (siehe Kapitel 3.2), haben sich damit die Komplexität der Reaktion und die der Produkte stark erhöht. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Tenside beeinflussen den Polymerisationsprozess, aber auch die Trocknung der applizierten Dispersionen und somit letztendlich die Eigenschaften (*Performance*) der finalen Beschichtung^[1,2].

Eine zentrale Aufgabe eines Lackes ist neben dem dekorativen Aspekt der Schutz des unter ihm liegenden Substrates. Die im Lack enthaltenen Tenside steigern jedoch die Hydrophilie, was zahlreiche Performance-Verluste zur Folge haben kann. Dazu zählen beispielsweise Weißanlaufen, Abnahme der Kratzfestigkeit, Korrosion des Substrates oder gar ein Ablösen der Lackschicht. Somit ist die Resistenz gegenüber Feuchtigkeit eine wichtige Kenngröße für wasserbasierte Lacke^[3].

Jedoch kann die Rolle der Tenside dabei nicht isoliert betrachtet werden. Der jeweils vorliegende Trocknungsmechanismus ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Dies zeigt zum Beispiel die Tatsache, dass der Einsatz von copolymerisierbaren

Tensiden, also Tenside, die sich während des Polymerisationsprozesses am Polymer verankern sollen und auf diese Weise während der Filmbildung homogen im Film verteilt werden, nicht in jeder Rezeptur zu einer Verbesserung der *Performance* führen.

Die Erforschung der Filmtrocknung ist seit den 1950er Jahren Gegenstand vieler Experimente und bis heute nicht vollständig geklärt. Sicher ist, dass es keinen universellen Trocknungsmechanismus gibt. Vielmehr muss von einer Kombination verschiedener Einflüsse ausgegangen werden^[4].

1.1 Ziel der Arbeit

Je mehr Forschung zu Trocknungsmechanismen von wasserbasierten Filmen und zur Ursachenforschung ihrer jeweiligen anwendungstechnischen *Performance* in den letzten Jahrzehnten durchgeführt wurde, desto mehr wurde die Komplexität der ablaufenden Prozesse erkannt. Dies hatte zur Folge, dass die Forschung auf Modellrezepturen reduziert wurde, um eine überschaubare Anzahl an Parametern untersuchen und interpretieren zu können. Die Industrie kann mit ihrer Rezeptur- und Produktvielfalt somit nur schwer auf die Erkenntnisse der Forschung zurückgreifen. Vielmehr werden nach dem Prinzip ‚Versuch und Irrtum‘ aufwändige Reihenversuche durchgeführt, die aufzeigen sollen, welche Rezepturen gut und welche schlecht in der Anwendungstechnik sind.

Mit dieser Arbeit sollen die über die letzten Jahrzehnte etablierten Tensidverteilungs- und Trocknungsmodelle auf ihre Anwendbarkeit in komplexen, industrierelevanten Lackrezepturen getestet werden. Das bisher nicht vorhersehbare Verhalten in der Anwendungstechnik soll anhand von Modellen verstanden werden, um so Werkzeuge für eine gezielte Produktoptimierung verfügbar zu haben.

Es sollen durch die Kombination aus Oberflächen- und Bulkanalytik der Lackfilme umfassende Erkenntnisse zum Trocknungsmechanismus, der Verteilung der Rezepturkomponenten (Tenside) und der *Performance* erhalten werden.

Dafür werden erstmals Reihenuntersuchungen mit industrierelevanten Tensiden verschiedener Strukturen und Molekulargewichten in zwei verschiedenen marktnahen Rezepturen durchgeführt, anwendungstechnisch charakterisiert und mittels moderner Analytik untersucht. Verglichen werden diese mit einem konventionellen copolymerisierbaren Tensid, von dem eine universell gute *Performance* literaturgemäß erwartet wird.

2 Tenside

Moleküle, die in der Lage sind, die Oberflächenspannung oder Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit herabzusetzen, bezeichnet man als Tenside. Strukturell weisen diese Moleküle mindestens eine hydrophobe und eine hydrophile funktionelle Gruppe auf. Im einfachsten Fall bestehen sie aus einer Alkylkette, auch Fettkette genannt, und einem polaren ‚Kopf‘ (Abbildung 1). In wässrigen Medien migrieren Tenside stets zur Wasser- / Luftoberfläche oder, wenn vorhanden, zu Grenzflächen von polar / apolaren Mischungen. Sie orientieren sich dort so, dass ihr hydrophober Teil mit dem Wasser bzw. dem polaren Medium so wenig wie möglich in Kontakt tritt^[5].



Abbildung 1: Gängige, stark vereinfachte Darstellung von Tensiden

Es können drei Hauptklassen von Tensiden unterschieden werden^[5]:

- anionische oder kationische Tenside
- amphotere Tenside
- nichtionische Tenside

In dieser Arbeit wurden ausschließlich anionische Tenside untersucht. Aus diesem Grund finden im weiteren Verlauf des Kapitels auch nur anionische Tenside Erwähnung. Grundsätzlich finden in der Emulsionspolymerisation neben einer Vielzahl anionischer Tenside auch nichtionische Tenside oder Mischungen aus beiden Klassen Verwendung.

2.1 Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen

Tenside auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind seit geraumer Zeit bekannt. Aufgrund der preislichen Vorzüge bildeten jedoch Tenside aus petrochemischen Ressourcen lange Zeit die große Mehrheit. Die damit verbundenen Nachteile, allen voran die Endlichkeit der fossilen Reserven, machten die Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen immer interessanter, gerade bei dem steigenden Bedarf an Tensiden. Zudem wird der stetigen Verbrauchernachfrage nach umweltbewussten, nachhaltigen Produkten genüge getan. So erzeugte man Mitte der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts erstmals eine Mehrheit der Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen (siehe Tabelle 1)^[6].

Tabelle 1: Rohstoffherkunft für Tenside, petrochemische vs. nachwachsende Rohstoffe^[6]

Jahr	x 10³ t	% petrochemisch	% nachwachsende Rohstoffe
1980	720	60	40
1990	1300	53	47
2000	1680	40	60

Für die Synthese wird eine Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol zu Glycerin und Fettsäuremethylester durchgeführt. Die Fettsäuremethylester werden dann unter Hochdruck hydriert. Es entsteht ein geradkettiger, primärer Fettalkohol (R-OH). Dieser ist bereits ein einfaches nichtionisches Tensid, wie es vereinzelt als Lösemittel oder Schmiermittel Verwendung findet. Jedoch werden 95 % der so erhaltenen Fettalkohole weiterverarbeitet^[6,7]. Beispielfhaft werden im folgenden Kapitel die Ethoxylierung und Sulfatierung der Fettalkohole beschrieben, da sich solche Produkte in dieser Arbeit wiederfinden.

2.1.1 Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate

Werden Fettalkohole sulfatiert und neutralisiert, entstehen Fettalkoholsulfate. Beispielsweise erhält man bei Verwendung von Dodekanol auf diesem Weg Natriumdodecylsulfat (SDS, auch: Natriumlaurylsulfat) (Abbildung 2). Da es sich um ein weitverbreitetes Tensid für viele Branchen, nicht nur in der Lackindustrie, handelt, wurde es auch in dieser Arbeit als Standard-Substanz herangezogen.

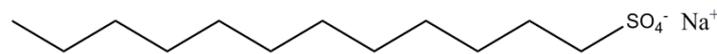


Abbildung 2: Struktur von Natriumdodecylsulfat (SDS)

Industriell gibt es zwei Verfahren zur Sulfatierung der Fettalkohole. Entweder wird sie mittels Chlorsulfonsäure durchgeführt, wobei als Nebenprodukt eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff (HCl) anfällt, oder man verwendet Schwefeltrioxid (SO₃), welches als Gas im Gegenstrom zum Fettalkohol gegeben wird. Die letztere Variante hat den Vorteil, dass kein Nebenprodukt entsteht. Durch Neutralisation des entstehenden schwefelsauren Halbesters mit Alkalien (vorzugsweise Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydroxid) wird das gewünschte Tensid erhalten. Im Falle des vorgestellten SDS wird Natronlauge verwendet (Abbildung 3)^[6].

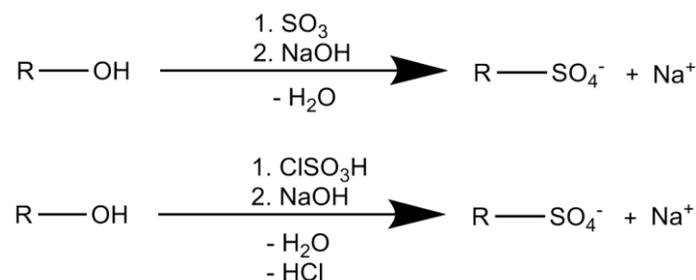


Abbildung 3: Reaktionsgleichungen zur Synthese von Fettalkoholsulfaten mit Schwefeltrioxid (SO₃) (oben) oder Chlorsulfonsäure (ClSO₃H) (unten). R = Alkylkette, Fettkette

Möchte man die Hydrophilie des Tensids steigern, wird an die Fettkette vor der Sulfatierung eine bestimmte Menge Ethylenoxid (EO) addiert (Abbildung 4), wobei mit steigender Zahl an EO-Gruppen die Hydrophilie des Fettalkohols zunimmt.

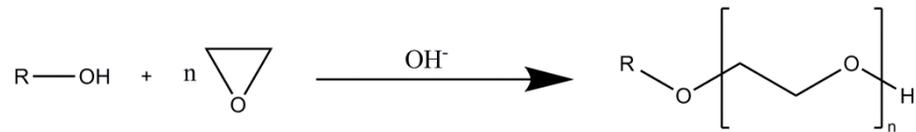


Abbildung 4: Ethoxylierung des Fettalkohols (R-OH) mit Ethylenoxid

Die Produkte finden sowohl in der Wasch- und Reinigungsindustrie breite Verwendung, als auch in der technischen Chemie, zum Beispiel in der Emulsionspolymerisation. In Abbildung 5 wird die allgemeine Struktur eines Fettalkoholethersulfats vorgestellt^[6].

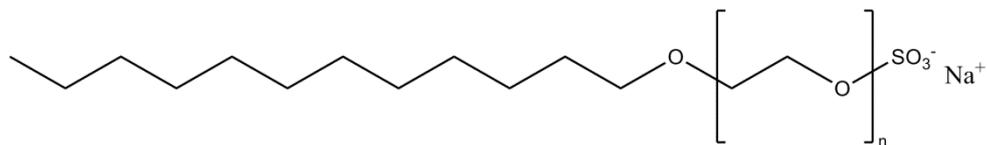


Abbildung 5: Allgemeine Struktur eines Fettalkoholethersulfats mit n EO-Gruppen

2.2 Micellbildung und CMC

Zu Beginn des vorherigen Kapitels wurde beschrieben, dass sich Tenside in Wasser an der Luftoberfläche anreichern. Hat eine Monolage jedoch die Oberfläche gesättigt, bilden die Tenside innerhalb der Wasserphase Micellen aus. Die hydrophilen Köpfe bilden dabei mit einem Teil der Gegenionen die Oberfläche (auch Sternschicht genannt) und schirmen dabei die hydrophoben Fettketten vor dem Wasser ab. Abbildung 6 zeigt ein schematisches, zweidimensionales Beispiel einer Aniontensid-Micelle. Die Micellen haben üblicherweise einen Durchmesser von etwa 4 nm und bestehen aus 50 bis 100 Tensidmolekülen^[5].



Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Querschnitts einer Aniontensid-Micelle

Es ist zu beachten, dass in dieser Arbeit nur die für die Emulsionspolymerisation typische Micell-Anordnung vorgestellt wird. In anderen industriellen Bereichen sind inverse Micellen, bei denen sich der hydrophile Kopf aufgrund der Unpolarität des äußeren Mediums innen befindet, üblich^[5].

Die Absättigung der Oberfläche des umgebenden Mediums ist die Grundvoraussetzung für die Ausbildung von Micellen. Die Konzentration, bei der sich die erste Micelle ausbildet, wird als kritische Micellbildungskonzentration (engl.: *critical micellization concentration* = CMC) bezeichnet, welche üblicherweise in mmol/L angegeben wird. Sie ist eine zentrale Kenngröße bei der Charakterisierung von Tensiden. Messtechnisch kann die CMC zum Beispiel ermittelt werden, indem möglichst reines Wasser sukzessiv mit einer bestimmten Menge an Tensid versetzt wird. Bei der Auftragung der Tensidkonzentration gegenüber der gemessenen

Oberflächenspannung γ ergibt sich genau dann ein Minimum, wenn sich auf der Oberfläche eine Monolage Tensid ausgebildet hat (Abbildung 7). Ab diesem Zeitpunkt kann ein thermodynamisches Energieoptimum bei weiterer Zugabe von Tensiden nur erreicht werden, wenn sich Micellen ausbilden^[5].

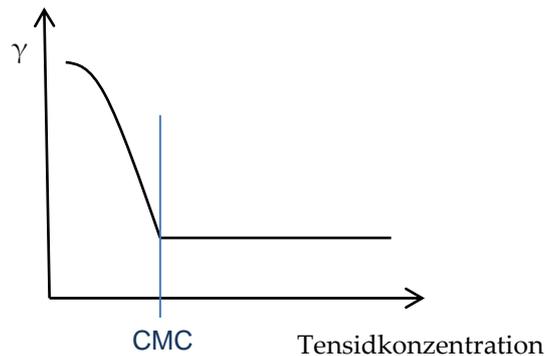


Abbildung 7: Wird die Tensidkonzentration im Verhältnis zur Oberflächenspannung γ aufgetragen, kann die kritische Micellbildungskonzentration am Minimum abgelesen werden.

Die Micellen sind in der Lage hydrophobe Substanzen, zum Beispiel diverse Monomere und Polymere, in ihr apolares Inneres aufzunehmen. Auf diese Weise können sonst wasserunlösliche Stoffe in Wasser emulgiert werden. Genau dieses Prinzip macht sich die Emulsionspolymerisation zu Nutze. Dabei wird die notwendige Menge an Tensid in Wasser vorgelegt und die gewünschten Monomere hinzugegeben. Diese reichern sich im Inneren der Micellen aufgrund der dort herrschenden Hydrophobizität an und vergrößern diese zunächst etwas. Die mit der Volumenzunahme einhergehende Oberflächenvergrößerung wird durch Anlagerung weiterer freier Tenside aus der Wasserphase stabilisiert. Gibt man einen Initiator hinzu, beginnt in den Micellen, die hier als Minireaktoren angesehen werden können, die radikalische Polymerisation. Nun werden die Micellen um ein Vielfaches größer, was ebenfalls durch freie Tenside stabilisiert werden muss. So ist es möglich, einen Polymerisationsprozess direkt in der Wasserphase, in den Micellen, durchzuführen^[8]. Weitere Details dazu sind im Kapitel 3.2 nachzulesen.

3 Polyreaktionen

Ganz allgemein werden Reaktionen, die als Produkt ein Polymer aufweisen, als Polyreaktionen bezeichnet. Darunter fallen die Polykondensation, Polyaddition und die Kettenpolymerisation.

Bei der Polyaddition und -kondensation bilden sich zunächst Oligomere, die sich im weiteren Verlauf zu Polymeren verknüpfen. Somit müssen die Monomere mindestens zwei aktive Zentren aufweisen. Man spricht dabei von Stufenwachstumsreaktionen. Die Polykondensation unterscheidet sich von der Polyaddition darin, dass mindestens ein Nebenprodukt entsteht.

Die Kettenpolymerisationen lassen sich, je nach aktivem Zentrum, in anionische, kationische und radikalische Wachstumsreaktionen unterteilen^[5]. Für die vorliegende Arbeit spielte lediglich die radikalische Polymerisation eine Rolle und soll im folgenden Kapitel genauer betrachtet werden.

3.1 Radikalische Polymerisation

Eine radikalische Polymerisation beginnt mit dem Zerfall des Initiators in Radikale. Solch ein Radikal kann sich an die Doppelbindung eines Monomers addieren und das freie Elektron auf dieses übertragen. Man spricht bei diesem Schritt von der Initiation (Abbildung 8).

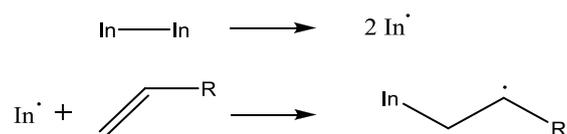


Abbildung 8: Initiatorzerfall und Initiation

Das initiierte radikalische Molekül kann nun das Elektron auf ein weiteres Monomer übertragen, indem es mit ihm eine Einfachbindung eingeht. Dies wird Propagation genannt (Abbildung 9).

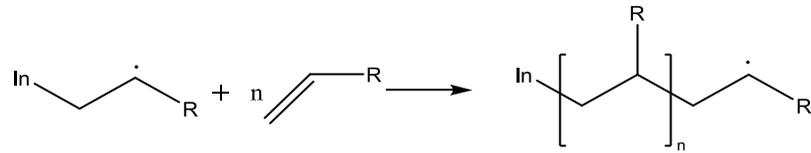


Abbildung 9: Propagation oder Kettenwachstumsphase

Es sind grundsätzlich zwei Kettenabbrüche möglich. Bei der Rekombination verbinden sich zwei radikalische Polymerstränge zu einer Kette. Bei der Disproportionierung wird lediglich das Radikal einer Kette auf eine andere übertragen, sodass diese Kette mit den zwei Radikalen eine ungesättigte Bindung erhält^[5] (Abbildung 10).

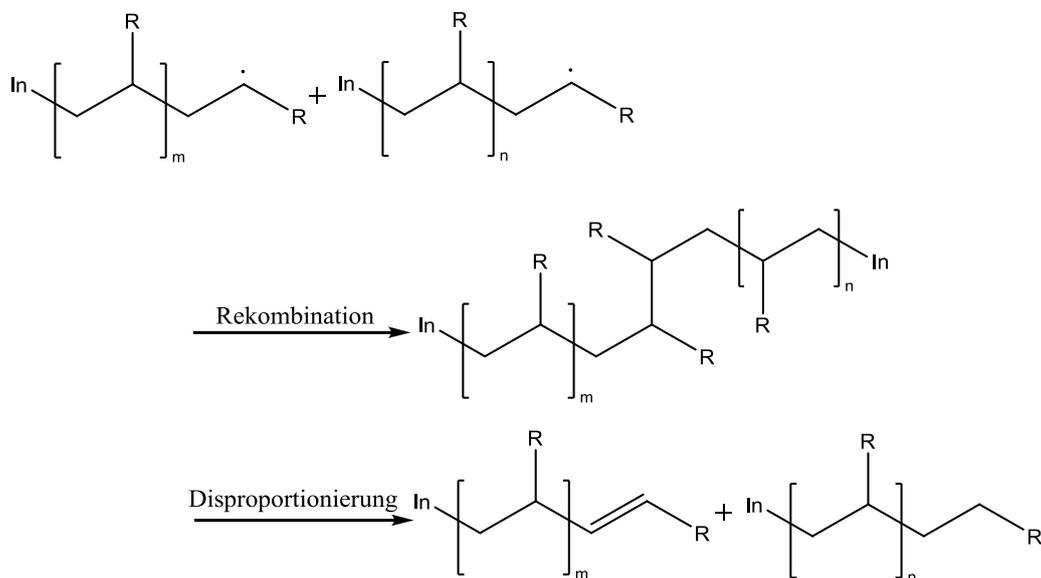


Abbildung 10: Kettenabbruchreaktionen bei der radikalischen Polymerisation

Radikalische Polymerisationen laufen in vielen Fällen in Substanz ab, also in den Monomeren, die für die Reaktion benötigt werden. Der Nachteil liegt darin, dass die Viskosität in späten Reaktionsstadien rapide zunimmt, da sich fast nur noch

Polymerketten und kaum noch Monomere in dem Reaktionsgefäß befinden. In diesem Stadium muss auf eine gesteigerte Wärmeabfuhr geachtet werden, gerade weil auch die Durchmischung des Reaktionsansatzes durch die steigende Viskosität sinkt. Alternativ werden zum Verdünnen organische Lösemittel eingesetzt, die jedoch ein eigenes Gefahrenpotential mit sich bringen^[9].

Wenn es wirtschaftlich sinnvoll ist, wird industriell das Verfahren der Emulsionspolymerisation angewandt. Hierbei können die im vorherigen Abschnitt aufgeführten Nachteile in vielen Fällen umgangen werden. Das folgende Kapitel beschäftigt sich genauer mit dieser Methode.

3.2 Emulsionspolymerisation

Es ist auch möglich, eine Polymerisation in Wasser durchzuführen. Dazu werden die Monomere unter Zuhilfenahme von Tensiden in Wasser emulgiert und das Gemisch mit einem radikalischen Initiator versehen. Die Polymerisation findet dann hauptsächlich in den Micellen statt, die somit als Minireaktoren dienen. Das Verfahren der Emulsionspolymerisation bietet interessante industrielle Vorteile, da die Polymerisation innerhalb von Micellen in der Wasserphase stattfindet und so ein aufwändiges Dispergieren des benötigten Polymers in Wasser entfällt. Zudem kann das umgebende Wasser die Exothermie der radikalischen Polymerisation sehr gut abführen und die Viskosität bleibt im Vergleich zu Substanzpolymerisationen mit gleichen Monomeren niedrig. Somit ist der Rühraufwand geringer und vor allem das Umfüllen oder Umpumpen am Ende des Prozesses weitaus einfacher.

Die Emulsionspolymerisation bietet sich jedoch nicht für alle Produkte an, da die Trennung von den Hilfsstoffen und der Wasserphase zwar möglich ist (z. B. durch Sprühtrocknung), jedoch die Reinheit des Produktes leidet. Optimal ist sie daher, wenn die Weiterverwendung als Dispersion möglich ist, so wie es für wasserbasierte Lacke und Klebstoffe der Fall ist^[8].

Zur Begriffsklärung sei an dieser Stelle erwähnt, dass man zwar vom Verfahren der Emulsionspolymerisation spricht, da das Monomer flüssig in Wasser emulgiert wird, das Produkt ist jedoch eine Dispersion, da das Polymer ein Feststoff ist.

3.2.1 Verlauf einer Emulsionspolymerisation

Beobachtet man die Reaktionsgeschwindigkeit, kann die Emulsionspolymerisation in drei Phasen eingeteilt werden. Hierbei handelt es sich um die (I) Nukleierungs-, (II) Polymerwachstums- und (III) Monomerverarmungsphase (Abbildung 11)^[5]. Nach diesem Schema wird die Emulsionspolymerisation im Folgenden beleuchtet.

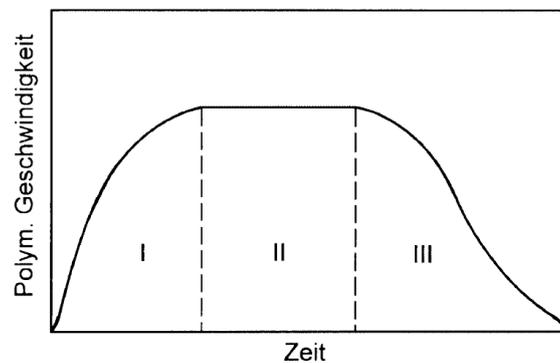


Abbildung 11: Die drei Phasen der Emulsionspolymerisation: (I) Nukleierungs-, (II) Polymerwachstums- und (III) Monomerverarmungsphase^[5]

Nukleierung (I)

Die Polymerisation wird mittels wasserlöslicher Initiatoren gestartet. In der Industrie sind dies meist thermisch zerfallende Peroxodisulfate. Der Ort der Nukleierung ist bis heute nicht eindeutig festzulegen. HARKINS, SMITH und EVART stellten die Theorie der micellaren Nukleierung auf. Dabei diffundiert ein Initiatorradikal aus der Wasserphase in eine Micelle und startet dort die Polymerisation. Im weiteren Verlauf quillt diese Micelle durch das wachsende Polymer auf. Um die Oberfläche der so vergrößerten Micelle weiterhin zu stabilisieren, ist ein Nachschub an Tensiden notwendig^[10,11].

FITCH und TSAI erkannten jedoch, dass diese Theorie nicht alle Phänomene erklärt^[12]. Vor allem bei Emulsionspolymerisationen mit Monomeren, die eine gewisse Wasserlöslichkeit haben, versagt die Theorie. Sie entwarfen das ‚Modell der homogenen Nukleierung‘. Dabei nehmen sie an, dass sich eine gewisse Zahl von Monomeren in der Wasserphase aufhält und dort mit dem Initiator zusammentrifft, wobei auch die Polymerisation beginnt. Die entstehenden Oligomerradikale werden zunehmend wasserunlöslich und werden erst zu diesem Zeitpunkt von Tensiden stabilisiert.

GILBERT und HANSEN konnten mit modernen Quantifizierungsmethoden für Nukleierungsprozesse nachweisen, dass, je nach Reaktionsbedingung, die zwei Nukleierungsmechanismen miteinander konkurrieren^[13,14]. Dabei spielen zum Beispiel die Löslichkeit der Monomere, die Tensidbeschaffenheit und die Enthalpie des Systems eine entscheidende Rolle.

Unabhängig vom Mechanismus der Nukleierung, werden die radikalischen Polymerisationen in Phase (I) der Emulsionspolymerisation initiiert. Da unverbrauchtes Monomer im großen Überschuss vorliegt, gibt es so gut wie keine Abbruchreaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt somit stetig zu^[15] (Abbildung 11, Phase (I)).

Kettenwachstumsphase (II)

Die Kettenwachstumsphase zeichnet sich dadurch aus, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein freies Initiatorradikal in eine inaktive Micelle diffundiert, in der keine Polymerisation stattfindet, bei 0.5 liegt. Trifft es auf eine aktive Polymerisation, bricht es diese ab. Dies führt zu einem *steady-state* Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Phase (II) (Abbildung 11, Phase (II)). Monomernachschub diffundiert über die Wasserphase aus so genannten Monomertröpfchen in die Micellen^[5,8].

Monomerverarmungsphase (III)

Wenn die Monomertröpfchen verbraucht sind, werden die restlichen Monomere in den Micellen copolymerisiert und es kommt immer häufiger zu Kettenabbrüchen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in dieser Phase stetig ab (Abbildung 11, Phase (III)).

3.3 Copolymerisation

Der Prozess, bei dem verschiedene Monomere in die wachsende Polymerkette eingebaut werden, wird Copolymerisation genannt. Es sind verschiedene Anordnungen möglich, die am Beispiel von lediglich zwei Monomeren A und B dargestellt werden^[16]:

- Statistische Copolymere: ABAABABBBAA
- Alternierende Copolymere: ABABAB
- Blockcopolymere: AAAABBBBBBAAAAA
- Gradientencopolymere: AAAAAABABABABBBB
- Pfropfcopolymere: AAAAAAAAAAAAAAAAA
 B B B
 B B B
 B B
 B

Wie für jede andere chemische Reaktion, können auch für die Addition eines weiteren Monomers an die Kette Geschwindigkeitskonstanten zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden (Abbildung 12). Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der zueinander grundsätzlich gleichzeitig

möglichen Reaktionen, kann eine Aussage zur Wahrscheinlichkeit getroffen werden, ob eine Homo- (A-A) oder Heteropolymerisation (A-B) stattfinden wird.

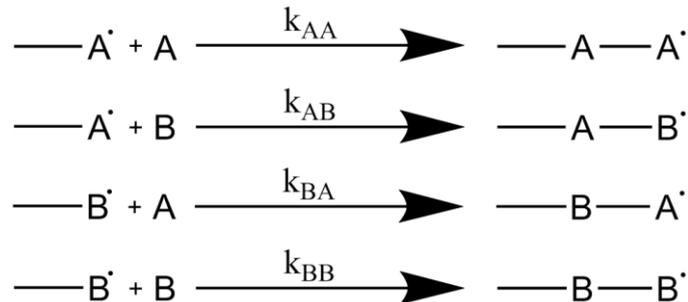


Abbildung 12: Mögliche Kombinationen und Geschwindigkeitskonstanten (k_{xy}) für ein System mit zwei Monomeren (A, B)

Dieser Vergleich wird in Form eines Quotienten, der r-Parameter oder Copolymerisationsparameter genannt wird, durchgeführt (1).

$$r_1 = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \text{ und } r_2 = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad \left| \begin{array}{l} r_{1,2} = \text{Copolymerisationsparameter} \\ k_{xy} = \text{jeweilige Geschwindigkeitskonstante} \end{array} \right. \quad (1)$$

Zur Einschätzung des Copolymerisationsverhaltens ist die Kenntnis der r-Parameter, die in Tabellenwerken nachgeschlagen werden können, ausreichend. Jedoch sagen die r-Parameter nichts über den Grund dieses Verhaltens aus. Somit müssen bei Optimierungen von Copolymerisationsprozessen die Ursachen herausgearbeitet werden, die sich beispielsweise in Resonanz- und Polaritätseffekten gründen können^[17].

4 Trocknung und Filmbildung

Im Allgemeinen verdampft bei einer Lacktrocknung das Lösemittel, was dazu führt, dass die Viskosität des Lackfilms zunimmt. Organische Lösemittel können häufig so gemischt werden, dass sie genau auf den Bedarf der Lackapplikation zugeschnitten sind. Hierbei ist zu Beginn meist ein gutes Fließverhalten von Interesse, damit ein geschlossener Film entsteht. Jedoch ist auch ein zeitnahe Anstieg der Viskosität gewünscht, damit der Lack nicht vom Substrat abfließt. Letztendlich bleibt nur noch das Polymerharz zurück, welches den Lack bildet^[4].

Bei einer wasserbasierten Polymerdispersion verdampft ebenfalls das Lösemittel, in diesem Fall Wasser. Es findet jedoch ein gänzlich anderer, komplexerer Trocknungsprozess statt. Das Polymerharz befindet sich hier, wie in den Kapiteln zuvor beschrieben, in den Micellen, welche sich bei der Wasserverdampfung durch zunehmende Ermangelung an Volumen annähern. Im weiteren Verlauf brechen diese Micellen auf und geben die Polymerknäuel frei, die durch Interdiffusion den physikalisch stabilen Film bilden. Durch die Verwendung von Tensiden, die zur Stabilisation des Polymermaterials in der Wasserphase notwendig sind, ergibt sich eine sehr komplexe Trocknungsproblematik, die seit vielen Jahrzehnten untersucht wird.

Zunächst werden in diesem Kapitel die grundlegenden Annahmen vorgestellt, die die Trocknung beschreiben: angefangen bei den vielzitierten ersten Wiegeversuchen von VANDERHOFF^[18], der einen dreistufigen Mechanismus argumentierte, über die grundlegend neue Interpretation von CROLL^[19], bis hin zu dem gegenwärtigen Stand der Forschung. Dieser zeigt auf, dass die Modelle von VANDERHOFF und CROLL weiterhin ihre Berechtigung haben, jedoch um weitere Mechanismen ergänzt werden müssen. Welcher Trocknungsvorgang bei einer bestimmten Filmbildung stattfindet, hängt von zahlreichen Parametern ab, die in diesem Kapitel diskutiert werden.

4.1 Filmtrocknung in drei Phasen

VANDERHOFF beschäftigte sich mit Gewichtsverläufen der Filme bei der Trocknung. Dabei trug er das Gewicht der Probe gegen die Zeit auf und entwickelte daraus ein dreistufiges Trocknungsmodell^[18]. Abbildung 13 zeigt den Gewichtsverlauf eines für die vorliegende Arbeit durchgeführten Wiegeversuches. Mit dieser Grafik lassen sich die Erkenntnisse von VANDERHOFF nachvollziehen.

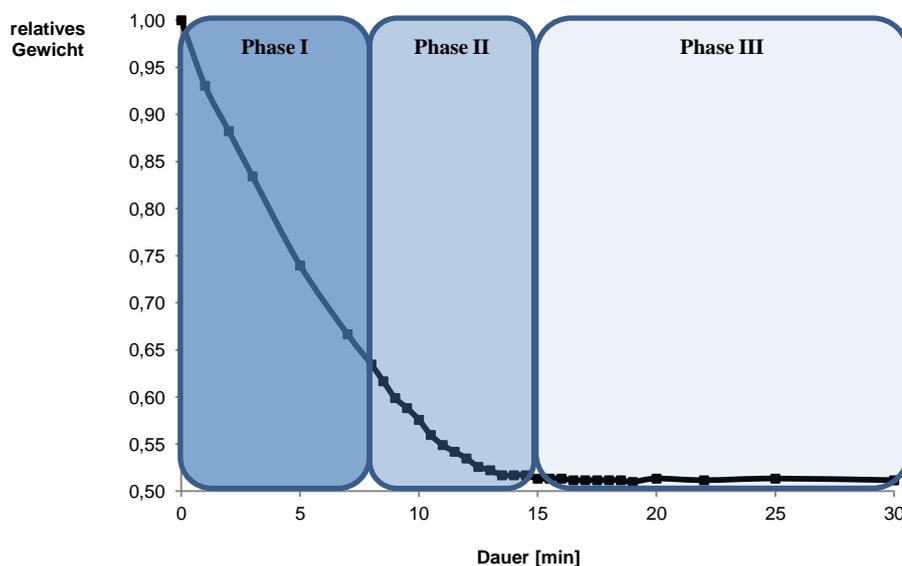


Abbildung 13: Eigener Versuch zum Gewichtsverlauf eines Films bei der Trocknung einer Reinacrylat-Dispersion mit SDS. Die Dispersion wurde auf einen Glasobjektträger appliziert und hatte die Maße $1,35 \times 10^{-2} \text{ m} \times 5,5 \times 10^{-2} \text{ m} \times 5 \times 10^{-5} \text{ m}$. Getrocknet wurde bei $21 \text{ }^\circ\text{C}$ und 50 \% Luftfeuchtigkeit. Es sind die drei Trocknungsphasen nach VANDERHOFF zu erkennen.

Die erste Trocknungsphase verläuft laut VANDERHOFF linear. Die Gewichtsabnahme entspricht der Verdampfungsrate von reinem Wasser unter gleichen atmosphärischen Bedingungen und die Micellen sind nach seinen Ausführungen gleichmäßig verteilt. Zwangsläufig erhöht sich während der Trocknung die Konzentration der Micellen (Abbildung 14, I \rightarrow II).

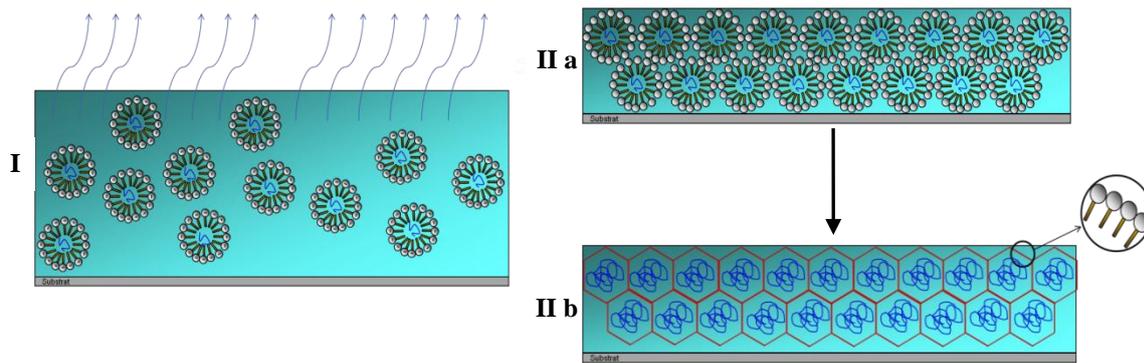


Abbildung 14: Schematische Darstellung der ersten (links) und zweiten (rechts) Trocknungsphase.

I: Das Wasser verdunstet ungehindert. Dabei konzentrieren sich die Micellen auf.

II a: Frühe Phase der zweiten Trocknungsphase – die Micellen berühren sich ab einem Volumenanteil von 52 %, unter der Annahme, sie haben exakt die gleichen Radien.

II b: Durch Kapillarkräfte verformen sich die Micellen im weiteren Verlauf der zweiten Phase zu rhombischen Dodekaedern (in der Grafik zur besseren Übersicht zweidimensional als Sechseck dargestellt). Die Micellwände sind als rote Linien dargestellt.

Geht man von gleichgroßen Micellen aus, beginnen sich diese ab einem Volumenanteil von 52 % zu berühren^[4].

Durch die immer geringere Bewegungsfreiheit bilden die Micellen eine dichteste Kugelpackung mit der typischen Packungsdichte von etwa 74 %. Die Verdunstungsrate des Wassers sinkt, da sich das Wasser nun seinen Weg durch die Micellzwischenräume an die Oberfläche bahnen muss. Dies beschreibt die zweite Trocknungsphase nach Vanderhoff (Abbildung 14, II a und II b).

In der dritten Phase der Trocknung werden die Micellen mehr und mehr aneinander gepresst, wobei die Micellen ab einem gewissen Zeitpunkt aufplatzen und es zur Interdiffusion der Polymerknäuel kommt (Abbildung 15). Diese Verschlaufung der Polymerknäuel führt zum gewünschten, physikalisch stabilen Film. Wenn noch Wasser vorhanden ist, verdunstet es nun äußerst langsam zwischen den Polymerketten hindurch. Die Verdampfungsrate fällt letztendlich gegen Null^[20].

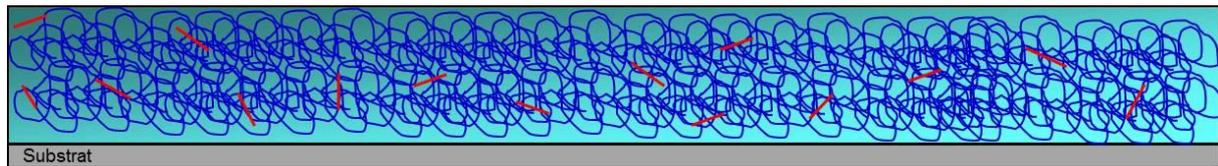


Abbildung 15: Phase III nach Vanderhoff. Durch die Kapillarkraft in den Micellzwischenräumen sind die Micellwände (rote Balken) zerrissen worden. Die in den Micellen befindlichen Polymerknäuel interdiffundieren. Es entsteht der physikalisch stabile Film.

Mitte der 1980er Jahre widersprach CROLL VANDERHOFFs Ausführungen und der Einteilung der Trocknung in drei Schritten^[19,21]. Er stellte bei seinen Versuchen – allerdings mit einer anderen Polymerzusammensetzung – fest, dass die Verdunstungsrate nur 85 % der Rate von reinem Wasser entspricht und sich zudem während der Trocknung eine Haut bildet. Dies passt nicht zu VANDERHOFFs Annahmen, dass die Partikel gleichmäßig verteilt vorliegen bis sie in der zweiten Trocknungsphase eine durchgehend dichteste Kugelpackung bilden (Abbildung 14, IIa).

CROLL postulierte einen zweistufigen Mechanismus, in dem sich bereits zu Beginn der Trocknung Micellen an der zurückweichenden Oberfläche ansammeln und somit eine Haut bilden^[19]. Diese Micellen liegen dabei noch diskret vor und bilden somit eine poröse Schicht, durch die das Wasser zunächst annähernd ungehindert verdampfen kann (Abbildung 16). Mit fortschreitender Trocknung wird diese Schicht dicker, so dass sich die Verdampfungsrate mit der Zeit verlangsamt. Die Hautschicht wurde von verschiedenen Wissenschaftlern schon vor CROLLs Ausführungen beobachtet^[21].

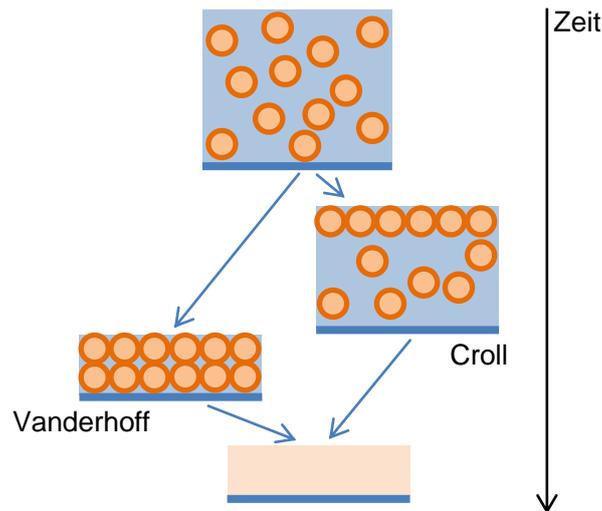


Abbildung 16: Zeitlicher Vergleich der von Vanderhoff (links) und Croll (rechts) postulierten Trocknungswege. Bei Vanderhoff ordnen sich die Micellen aufgrund des durch die Trocknung immer beschränkteren Platzes zu einer Kugelpackung an. Croll vermutet die frühe Bildung einer Hautschicht, während die Wasserfront zurückweicht.

Es wird sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels herausstellen, dass die von VANDERHOFF und CROLL beobachteten Trocknungsvorgänge beide ihre Berechtigung haben. Sie sind die Extreme von insgesamt vier Theorien zur Trocknung, die sich über die Jahre durchgesetzt haben^[22].

4.2 Peclet-Zahl – Beschreibung der Micelldiffusion bei der Trocknung

ROUTH und ZIMMERMAN stellten 2004 eine Diffusionsgleichung für die Micellen im Film auf^[23]. Dahinter steht die anschauliche Vermutung, dass eine starke Diffusion während der Trocknung zu einer einheitlicheren Verteilung der Micellen führt. Im Gegensatz dazu wird eine schwache Diffusion nicht nur zu einer inhomogeneren Anordnung der Micellen führen, sondern sie werden sich an der Wasseroberfläche ansammeln bzw. dort ‚eingefangen‘ werden, während der Wasserspiegel durch die Verdampfung sinkt. Somit geben ROUTH und ZIMMERMAN eine physikalische Erklärung für die unterschiedlichen Beobachtungen von VANDERHOFF und CROLL.

Um eine Aussage über die Trocknungsweise des Films machen zu können, muss die Diffusionszeit der Micellen ins Verhältnis zur Trocknungszeit gesetzt werden. Die Trocknungszeit ist äquivalent zum Quotienten aus Filmdicke H zu Beginn der Trocknung und der Verdampfungsrate des Wassers \dot{E} (2).

$$t_{evap} \sim \frac{H}{\dot{E}} \quad \left| \begin{array}{l} t_{evap} = \text{Verdampfungszeit des Wassers} \\ H = \text{Filmdicke zu Beginn der Trocknung} \\ \dot{E} = \text{Verdampfungsrate des Wassers} \end{array} \right. \quad (2)$$

Diese Verdampfungsrate wird bei ROUTH und ZIMMERMAN als Geschwindigkeit angegeben. Daher beschreibt sie die Zeit, die der Wasserspiegel benötigt, eine bestimmte Strecke zu sinken^[23].

Für die Diffusionszeit der Micellen wird die Zeit betrachtet, die eine Micelle benötigt, um die gesamte Filmdicke H zurückzulegen. Diese ist umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten der Micelle (3).

$$t_{diff} \sim \frac{H^2}{D_0} \quad \left| \begin{array}{l} t_{diff} = \text{Diffusionszeit einer Micelle} \\ H = \text{Filmdicke zu Beginn der Trocknung} \\ D_0 = \text{Diffusionskoeffizient der Micelle} \end{array} \right. \quad (3)$$

Der Diffusionskoeffizient D_0 kann nach dem STOKES-EINSTEIN-Gesetz^[24] auch als (4) ausgedrückt werden, was die Abhängigkeit vom gegebenen System bzw. die nötigen Parameter zur Berechnung veranschaulicht.

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu R} \quad \left| \begin{array}{l} D_0 = \text{Diffusionskoeffizient der Micelle} \\ k = \text{Boltzmann-Konstante} \\ T = \text{Temperatur} \\ \mu = \text{Viskosität des Lösemittels} \\ R = \text{Radius der Partikel (hier Micellen)} \end{array} \right. \quad (4)$$

Das Verhältnis der Quotienten (2) und (3) wird Peclet-Zahl genannt (5).

$$Pe = \frac{t_{diff}}{t_{evap}} \sim \frac{H\dot{E}}{D_0} = \frac{6\pi\mu R H \dot{E}}{kT}$$

Pe = Peclet-Zahl	
t_{diff} = Diffusionszeit einer Micelle	
t_{evap} = Verdampfungszeit des Wassers	
H = Filmhöhe zu Beginn der Trocknung	
\dot{E} = Verdampfungsrate des Wassers	
D_0 = Diffusionskoeffizient der Micelle	(5)
μ = Viskosität des Lösemittels	
R = Radius der Partikel (hier Micellen)	
k = Boltzmann-Konstante	
T = Temperatur	

Ist $Pe \gg 1$, bedeutet dies, dass die Diffusion schwach ist und es an der Oberfläche zu einer Hautbildung kommen wird. Im Fall $Pe \ll 1$ wird es ein homogenes Profil geben, so wie es VANDERHOFF für seine Untersuchungen postuliert hat.

Seit der Veröffentlichung von ROUTH und ZIMMERMAN im Jahre 2004 wurden von diversen Forschern Erweiterungen und Verbesserungsvorschläge diskutiert^[25-29]. Sie sollen an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden, da für das Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse in dieser Arbeit die Ausführungen von ROUTH und ZIMMERMAN auf Basis von VANDERHOFF und CROLL ausreichend sind.

4.3 Triebkraft der Micelldeformation

Um eine vollständige Aussage über den Trocknungsmechanismus treffen zu können, ist neben der im vorherigen Kapitel beschriebenen Peclet-Zahl auch die Kenntnis der Triebkraft für die Micelldeformation entscheidend. Es haben sich bis heute vier mögliche Abläufe durchgesetzt. Die bereits vorgestellte Theorie von VANDERHOFF ist auch heute noch akzeptiert. Wie schon die Ausführungen von CROLL zeigen, lassen sich jedoch nicht alle Beobachtungen bei Trocknungsvorgängen damit erklären.

Maßgeblich für alle Filmbildungsmechanismen ist die Reduzierung der Grenzflächenspannung um einen energetisch günstigeren Zustand zu erlangen. Für zwei benachbarte, sich berührende Micellen bedeutet dies, dass sie zunächst ihren Zwischenraum ausfüllen und sich dabei verformen. Somit reduziert sich die Oberfläche bezüglich des ihnen umgebenden Mediums. Bei der darauf folgenden Interdiffusion der ehemals benachbarten Polymerknäuel werden die an dieser Stelle nicht mehr benötigten Tenside zur Seite gedrückt. Zieht man in Betracht, dass Micellen mit einem Radius von zum Beispiel 100 nm in einem Film mit den Maßen $10^{-4} \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ nach (6) und (7) zusammen eine Oberfläche von 3000 m^2 bilden, liegt der Energiegewinn für ein Polymer mit einer durchschnittlichen Oberflächenspannung von 0.01 N/m bei etwa 30 J , wenn es seine Oberfläche verkleinert^[30].

$$Z_{\text{Micellen}} = \frac{h \times b \times l}{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}$$

Z_{Micellen} = Anzahl der Micellen im Film
h = Höhe des Films
b = Breite des Films
l = Länge des Films
r = Radius der Micellen

(6)

$$O_{\text{Micellen}} = 4\pi r^2 \times Z_{\text{Micellen}}$$

O_{Micellen} = Oberfläche aller Micellen
r = Radius der Micellen
Z_{Micellen} = Anzahl der Micellen im Film

(7)

Die oben beschriebene Deformation der Micellen, die letztendlich zu einem stabilen, dichten Film führt, erinnert an das Verfahren des Sinterns, wie es zum Beispiel aus der Keramikherstellung bekannt ist. In Anlehnung daran, hat sich auch in der Fachliteratur auf dem Gebiet der Filmbildung dieser Begriff etabliert. Jedoch wird bei der Filmbildung zwischen trockenem und nassem Sintern unterschieden. Diese beiden und die weiteren möglichen Triebkräfte werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.3.1 Trockenes Sintern

Das trockene Sintern war schon früh aus anderen chemischen Bereichen bekannt (z.B. aus der Keramikherstellung) und wurde daher auch bei der Filmbildungsproblematik zuerst diskutiert. Zu Beginn der 1950er Jahre postulierten DILLON, MATHESON und BRADFORD als Erste diesen Mechanismus bei der Filmtrocknung^[31]. Die Triebkraft ist hier die Oberflächenspannung zwischen Polymer und der umgebenden Luft. Das Polymer steht demnach als Knäuel unter Spannung, die es durch einen viskosen Fluss aufgibt, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Sie führten zudem erste Berechnungen zu dem Prozess des irreversiblen Aneinanderhaftens der Micellen bei der Trocknung und der darauffolgenden Verschmelzung durch. HENSON, TABER und BRADFORD untermauerten die Thesen von DILLON et al. mit elektronenmikroskopischen Analysen^[32].

Diese Ausführungen gerieten jedoch neben den umfassenden Argumenten von VANDERHOFF^[18,20] und BROWN^[33] (siehe Kapitel 4.3.2), die beide die Gegenwart von Wasser für ihre Theorien benötigen und dazu fundamentale physikalische Modelle entwickelt haben, lange Zeit in Vergessenheit. Dass dieser Mechanismus tatsächlich bei der Filmbildung eine Rolle spielen kann, konnten SPERRY, SNYDER, O'DOWD und LESKO experimentell nachweisen^[34]. Dazu beobachteten sie die Trocknung eines Reinacrylat-Films auf einer Apparatur zur Feststellung der minimal notwendigen Filmbildungstemperatur (kurz MFT oder auch MFFT, engl. *minimum film formation temperature*). An diesem Gerät kann ein Temperaturgradient entlang einer Leiste eingestellt werden. Appliziert man nun die zu untersuchende Dispersion darauf, kann die MFT optisch festgestellt werden, indem untersucht wird, wo der Film nach einer bestimmten Trocknungszeit transparent geworden ist und kontinuierlich trocknet, also keine Risse mehr aufgrund mangelnder Interdiffusion entstehen.

SPERRY et al. verglichen nun zwei Filme aus identischen Rezepturen, bei denen einer jedoch schon vorher bei einer Temperatur weit unter seiner MFT getrocknet wurde. Dieser wurde neben dem frisch applizierten, also noch feuchten Film, auf die MFT-Apparatur positioniert. Es zeigte sich, dass sich in beiden Filmen mit der gleichen Geschwindigkeit und bei der gleichen Temperatur die Transparenz einsetzte, also die Micellstruktur zerstört wurde. Dies zeigt, dass die Gegenwart von Wasser in den untersuchten Reinacrylat-Filmen für die Filmbildung nicht notwendig ist^[34].

4.3.2 Kapillardeformation

BROWN stellte bei Wiegeversuchen eine vollkommene Synchronität zwischen Wasserverdampfung und Koaleszenz der Micellen fest^[33] und widersprach DILLON et al. Für BROWN muss es sich um einen Prozess handeln, bei dem die Verdampfung in direkter Wechselwirkung mit der Filmbildung steht. Er diskutierte in seiner Veröffentlichung von 1956, dass die Micellen bei der Trocknung durch die Reduzierung der Wasserphase ab einem Volumenanteil von etwa 52 % in ständigen Kontakt kommen. Dieser Wert geht auf die Berechnungen von kubisch dichtesten Kugelpackungen zurück (siehe auch Kapitel 4.1). Im weiteren Verlauf verbleiben zwischen den gepackten Micellen nur sehr enge Zwischenräume, in denen das restliche Wasser einen Kapillardruck entwickelt, der die Micellen deformiert und letztendlich zerstört. Dadurch können die Polymerknäuel interdiffundieren und den physikalisch stabilen Film bilden. BROWN führte dazu ausführliche physikalische Berechnungen durch, die sich auf die HERTZsche Kontakttheorie gründeten und sich des statischen Kapillardrucks nach YOUNG und LAPLACE bedienten, im weiteren Verlauf jedoch auch die genaue Geometrie berücksichtigten.

GRAHAM und YANG erweiterten die Theorie um viskoelastische Körper und führten so die zeitliche Veränderung der Micellen und der Kapillare ein^[35,36].

KEDDIE, MEREDITH, JONES und DONALD setzten ESEM-Analysen (kurz für engl.: *environmental scanning electron microscope*) ein^[37]. Diese spezielle Form der Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht Untersuchungen an noch feuchten Filmen, da zum einen auf ein Hochvakuum verzichtet und die Probenkammer zum anderen mit Wasserdampf gefüllt werden kann. Somit wird die Trocknung stark verlangsamt bzw. reguliert, was eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Filmbildung ermöglicht. Sie arbeiteten aus, dass sich für bestimmte Polymersysteme nicht nur die von BROWN festgestellte Gleichzeitigkeit der Wasserverdampfung und der Filmbildung zeigt, sondern auch, dass dies sogar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

4.3.3 Nasses Sintern

Beim Prozess des nassen Sinterns ist die freie Grenzflächenspannung zwischen der Wasserphase und dem Polymer die treibende Deformationskraft. VANDERHOFF, TARKOWSKI, JENKINS und BRADFORD postulierten als Erste diesen Mechanismus^[38]. VANDERHOFF nutze ihn, wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, auch als Erklärung seiner späteren Versuchsergebnisse. VAN TENT und TE NIJENHUIS trockneten Filme zunächst unter der MFT und gaben sie dann unter Wasser, wobei sie einen Anstieg in der Transparenz feststellten, was auf eine Filmbildung mit der Notwendigkeit der Gegenwart von Wasser hinweist^[39].

4.3.4 Fallende Wasserfront (*Receding waterfront*)

Es handelt sich bei der Theorie der fallenden Wasserfront um einen inhomogenen Trocknungsvorgang, in dem mehrere der zuvor vorgestellten Trocknungsmechanismen nebeneinander vorliegen. KEDDIE, MEREDITH, JONES und DONALD konnten dies 1995 experimentell nachweisen^[40]. Die Deformation der Micellen ist zu Beginn durch den Mechanismus der Kapillardeformation getrieben, jedoch ist sie nicht vollständig abgelaufen, wenn der Kapillardruck sein Maximum

erreicht. Während der Wasserspiegel bei der Trocknung in den Film zurückweicht, müssen diese Micellen somit durch ein trockenes Sintern zum stabilen Film übergehen^[41].

4.4 Physikalische Beschreibung der Micelldeformation

Die Kenntnis, was auf physikalischer Ebene passiert, wenn zwei kugelförmige elastische Partikel aneinandergedrückt werden, ist für viele naturwissenschaftliche Bereiche von großer Bedeutung. Somit verwundert es nicht, dass die ersten Betrachtungen bis in das 19. Jahrhundert zurückführen. HERTZ beschäftigte sich damals mit der Verformung elastischer Kugeln bei Kontakt mit Druckausübung^[42].

Micellen sind jedoch komplexe Gebilde, die nur in vereinzelt Fällen als elastische Partikel angesehen werden können. JOHNSON, KENDALL und ROBERTS (JKR) entwickelten die nach ihnen benannte JKR Theorie. Sie gehen wie HERTZ von elastischen Kugeln aus, erweitern die Theorie aber um die Oberflächenspannung der Partikel^[43].

Sowohl HERTZ als auch JKR beschreiben die Partikel als elastische Körper. FRENKEL beschäftigte sich mit Berechnungen für viskose Kugeln, die eine gewisse Oberflächenspannung haben und berechnete die Deformation über die Zeit^[44].

Auf Basis dieser physikalischen Beschreibungen der Partikeldeformation von FRENKEL bauten ROUTH und RUSSEL ein spezielles, für Micellen und Trocknungsprozesse optimiertes Modell auf, das allgemeingültig auf die komplexen Gegebenheiten verschiedener Micellsysteme anpassbar ist^[22]. Sie führten einen Modulus für die Spannungsrelaxation in die Formel von FRENKEL ein, sodass auch die Polymerreologie berücksichtigt werden kann und eine Aussage für viskoelastische Teilchen entsteht.

Sie leiten eine Differentialgleichung her, in der mehrere einheitenlose Parameter zu finden sind, die es ermöglichen, den jeweiligen Trocknungsprozess individuell zu

beschreiben. Einer dieser Parameter sei an dieser Stelle erwähnt, da es mit ihm möglich ist, den stattfindenden Mechanismus vorherzusagen (8) ^[41].

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta_0 R_0 \dot{E}}{\gamma_{wa} H}$$

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= \text{Verhältnis der Zeit der} \\ &\text{Filmverdichtung zur Verdampfungszeit} \\ \eta_0 &= \text{Nullscherviskosität} \\ R_0 &= \text{Radius der Micellen} \\ \dot{E} &= \text{Verdampfungsrate} \\ \gamma_{wa} &= \text{Oberflächenspannung Wasser/Luft} \\ H &= \text{Filmdicke zu Beginn} \end{aligned} \quad (8)$$

Die Autoren ROUTH und RUSSEL sagen aus ihren Rechnungen für verschiedene Intervalle von $\bar{\lambda}$ Trocknungsmechanismen voraus, die in Abbildung 17 zu sehen sind. Auf der Abszisse ist die Peclet-Zahl aufgetragen. Sie ist von Interesse, wenn $Pe > 1$ ist und man mit den Parametern für $\bar{\lambda}$ im Bereich der Kapillardefomation oder des nassen Sinterns liegt. Dann kann es nämlich zu einer Hautbildung kommen.

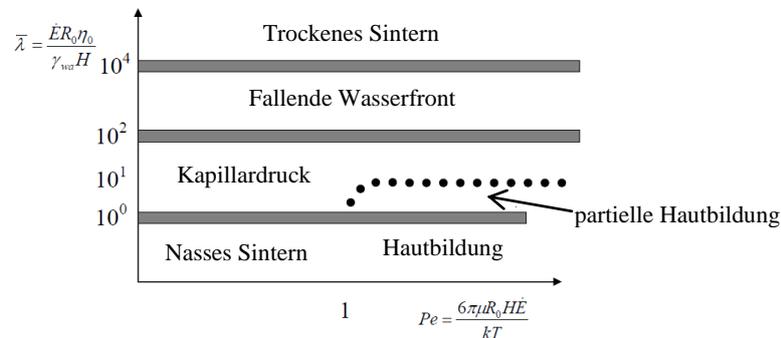


Abbildung 17: In dieser Grafik sind die Trocknungsmechanismen im Verhältnis zu $\bar{\lambda}$ aufgetragen. Um eine mögliche Hautbildung berücksichtigen zu können, ist auf der Abszisse die Peclet-Zahl aufgeführt^[30].

4.5 Horizontale Trocknungsfronten

Bisher wurden nur die vertikalen Trocknungseffekte betrachtet. Beobachtet man jedoch einen applizierten Film bei seiner Trocknung, fällt auf, dass er auch horizontal von außen nach innen trocknet (Abbildung 18).

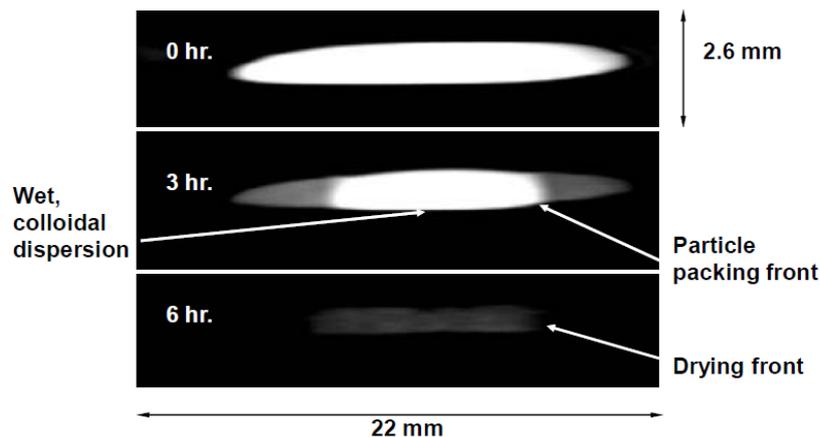


Abbildung 18: Fotografische Darstellung der horizontalen Trocknung eines Films auf einem Objektträger^[30]

Erste Untersuchungen zum horizontalen Trocknen sind schon in einer Veröffentlichung von HWA aus dem Jahre 1964 durchgeführt worden^[45]. Jedoch wurde es erst in den 1990er Jahren als wichtiger Bestandteil des Trocknungsvorgangs wieder aufgegriffen^[46-48]. In jüngerer Vergangenheit konnte von MA, DAVIS und SCRIVEN mittels cryo-SEM (kurz für engl.: *cryo scanning electron microscopy*) erstmals die Anreicherung bildlich festgehalten werden (Abbildung 19)^[49]. Diese Variante der Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht ein tiefes Herunterkühlen des Probenstückes vor und während der Messung. Somit können Schnappschüsse von eigentlich flüssigen Proben rasterelektronenmikroskopisch dargestellt und untersucht werden.

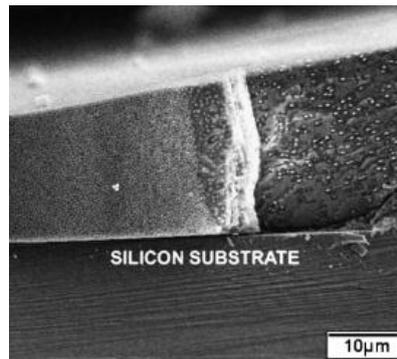


Abbildung 19: Cryo-SEM-Aufnahme eines Polystyrol-Dispersionsschnittes nach einer Trocknungsdauer von drei Minuten. An der linken Kante ist deutlich eine Anreicherung von Micellen zu beobachten^[49].

Solch eine Partikelansammlung am Rand ist auch im Alltag, zum Beispiel bei trocknenden Kaffeeflecken zu beobachten, wo ein brauner Ring zurückbleibt. Grund für dieses Verhalten ist die Tatsache, dass die Trocknung an den dünnsten Stellen des aufgetragenen Films zuerst einsetzt. Dies ist zumeist – je nach Benetzung und Viskosität – am Rand der Fall. Hier verdunstet das Wasser zuerst und es entsteht ein Fluss der noch flüssigen Phase zu dem getrockneten Gebiet, wo das ankommende Wasser ebenfalls verdunstet und die Micellen zurücklässt. Dies führt letztendlich zu der beobachteten Anreicherung an den Randgebieten^[48] (Abbildung 20).

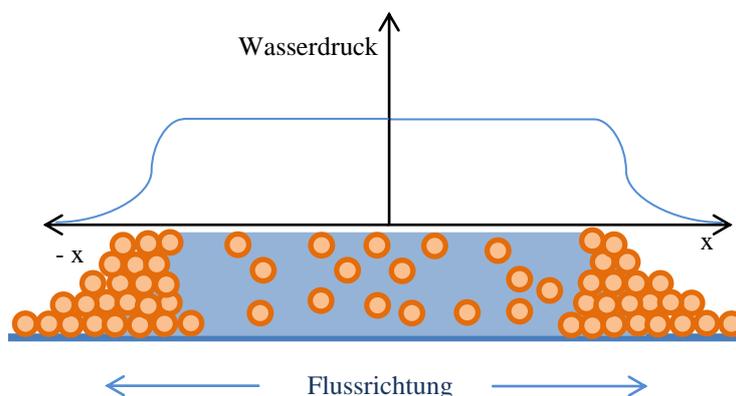


Abbildung 20: Da am Rand des Films das Wasser zuerst verdunstet, entsteht ein Serumstrom zu den trocknenden Randgebieten, um einen Druckausgleich zu erzeugen. Dadurch reichern sich die im Serum befindlichen Micellen am Randbereich an.

In der technischen Anwendung sind solche Ströme bei sehr großen Flächen vernachlässigbar, sieht man von einer Saumbildung ab, die entsteht, wenn zwei benachbarte Flächen zu stark unterschiedlichen Zeiten gestrichen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde mit vergleichsweise kleinen Probefilmen gearbeitet. Hier konnte die Anreicherung am Rand ebenfalls nachgewiesen werden. Daher wurden, um sämtliche Randeffekte zu umgehen, alle analytischen Untersuchungen in der Mitte der jeweiligen Filme durchgeführt.

4.6 Zusammenfassung und Anwendung der Erkenntnisse

Die Ausführungen dieses Kapitels zeigen, dass die Filmbildung bis heute ein vieldiskutiertes Thema ist, bei dem trotz moderner Verfahren nicht alle Fragen geklärt sind. Eine trocknende Dispersion ist ein sehr komplexes mehrphasiges System, das aus Bestandteilen besteht, die sich grundsätzlich in physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Es kann daher kein universeller Trocknungsweg aufgezeigt werden, wie es in den 1950er Jahren noch versucht wurde. Vielmehr muss jede Rezeptur individuell betrachtet werden.

Die Partikel-Deformationskarte (engl.: *particle deformation map*), so wie die Autoren ROUTH und RUSSEL Abbildung 17 auf Seite 34 nennen^[41], ist für die praktische Anwendung äußerst hilfreich und die Parameter leicht zugänglich. In Kapitel 7.3.2, Seite 71, wird $\bar{\lambda}$ beispielhaft für verschiedene Trocknungstemperaturen berechnet. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Trocknungsmechanismus von der Temperatur, gerade in der Nähe der Glasübergangstemperatur (T_g).

5 Verbleib der Tenside

Schon zu Beginn der Anwendung von wasserbasierten Dispersionen in den 1950er Jahren wurde festgestellt, dass die getrockneten Filme eine hohe Hydrophilie aufweisen. Aufgrund der erheblichen Oberflächenreduktion beim Übergang vom Micellsystem mit vielen Kugeloberflächen zu einem einheitlichen Film mit lediglich einer Luft- und einer Substratoberfläche ergibt sich ein Tensidüberschuss, der sich auf vielerlei Arten negativ bemerkbar macht. Analytische Forschungen seit dieser Zeit stellten fest, dass sich die Tenside während und nach der Trocknung an der Film-Luft- und Film-Substrat-Grenzfläche anreichern. Zudem wurden ‚Tensidtaschen‘ postuliert, die verbliebene Tenside im Filminneren bilden können und eingedrungenes Wasser speichern^[50]. Dieses Kapitel stellt die damit verbundenen anwendungstechnischen Probleme, literaturbekannte Erklärungsversuche und Lösungsansätze dar.

5.1 Problematik

Für einen hohen Glanzeffekt benötigt man glatte, gut reflektierende Oberflächen. JÄRNSTRÖM, IHALAINEN, BACKFOLK und PELTONEN beschäftigten sich mit dem Glanz von Lackfilmen, wobei sie feststellten, dass die Tensidanreicherung im Bereich der Luftoberfläche den Film unregelmäßiger und rauer werden lassen. Liegt diese Rauigkeit im Bereich des sichtbaren Lichtes, wird das einfallende Licht in viele Richtungen reflektiert, was eine Abnahme des Glanzes zur Folge hat^[2]. Die Verwendung von nichtionischen Tensiden führt, im Gegensatz zu ionischen Tensiden, zu einem stärkeren Glanz^[51].

Reichert sich das Tensid an der Unterseite, also an der Grenzfläche von Film und Substrat an, kann es zur Herabsetzung der Kontaktfestigkeit kommen. Es können

sich hier Blasen ausbilden, die bei Feuchtigkeitseinschluss, je nach Substrat, zu Korrosion führen können. Die Haftung des Films kann gänzlich verloren gehen^[52-54].

Ein weiteres Problem sind Tensid-Agglomerate, die im Filminneren verbleiben. Teilweise, je nach Tensid-Polymer-System und Trocknungsmechanismus, werden ganze Netzwerke von Tensiden im Film eingeschlossen, die Feuchtigkeit so bis tief in den Film vordringen lässt^[55] (Abbildung 21, links und Mitte). Befinden sich zudem noch ‚Tensidtaschen‘ im Film (Abbildung 21, rechts), konzentriert sich die eingedrungene Feuchtigkeit lokal auf. Es wird vermutet, dass diese derart anschwellen können, dass die für das menschliche Auge sichtbaren Wellenlängen des Lichts mit diesen wechselwirken und so den Film trüb oder gar weiß und intransparent erscheinen lassen^[56].

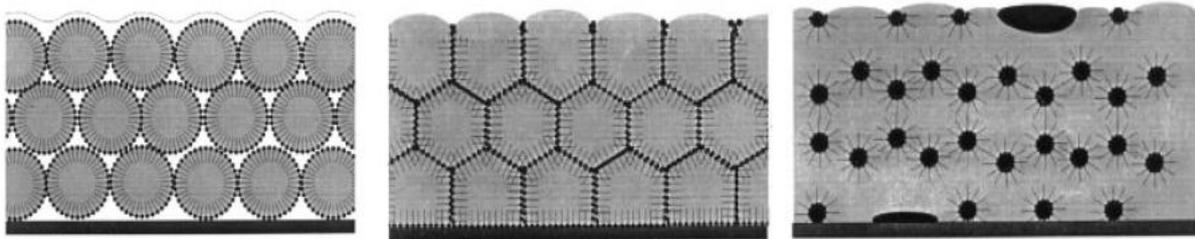


Abbildung 21: Während der Filmtrocknung deformieren die Micellen (links und Mitte), was zu Einschlüssen der Tenside führt. Durch Restwasser in diesen Einschlüssen ergibt sich eine Inversion der Micellen. Je nach Polymer, Tensid und Trocknungsmechanismus verbleiben diese Micellen am Ort ihrer Entstehung (rechts), was meist zu Verlusten der Schutzeigenschaften des Lackes führt^[50].

5.1.1 Anreicherung an den Grenzflächen

ZHAO, HOLL, PITH und LAMBLA führten Studien mittels FTIR-ATR-Spektroskopie durch, die es ihnen ermöglichten, die Konzentration an SDS und, in einem weiteren Versuch, von Natrium-Dodecyl-Diphenylether-Disulfonat (SDED) (Abbildung 22) an der Filmoberfläche zu untersuchen^[57]. Sie verwendeten dabei eine Dispersion auf Basis eines Methylmethacrylat Butylacrylat Copolymers.

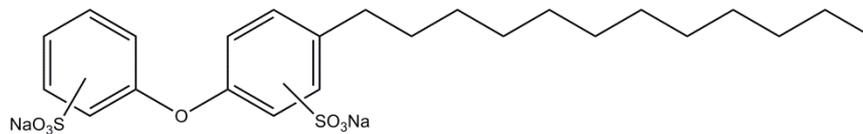


Abbildung 22: Molekülstruktur von Natrium-Dodecyl-Diphenylether-Disulfonat (SDED)

Es stellte sich heraus, dass die Konzentration beider Tenside sowohl an der Film-Luft-Grenzfläche, als auch an der Film-Substrat-Grenzfläche zwischen einem Faktor von 1.2 und 4 höher ist, als im Filmdurchschnitt. Generell war bei den Experimenten von ZHAO et al. die Anreicherung an der Luftoberfläche bei beiden Tensiden stärker ausgebildet. Sie beobachteten zudem, dass wenn die Gesamtkonzentration an Tensid im Film erhöht wird, auch die Anreicherung an den Oberflächen nach der Trocknung ausgeprägter ist. ZHAO et al. stellten überdies fest, dass sich SDS stärker an den Grenzflächen ansammelt als SDED. Sie vermuteten den Grund dafür in einer besseren Kompatibilität von SDED mit dem Polymer, sodass es auch in der Polymermatrix verbleiben kann.

Diese Beobachtungen führten zu Begründungsversuchen dieser Migrationsprozesse, die bis heute häufig zitiert werden. ZHAO et al. gingen von drei Mechanismen für die Anreicherungen an den Grenzflächen aus. Direkt nach der Applikation einer Dispersion auf ein Substrat migrieren freie Tenside zu den Grenzflächen, um die freie Grenzflächenenergie zu minimieren. In einer späteren Trocknungsphase werden durch den Wasserfluss, der durch die Verdampfung an der Film-

Luftoberfläche entsteht, freie Tenside mit zur Oberfläche transportiert. Über einen längerfristigen Zeitraum, der sich über Wochen oder Monate erstrecken kann, kommt es zu einer Festphasenmigration an die Grenzflächen, wenn das Tensid ausreichend inkompatibel mit dem Polymer ist^[58].

Es folgten zahlreiche Studien unter Nutzung von Infrarotspektroskopie, um Fragestellungen rund um die Tensidverteilungen zu lösen. Eine ausführliche Serie von Veröffentlichungen stammt aus der Arbeitsgruppe um URBAN, die systematisch mittels Photoakustik- und Infrarotspektroskopie, in der Variante der abgeschwächten Totalreflektion (engl.: *attenuated total reflection*, ATR), Abhängigkeiten zwischen Polymersystemen und verwendeten Tensiden herausarbeiteten^[59-74]. Sie wiesen in ihrer ersten Versuchsreihe im Infrarotspektrum Wechselwirkungen zwischen den Sulfonatgruppen eines Tensids und den Säuregruppen des Polymers nach^[59]. In weiteren Untersuchungen beschäftigten sie sich mit der Anreicherung von Tensiden an den Oberflächen unter Berücksichtigung des pH-Wertes der Dispersion^[60], physikalischem Stress, der auf den Film ausgeübt wurde^[61], der Tensidstruktur^[62], der Copolymer-Zusammensetzung und deren Struktur^[65,66].

Bei SDS ist beobachtet worden, dass es sich durch Abspülen des Filmes mit Wasser von der Oberfläche abtragen lässt. LAM et al. zeigten dies mittels Rasterkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscope*, AFM)^[75]. Es blieben dabei kleine Furchen zurück, die den Film laut LAM et al. für Wasser angreifbarer machen.

In der Diplomarbeit, die der vorliegenden Dissertation vorausging, wurden mittels FTIR-ATR Anreicherungen von Tensiden an Filmoberflächen von Styrol-Acrylat-Filmen festgestellt. Untersucht wurden Tenside, die sich lediglich in der Länge der EO-Kette unterschieden. Diese wurden mit dem Anreicherungsverhalten eines copolymerisierbaren Tensids verglichen (Abbildung 23)^[76].

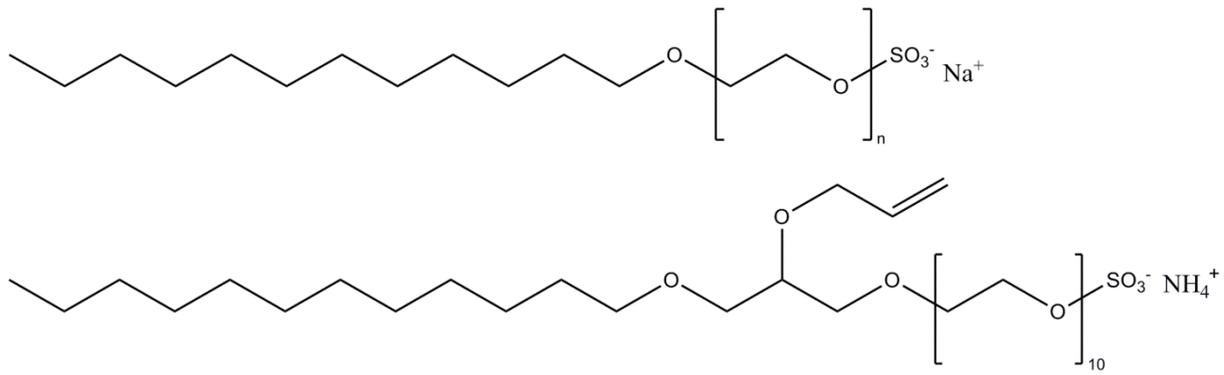


Abbildung 23: In der vorangegangenen Diplomarbeit wurden die hier abgebildeten Tenside verwendet. Dabei kamen EO-Ketten mit 0 (SDS), 12 und 30 Einheiten zum Einsatz (oben). Zudem wurde das abgebildete copolymerisierbare Tensid Adeka Reasoap SR-1025 untersucht (unten).

Es stellte sich bei der Langzeitbetrachtung über sechs Wochen heraus, dass sich die verwendeten Tenside in ihrer Ausprägung in umgekehrter Reihenfolge zur Kettenlänge staffelten, wobei sowohl das FAES-30-EO, als auch das copolymerisierbare Tensid keine messbare Anreicherung aufwiesen (Abbildung 24).

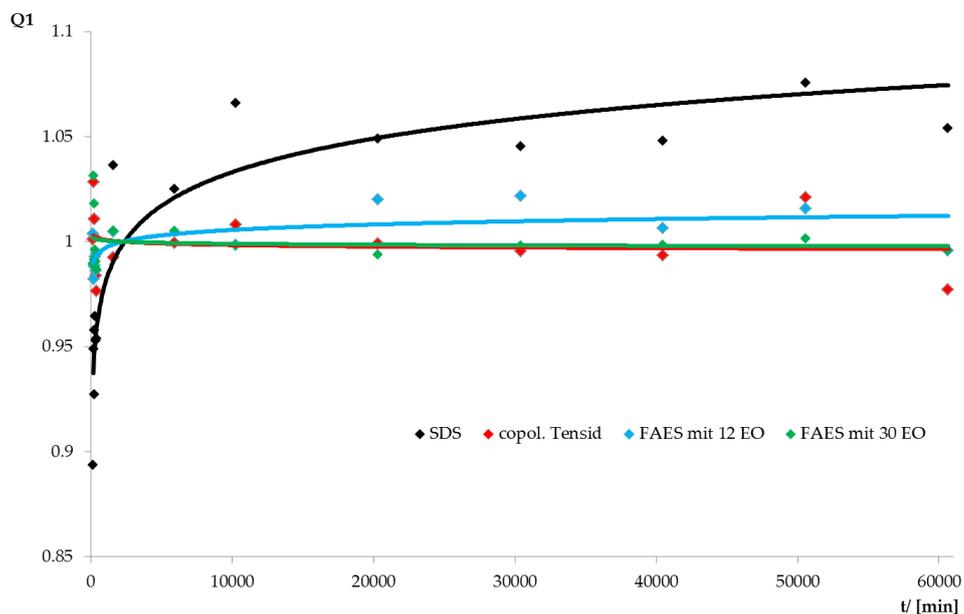


Abbildung 24: FTIR-ATR-Verläufe. Auftragung der auf einen Polymerpeak normierten Sulfatkonzentration gegen die Zeit. Untersucht wurde die Luftoberfläche von Styrol-Acrylat-Filmen. Das kleine SDS reichert sich am stärksten an der Oberfläche an, gefolgt von FAES-12-EO. Sowohl das copolymerisierbare Tensid, als auch das FAES-30-EO zeigen im Beobachtungszeitraum keine Anreicherung^[76].

5.1.2 Tensidverteilung im Filminneren

In jüngeren Studien, etwa ab dem Jahre 2000, werden umfangreiche Untersuchungen mittels konfokaler Raman-Mikroskopie (CRM), teilweise zu gleichen Fragestellungen wie in den 1990er Jahren mit ATR-FTIR, durchgeführt. CRM bietet jedoch einen leichten und non-invasiven Zugang zum Tiefenprofil einer Filmprobe (siehe auch Kapitel 6.2.3). Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber ATR-FTIR-Untersuchungen, die sich lediglich auf die ersten Mikrometer beschränken müssen.

ZHAO und URBAN führten vergleichende Studien zwischen CRM und ATR-Spektroskopie mit dem Schwerpunkt der Tensidmigration durch, wobei sie sich noch ausschließlich auf die Oberfläche fixierten^[77,78]. BELAROU, HIRN, GROHENS, MARIE und HOLL nutzten CRM bereits für Tiefenprofile von SDS und Sulfat in einem Reinacrylat-Film mit unterschiedlichen Mengen an Acrylsäure^[79]. Sie zeigten, dass ein höherer Anteil an Acrylsäure im Polymer zu einer schwächeren Migration von SDS zu den Grenzflächen führt. Wie URBAN et al. führten auch sie auf, dass ein höherer Säureanteil im Polymer, hier Acrylsäure, zu einer homogeneren Verteilung über das gesamte Profil und somit zu einer geringeren Konzentrationserhöhung an den Grenzflächen führt.

ARNOLD, THALMANN, MARQUES, MARIE und HOLL führten in jüngerer Vergangenheit die Forschung dahingehend weiter, dass sie mittels CRM die Abhängigkeit der Migration von SDS von der Polymerzusammensetzung, der Micellgröße und dem pH-Wert der Dispersion untersuchten^[1]. Sie untermauerten ihre Ergebnisse mit Modellen, die die Wechselwirkung zwischen SDS und protonierten bzw. deprotonierten Säuregruppen im Polymer aufzeigten.

Schon von VANDERHOFF wurde die Möglichkeit von Tensideinschlüssen im Filminneren diskutiert. Dabei wurde darauf verwiesen, dass es rein von der räumlichen Anordnung bei der Micelldeformation während der Filmbildung zu Einschlüssen kommen sollte^[20] (siehe Seite 39, Abbildung 21). Mittels energie-

gefilterter Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) haben DU CHESNE, GERHARZ und LIESER solche ‚Tensid-Inseln‘ sowohl an der Oberfläche, als auch im trockenen Film experimentell nachgewiesen^[50]. Bei schlechter Löslichkeit des Tensides im Polymer werden solche Agglomerate am Ort ihrer Bildung verbleiben.

Für besser lösliche Tensid-Polymer-Systeme ist auch diskutiert worden, dass diese Agglomerate durch den Film migrieren können und dabei zu größeren Systemen zusammenwachsen^[80]. Unter gewissen Voraussetzungen bildet sich in späten Trocknungsstadien ein Kanalnetzwerk von Tensiden aus, durch das Tenside zu den Oberflächen migrieren können, jedoch auch Wasser bzw. Feuchtigkeit bis tief in den Film eindringen kann^[50,59]. Die damit verbundenen Nachteile, wie der reduzierte Schutz des Substrates, sind zu Beginn dieses Kapitels beschrieben worden.

5.2 Reaktive Tenside

Reaktive Tenside werden als Lösungsmöglichkeit für die in Kapitel 5.1 genannten Probleme, die durch Tensidmigration auftreten, seit vielen Jahren diskutiert. Die Idee ist dabei, dass diese, anders als herkömmliche Tenside nicht nur über van der Waals Wechselwirkungen auf den Polymeroberflächen gehalten werden, sondern kovalent mit dem Polymer verbunden sind. Diese Verankerung hindert das Tensid an der eigenständigen Migration. Drei mögliche Verfahren zur Bindung sind literaturbekannt und werden nun vorgestellt.

inisurf

Oberflächenaktive Initiatoren (engl.: *initiator surfactant = inisurf*) sind schon während der 1980er Jahre unter einem ganz anderen Aspekt in Verwendung gewesen. IVANCHEV, PAVLJUCHENKO und BYRDINA nutzten solche Moleküle für kinetische Studien auf dem Gebiet der Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation wird hier durch eine Initiatorgruppe am Tensidmolekül gestartet und das Tensid so am Polymer verankert. Durch den Einsatz der *inisurfs* waren der Ort und der

Zeitpunkt der Initiation unter dem geeigneten experimentellen Aufbau für IVANCHEV et al. feststellbar^[81,82]. KUSTERS, NAPPER und GILBERT untersuchten eingehend die Anwendbarkeit und die Vorteile von *inisurfs* (Abbildung 25) unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten^[83]. Die Radikalaktivität der *inisurfs* war eher gering, wenngleich stabile Dispersionen mit guten Eigenschaften erzeugt werden konnten.

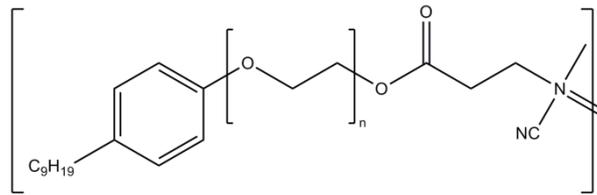


Abbildung 25: Beispiel für ein *inisurf*. Kusters et al. verwendeten dieses Molekül für ihre Studien. Der thermische Zerfall findet an der Azo-Bindung statt^[83].

transurf

Eine zweite Möglichkeit ist die Anwendung von Regler-Tensiden (engl.: *transfer surfactant* = *transurf*). Regler werden häufig in radikalischen Polymerisationen eingesetzt, um den Polymerisationsgrad einzustellen bzw. zu begrenzen. Dabei finden vor allem Mercaptane und Halogenmethane Anwendung, da diese in der Lage sind, das Radikal aufzunehmen, um an anderer Stelle eine neue Kette zu starten. Verbindet man nun die Funktionalität eines Mercaptans mit einer oberflächenaktiven Substanz, so erhält man ein *transurf*. VIDAL, GUILLOT und GUYOT führten Versuche mit nichtionischen Tensiden dieser Art durch (Abbildung 26)^[84]. Es zeigte sich, dass in Gegenwart eines Azo-Initiators monodisperse Dispersionen entstehen. Die kovalente Einbindung der *transurfs* ist jedoch gering.

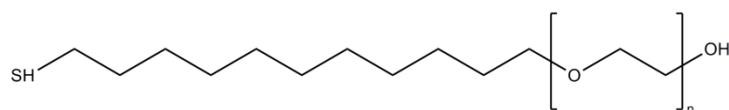


Abbildung 26: Beispiel für ein *transurf*. VIDAL et al. verwendeten dieses nichtionische Tensid für ihre Untersuchungen^[84].

surfmer

Befindet sich am Tensid eine Monomereinheit, wird von einem *surfmer* (engl.: surfactant monomer = *surfmer*) gesprochen. Die kovalente Bindung erfolgt durch Copolymerisation mit dem wachsenden Polymer. Diese Möglichkeit der Verankerung hat in der Literatur große Beachtung gefunden.

LAM et al. haben mit AFM-Untersuchungen nachgewiesen, dass sich *surfmers* (Abbildung 27) im Gegensatz zu SDS nicht an der Oberfläche anreichern und sich dementsprechend nicht mit Wasser oder Methanol abspülen lassen. Die Filmoberfläche ist unter dem AFM vorher und nachher fast identisch^[75].

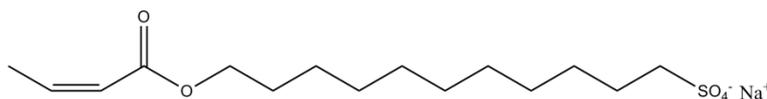


Abbildung 27: Beispiel eines copolymerisierbaren Tensides (*surfmer*). Die Crotonsäuregruppe bietet die Möglichkeit zur Copolymerisation mit dem entstehenden Polymer. Dieses *surfmer* verwendeten LAM et al. für vergleichende Oberflächenstudien mittels AFM^[75].

ARAMENDIA, BARANDIARAN, GRADE, BLEASE und ASUA führten 2005 vergleichende Versuche mit vier Acrylat-Dispersionen durch, die sich durch die Art der Tenside unterschieden^[85]. Dabei verwendeten sie ein herkömmliches anionisches und ein nichtionisches Tensid und zum Vergleich zwei nichtionische *surfmers*. Bei Wasseraufnahmetests ordneten sich die *surfmers* in der Mitte, zwischen den beiden anderen, ein. Das herkömmliche nichtionische Tensid hatte die geringste Wasseraufnahme, was die Autoren darauf zurückführen, dass Tenside durch die Migrationsmöglichkeit in die Wasserphase übergehen und der Film dadurch letztendlich hydrophober wird. Es wurden weitere Tests zur Wasser- und Wasserdampfpermeabilität durchgeführt. Hier zeigten die nichtionischen *surfmers* sehr viel geringere Werte. ARAMENDIA et al. sehen hier den Vorteil der Copolymerisation der Tenside. Auf diese Weise werden die Filme homogener, es

entstehen keine Agglomerate im Film oder Schichten mit verschiedenen Tensidkonzentrationen.

Viele weitere Veröffentlichungen beschreiben die Vorzüge der *surfmers*^[86,87]. ASUA und SCHONBROOD haben jedoch aufgezeigt, dass der Einsatz von *surfmers* sehr genau an das zu stabilisierende System angepasst werden muss^[88]. Grundsätzlich sind die r -Parameter (siehe Kapitel 3.3) zu beachten. Hierbei wird in den meisten Fällen favorisiert, dass die Wahrscheinlichkeit der Copolymerisation des *surfmers* erst gegen Ende des Polymerisationsprozesses steigt. Dies kann zum Beispiel dadurch gesteuert werden, dass Monomere, die gut mit dem *surfmer* copolymerisieren, erst spät zugegeben werden. Auf diese Weise bleibt das unverankerte *surfmer* während des Kettenwachstums mobil.

Zudem muss ein funktionierendes Mittelmaß zwischen einer guten Stabilisation der Micelle in der Wasserphase und einer ausreichenden Flexibilität des Tensids bei der Trocknung gefunden werden, da sich allzu steife Micellen schlecht verformen und so die Filmbildung behindert wird. Sollte sie überhaupt stattfinden, wird die Interdiffusion der Polymerketten nicht über die Reichweite ablaufen, wie es bei flexiblen Tensiden bzw. Seitengruppen der Fall wäre. Somit verbleiben auch benachbarte Tenside, auch aus verschiedenen Micellen, in geringem Abstand zueinander^[87]. Dies kann wieder zur Ausbildung von Pfaden und Agglomeraten führen, die schon in Abschnitt 5.1 als verantwortlich für den Weißanlauf bzw. allgemein eine gesteigerte Hydrophilie deklariert wurden.

ASUA und SCHONBROOD weisen weiter darauf hin, dass man die notwendige Tensiddichte am Polymerknäuel beachten sollte^[88]. Es sollten nur so viele *surfmers* eingebaut werden, wie zur Stabilisierung notwendig sind, da so zum einen eine unnötige Versteifung der Micellwand umgangen wird, zum anderen weniger freie, ungebundene Tenside in der Wasserphase vorliegen werden, die eine Pfadbildung begünstigen.

6 Methoden und Synthese

Für die Untersuchung der Tensidmigration und der Filmbildungsmechanismen in Produkten der Anwendungstechnik wurde für die vorliegende Arbeit eine Analytik mittels Rasterkraftmikroskopie etabliert. Mit ihr war es möglich auf einfache Weise die Filmoberflächen in Größenordnungen von wenigen dutzend Micellen zu untersuchen. Zudem konnte sie erfolgreich an Filmbrüchen eingesetzt werden. Als non-invasive Methode kam die konfokale Raman-Mikroskopie zum Einsatz. Damit konnte die Tensidverteilung in den Filmen bis zu einer Tiefe von 10 μm ermittelt werden. Die folgenden Abschnitte beschreiben theoretisch die eingesetzten analytischen Verfahren.

6.1 Rasterkraftmikroskopie

BINNIG, QUATE und GERBER entwickelten 1986 das Rasterkraftmikroskop (engl.: *atomic force microscope*, AFM)^[89]. Eine Sonde mit einer feinen Spitze rastert die Probenoberfläche ab, wobei jede Unebenheit der Oberfläche durch Auslenkung der Sonde registriert wird (Abbildung 28). Die Auslenkung wird mittels Laserstrahl bestimmt, der von der Rückseite der Sonde reflektiert und zu einem Detektor geleitet wird. Das Auflösungsvermögen hängt von der Schärfe der Spitze ab. Üblicherweise haben heutige Spitzen einen Durchmesser von 10 bis 50 nm^[90].

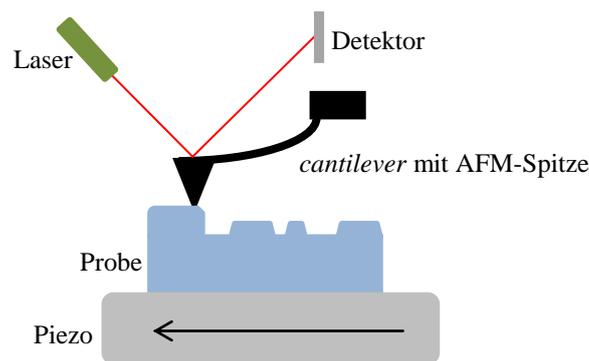


Abbildung 28: Schematische, zueinander nicht maßstäbliche Darstellung der Bestandteile eines AFM im Kontaktmodus. Der *cantilever* scannt mit der AFM-Spitze die Oberfläche der Probe, wobei jede Auslenkung durch den Detektor des Laserstrahls festgestellt werden kann.

6.1.1 Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops

Der älteste Betriebsmodus ist der Kontaktmodus, bei dem die Nadel in direktem Kontakt mit der Probe steht (Abbildung 29, links). Hierbei können jedoch bei weichen Proben Veränderungen bzw. Beschädigungen der Oberfläche auftreten. Abhilfe schaffen hier oszillierende Ausleger (gebräuchlicher ist der englische Ausdruck: *cantilever*). Dabei werden zwei grundsätzlich verschiedene Modi unterschieden. Im *non-contact mode* wird der *cantilever* zur Schwingung angeregt und die Probe im Abstand von etwa 100 nm gerastert (Abbildung 29, Mitte). Die Profilinformatoren werden über langreichweitige, zwischen Probe und Spitze wirkende Kräfte, erhalten, die die Resonanzfrequenz des *cantilever* verschieben. Diese Veränderung ergibt das Messsignal, was vom Rechner zur Oberflächendarstellung genutzt wird. Dieser Modus wird unter Hochvakuumbedingungen angewandt und ermöglicht die höchsten Auflösungen^[91]. Beim *tapping mode* oszilliert der *cantilever* ebenfalls, jedoch berührt er im unteren Umkehrpunkt die Probe kurzzeitig (Abbildung 29, rechts). Dadurch entstehen fast keine mechanischen Belastungen an der Probe, so wie es im klassischen Kontaktmodus der Fall gewesen wäre^[92].

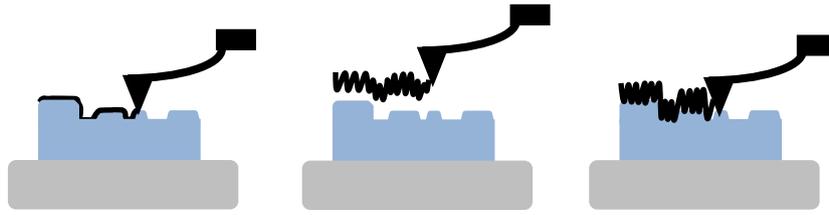


Abbildung 29: Vergleich der verschiedenen Rastermodi. Links ist der Kontaktmodus dargestellt. Die Spitze rastert die Oberfläche in direktem Kontakt ab. Im *non-contact mode* (Mitte) oszilliert der *cantilever* in geringem Abstand über der Oberfläche der Probe. Durch langreichweitige Wechselwirkungen verschiebt sich die Frequenz des *cantilever*, was Rückschlüsse auf die Topografie ermöglicht. Im *tapping mode* (rechts) oszilliert der *cantilever* ebenfalls, jedoch berührt die Spitze im unteren Umkehrpunkt die Probe kurzzeitig. Mechanische Veränderungen an der Oberfläche werden dadurch minimiert.

Untersuchungen im *tapping mode* sind einfacher als im *non-contact mode*, da das Abstandsintervall der Spitze zur Probe einfacher ermittelt und gehalten werden kann^[92]. Zusätzlich kann beim *tapping mode* ein Phasenbild erstellt werden. Dabei misst eine Software die Phasenverschiebung nach Kontakt mit der Probe in Relation zur ausgesendeten Schwingung. Es werden so vor allem Unterschiede in der Adhäsion und Viskosität festgestellt, die grafisch dargestellt werden können. Da häufig Unterschiede dieser physikalischen Größen Hinweise über andere Zusammensetzungen der Probe an den jeweiligen Stellen geben, ist das so genannte *phase imaging* ein hilfreiches Werkzeug bei der Untersuchung von Probenoberflächen^[93]. Wie gut sich *phase imaging* und *tapping mode* ergänzen zeigt Abbildung 30. Beispielhaft ist ein $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ Ausschnitt einer Polymerfilmoberfläche mit SDS Agglomeraten dargestellt. Im Phasenbild (links) sind deutlich abgegrenzte Strukturen zu erkennen. Es kann jedoch keine Aussage zur Topografie getroffen werden. Das topografische Bild (rechts) zeigt an den jeweiligen Stellen Erhebungen.

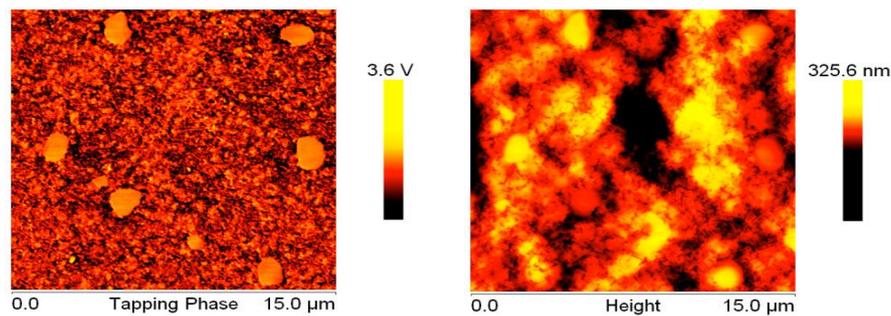


Abbildung 30: *Phase imaging* und *Tapping mode* ergänzen sich. Rechts ist die Topografie des Films in einem $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ Ausschnitt dargestellt. Links sieht man das Phasenbild zu dem rechten Ausschnitt. Man erkennt in diesem Bild Bereiche mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Es scheinen kristalline Strukturen vorzuliegen. Hier können jedoch keinerlei topografische Aussagen gemacht werden. Die Kombination beider Methoden ermöglicht eine umfassende Aussage über die Probeoberflächen.

6.2 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie nutzt die Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen bzw. Molekülfragmenten. In der vorliegenden Arbeit wurde die Raman-Spektroskopie genutzt.

Durch elektromagnetische Strahlung werden die Schwingungen von Molekülen angeregt. Dabei haben gewinkelte Moleküle $3N-6$ Freiheitsgrade, also Möglichkeiten, Schwingungen auszuführen. N ist die Anzahl an Molekülen. Für lineare Moleküle stehen $3N-5$ Freiheitsgrade zur Verfügung, da nur die Rotation um zwei Achsen eine räumliche Änderung hervorruft und damit nachweisbar ist. Es werden zwei grundsätzliche Schwingungsarten unterschieden: Valenz- und Deformationsschwingungen. Ändern sich die Bindungslängen zwischen Atomen, spricht man von Valenzschwingungen, ändert sich der Winkel zwischen den Atomen erhält man Deformationsschwingungen (Abbildung 31).

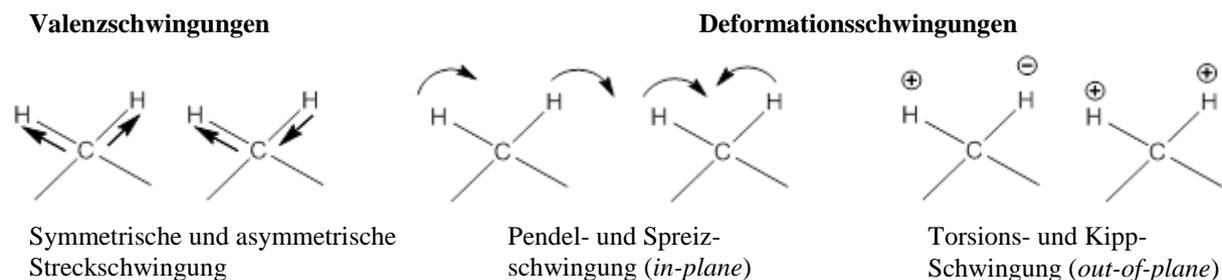


Abbildung 31: Normalschwingungen eines dreiatomigen Moleküls am Beispiel einer CH₂-Gruppe

Um herauszufinden, welche Schwingungen IR- oder Raman-aktiv sind, können quantenmechanische Auswahlregeln herangezogen werden. Ändert sich bei der Schwingung das Dipolmoment, ist diese IR-aktiv. Ändert sich jedoch die Polarisierbarkeit des Moleküls, ist die Schwingung Raman-aktiv. Zudem gilt das Alternativverbot. Das bedeutet, dass zu einem Symmetriezentrum symmetrische Schwingungen nicht IR-aktiv sind und antisymmetrische Schwingungen nicht Raman-aktiv sein können^[95,96].

6.2.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie nutzt den Raman-Effekt. Dieser wurde von Quantenphysikern zunächst theoretisch vorhergesagt^[97,98], bis RAMAN und KRISHNAN ihn 1928 experimentell nachweisen konnten^[99].

Wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, wird der größte Teil ungehindert durch die Probe treten. Ein um den Faktor 10^{-4} geringerer Anteil wird elastisch gestreut, besitzt dabei aber noch die Frequenz des eingestrahnten Lichtes. Man spricht dabei von der Rayleigh-Streuung (Abbildung 32, Mitte).

Ein um den Faktor 10^{-8} geringerer Anteil als die ursprünglich eingestrahlte Photonenmenge tritt ebenfalls als Streustrahlung aus, hat jedoch eine höhere oder niedrigere Frequenz. Diese entsteht durch unelastische Streuung und wird Raman-Strahlung genannt^[96]. Trifft das Photon mit der Energie ν_0 auf ein Molekül, das sich

im Schwingungsgrundzustand N_0 befindet, überträgt das Photon einen Teil seiner Energie auf das Molekül und dieses gelangt in einen angeregten Schwingungszustand N_1 . Das Photon ist um die Differenz $N_1 - N_0$ energieärmer, was sich durch eine geringere Frequenz ν_{-Q} als die der Laserquelle auszeichnet. Diese Strahlung wird Stokes-Streuung genannt (Abbildung 32, links). Alternativ kann ein Photon auf ein Molekül treffen, das sich bereits im angeregten Schwingungszustand N_1 befindet. Bei der Reemission des Photons kehrt das Molekül in den Schwingungsgrundzustand N_0 zurück, wobei es die Energie auf das Photon überträgt. Dieses hat nun die höhere Energie ν_{+Q} . Diese Strahlung wird Anti-Stokes-Streuung genannt (Abbildung 32, rechts).

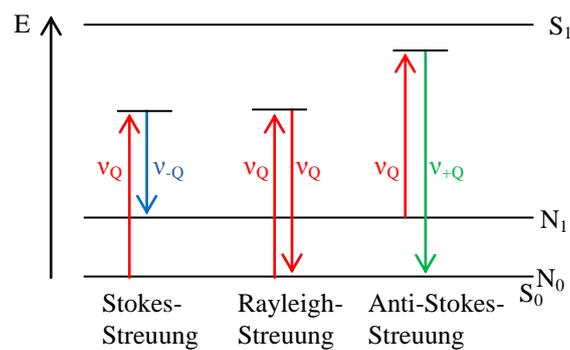


Abbildung 32: Betrachtung der Energieübergänge bei Wechselwirkung von Photonen mit Molekülschwingungen. Die elastische Strahlung, ohne Frequenzveränderung des Photons, wird Rayleigh-Streuung genannt. Überträgt das Photon seine Energie auf das Molekül, bezeichnet man dies als Stokes-Streuung. Gibt ein Molekül Energie an das Photon ab, wird dies Anti-Stokes-Streuung genannt.

Da sich nach den Gesetzmäßigkeiten der Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur nur wenige Moleküle im angeregten Zustand befinden, ist die Anti-Stokes-Streuung schwächer ausgeprägt. Zur Analytik wird dementsprechend zumeist die Stokes-Streuung betrachtet. Durch die Energiedifferenz vom absorbierten zum reemittierten Licht können Aussagen zu den vorhandenen Schwingungsniveaus getroffen werden, die charakteristisch für bestimmte Moleküle oder deren Fragmente sind^[96].

6.2.2 Fourier-Transformation Raman-Spektroskopie

Um die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Energiedifferenzen bzw. Raman-Verschiebungen durch Wechselwirkung mit der Probe nach Wellenlängen trennen zu können, wurden zunächst dispersive Raman-Spektrometer entwickelt. Dabei musste der resultierende Laserstrahl mehrere Monochromatoren durchlaufen und von einem Multikanal-Detektor nacheinander erfasst werden. Aufgrund der Monochromatoren verlor der informationstragende Strahl an Intensität.

Mit der Entwicklung von Interferometern konnte ein einziger Detektor die gesamte Probeninformation nach Raman-Verschiebungen aufteilen. Der Vorteil ist nicht nur die wesentlich geringere Intensitätsabschwächung, da keine zahlreichen Monochromatoren mehr benötigt werden (JACQUINOT-Vorteil), sondern auch eine erhebliche Zeitersparnis (FELLGETT-Multiplex-Vorteil). Am weitesten verbreitet ist das Michelson-Interferometer, welches in den folgenden Abschnitten genauer vorgestellt wird.

Der von der Probe reflektierte Laserstrahl wird dabei an einem halbdurchlässigen Spiegel (HS in Abbildung 33) geteilt. Die eine Komponente wird an einem fixierten Spiegel (FS in Abbildung 33) reflektiert, wobei der andere Teil des Strahls zu einem mobilen Spiegel (MS in Abbildung 33) geführt wird, der während der Messung um die Strecke x auf der Strahlachse alterniert. Dadurch entsteht beim Zusammentreffen der zuvor getrennten Strahlen eine zeitlich unterschiedliche Interferenz.

Ein Detektor erfasst die Wegdomäne des Spiegels und ein angeschlossener Rechner wandelt diese in eine Frequenzdomäne um. Mit nur einem Spiegelausschlag wird so ein großes Intervall des Spektrums erfasst. Es entsteht ein Interferogramm, das mittels Fourier-Transformation (FT) in ein wellenlängenabhängiges Spektrum umgewandelt werden kann^[96].

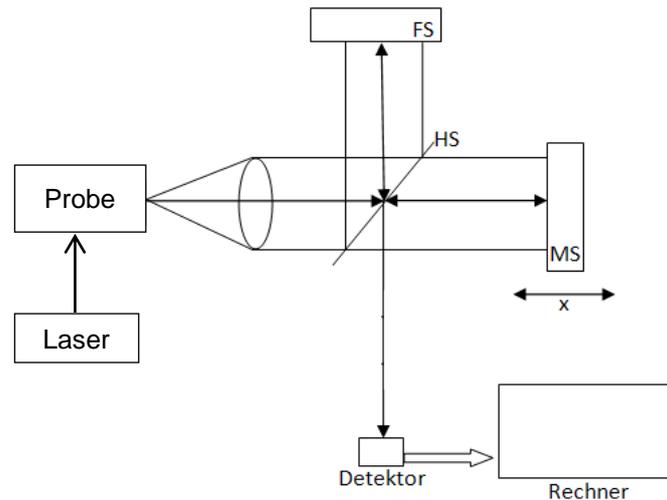


Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers zur Verwendung in der Raman-Spektroskopie

FS = Fixierter Spiegel

MS = Mobiler Spiegel

HS = Halbdurchlässiger Spiegel

x = Strecke, um die MS alterniert

6.2.3 Konfokale Raman-Mikroskopie

Die konfokale Raman-Mikroskopie (engl.: *confocal Raman microscopy*, CRM) ist eine recht junge Methode, die erst seit den 2000er Jahren aufgrund der Entwicklung von angemessener und kostengünstiger Digitalkameratechnik und Software mehr und mehr Verbreitung in den Forschungslaboratorien findet. Die Kombination eines Raman-Spektrometers mit einem Mikroskop ermöglicht die optische Untersuchung und anschließende Spektroskopie von Proben im Mikrometer-Maßstab. Auf einem digitalen Foto des zu untersuchenden Ausschnitts kann der Ort der Messung beliebig ausgewählt werden. Mehrere Spektroskopien in einer (*line scan*) oder mehreren Reihen (*cluster scan*) sind möglich.

Durch die konfokale Optik kann eine transparente Probe senkrecht zur Oberfläche untersucht werden, wobei fast ausschließlich Informationen aus der Fokusebene gewonnen werden. Eine konfokale Lochblende, die auf den jeweiligen Fokus

abgestimmt ist, hält Signale aus höheren oder tieferen Schichten auf^[100] (Abbildung 34).

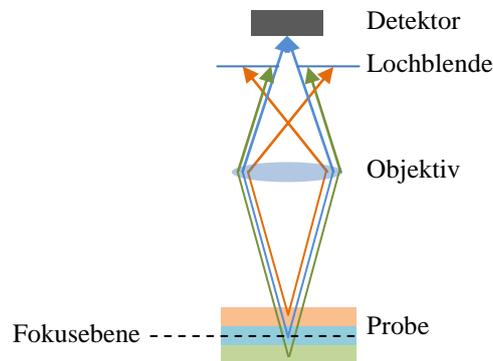


Abbildung 34: Prinzip einer konfokalen Optik. Nur die Informationen aus der Fokusebene (blau) lässt die konfokale Lochblende zum Detektor durch.

Auf diese Weise können Tiefeninformationen aus Proben erhalten werden, ohne diese zu zerstören. Es ist jedoch zu beachten, dass die Signalintensität mit zunehmender Tiefe abnimmt^[101].

Anhand dreier Parameter kann die Belastung für die Probe leicht minimiert werden. Neben der Einstellung der resultierenden Laserleistung kann auch die eigentliche Zeit, die die Probe dem Laser ausgesetzt ist, Integrationszeit genannt, angepasst werden. Je länger sie dieser elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt ist, desto intensiver sind die Banden. Jedoch sind einige Proben gegenüber der Laserenergie empfindlich und verändern sich physikalisch oder gar chemisch. Dem kann in vielen Fällen entgegengewirkt werden, indem die Dauer der Bestrahlung reduziert wird, dafür aber mehrere Co-Additionen kurzer Messintervalle durchgeführt werden. So kann man in vielen Fällen eine Integrationszeit von zum Beispiel 60 s durch 2 x 30 s oder 4 x 15 s ersetzen.

Die laterale und axiale Auflösung nimmt mit der numerischen Apertur (NA) des verwendeten Objektivs zu. Für die Anwendung ist es wichtig zu beachten, dass, je nach verwendetem Objektivtyp, mit steigender NA der Arbeitsabstand abnimmt. Bei einem Objektiv mit einer NA von 0.90 liegt dieser bei 0.21 mm. Eine

Tiefenprofilierung kann demnach nur weniger als 0.21 mm umfassen, da sonst das Objektiv auf der Probe aufsetzt.

Für Objektive mit einer $NA > 0.90$ gilt zur Berechnung der theoretischen axialen und lateralen Auflösung (9) und (10)^[102].

$$\Delta x \sim \frac{1.22\lambda}{NA} \quad (9)$$

$$\Delta z \sim \frac{0.64\lambda}{NA^2} \quad (10)$$

Δx = laterale Auflösung
 Δz = axiale Auflösung
 λ = Anregungswellenlänge
 NA = numerische Apertur

6.3 Wechselwirkung der Filme mit Wasser: Weißenlauf- und Wasseraufnahmetest

In der Anwendungstechnik für wasserbasierte Dispersionen gibt es zwei gängige Tests, welche die Wechselwirkung mit Wasser beschreiben. Bei der Untersuchung der Wasserresistenz werden Dispersionen mittels Ziehlineal (Rakel) (Abbildung 35) in einer Dicke von 100 μm auf einen Objektträger aufgetragen und nach 72 Stunden Trocknung bei Raumtemperatur für 24 Stunden in Leitungswasser gegeben und nach einer Skala von 0 (keine Veränderung) bis 5 (vollständig intransparenter, weißer Film) beurteilt.



Abbildung 35: Foto eines Rakels^[103]. Für die Präparation wurden einige Tropfen Dispersion in das Rakel gegeben und dieses gleichmäßig über das Substrat gezogen. Es entstehen feuchte Filmstreifen der gewählten Höhe.

Zur Untersuchung der Wasseraufnahme wird die jeweilige Dispersion in PTFE-Formen (je 75 mm x 35 mm x 1 mm) gegossen und standardmäßig für 48 Stunden bei 50 °C getrocknet. Die entstandenen Filme werden gewogen und dann für 48 Stunden in entsalztes Wasser gegeben. Im Anschluss, nach leichtem Abtupfen, werden sie erneut gewogen. Aus der Gewichts Differenz kann die prozentuale Wasseraufnahme errechnet werden.

6.4 Auswahl der Dispersionen

Es wurde ein Styrol-Acrylat- und ein Reinacrylat-System für die Untersuchungen eingesetzt. Der Unterschied während der Synthese liegt in leicht unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Dauer.

Grund für die Auswahl gerade dieser zwei Rezepturen ist unter anderem der Abstand der beiden Mindestfilmbildungstemperaturen (MFT) dieser Systeme zur Trocknungstemperatur, die für alle Filme bei 30 °C lag. Die Styrol-Acrylat-Dispersion liegt mit 19 °C näher an dieser als das Reinacrylat-System mit 7 °C. Dadurch lassen sich mittels AFM-Analytik Unterschiede bei der Filmbildung herausarbeiten, die auf den Abstand von MFT zur Trocknungstemperatur zurückzuführen sind.

6.4.1 Synthese der Dispersionen

Der verwendete Reaktor ist schematisch in Abbildung 36 dargestellt. Das Reaktionsgefäß hatte ein Volumen von etwa 1.5 Litern und wurde während der gesamten Dauer mit Stickstoff gespült. Die Temperatur wurde durch einen temperierten Wasserkreislauf geregelt, der durch den Doppelmantel führte. Ein Ankerrührer durchmischte die enthaltenen Substanzen mit 150 Umdrehungen pro Minute. Im Präemulsionskolben konnten die gewünschten Monomere mit einer bestimmten Menge Tensid voremulgiert und über eine Pumpe, deren Durchsatz von 0.1 ml/min bis 5 ml/min eingestellt werden konnte, in den Reaktor geleitet.

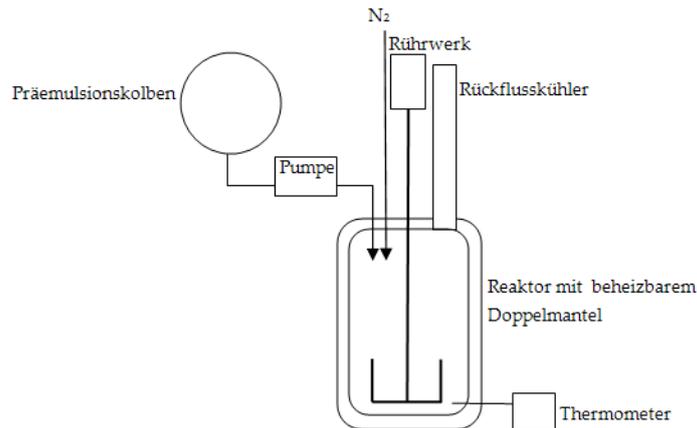


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Reaktors, der für die Emulsionspolymerisation verwendet wurde.

6.4.1.1 Styrol-Acrylat-Rezeptur

Diese Rezeptur beinhaltet die drei Monomere Styrol, *n*-Butylacrylat und Methacrylsäure (a, b und c in Abbildung 37). Im Präemulsionskolben wurden 287.5 g Wasser mit 12.5 g Tensid vorgelegt und dann darin die Monomermischung nach Tabelle 2 emulgiert. Der Reaktor wurde mit 97.5 g Wasser und 2.5 g Kaliumperoxodisulfat als Initiator versetzt und auf 60 °C unter Rühren vorgeheizt. Bei Erreichen dieser Temperatur wurden 100 ml der Präemulsion hinzugegeben. Nach kurzer Zeit war eine Exothermie durch die Initiation der Polymerisation zu beobachten. Bei Erreichen von 63 °C begann das 160 minütige kontinuierliche Zutropfen der restlichen Präemulsion. Daraufhin wurde die Temperatur um 3 °C erhöht und eine Stunde nachpolymerisiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die fertige Dispersion mit einer 12.5 %-igen Ammoniaklösung neutralisiert und in ein Glasgefäß mit Schraubverschluss überführt.

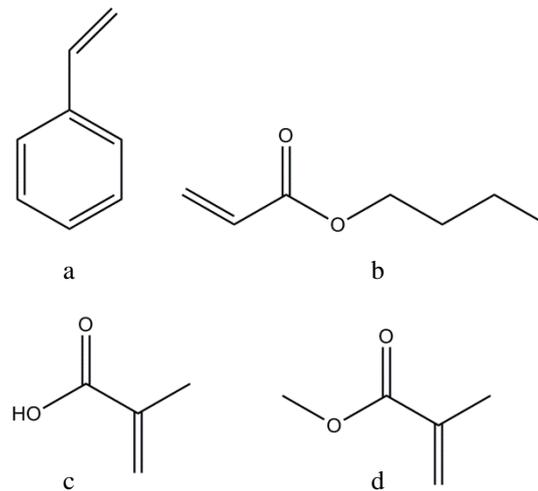


Abbildung 37: Strukturen der verwendeten Monomere: a) Styrol b) n-Butylacrylat c) Methacrylsäure d) Methylmethacrylat

Tabelle 2: Die Einwaage der verwendeten Monomere in der Styrol-Acrylat-Rezeptur

Monomer	Einwaage [g]
Styrol	245
n-Butylacrylat	245
Methacrylsäure	10

6.4.1.2 Reinacrylat-Rezeptur

In dieser Rezeptur fanden ebenfalls drei Monomere Verwendung. Jedoch wurde Methylmethacrylat (d in Abbildung 37) anstelle von Styrol verwendet. Die Einwaagen der Monomere sind Tabelle 3 zu entnehmen. Der Reaktor wurde mit 237.40 g Wasser und 1.49 g Tensid vorbereitet und dann mit den Monomeren nach Tabelle 3 versetzt. Die emulgierte Mischung wurde auf 80 °C geheizt und dann mit 10 g Wasser, in dem 0.09 g Kaliumperoxodisulfat und 0.05 g Natriumhydrogencarbonat gelöst wurden, versetzt. Nach 15 Minuten Wartezeit wurde die Präemulsion über vier Stunden zugetropft. In dieser befanden sich die in Tabelle 3 verzeichneten Mengen an Monomeren, die in 182.03 g Wasser und 9.88 g Tensid emulgiert waren. Nach Beendigung des Zutropfens wurde für weitere 30 Minuten

gerührt, dann auf 60 °C gekühlt und 70 %-iges *t*-Butylhydroperoxid, welches in 5 g Wasser verdünnt wurde, zur Dispersion hinzugegeben. Nach weiteren 60 Minuten Rühren wurde auf Raumtemperatur gekühlt, mit einer 12.5 %-igen Ammoniaklösung neutralisiert und in ein Glasgefäß mit Verschluss überführt.

Tabelle 3: Monomereinwaagen für die Reinacrylat-Rezeptur

Monomer	Einwaage (Präemulsion) [g]	Einwaage (Reaktor) [g]
Methylmethacrylat	209.68	29.74
n-Butylacrylat	205.06	29.08
Methacrylsäure	5.46	0.77

6.5 Eingesetzte Tenside

Um die Migrationstendenzen herauszuarbeiten, wurden neben SDS (Abbildung 38) auch lineare Fettalkoholethersulfate (FAES) mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgraden ($n = 4, 12$ und 30) (Abbildung 39) und damit unterschiedlicher Kettenlängen bzw. Molmassen verwendet. Zudem wurde das copolymerisierbare Tensid Adeka Reasoap SR-1025 (Abbildung 40) untersucht.

SDS und die FAES waren von technischer Qualität und wurden direkt aus der Produktion der *BASF Personal Care and Nutrition GmbH* am Standort Düsseldorf gewonnen. Das Adeka Reasoap SR-1025 wurde bei Adeka (Adeka Europe GmbH, Düsseldorf, Deutschland) bestellt.

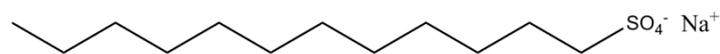


Abbildung 38: Das hier abgebildete SDS war das kürzeste Molekül in der vorliegenden Arbeit.

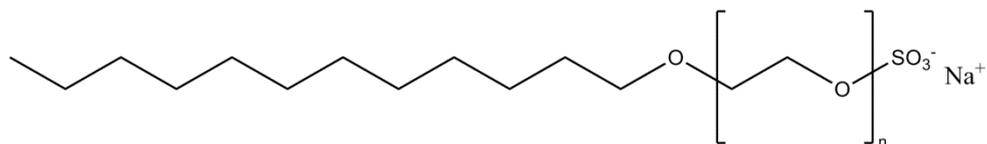


Abbildung 39: In dieser Arbeit wurden Fettalkoholethersulfate mit $n = 4, 12, 30$ untersucht.

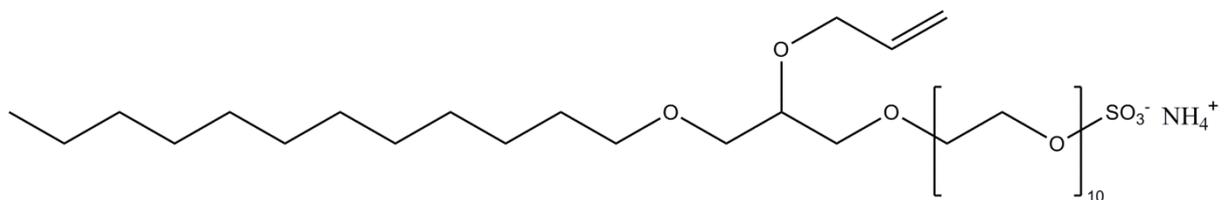


Abbildung 40: Adeka Reasoap SR-1025. An den derivatisierten Glycerin-Kern ist eine Allyl-Gruppe substituiert, die die Copolymerisation ermöglicht.

7 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wird einleitend in diesem Abschnitt der Arbeit ein Wiegeversuch beschrieben, der aufzeigt, dass sich die beiden verwendeten Dispersionsrezepturen in ihrem Trocknungsmechanismus unterscheiden. Im Anschluss werden die Kennzahlen der einzelnen Dispersionen vorgestellt und mit diesen anschließend die im Theorieteil beschriebenen physikalischen Parameter, wie zum Beispiel die Peclet-Zahl und $\bar{\lambda}$, berechnet. Zudem werden die Ergebnisse der Wasseraufnahme und Wasserresistenz-Tests aufgeführt, bevor die Analytikresultate aus Rasterkraftmikroskopie und konfokaler Raman-Mikroskopie vorgestellt und diskutiert werden.

7.1 Unterschiede bei gravimetrischen Versuchen

In Anlehnung an die im Theorieteil beschriebenen gravimetrischen Versuche von VANDERHOFF^[18], aus denen er einen Trocknungsmechanismus postulierte, wurde auch für diese Arbeit ein vereinfachter Wiegeversuch unternommen. Dazu wurde eine Analysewaage mit aufgelegtem Objektträger tariert, auf den dann mit einem Rakel (siehe Seite 57, Abbildung 35) ein Lackfilm definierter Größe aufgetragen wurde.

Dieser Versuch wurde jeweils mit SDS, sowohl für das Styrol-Acrylat- als auch für das Reinacrylat-System, unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Während des Trocknungsprozesses wurde zunächst alle 60 Sekunden und ab einer Versuchsdauer von acht Minuten alle 30 Sekunden das Gewicht abgelesen.

Es stellte sich heraus, dass der Styrol-Acrylat-Film nach etwa 12.5 Minuten einen scharfen Übergang zum trockenen Zustand aufweist (Abbildung 41). Sein Gefälle geht an dieser Stelle gegen Null. Solch einen definierten Punkt kann man bei der Trocknung der Reinacrylat-Dispersion nicht feststellen. Diese trocknet schon von Beginn an langsamer und erreicht somit später ihr Gewichtsminimum.

Schon bei diesem einfachen Versuch stellt sich heraus, dass es zwischen den Rezepturen Unterschiede im Trocknungsprozess geben muss.

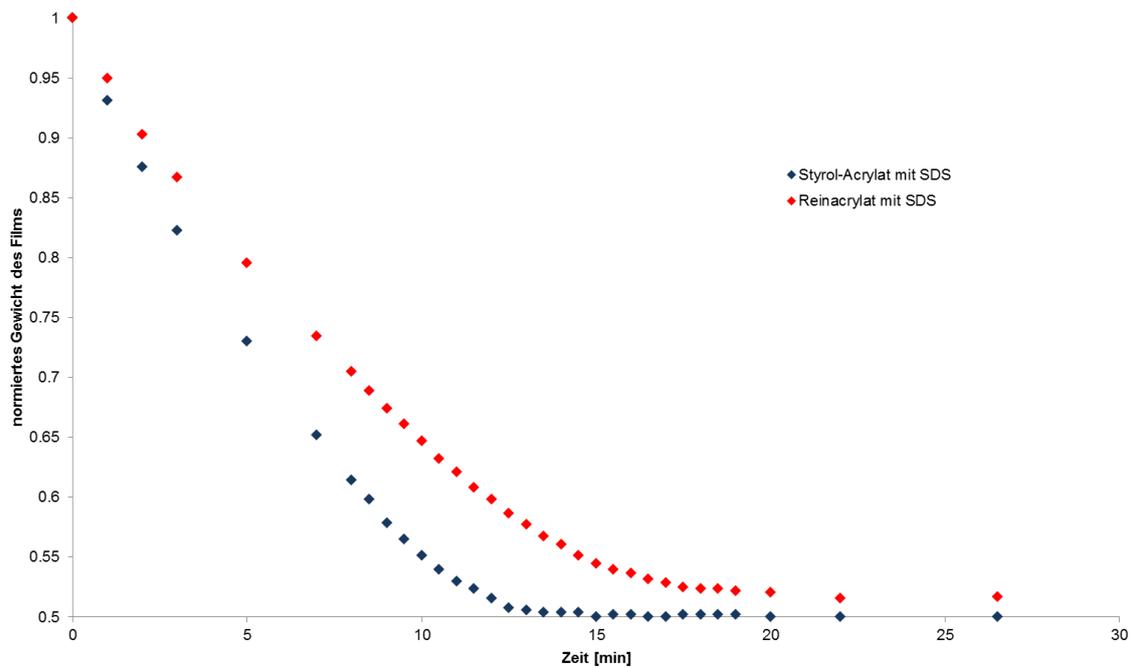


Abbildung 41: Vergleichender Wiegeversuch eines Styrol-Acrylat-Films und eines Reinacrylat-Films mit SDS. Das Gewicht der Filme ist für eine bessere Vergleichbarkeit zu Beginn auf eins normiert. Bei dem Styrol-Acrylat-Film geht das Gefälle bei etwa 12.5 Minuten zügig gegen Null. Im Vergleich dazu fällt dieser Übergang bei dem Reinacrylat-Film viel flacher aus.

7.2 Charakterisierung der Dispersionen anhand von Kennzahlen

In den folgenden Tabellen werden die standardmäßig ermittelten Kennzahlen für die Styrol-Acrylat- (Tabelle 4) und Reinacrylat-Dispersionen (Tabelle 5) vorgestellt.

Tabelle 4: Anwendungstechnische Kennzahlen für die Styrol-Acrylat-Dispersionen

	SDS	FAES 4-EO	FAES 12-EO	FAES 30-EO	Adeka SR-1025
Trockenrückstand [%]	50.62	49.82	50.37	48.94	49.53
pH-Wert	7.8	7.4	7.4	7.4	7.5
Viskosität [mPas]	197	345	204	184	182
Teilchengröße [nm]	149	139	173	202	168

Tabelle 5: Anwendungstechnische Kennzahlen für die Reinacrylat-Dispersionen

	SDS	FAES 4-EO	FAES 12-EO	FAES 30-EO	Adeka SR-1025
Trockenrückstand [%]	47.90	48.15	48.05	46.07	47.70
pH-Wert	7.0	7.2	7.7	7.5	6.4
Viskosität [mPas]	218	468	348	138	330
Teilchengröße [nm]	112	120	132	149	136

Die Vorgehensweise für die Wasseraufnahme- und Wasserresistenz-Tests wurden zuvor im Methodenteil beschrieben. Die Mittelwerte der Vierfachbestimmung sind in Tabelle 6 aufgeführt. In Klammern sind die Standardabweichungen (engl.: *standard deviation* = SD) angegeben.

Tabelle 6: Wasseraufnahme der verfilmten Dispersionen in Prozent. In Klammern ist die zugehörige Standardabweichung (SD) angegeben.

	SDS	FAES 4-EO	FAES 12-EO	FAES 30-EO	Adeka SR-1025
Styrol-Acrylat [%]	28 (SD = 1.2)	10 (SD = 0.91)	8 (SD = 0.74)	7 (SD = 0.83)	8 (SD = 0.69)
Reinacrylat [%]	10 (SD = 0.81)	8 (SD = 0.59)	7 (SD = 0.60)	6 (SD = 0.59)	7 (SD = 0.64)

Die Wasseraufnahme von SDS in der Styrol-Acrylat-Rezeptur hebt sich mit 28 % deutlich von den Übrigen ab. Die anderen Filme haben sowohl untereinander, als auch zwischen den verschiedenen Rezepturen vergleichbare Größenordnungen. Auch ist die Wasseraufnahme der Polymerfilme mit dem copolymerisierbaren Adeka Reasoap SR-1025 interessant, deckt sie sich doch mit der Wasseraufnahme der konventionellen Tenside mit etwa gleichem EO-Grad. Trotzdem weisen die Filme mit Adeka Reasoap SR-1025 beim Weißanlauf die besten Ergebnisse auf (Tabelle 7). Zudem wurde festgestellt, dass, entgegen einer weit verbreiteten Meinung, der Weißanlauf nicht einhergeht mit einer hohen Wasseraufnahme, wie es zum Beispiel ein Vergleich von SDS mit FAES-30-EO in beiden Rezepturen zeigt.

Tabelle 7: Resultate der Weißanlauftests der verfilmten Dispersionen. Die Bewertungsskala reicht von 0 (keine Veränderung) bis 5 (vollständig weiß, intransparent).

	SDS	FAES 4-EO	FAES 12-EO	FAES 30-EO	Adeka SR-1025
Styrol-Acrylat	5	5	5	3	2
Reinacrylat	4	2	3	5	0

7.3 Physikalische Berechnungen zur Filmtrocknung

Als Überleitung vom einfachen Wiegeversuch im Kapitel zuvor, bei dem ein unterschiedliches Trocknungsverhalten festgestellt wurde, zu den analytischen Ergebnissen, bietet sich an dieser Stelle die Berechnung der physikalischen Parameter an, die bereits im Kapitel 4 theoretisch vorgestellt wurden. Es soll herausgefunden werden, wo man die beiden verwendeten Rezepturen (Reinacrylat- und Styrol-Acrylat) in der *deformation map* einordnen kann. Mit diesem Wissen ergibt sich ein besseres Verständnis der später folgenden analytischen Resultate.

7.3.1 Peclet-Zahl

Die Peclet-Zahl (11) beschreibt die Diffusion der Micellen im Verhältnis zur Trocknung des Films. Mit ihr kann unter anderem eine Hautbildung vorhergesagt werden (siehe Kapitel 4.2).

$$Pe = \frac{6\pi\mu R H \dot{E}}{kT}$$

Pe = Peclet-Zahl	(11)
$\mu_{\text{Wasser}} = 1.009 \text{ mNs/m}^2$	
R = Radius der Micellen	
H = Höhe des frischen Films	
\dot{E} (Styrol-Acrylat) = $6.7 \times 10^{-8} \text{ m/s}$	
\dot{E} (Reinacrylat) = $5 \times 10^{-8} \text{ m/s}$	
k = Boltzmann-Konstante $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	
T = Temperatur	

Um die Verdampfungsrate des Wassers \dot{E} bei der Trocknung der jeweiligen Dispersionen herauszuarbeiten, wurde ein auf einem Objektträger frisch aufgetragener Dünnsfilm auf einer Analysenwaage platziert ($\Delta m = \pm 0.001 \text{ g}$) und das Gewicht über die Zeit aufgetragen.

Weil die Dispersionen recht genau aus 50 % Polymer bestehen, reduziert sich die initiale Filmhöhe von 100 μm auf 50 μm . Da die Zeit aus dem Wiegeversuch bekannt ist, kann die Verdampfungsrate, die im vorliegenden Fall als Geschwindigkeit angegeben wird (siehe Kapitel 4.2), errechnet werden.

Es besteht bei allen Dispersionen die Möglichkeit zur Hautbildung, da sämtliche Peclet-Zahlen größer 1 sind (Tabelle 8 und 9). Es fällt jedoch auf, dass die Peclet-Zahlen der Styrol-Acrylat-Micellen allesamt über denen der Reinacrylat-Micellen liegen und so die Hautbildung noch deutlicher ausgeprägt sein könnte. Für genaue Aussagen zur Trocknung benötigt man jedoch mehr Informationen, die im folgenden Abschnitt errechnet werden.

Tabelle 8: Peclet-Zahlen für die Micellen der Styrol-Acrylat-Rezeptur

Styrol-Acrylat-Dispersion mit unten aufgeführtem Tensid:	Peclet-Zahl
SDS	2.31
FAES-4-EO	2.15
FAES-12-EO	2.68
FAES-30-EO	3.13
Adeka Reasoap SR-1025	2.60

Tabelle 9: Peclet-Zahlen für die Micellen der Reinacrylat-Rezeptur

Reinacrylat-Dispersion mit unten aufgeführtem Tensid:	Peclet-Zahl
SDS	1.29
FAES-4-EO	1.86
FAES-12-EO	2.05
FAES-30-EO	1.72
Adeka Reasoap SR-1025	1.54

7.3.2 Nullscherviskosität, Glasübergangstemperatur und $\bar{\lambda}$

Da die Peclet-Zahl allein nicht ausreichend ist für die Voraussage einer Hautschicht und die damit verbundenen Trocknungsmechanismen, wird ebenfalls $\bar{\lambda}$ berechnet.

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta_0 R_0 \dot{E}}{\gamma_{wa} H} \quad (12)$$

$\bar{\lambda}$ = Verhältnis von Zeit der
Filmverdichtung zur
Verdampfungszeit
 η_0 = Nullscherviskosität
 R_0 = Radius der Micellen
 \dot{E} = Verdampfungsrate
 $\gamma_{wa} = 72.9 \times 10^{-3} \text{ N/m}$
 H = Filmhöhe zu Beginn

(12)

Um $\bar{\lambda}$ nach (12) zu erhalten, müssen nun einige Nebenrechnungen durchgeführt werden. Die benötigte Nullscherviskosität, kann nach ROUTH und RUSSEL mit (13) bestimmt werden^[22].

$$\eta_0 = 6.5 \cdot 10^{10} \cdot \exp \left[\frac{-34(T - T_g)}{80 + T - T_g} \right] \quad (13)$$

η_0 = Nullscherviskosität
 T = Temperatur
 T_g = Glasübergangstemperatur

(13)

Die Glasübergangstemperatur T_g wurde mittels POCHAN-Gleichung errechnet^[104] (14). Dabei werden die T_g der einzelnen Polymerbausteine ins Verhältnis zu ihrem Massenanteil (beides Tabelle 10 zu entnehmen) im Polymer gesetzt.

$$\ln(T_g) = w_n \cdot \ln(T_{gn}) + w_{n+1} \cdot \ln(T_{gn+1}) + \dots \quad (14)$$

T_g = Glasübergangstemperatur des
Polymers
 T_{gn} = Glasübergangstemperatur des
Polymerbausteins n
 w = Massenanteil des Bausteins n
im Polymer

(14)

Tabelle 10: Glasübergangstemperaturen (T_g) und Massenanteil (w) der Einzelkomponenten im Polymer der Styrol-Acrylat-Rezeptur (links) und der Reinacrylat-Rezeptur (rechts)

Monomer	$T_g / ^\circ\text{C}$	w	Monomer	$T_g / ^\circ\text{C}$	w
Styrol	107	0.49	Methylmethacrylat	105	0.50
Butylacrylat	-43	0.49	Butylacrylat	-43	0.49
Methacrylsäure	162	0.02	Methacrylsäure	162	0.01

Die Resultate für (14) und die sich daraus erhaltenen Ergebnisse für (13) sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Errechnete Glasübergangstemperaturen (T_g) und Nullscherviskositäten (η_0) für die verwendeten Polymere

	T_g [K]	η_0
Styrol-Acrylat-Polymer	298	8.8×10^9
Reinacrylat-Polymer	297	6.1×10^9

Nun kann das jeweilige $\bar{\lambda}$ mit den vorhandenen Informationen nach (12) berechnet werden. Die Resultate sind in Tabelle 12 neben den schon bekannten Peclet-Zahlen aufgeführt.

Tabelle 12: Zusammenführung von Peclet-Zahlen und $\bar{\lambda}$ für die Styrol-Acrylat (links) und die Reinacrylat-Dispersion (rechts)

Verwendetes Tensid	Peclet-Zahl	$\bar{\lambda}$ (Styrol-Acrylat)	Peclet-Zahl	$\bar{\lambda}$ (Reinacrylat)
SDS	2.31	4.17	1.29	2.34
FAES-4-EO	2.15	3.89	1.86	2.51
FAES-12-EO	2.68	7.00	2.05	2.76
FAES-30-EO	3.13	5.65	1.72	3.11
Adeka Reasoap SR-1025	2.60	4.70	1.54	2.84

Mit Tabelle 12 ist es nun möglich die vorherrschenden Trocknungsmechanismen der untersuchten Dispersionen vorherzusagen. Dazu wird das schon aus dem Kapitel 4 bekannte Diagramm herangezogen und die Kreuzungspunkte werden eingetragen. Das Regime, in dem die Styrol-Acrylat-Dispersionen trocknen, ist blau umrissen, der

Bereich, in dem die Reinacrylat-Dispersionen verfilmen, ist grün markiert (Abbildung 42).

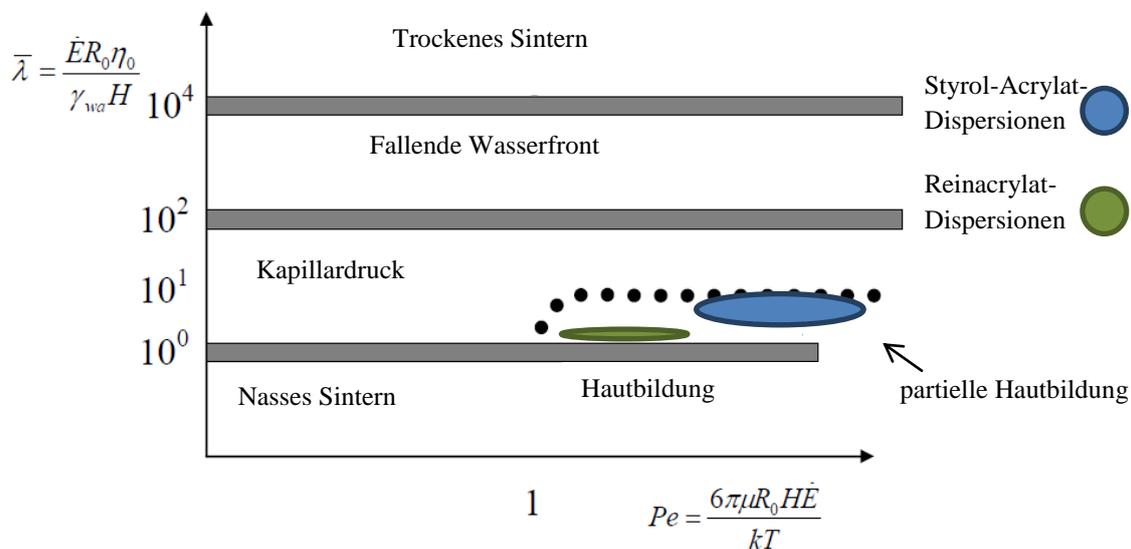


Abbildung 42: Auftragung der Trocknungsmechanismen unter Berücksichtigung der Möglichkeit zur Hautbildung. Die Resultate für die Styrol-Acrylat-Dispersionen sind blau, die für die Reinacrylat-Dispersionen sind grün eingetragen. Beide befinden sich im Mechanismus der Filmbildung durch Kapillardruck, jedoch unter partieller Hautbildung.

Beide Dispersionsvarianten liegen im Hauptbereich der Filmbildung durch Kapillardruck. Da jedoch beide eine $Pe > 1$ haben und $10^0 < \bar{\lambda} < 10^1$ gilt, befinden sie sich zudem im Regime der partiellen Hautbildung.

Der Einfluss der Trocknungstemperatur ist dabei die empfindlichste Stellschraube, gerade weil die Trocknung im vorliegenden Fall nur knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur stattfindet. Um dies zu überprüfen, wird beispielhaft das Verhalten von $\bar{\lambda}$ bei anderen Trocknungstemperaturen kalkuliert (Tabelle 13).

Tabelle 13: Berechnung von $\bar{\lambda}$ bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen

T [°C]	10	20	30	50	70	127
$\bar{\lambda}$	42110	200.6	3.54	8.97×10^{-3}	1.58×10^{-4}	2.07×10^{-7}

7.4 Untersuchung der Filmoberflächen

Der analytische Teil der Arbeit gliedert sich in zwei übergeordnete Abschnitte. In diesem Kapitel werden die jeweiligen Filmoberflächen untersucht und die Ergebnisse diskutiert. Dazu wurde die Rasterkraftmikroskopie verwendet. Kapitel 7.5 beschäftigt sich dann mit Tiefenprofilen.

7.4.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde zur Untersuchung von Polymerfilm-Oberflächen für beide Rezepturen verwendet. Hierbei wurden Verschiedenheiten bei Verwendung unterschiedlicher Tenside herausgearbeitet. Für Filme mit SDS, FAES-12-EO und Adeka Reasoap wurden zudem Profilbrüche betrachtet, die am Ende des Kapitels vorgestellt werden.

7.4.1.1 Geräteparameter

Verwendet wurde ein Innova AFM der Firma Bruker (Bruker Corporation, Billerica, USA). Es ist sowohl in der Lage mittels *tapping mode* die Topografie der Oberfläche wiederzugeben, als auch mittels *phase imaging* unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufzuzeigen. Der verwendete *cantilever* (MPP-21120-10), ebenfalls von Bruker (Bruker Corporation, Billerica, USA), bestand aus einer Silizium-Spitze mit einem maximalen Radius von 12 nm. Die Oberseite des *cantilever* ist zur optimalen Reflektion (vergleiche Kapitel 6.1) mit Aluminium bedampft.

7.4.1.2 Filmpräparation

Die verwendeten Dünnschichten wurden mittels Rakel (siehe Seite 57, Abbildung 35) auf Glasobjektträger aufgezogen und für 48 Stunden bei 30 °C getrocknet und vor der Messung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Oberflächenuntersuchungen mittels

Rasterkraftmikroskopie fanden ausschließlich an Filmen statt, die als 100 μm Nassfilme auf Objektträgern aufgezogen wurden. Die Aufnahmen entstanden nach etwa gleicher Alterungszeit. Das bedeutet, dass sie nach Applikation für 48 Stunden bei 30 °C getrocknet wurden und dann, maximal vier Stunden später, mittels AFM untersucht wurden. Die im folgenden Abschnitt beschriebene Zusammenfassung dieser Analytik stellt somit nur eine Momentaufnahme dar. Aussagen über Langzeitveränderungen können nicht getroffen werden. Dies ist hier jedoch nicht von Belang, da ein Ziel der Arbeit die Orientierung an anwendungstechnischen Bedingungen war und Probefilme, die für Weißanlauftests gezogen werden, haben ein vergleichbares Alter, wenn sie dem Wasser ausgesetzt werden.

7.4.1.3 *Styrol-Acrylat-Filmoberflächen*

Die Oberflächen der Styrol-Acrylat-Filme zeichnen sich dadurch aus, dass die Tensidanreicherungen der verschiedenen untersuchten Tenside vor allem im Phasenbild, aber teilweise auch topografisch, wahrgenommen werden können. Somit können die aus der vorangegangenen Diplomarbeit mittels FTIR-ATR-Spektroskopie festgestellten Anreicherungen an den Filmoberflächen^[76] bestätigt werden (vgl. Kapitel 5.1.1). Die AFM-Untersuchungen zeigen, dass die Tenside dabei lokale Agglomerate bilden, die, belegt durch die topografischen Analysen, teilweise in die Höhe ragen (beispielhaft für den SDS-Styrol-Acrylat-Film in Abbildung 43).

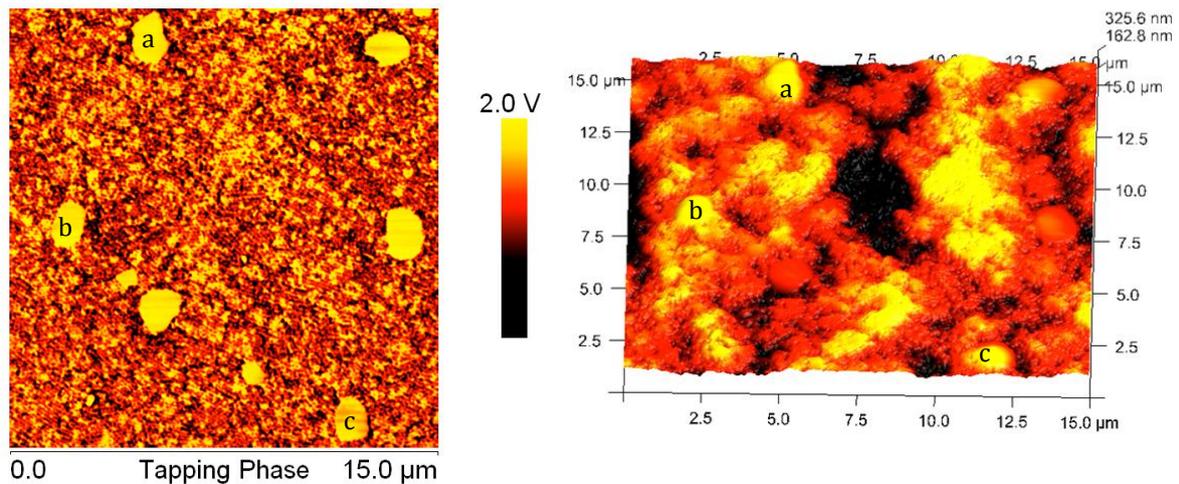


Abbildung 43: Styrol-Acrylat-Film mit SDS. Links sind im Phasenbild die hellen Tensidinseln auszumachen. Rechts in der dreidimensionalen topografischen Darstellung erkennt man an einigen dieser Stellen Erhebungen. Beispielfhaft sind zum einfacheren Vergleich drei Tensidanhäufungen mit den Buchstaben a, b und c markiert.

Diese Agglomerate lassen sich bei allen Filmen durch Spülen der Filmoberfläche mit fließendem Wasser entfernen. Beispielfhaft ist dies für den Styrol-Acrylat-Film mit SDS in Abbildung 44 dargestellt. Dieser Film wurde für 30 Sekunden mit Wasser gespült und nach vollständiger Trocknung erneut mittels AFM betrachtet. Die Bilder entstanden zwar nicht mehr an exakt den gleichen Stellen wie vor dem Spülen, zeigen jedoch in den Phasenbildern, dass die Tensidinseln nicht mehr aufzufinden sind. Zudem kann man in stärkerer Vergrößerung erkennen, dass die wabenartige Micellstruktur des Polymerfilms auszumachen ist. Bei der gleichen Vergrößerung waren zuvor nur unscharf einige Micellen auszumachen, da auch in dieser Größenordnung Anreicherungen über den Micellen lagen.

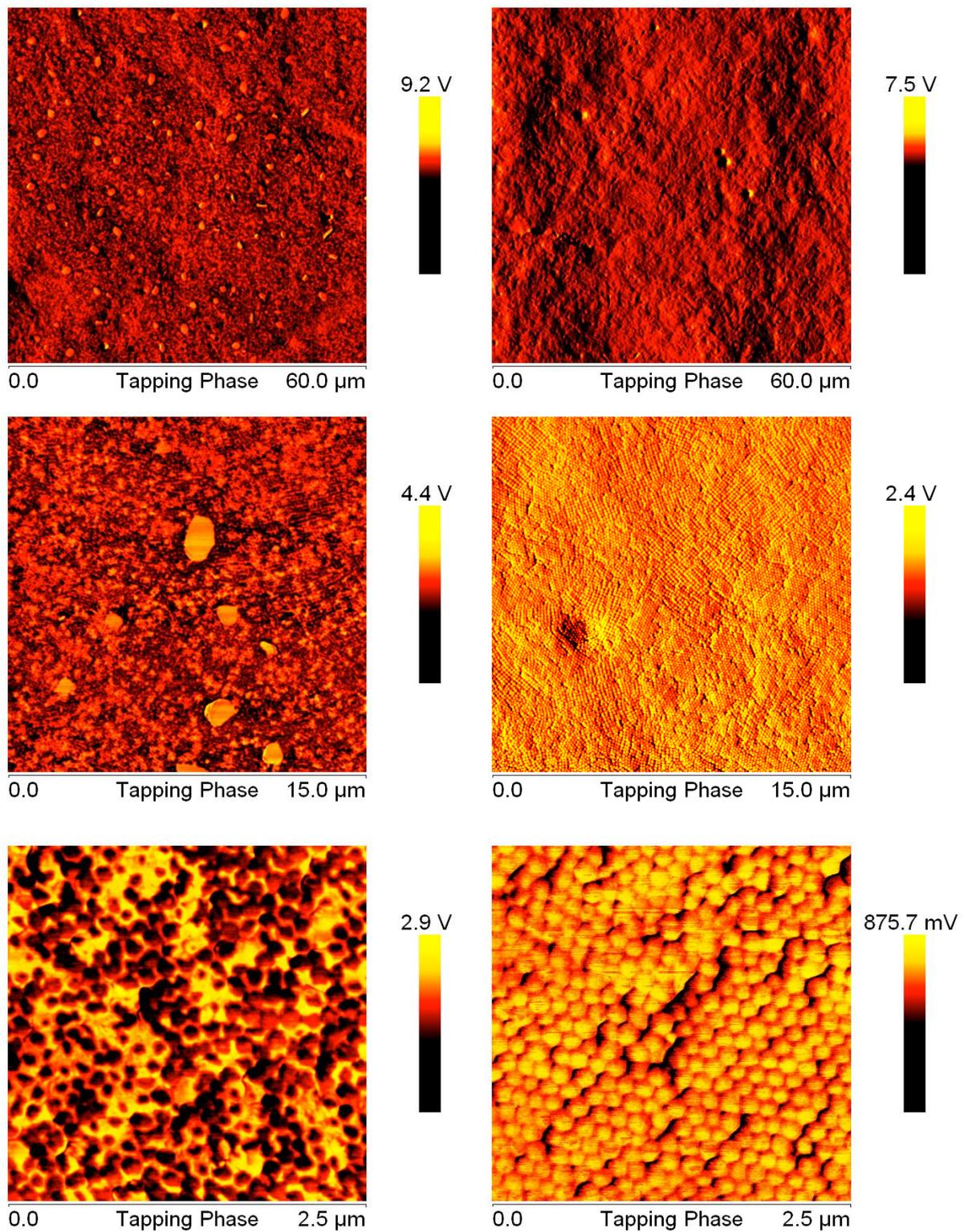


Abbildung 44: Phasenbilder eines Styrol-Acrylat-Films mit SDS. Auf der linken Seite erkennt man die Tensidanreicherungen an der Oberfläche, die nach dem Abspülen des Films mit fließendem Wasser (rechts) nicht mehr auffindbar sind.

Die Styrol-Acrylat-Filme mit den ethoxylierten Tensiden FAES-4-EO und FAES-12-EO weisen ebenfalls Tensidanreicherungen an der Oberfläche auf. FAES-4-EO stellt sich dabei an verschiedenen Stellen des Films auf unterschiedliche Arten dar, wie Abbildung 45 zeigt. Neben den an das SDS erinnernden Agglomeraten, die auch hier teilweise in die Höhe ragen (Abbildung 45, rechts), finden sich auch nadelförmige Tensidgruppierungen.

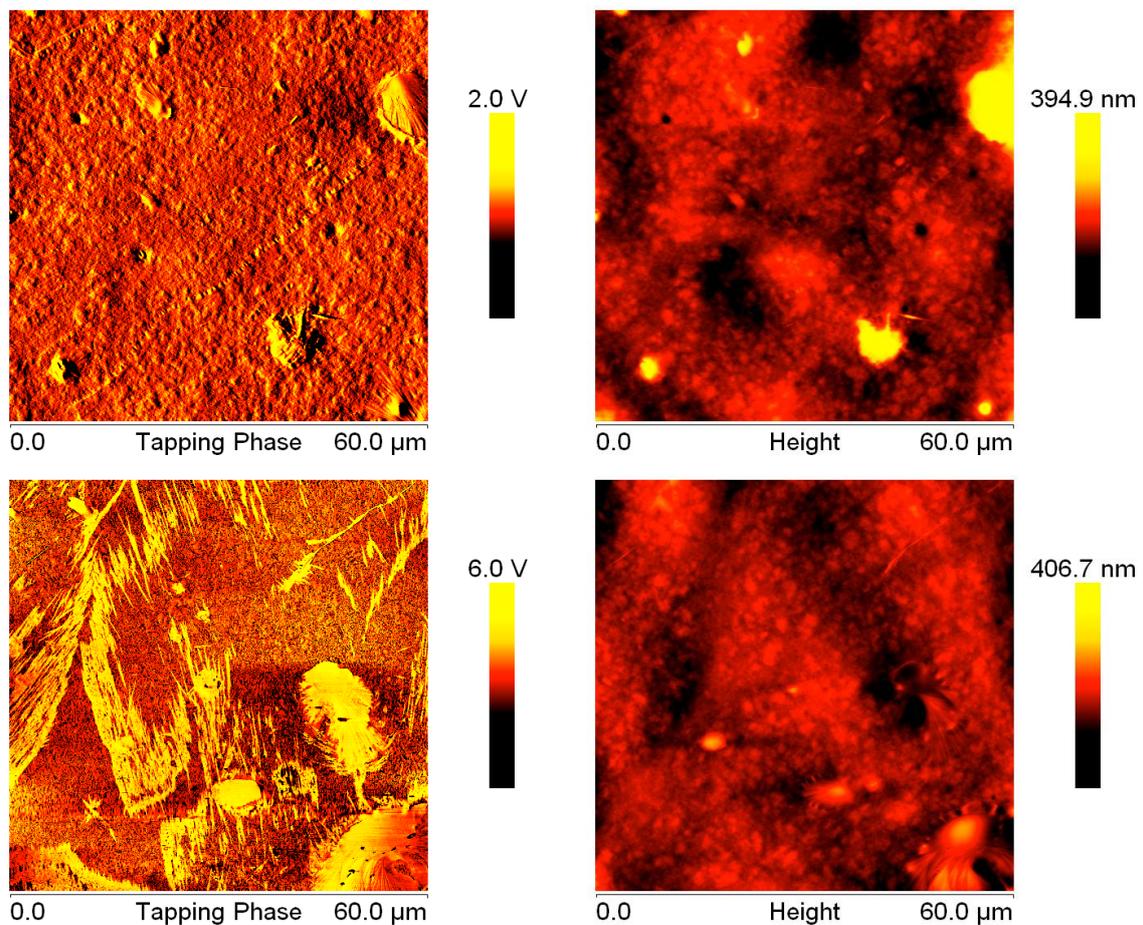


Abbildung 45: Styrol-Acrylat-Film mit FAES-4-EO. Vor allem auf den Phasenbildern (links) erkennt man bei einem gleichgroßen Ausschnitt an verschiedenen Stellen unterschiedliche Strukturen. Neben den kristallartigen Anreicherungen, die auf beiden Bildern zu sehen sind, sind auf dem unteren Bild zusätzlich nadelförmige Formen zu erkennen. Rechts sind die zugehörigen Topografie-Aufnahmen dargestellt. Vor allem oben erkennt man, dass die kontrastreichen Anreicherungen in vielen Fällen mit Erhebungen einhergehen.

Die Vergrößerung einer solchen Anreicherung zeigt neben der schon erwähnten Erhebung (Abbildung 46, rechts) in der direkten Umgebung auch Strukturen, die auf ein Ausströmen hindeuten (Abbildung 46, links und rechts).

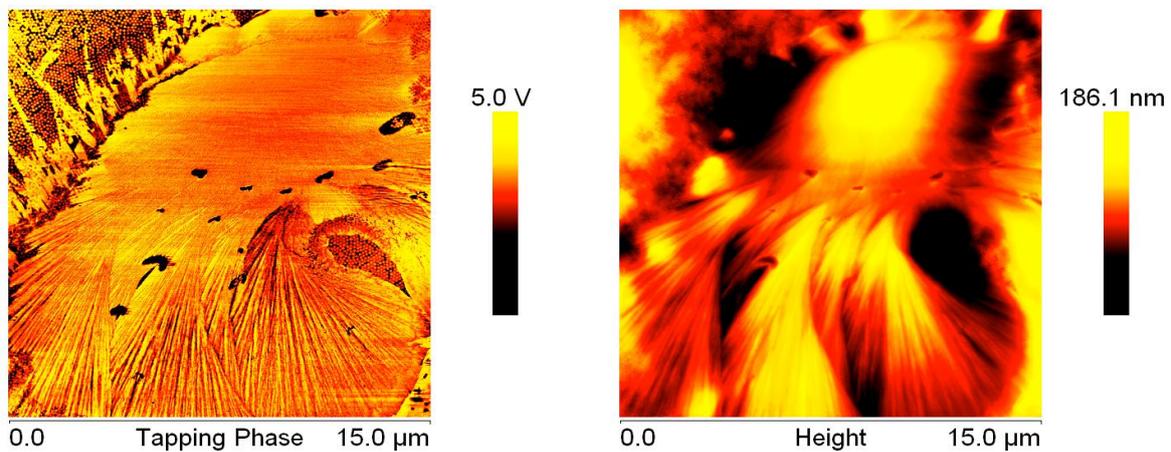


Abbildung 46: Vergrößerung einer FAES-4-EO Anreicherung auf einem Styrol-Acrylat-Film. Sowohl das Phasenbild (links), als auch die topografische Abbildung (rechts), deuten auf ein Ausströmen hin. Die Topografie zeigt die Erhöhung im Verhältnis zur Oberfläche.

In manchen Lücken solcher Ausflüsse sind Micellen des Films zu erkennen (Abbildung 47). Die eigentlichen Micellen der Filmoberfläche kann man jedoch auch an Stellen, an denen sich kein sichtbarer Ausfluss befindet, nicht ausmachen. FAES-4-EO bedeckt diese vollständig (Abbildung 48).

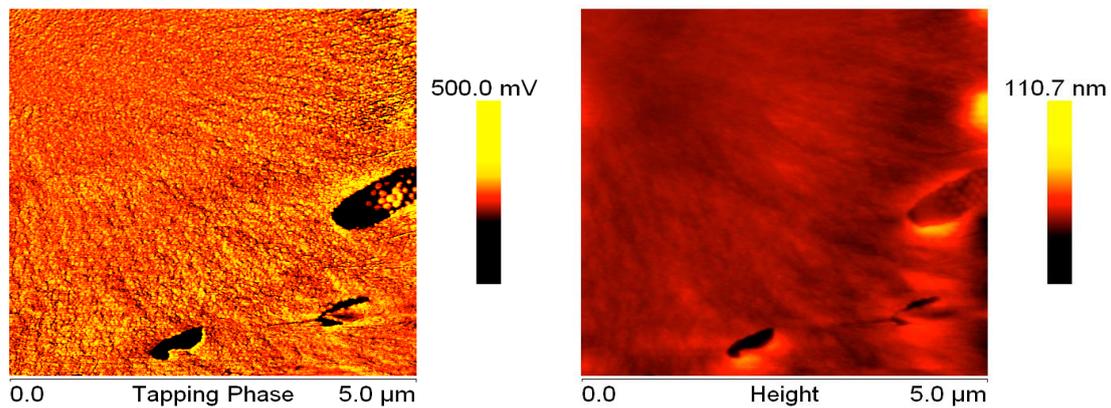


Abbildung 47: Weitere Vergrößerung der FAES-4-EO Anreicherung auf einem Styrol-Acrylat-Film. In einer Lücke (rechter Rand, Mitte) sind Micellen zu erkennen.

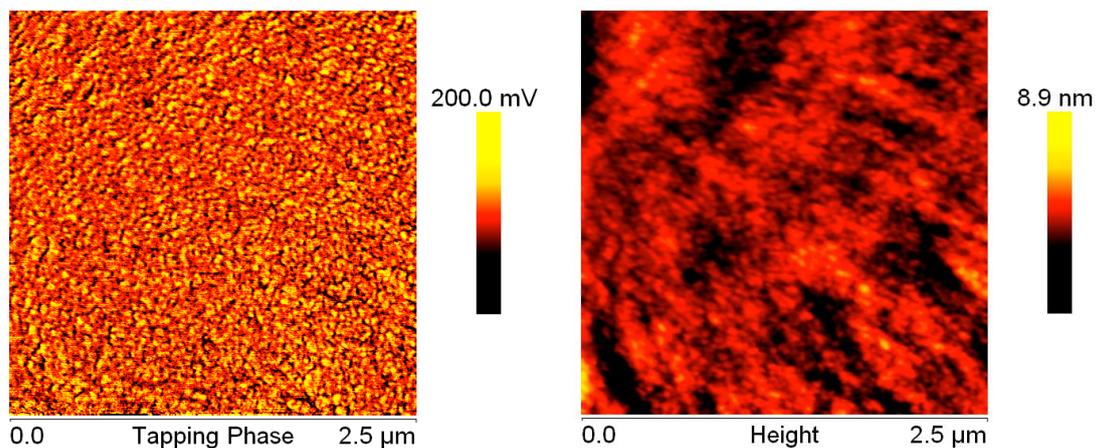


Abbildung 48: Auch bei maximaler Vergrößerung des Styrol-Acrylat-Films mit FAES-4-EO ist es nicht möglich, die Oberflächenmicellen auszumachen, da diese vom Tensid bedeckt werden.

Der FAES-12-EO-haltige Film weist über den gesamten Film verteilt die auch beim FAES-4-EO beschriebenen nadelförmigen Tensidanreicherungen auf. Sie unter-

scheiden sich dahingehend vom FAES-4-EO Film, dass die Mehrheit von ihnen mit Erhebungen in der Topografie einhergehen (Abbildung 49).

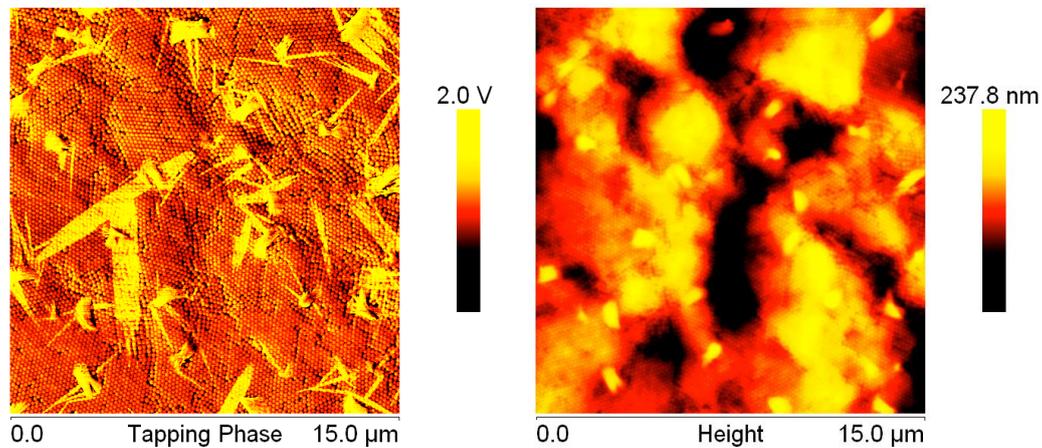


Abbildung 49: Styrol-Acrylat-Film mit FAES-12-EO auf der Oberfläche. Wie beim FAES-4-EO sind nadelförmige Anreicherungen im Phasenbild auszumachen (links). Vergleicht man diese mit der topografischen Darstellung (rechts), zeigt sich im Gegensatz zu FAES-4-EO, dass diese Nadeln mit Erhebungen verbunden sind.

Bei der Vergrößerung mit der Kantenlänge von $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ sind beim FAES-12-EO im Gegensatz zu SDS und FAES-4-EO deutlich die Oberflächenmicellen zu erkennen (Abbildung 50).

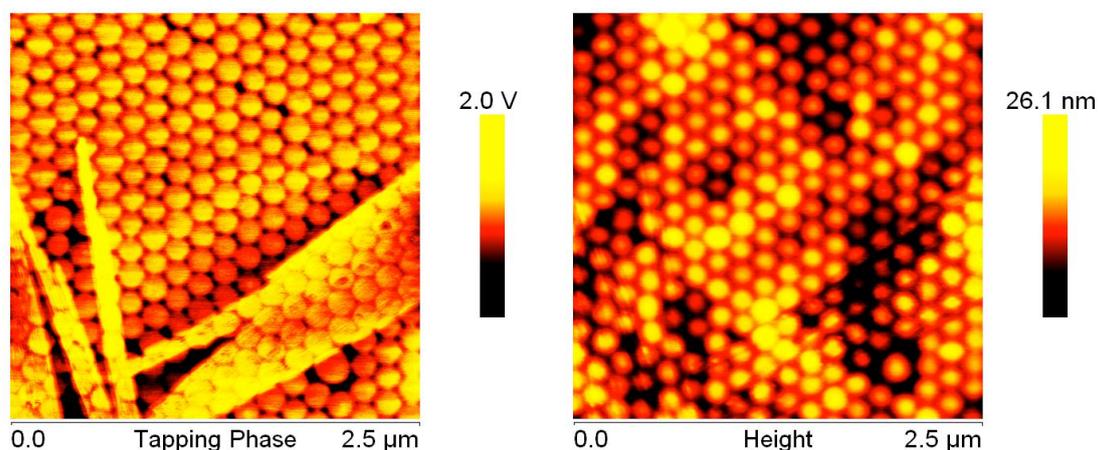


Abbildung 50: Bei der maximalen Vergrößerung des Styrol-Acrylat-Films mit FAES-12-EO sind sowohl im Phasenbild (links) als auch in der topografischen Darstellung (rechts) die Micellen der Filmoberfläche zu erkennen. Teile der Nadelstruktur sind im Phasenbild ebenfalls auf dieser Aufnahme abgebildet.

Der Styrol-Acrylat-Film mit FAES-30-EO weist auf der Oberfläche keinerlei Anreicherungen auf. Schon bei einem Ausschnitt mit der Kantenlänge von $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ sind die Micellen zu erkennen, die an der Filmoberfläche liegen (Abbildung 51, oben). Bei der weiteren Vergrößerung sind scharf umrissene Micellen mit Zwischenräumen auszumachen (Abbildung 51, unten).

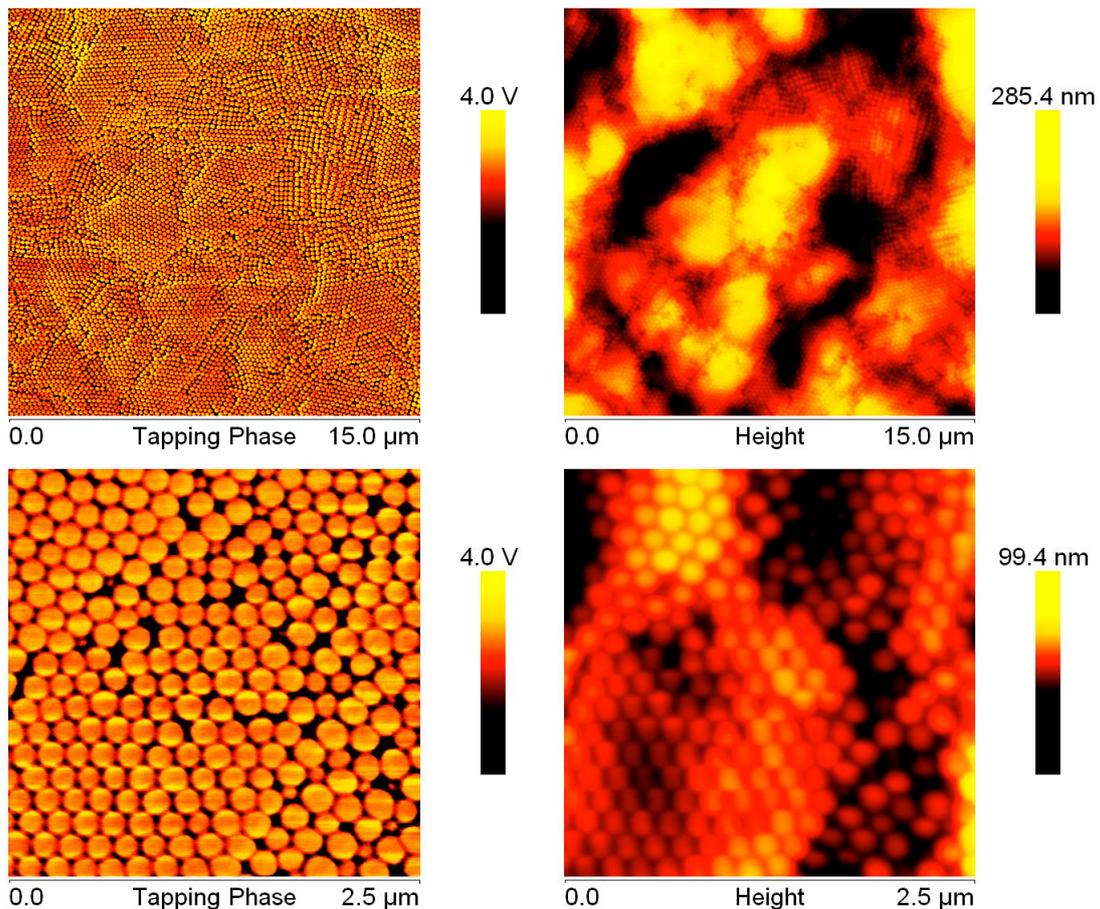


Abbildung 51: Styrol-Acrylat-Filmoberfläche mit FAES-30-EO. Links die Phasenbilder, rechts die zugehörige Topografie. Im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Tensiden in der Rezeptur finden sich keine Anreicherungen auf der Oberfläche. Die Micellen, die die Oberfläche des Films ausmachen, sind deutlich zu erkennen. Zwischen ihnen liegen zahlreiche Lücken.

Das copolymerisierbare Tensid, Adeka Reasoap SR-1025, ähnelt dem FAES-30-EO Film dahingehend, dass es keine Tensidanreicherungen an der Oberfläche des Styrol-Acrylat-Films aufweist (Abbildung 52). In dem Bildausschnitt mit der Kantenlänge von $2.5\ \mu\text{m}$ $2.5\ \mu\text{m}$ liegt der Unterschied darin, dass die Micellen, die vom Adeka Reasoap SR-1025 stabilisiert werden, stärker verformt sind und damit weniger und kleinere Zwischenräume aufweisen (Abbildung 53).

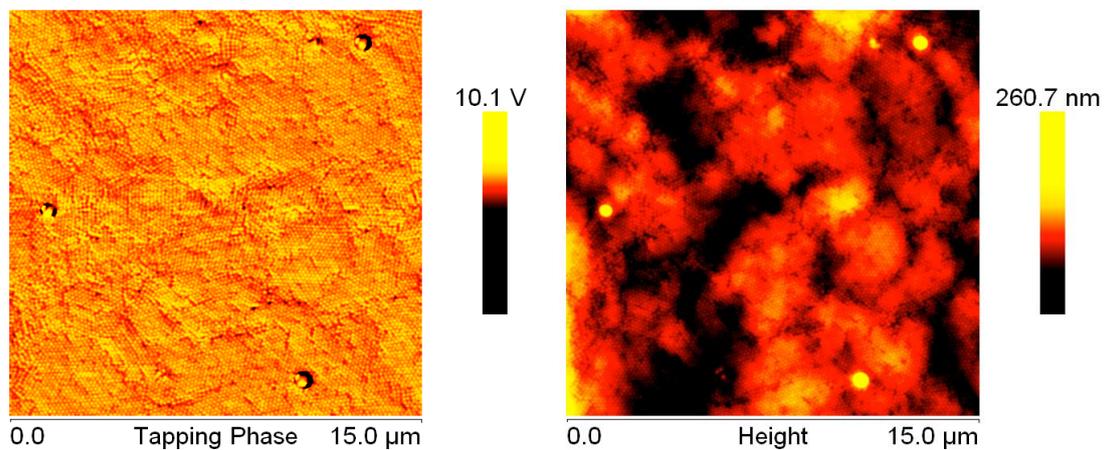


Abbildung 52: Der Styrol-Acrylat-Film mit Adeka Reasoap SR-1025 weist keine Tensidanreicherungen an der Oberfläche auf. Es sind, wie auch schon bei FAES-30-EO, bereits in diesem Ausschnitt die Micellen der Oberfläche zu erkennen. Links ist das Phasenbild dargestellt, rechts die Topografie zu diesem Ausschnitt.

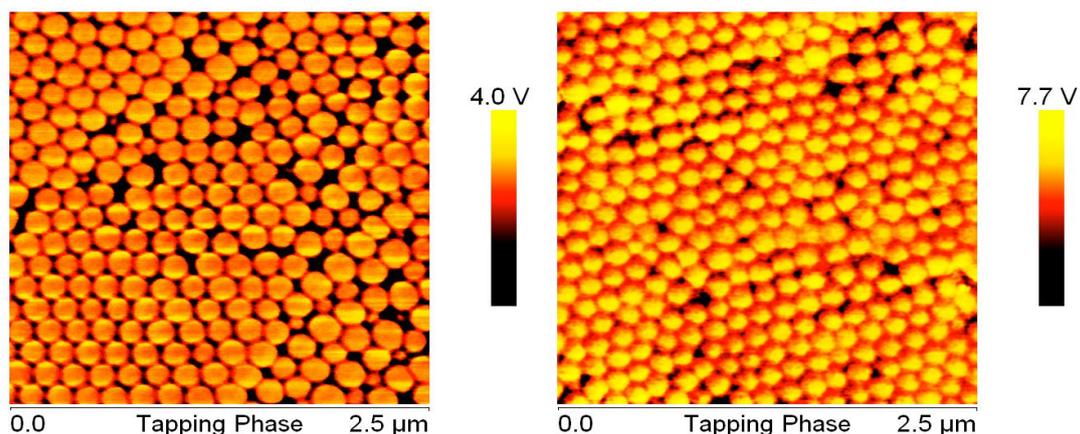


Abbildung 53: Die Gegenüberstellung der maximalen Vergrößerung der Phasenbilder für die zwei Styrol-Acrylat-Filme, die keine Oberflächenanreicherung der Tenside aufweisen, FAES-30-EO (links) und Adeka Reasoap SR-1025 (rechts). Es zeigt sich, dass die Oberflächenmicellen, die mit dem copolymerisierbaren Adeka Reasoap SR-1025 gebildet sind, stärker verformt sind und somit weniger Lücken vorliegen.

7.4.1.4 Reinacrylat-Filmoberflächen

Die Oberflächen der Reinacrylat-Filme unterscheiden sich deutlich von den Styrol-Acrylat-Filmen. Es sind bei dem Film, der mit SDS hergestellt wurde, keine kristallartigen Agglomerate zu erkennen (Abbildung 54).

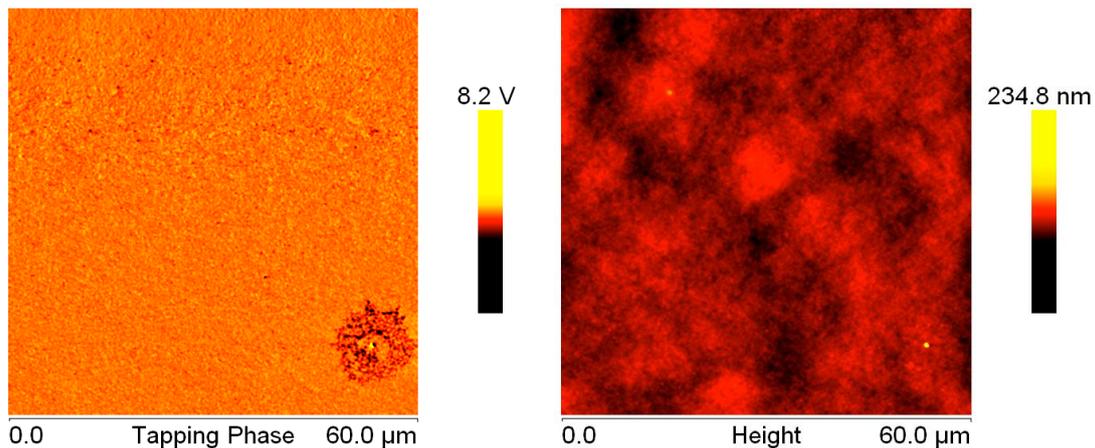


Abbildung 54: Phasenbild (links) und Topografie (rechts) eines Reinacrylat-Film mit SDS. Im Gegensatz zu den Styrol-Acrylat-Filmen sind keine diskret abgrenzbaren Anreicherungen auszumachen.

Bei der Vergrößerung auf eine Kantenlänge von $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ tritt eine verwaschen wirkende Struktur zum Vorschein (Abbildung 55, oben), die mit keinem Film der Styrol-Acrylat-Rezeptur vergleichbar ist. Erst ein Spülversuch offenbart, dass es sich bei dieser Schicht um SDS handelt, das mit dem Wasser abgetragen werden konnte. Zur Spülung wurde der Film, genau wie bei der Styrol-Acrylat-Rezeptur, für 30 Sekunden unter fließendes Wasser gehalten. Nach Entfernen des Tensids von der Oberfläche sind die Oberflächenmicellen zu erkennen (Abbildung 55, unten).

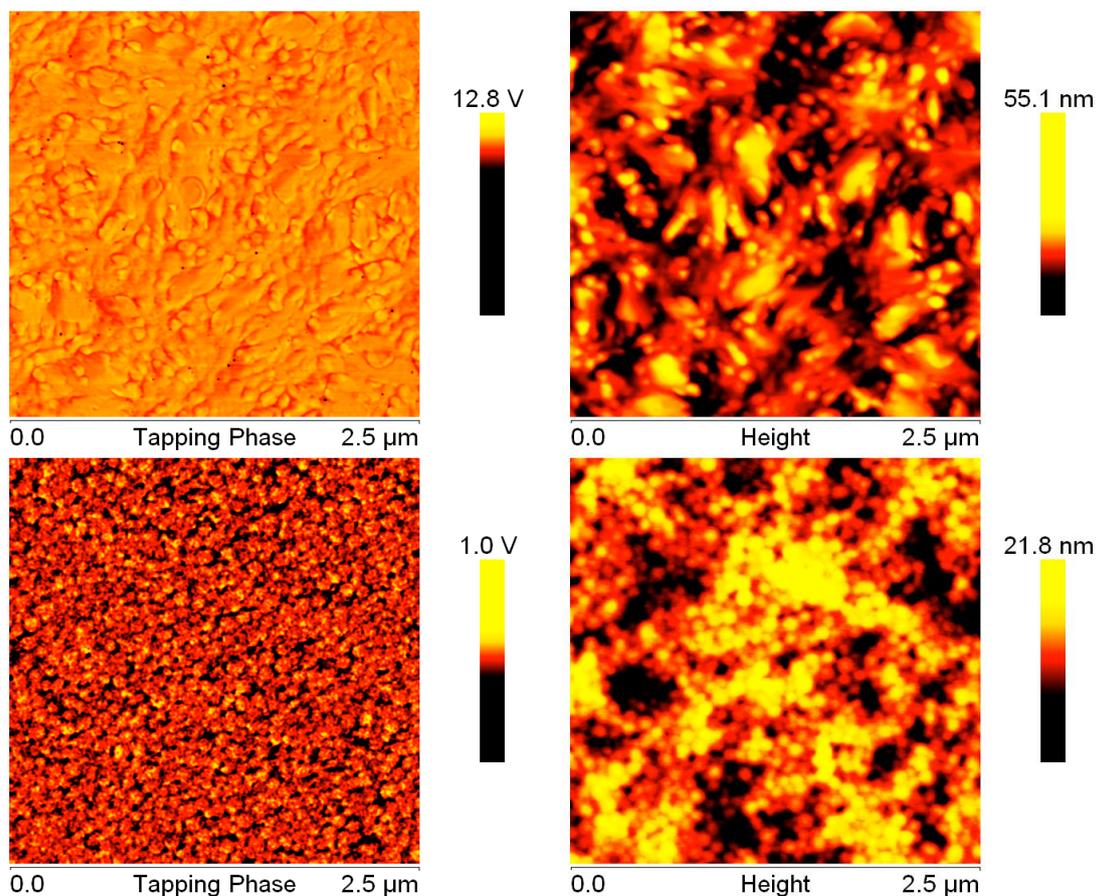


Abbildung 55: Phasenbilder (links) und Topografien (rechts) eines Reinacrylat-Films mit SDS. Vor dem Abspülen unter fließendem Wasser erscheint die Oberfläche verschwommen (oben). Danach sind die oberflächennahen Micellen zu identifizieren (unten). Das durch das Wasser entfernte SDS hat also für die verwaschen wirkende Oberfläche gesorgt.

Das FAES-4-EO Tensid erinnert in seiner Anreicherung an das Erscheinungsbild der vier- und zwölffach ethoxylierten Tenside auf den Styrol-Acrylat-Filmen. Jedoch sind die nadelförmigen Strukturen hier deutlich kleiner und in geringerer Zahl vorhanden (Abbildung 56). Zudem gehen bei den Reinacrylat-Filmen die Agglomerate nicht mit Erhebungen in der Topografie einher, wie es bei den Styrol-Acrylat-Filmen an vielen Stellen der Fall war (vgl. z.B. Abbildung 43).

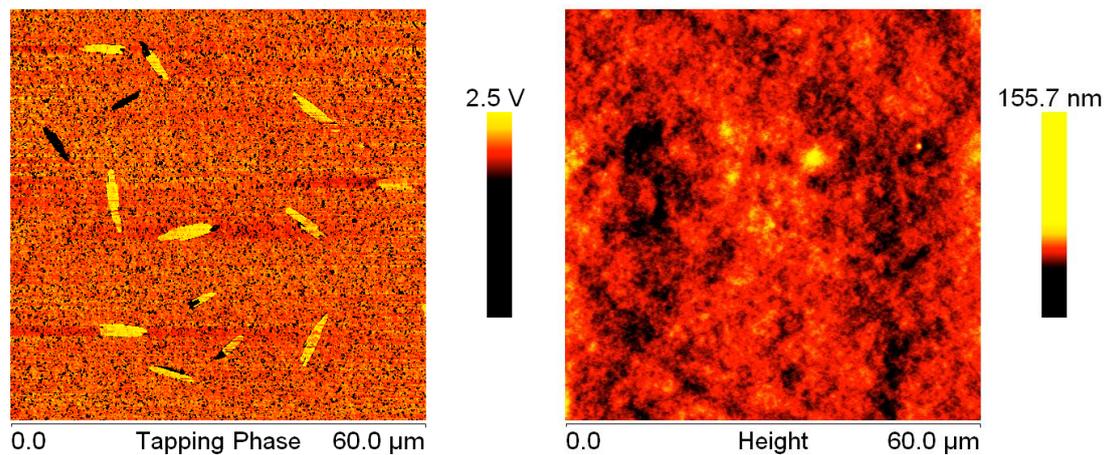


Abbildung 56: Reinacrylat-Film mit FAES-4-EO. Wie bei der Styrol-Acrylat-Rezeptur mit FAES-4-EO, reichert sich das Tensid in nadelförmigen Strukturen an (links). Die topografische Darstellung des linken Phasenbildes zeigt keinen Zusammenhang von Erhebungen und Anreicherung (rechts).

Vergrößert man den Ausschnitt in Abbildung 56 auf eine Kantenlänge von $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ sind in der topografischen Darstellung und, etwas unscharf, im Phasenbild die Micellen zu erkennen (Abbildung 57).

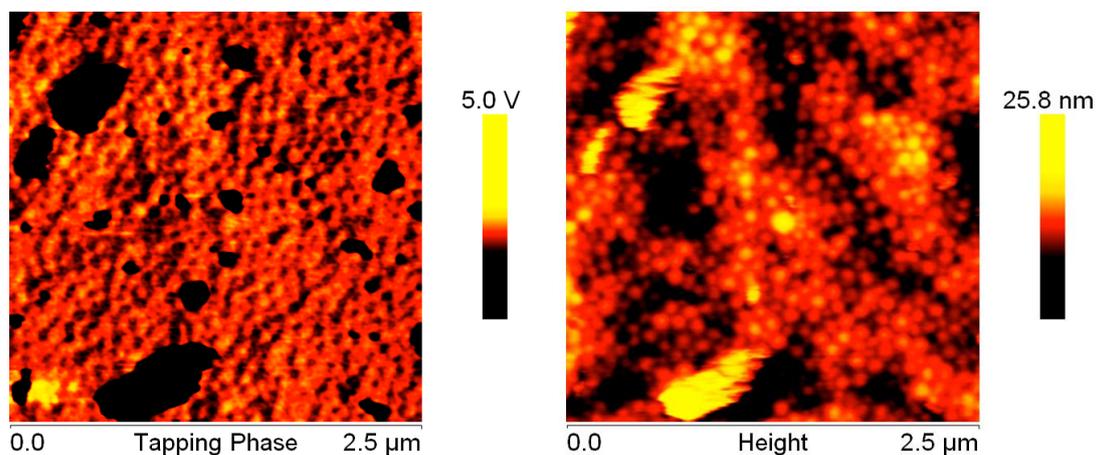


Abbildung 57: Reinacrylat-Film mit FAES-4-EO. Die Vergrößerung von Abbildung 56 zeigt in der Topografie (rechts) deutlich die Micellen an der Oberfläche. Im Phasenbild stellen sie sich recht unscharf dar.

Entgegen dem Verhalten in dem Styrol-Acrylat-Film reichert sich FAES-12-EO in dieser Rezeptur nicht großflächig an der Oberfläche an. Die Oberfläche erscheint im Phasenbild in einem Ausschnitt von $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ mit recht gleichmäßig verteilten

kleineren Anhäufungen (Abbildung 58, oben links) und schon ab einer Ausschnittsvergrößerung von $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ sind die Oberflächenmicellen zu identifizieren (Abbildung 58, oben rechts). Bei weiterer Vergrößerung werden diese und zahlreiche Lücken zwischen ihnen deutlich erkennbar (Abbildung 58, unten).

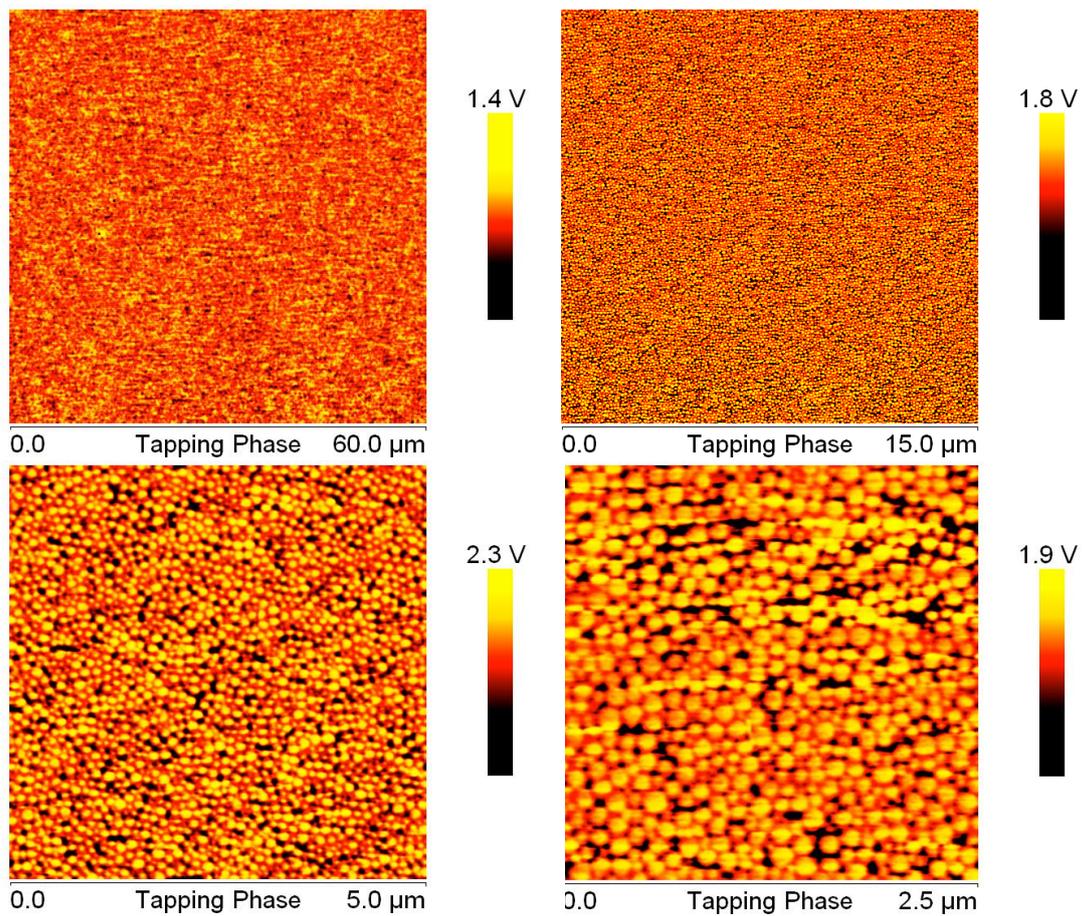


Abbildung 58: Reinacrylat-Film mit FAES-12-EO. Die $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ Übersichtsaufnahme zeigt eine homogene Oberfläche im Phasenbild (oben links). Die Micellen, die die Oberfläche des Films bilden, sind bei den weiteren Vergrößerungen deutlich zu erkennen.

Im Vergleich zu FAES-12-EO erscheint das $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ Phasenbild von FAES-30-EO in dieser Rezeptur deutlich homogener (Abbildung 59). Das Tensid reichert sich demnach nicht an der Oberfläche an. Die Bilder von FAES-30-EO mit der Kantenlänge von $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ und $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ legen die scharf umrandeten Micellen des Films dar (Abbildung 60).

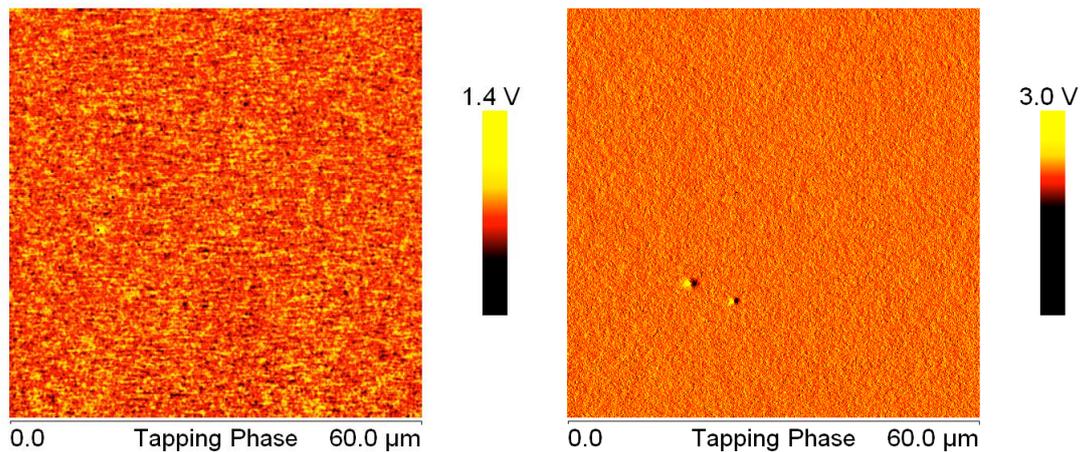


Abbildung 59: Direkter Phasenbild-Vergleich der Reinacrylat-Filmoberflächen unter Verwendung von FAES-12-EO (links) und FAES-30-EO (rechts). Das länger-kettige Tensid, FAES-30-EO, bewirkt eine deutlich homogenere Oberfläche, was dafür spricht, dass sich das Tensid nicht an der Oberfläche anreichert.

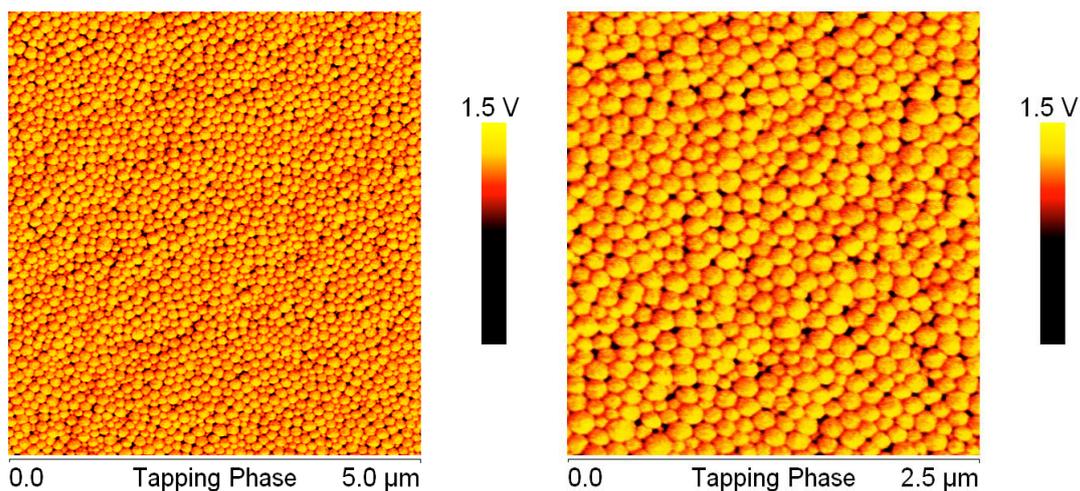


Abbildung 60: Reinacrylat-Film mit FAES-30-EO in Phasenbildern verschiedener Vergrößerung. In beiden Ausschnitten sind deutlich die scharf umrandeten Micellen zu erkennen.

Das copolymerisierbare Adeka Reasoap SR-1025 erzeugt auf der Oberfläche des Reinacrylat-Films ein sehr ähnliches Phasenbild (Abbildung 61, links). Demnach gibt es auch hier keine Anreicherungen des Tensids. Die maximale Vergrößerung gibt die Micellstrukturen wieder (Abbildung 61, rechts).

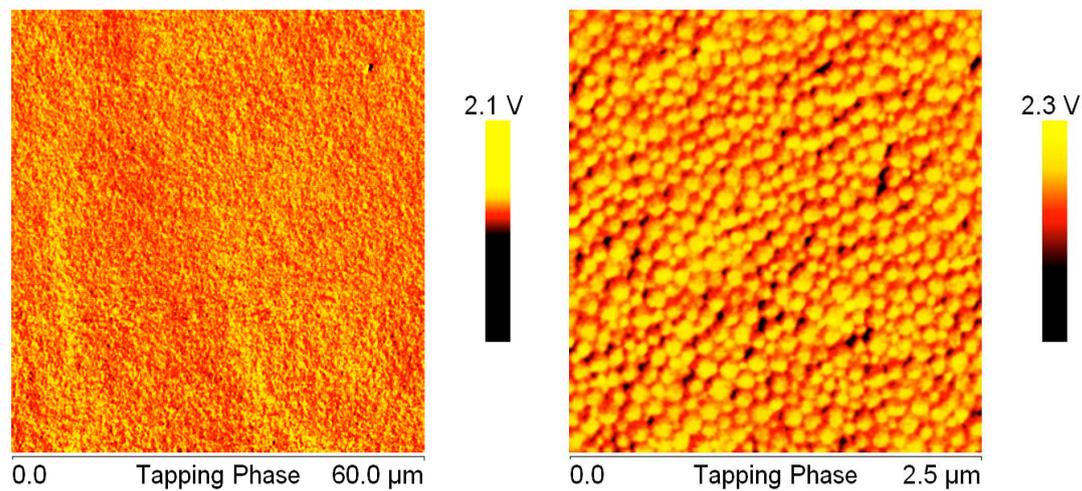


Abbildung 61: Phasenbilder eines Reinacrylat-Films mit Adeka Reasoap SR-1025. Die Oberfläche erscheint homogen. In der Vergrößerung rechts erkennt man, wenn auch recht unscharf, die Oberflächenmicellen.

7.4.1.5 Diskussion der Ergebnisse der AFM-Oberflächenuntersuchung

Es war in beiden Rezepturen auffällig, dass die Micellen, die die Filmoberfläche bildeten, bei allen Proben sichtbar waren, wenn sie nicht von Tensid überdeckt wurden. Es fand somit im Bereich der Oberfläche keine erfolgreiche Verfilmung der Dispersion (nach dem erwarteten Mechanismus: Micelldeformation, Aufplatzen und Interdiffusion des Polymers (vgl. Kapitel 4.1)) statt. Da sich trotzdem ein Lackfilm nach der Trocknung ergeben hat, ist dies ein klares Indiz für eine inhomogene Trocknung. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit wird daher das Filminnere mittels AFM und CRM untersucht.

Es ist bei beiden Rezepturen zu beobachten, dass die Micelldeformation an der Oberfläche mit steigendem EO-Grad abnimmt. Dies könnte zu einem Eindringen von

Feuchtigkeit in tiefe Schichten des Films führen. Micellen, die mittels Adeka Reasoap SR-1025 stabilisiert werden, zeichnen sich dabei in beiden Systemen mit einer sehr dichten Micelldeformation aus, wo nur wenige kleine Lücken übrig bleiben.

Bei Filmen von Styrol-Acrylat-Dispersionen, die mit Hilfe von SDS, FAES-4-EO oder FAES-12-EO hergestellt wurden, sind Anreicherungen der Tenside an der Oberfläche festzustellen. SDS bildete dabei unregelmäßig verteilte Inseln auf der Oberfläche, während FAES-4-EO und FAES-12-EO neben ebenfalls vorhandenen, kleineren Inseln vor allem großflächige nadelförmig Strukturen bildeten. Bei allen genannten Tensiden gingen zahlreiche Anreicherungen mit Erhebungen in der Topografie einher, was auf ein Ausspülen aus dem Filminneren an diesen Stellen hinweist. Diese Agglomerate waren unter fließendem Wasser zu entfernen.

Adeka Reasoap SR-1025 hat mit 10 EO-Gruppen etwa den gleichen EO-Gehalt wie FAES-12-EO, wird jedoch nicht an die Oberfläche gespült. Dies spricht für eine erfolgreiche Verankerung im Film. Ob dies tatsächlich durch eine Copolymerisation oder lediglich durch sterische Hinderung geschieht, kann mit der durchgeführten Analytik nicht festgestellt werden.

Das FAES-30-EO reicherte sich zwischen Filmherstellung, Trocknungsphase und Transport zum AFM ebenfalls nicht an der Oberfläche an. Dies ist auf die Kettenlänge des Moleküls aufgrund der 30 EO-Gruppen zurückzuführen.

In der Reinacrylat-Rezeptur ähneln sich die Tensidanreicherungen gegenüber dem Styrol-Acrylat-System nur bedingt. Lediglich das FAES-4-EO zeigt die schon beschriebenen nadelförmigen Strukturen, wenn auch in abgeschwächter Form. SDS bedeckt die Oberfläche komplett in Form eines homogenen Films. Bereits bei FAES-12-EO sind keine Anreicherungen an der Oberfläche sichtbar. FAES-30-EO und Adeka Reasoap SR-1025 verhalten sich genau wie in der Styrol-Acrylat-Rezeptur. Es sind von ihnen keine Aufkonzentrationen feststellbar.

7.5 Untersuchung der Filmprofile

Die Betrachtung der Oberflächen im vorherigen Kapitel zeigt, dass die Verfilmung in keinem der Filme gleichmäßig stattgefunden hat. Die Oberflächenmicellen waren allesamt auszumachen. Daher ist es notwendig das Filminnere zu betrachten, um die ablaufenden Trocknungsmechanismen zu erfassen. Dazu wurden zwei Methoden verwendet. Von ausgesuchten Filmen wurden Brüche erzeugt, deren Profil mittels AFM untersucht wurde. Diese Analysen werden hier zuerst beschrieben. Im darauf folgenden Kapitel werden non-invasive Tiefenprofile mittels konfokaler Raman-Mikroskopie dargestellt.

7.5.1 AFM-Profiluntersuchungen

Es wurden Profile von SDS, FAES-12-EO und Adeka Reasoap SR-1025 in der Reinacrylat-Rezeptur angefertigt. Zum Vergleich wurde auch ein Profil von SDS in der Styrol-Acrylat-Rezeptur erstellt, das hier zuerst betrachtet wird.

7.5.1.1 *Präparation der Filme*

Die Brüche wurden erzeugt, indem die Objektträger, auf denen die Probenfilme getrocknet wurden, mittels Glasschneider auf der Rückseite angeritzt und dann vollständig in flüssigen Stickstoff gegeben wurden. Meist sprang die angeritzte Furche durch thermische Spannungen ohne weiteres Zutun auseinander, wenn nicht, wurde mit leichtem Klopfen nachgeholfen. Die Brüche wurden auf möglichst glatte Kantenabschnitte untersucht und dann dementsprechend in das Gerät gegeben.

7.5.1.2 Styrol-Acrylat-Profil mit SDS

Der Styrol-Acrylat-Film mit SDS zeichnet sich durch besondere Merkmale gegenüber den übrigen Filmen aus. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 62) weist mindestens drei unterschiedliche Zonen auf. Direkt über dem Objektträger verläuft eine wellenförmige Struktur, die auf Tensidanreicherungen in diesem Bereich schließen lässt. Unterhalb der Luftoberfläche sind bei genauer Betrachtung feine Verästelungen zu erkennen, die bis weit ins Filminnere hineinragen (siehe auch die Vergrößerung, rechtes Bild in Abbildung 62).

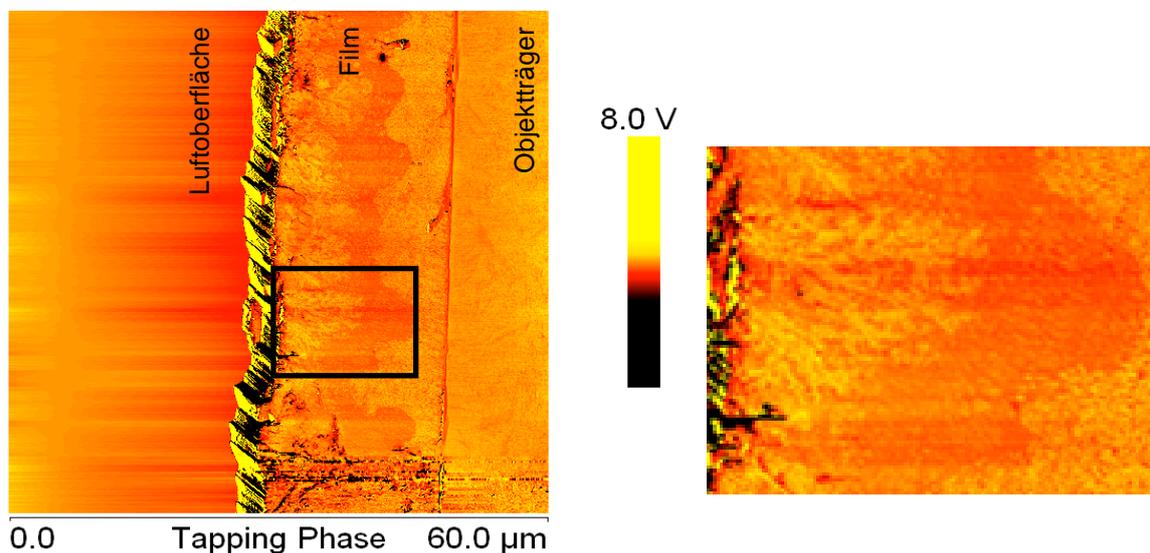


Abbildung 62: Das linke Bild zeigt eine Phasenbild-Übersicht über das gesamte Profil eines Styrol-Acrylat-Films mit SDS. Am rechten Rand ist ein Teil des Objektträgers sichtbar, auf dem der Film getrocknet wurde. Links ist die Luftoberfläche. Der stark kontrastierte gelb-schwarze Bereich zwischen Film und Luftoberfläche ist ein Messartefakt. Das rechte Bild stellt eine Vergrößerung des schwarz umrandeten Bereichs in der linken Aufnahme dar. Es zeigt beispielhaft die feinen Verästelungen, die von der Oberfläche aus in den Film hineinragen.

Vergrößert man den oberflächennahen Bereich im Phasenbild, fällt auf, dass innerhalb dieses Teils des Films noch intakte Micellen zu identifizieren sind (Abbildung 63). Die schon angesprochene Heterogenität des gesamten Films spiegelt sich auch in diesem kleinen Ausschnitt wider.

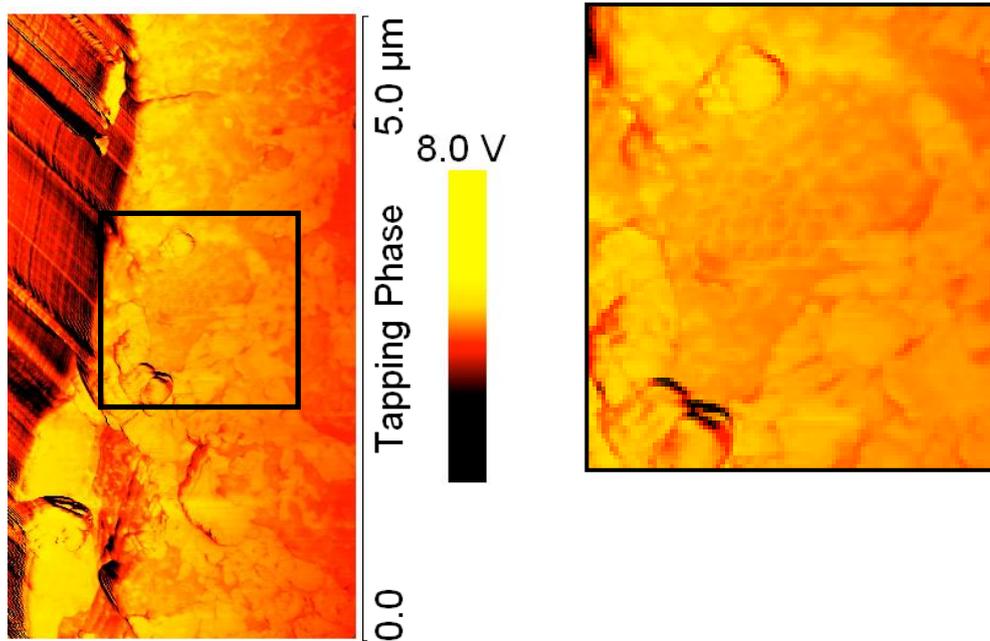


Abbildung 63: Styrol-Acrylat-Teilprofil mit SDS als Tensid. Die Aufnahme entstand direkt unter der Oberfläche, die links im Bild liegt. Vor allem im schwarzen Rahmen, dessen Inhalt in der rechten Aufnahme vergrößert dargestellt ist, fallen intakte Micellen auf.

7.5.1.3 Reinacrylat-Film mit SDS

Das Filmprofil der Reinacrylat-Rezeptur mit SDS (Abbildung 64) unterscheidet sich deutlich von dem Film der zuvor vorgestellten Rezeptur. Trotzdem wirkt die Oberfläche heterogen. Über dem Objektträger liegt ein stark kontrastierter (heller) Bereich, der auf größere Mengen SDS hindeutet. Von der Oberfläche aus kommend, sind zwar keine Verästelungsstrukturen wie bei der Styrol-Acrylat-Rezeptur zu identifizieren, wohl aber lokale Anreicherungen an Tensid (besonders im schwarzen Rahmen in Abbildung 64).

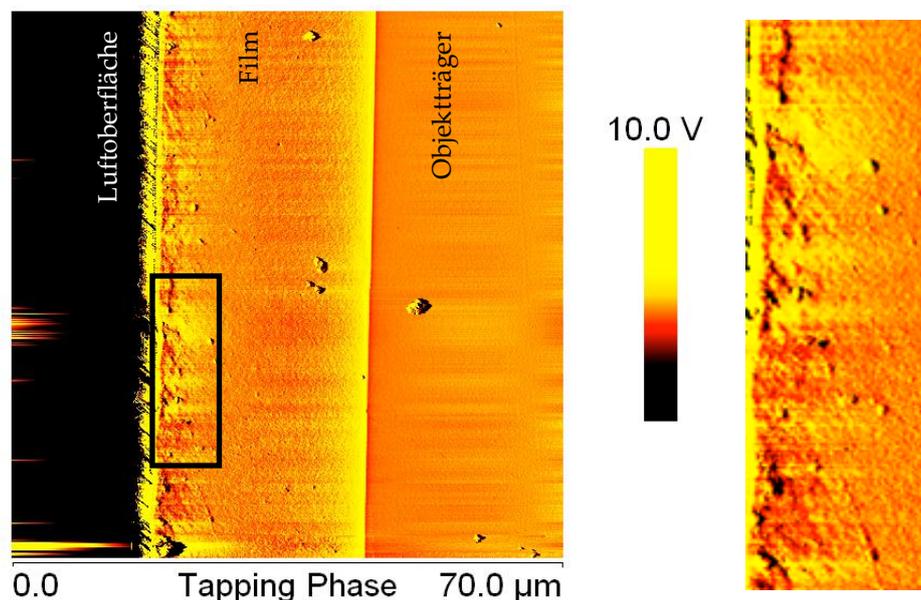


Abbildung 64: Phasenbild-Gesamtprofil eines Films mit SDS in der Reinacrylat-Rezeptur. Oberhalb des Objektträgers liegt ein starker (gelber) Kontrast vor, der auf Anreicherungen von SDS hindeutet. Das gleiche gilt für diverse Gebiete, die direkt unter der Luftoberfläche liegen. Das rechte Bild zeigt eine Vergrößerung des schwarzen Rahmeninhaltes im linken Bild.

Die Vergrößerung auf eine Kantenlänge von $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (Abbildung 65) zeigt die auch auf der Übersichtsaufnahme in Abbildung 64 deutlich sichtbare Heterogenität. Zwar sind keine Micellen zu erkennen, wie es in dem Styrol-Acrylat-Profil mit SDS der Fall war (Abbildung 63), jedoch liegen zahlreiche helle Bereiche vor, die auf eine erhöhte Tensidkonzentration hindeuten.

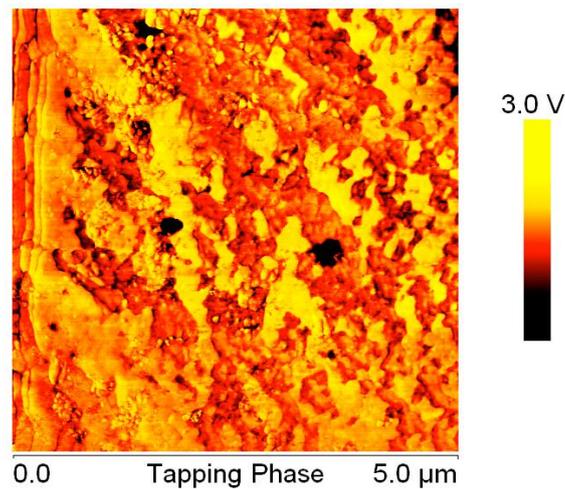


Abbildung 65: Phasenbild-Ausschnitt direkt unter der Oberfläche eines Reinacrylat-Films mit SDS. Die Luftoberfläche schließt am linken Rand an. Die hellgelben Strukturen zeigen lokal erhöhte Tensidkonzentration auf.

Vergleicht man den vorgestellten SDS-haltigen Film mit einem, der mit Hilfe von Adeka Reasoap SR-1025 entstanden ist, zeigen sich in der Phasenbild-Übersicht deutliche Unterschiede (Abbildung 66). Der Adeka Reasoap SR-1025 Film (Abbildung 66, rechts) weist eine homogene, fast einfarbige Kontrastierung auf. Es sind somit keinerlei Anreicherungen des Tensids vorhanden, die das Filmprofil prägen.

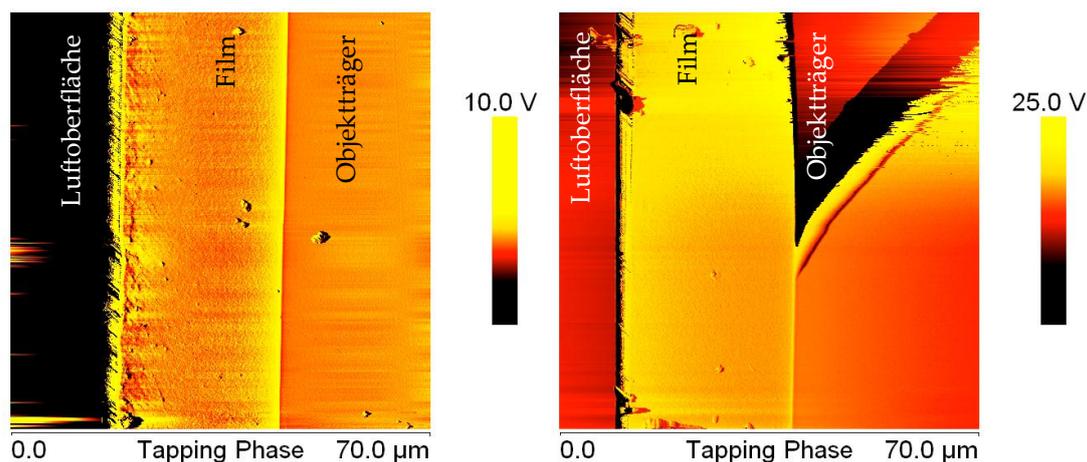


Abbildung 66: Gegenüberstellung der Phasenbilder von einem Reinacrylat-Film mit SDS (links) und Adeka Reasoap (rechts) im Reinacrylat-System. Der Adeka Reasoap Film zeichnet sich durch fehlende Kontrastveränderungen innerhalb des Films aus, was auf eine gleichmäßigere Tensidverteilung schließen lässt.

Auch die Vergrößerung direkt unterhalb der Oberfläche lässt deutliche Unterschiede zum SDS erkennen (Abbildung 67). Auch hier sind bei dem Adeka Reasoap-haltigen Film keine Tensidagglomerate feststellbar.

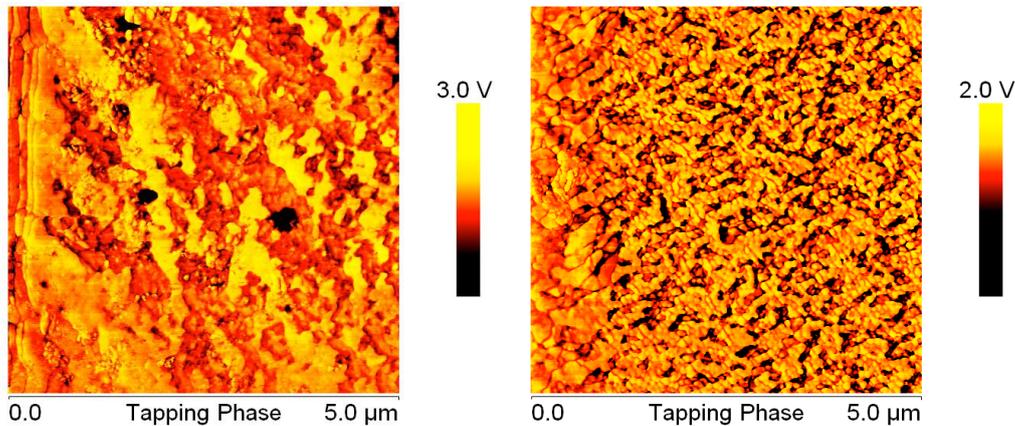


Abbildung 67: Gegenüberstellung von Phasenbildern eines Reinacrylat-Films mit SDS (links) und Adeka Reasoap (rechts) mit einem Ausschnitt direkt unter der Oberfläche. Die Luftoberfläche schließt jeweils am linken Rand an. Während beim SDS-Film Tensidanhäufungen den Bereich durchziehen, sind beim Adeka-Film solche Strukturen nicht auszumachen.

Betrachtet man nun den Reinacrylat-Film mit FAES-12-EO im Profil, ergeben sich unregelmäßige Strukturierungen (Abbildung 68). Die großen hellen ‚Flecken‘ sind auch in der Topografie zu erkennen und könnten auf größere Tensidagglomerate innerhalb des Filmes hinweisen. Da sie nur bei diesem Dispersions-Tensid-Paar auftreten, sind Bruchartefakte unwahrscheinlich.

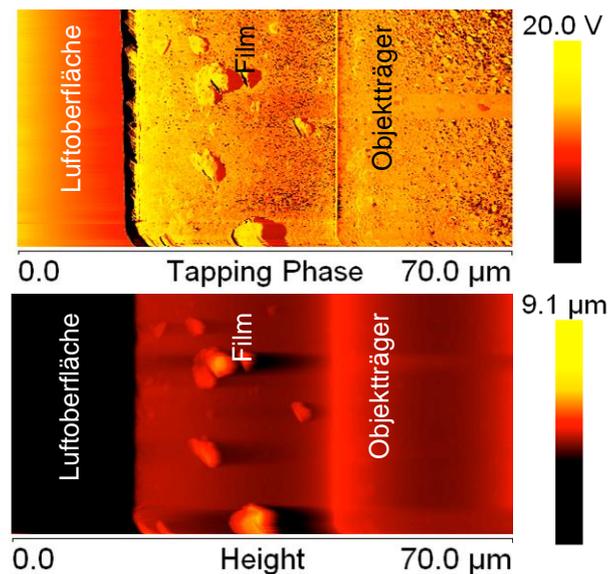


Abbildung 68: Phasenbild (oben) und Topografie (unten) eines Reinacrylat-Films mit FAES-12-EO. Die großen Hellen ‚Flecken‘ sind ein Hinweis auf Tensidanreicherungen im Film. Da diese Strukturen nur in Filmen dieser Zusammensetzung auftreten, werden Bruchartefakte als unwahrscheinlich angesehen.

Eine Detailaufnahme des Bereichs direkt unter der Luftoberfläche zeigt Tensidverklumpungen, die eine Größe von unter einem Mikrometer aufweisen (Abbildung 69). Die Größten von ihnen stimmen mit topografischen Erhebungen überein, so wie es auch in der Übersicht (Abbildung 68) bei den viel größeren Gebilden der Fall ist.

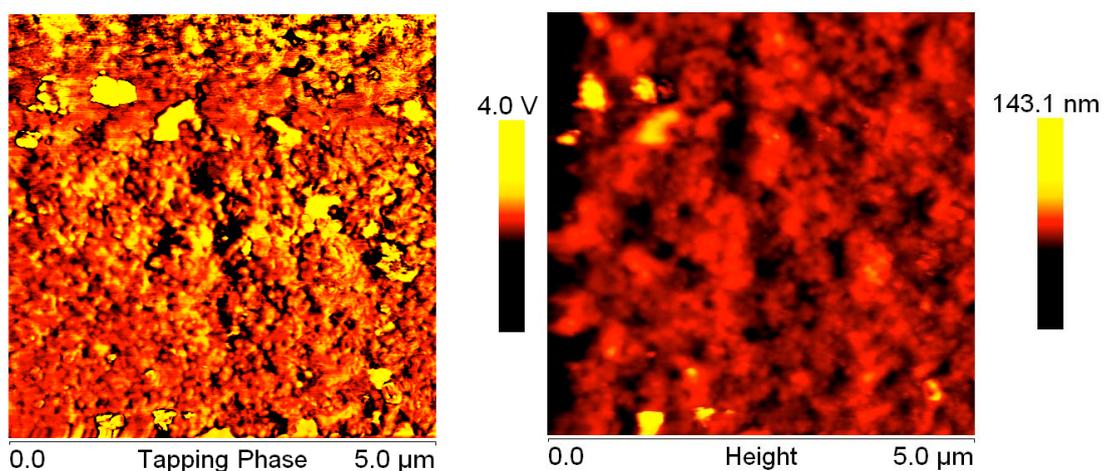


Abbildung 69: Bereich direkt unter der Oberfläche eines Reinacrylat-Films mit FAES-12-EO. Die Luftoberfläche schließt direkt am linken Rand an. Auch in dieser viel detaillierteren Darstellung fallen im Phasenbild (links) kontrastreiche ‚Flecken‘ auf, die auf Tensidanreicherungen hindeuten. Die Ausgeprägtesten gehen mit Erhebungen in der Topografie einher (rechts).

7.5.1.4 Diskussion der AFM-Ergebnisse der Filmbrüche

Die Profiluntersuchungen mittels AFM belegen vor allem für SDS die oft vermuteten Verästelungen, die bis weit in den Film hineinreichen. Unterhalb einer verhältnismäßig homogen erscheinenden mittleren Schicht ist auf der Substratseite des Films ebenfalls eine Anhäufung von SDS feststellbar. Die Detailaufnahmen, die direkt unterhalb der Luftoberfläche des Films entstanden sind, zeigen eine nicht abgeschlossene Filmbildung in den oberen Schichten, belegt durch intakte, kaum deformierte Micellagglomerate.

Im Vergleich mit dem SDS-haltigen Reinacrylat-Film, dessen Mindestfilmbildungstemperatur 12 °C niedriger liegt (siehe Kapitel 6.4), zeichnet sich eine in weiten Teilen andere Struktur ab. Zwar ist das Profil ebenfalls inhomogen und direkt unter der Oberfläche sind auch größere Tensidanreicherungen zu erkennen, jedoch fehlen die deutlichen Wurzelstrukturen. Bei Vergrößerung des oberflächennahen Bereichs, sind keine intakten Micellen zu finden. Der größere Abstand der Trocknungstemperatur zur MFT des Films hat für eine bessere Verfilmung gesorgt.

Betrachtet man einen Reinacrylat-Film mit FAES-12-EO ist ebenfalls eine Inhomogenität der Tensidverteilung auszumachen. Auffällig sind zusätzlich große Verklumpungen im Film, die nur bei dieser Rezeptur vorkamen. Haben sich Tenside in solch großen Agglomeraten angereichert, kann leicht verstanden werden, wieso häufig gerade Filme mit ethoxylierten Tensiden beträchtlich aufquellen, da sich diese großen Anreicherungen mit Wasser füllen und sich ausdehnen.

Das Adeka Reasoap SR-1025 erscheint in dieser Rezeptur kontrastlos. Ein einziger gelber Farbton beschreibt das Profil. Diese Feststellung belegt die überaus homogene Verteilung des Tensids im Film, da es während der Interdiffusion des Polymers mittransportiert wird. Dies legt eine erfolgreiche Copolymerisation nahe, da der Filmschnitt mit FAES-12-EO, wie im vorherigen Absatz beschrieben, inhomogen ist,

obwohl die Molekülgröße und der Grad der Ethoxylierung dem Adeka Reasoap SR-1025 ähneln.

7.5.2 Diskussion der AFM-Ergebnisse: Oberfläche und Profil

Betrachtet man die Peclet-Zahlen und $\bar{\lambda}$ für beide Dispersionen, zeigt sich, dass beide im Bereich des Kapillardruck-Trocknungsmechanismus liegen und beide die Möglichkeit zur partiellen Hautbildung haben. Dabei liegt die Reinacrylat-Rezeptur an der Grenze zur vollständigen Hautbildung und das Styrol-Acrylat-System an der Grenze zur Trocknung ohne Hautbildung.

Mit diesen Berechnungen und den vorliegenden AFM-Ergebnissen können die Abläufe während der Filmtrocknung nachvollzogen werden.

Die Reinacrylat-Dispersion trocknet unter Ausbildung einer Hautschicht, die aufgrund des größeren Abstandes von Trocknungstemperatur und MFT erfolgreich verfilmt. Diese Hautschicht lässt während der Wasserverdampfung nur die kleinen Tenside zur Oberfläche durch.

Bei der Styrol-Acrylat-Rezeptur reichern sich die Micellen bei der Trocknung ebenfalls an der Oberfläche an, brechen aber, jedenfalls partiell, nicht auf, was für eine Filmbildung durch Interdiffusion notwendig wäre. Grund dafür ist sehr wahrscheinlich die Nähe zur MFT. Tenside aus dem Filminneren pressen sich, mitgerissen durch das verdampfende Wasser, in diese Zwischenräume und bilden somit die beobachteten Netzwerke aus. Oberflächennahe Tenside werden zudem auf die Oberfläche aufgespült. Dabei treten sie lokal angereichert aus, da sie die Kanäle des Netzwerkes nutzen. Dies erklärt die topografischen Erhebungen.

Im Gegensatz dazu hatte das kleine SDS Molekül in der Reinacrylat-Rezeptur die Möglichkeit, willkürlich aus der Oberfläche zu treten, da durch die erfolgreiche Hautbildung diese Kanäle nicht mehr existierten und es klein genug war, um die Hautschicht in kurzer Zeit zu durchdringen.

Generell benötigt ein Reinacrylat-Film viel länger für den gleichen Weißanlauf, als ein Styrol-Acrylat-Film, was ebenfalls für eine verhältnismäßig dichte Polymerhaut an der Oberfläche spricht. Mit steigendem Ethoxylierungsgrad nimmt der Weißanlauf bei den FAES Tensiden zu, was durch ‚Tensidtaschen‘ erklärt werden kann. Diese sind Fragmente benachbarter Micellen, die bei der Filmbildung agglomerieren. Je länger die EO-Kette ist, desto besser stabilisieren sie das eindringende Wasser.

7.5.3 Konfokale Raman-Mikroskopie

Die konfokale Raman-Mikroskopie (engl.: *confocal Raman microscopy*, CRM) diene zur non-invasiven Untersuchung der Tensidverteilungen in den getrockneten Filmen. Um festzustellen, welche Peaks im Spektrum aussagekräftige Hinweise zu den Tensiden geben, wurden vorab zu beiden Rezepturen Konzentrationsreihen der Tenside erstellt und Peaks gesucht, die sich in Abhängigkeit der Tensidkonzentration ändern.

7.5.3.1 Geräteparameter und Auflösung

Für die Untersuchungen wurde ein Senterra in Kombination mit der Software OPUS 7.0 der Firma Bruker (Bruker Corporation, Billerica, USA) eingesetzt. Der Probenstisch war in allen drei Raumachsen steuerbar. Die bei den Messungen verwendeten Geräteparameter sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Geräte-Parameter für sämtliche Profilmessungen

Parameter	Wert
Laser Wellenlänge	532 nm
Apertur	50 μm
Leistung	20 mW
Integrationszeit	30 s
Co-Additionen	2
Wellenlängenbereich	60 – 1560 cm^{-1}
Objektiv	100x (NA 0.95)

Die theoretische maximale laterale Auflösung in dieser Konfiguration liegt nach (9) bei $\Delta x = 721 \text{ nm}$. Jedoch kann aufgrund von Streueffekten im Film von einer Auflösung von etwa $1 \mu\text{m}$ ausgegangen werden. Vergleicht man diesen Wert beispielhaft mit den Größen der Tensidanreicherungen auf der Oberfläche (Abbildung 70), stellt sich heraus, dass CRM nur einen ortsspezifischen Schnappschuss der Tensidverteilung darstellen kann und sich somit nicht für allgemeingültige Aussagen über die Tensidanreicherungen im Verhältnis zum Filmminneren eignet. Je nachdem, zu welchem Anteil das Messvolumen des Lasers solch eine Anreicherung erfasst, können stark unterschiedliche Ergebnisse vorliegen, welche bei einer begrenzten Anzahl Messungen nicht auf die wahren Gegebenheiten schließen lassen. Vielmehr können CRM-Untersuchungen als Stichproben angesehen werden, die zeigen, wie gleichmäßig ein Tensid im Film verteilt ist.

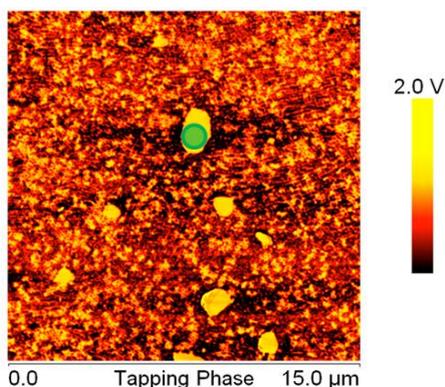


Abbildung 70: Phasenbild einer SDS Anreicherung auf einem Styrol-Acrylat-Film. Der grüne Punkt stellt den Durchmesser des Messvolumens des CRM Lasers dar. Die größten Anreicherungen von SDS liegen etwa in der gleichen Größenordnung.

7.5.3.2 Konzentrationsreihen

Zur Erstellung der Konzentrationsreihen wurden von den standardmäßig erhaltenen Dispersionen kleine Volumen abgenommen, zu denen unterschiedliche Mengen des bei der Synthese verwendeten Tensids gegeben wurden. Tropfen dieser Mischungen wurden auf Tüpfelplatten gespritzt und spektroskopiert. Es wurde dabei ein 10x Objektiv verwendet, da dies einen möglichst großen Bereich der Probe erfasst.

Die Bearbeitung der erhaltenen Spektren lag in einer konkaven Grundlinienkorrektur mit 15 Iterationen und 64 Grundlinienpunkten. Es wurde in den Spektren nach Banden gesucht, die in Abhängigkeit der Konzentration vom Tensid linear ansteigen. Um Intensitätsschwankungen herauszurechnen, wurde eine weitere Bande gewählt, die von der Tensidkonzentration nicht beeinflusst wird und so als interner Standard dienen konnte (ein Beispiel ist Abbildung 71). Auf diese Weise konnten durch Quotientenbildung nach (15) die tensidabhängigen Banden normiert werden.

$$Q = \frac{I_{\text{Sulfat}}}{I_{\text{Polymer}}} \quad \left| \begin{array}{l} Q = \text{Quotient zur Normierung} \\ I_{\text{Sulfat}} = \text{Intensität des Sulfatpeaks} \\ I_{\text{Polymer}} = \text{Intensität des Polymerpeaks} \end{array} \right. \quad (15)$$

7.5.3.3 Bandenauswahl für die Reinacrylat-Rezeptur

In Abbildung 71 liegt die ausgewählte Bande, die eine starke Tensidkonzentrationsabhängigkeit zeigt, bei 1062 cm^{-1} (HSO_4^- Peak). Diese wurde ins Verhältnis mit der Bande bei 811 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ Peak) gesetzt, die keine Veränderung durch die Konzentrationsschwankungen des Tensids erfährt.

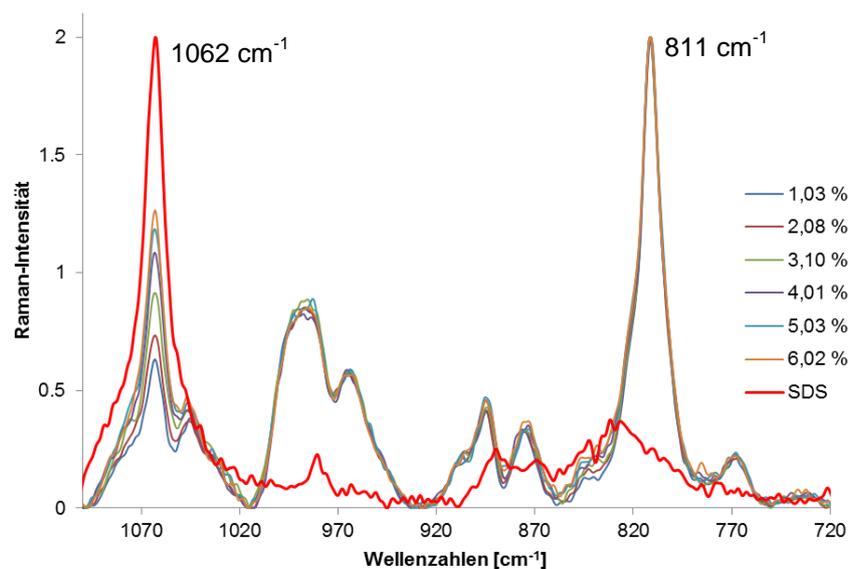


Abbildung 71: Reinacrylat-Konzentrationsreihe und SDS-Spektrum (rot). Bei 1062 cm^{-1} ist deutlich eine HSO_4^- Schwingung des SDS zu erkennen. An dieser Stelle liegen auch sichtbare Unterschiede in den Intensitäten der Kurven. Bei 811 cm^{-1} hat SDS keinen nachweisbaren Einfluss auf die Peaks. Hier liegt jedoch eine $\text{C}=\text{O}$ Schwingung, verursacht vom Polymer. Somit werden zur Auswertung aller Messungen die Intensitäten bei 1062 cm^{-1} auf die jeweiligen Intensitäten bei 811 cm^{-1} normiert. Die Konzentrationsangaben in der Legende beziehen sich auf den Tensidgehalt im feuchten Dispersionstropfen.

Wird der Quotient gegen die Konzentration aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.98 (Abbildung 72). Dies zeigt, dass das ausgewählte Paar zur quantitativen Analyse genutzt werden kann.

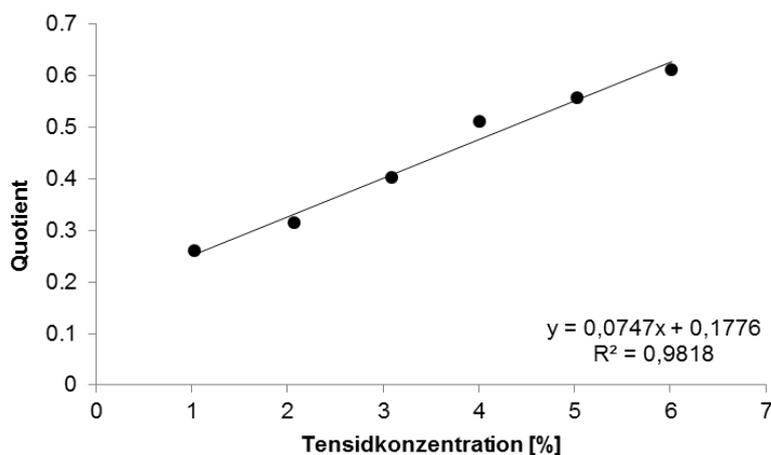


Abbildung 72: Auftragung der Quotienten, die nach (15) berechnet wurden, gegen die Tensidkonzentration der zugehörigen Probe. Es ist eine lineare Abhängigkeit zu erkennen, was die ausgewählten Peaks für die gewünschte Analytik qualifiziert.

7.5.3.4 Bandenauswahl für die Styrol-Acrylat-Rezeptur

Für die Styrol-Acrylat-Rezeptur zeichnete sich für das Tensid die gleiche Bande aus wie bei der Reinacrylat-Rezeptur, also bei 1062 cm^{-1} . Jedoch wurde ein für die Rezeptur optimalerer Polymerpeak zur Normierung gefunden. Da Styrol nämlich einen sehr starken Peak bei 1000 cm^{-1} liefert und diese Substanz nicht im Tensid vorkommt, ist dieser Peak bestens zur Normierung der Tensidintensitäten und zur quantitativen Analyse geeignet (Abbildung 73).

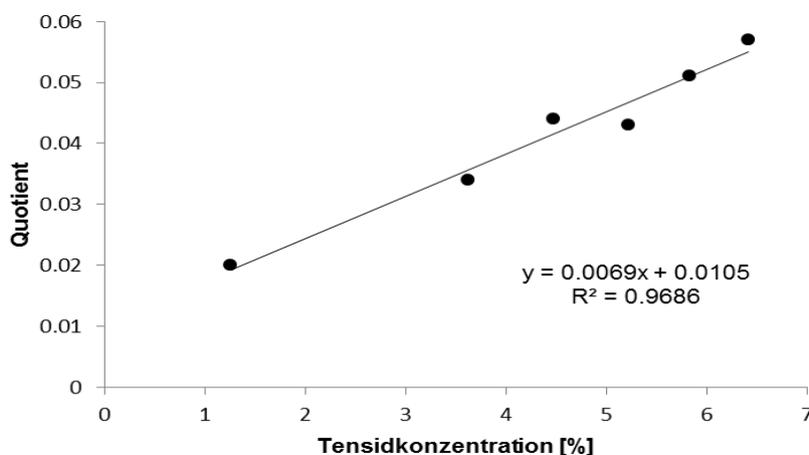


Abbildung 73: Auftragung des Quotienten nach (15) aus Tensid- und Polymerintensität gegen die Tensidkonzentration für die Styrol-Acrylat-Rezeptur. Die lineare Abhängigkeit ist deutlich zu erkennen.

7.5.3.5 Oberflächennahe Messungen

Es ist entscheidend, einen möglichst oberflächennahen Messpunkt bei einer Profilmessung zu erhalten, da so die vermutete Anreicherung an der Oberfläche der Tenside im Vergleich zum Inneren des Films herausgearbeitet werden kann. Es stellte sich heraus, dass bei dem Versuch der Fokussierung die Oberfläche nicht immer exakt getroffen wurde, was sich durch erhebliche Intensitätsunterschiede bemerkbar machte.

Dieses Problem konnte umgangen werden, indem die Oberfläche zunächst fokussiert, dann aber der Fokus auf 20 μm über den Film gesetzt wurde. Dort wurden die Messreihen für das Tiefenprofil begonnen, wobei im Abstand von einem Mikrometer jeweils ein Spektrum unter den oben angegebenen Parametern aufgenommen wurde. Auf diese Weise wurden 50 Messpunkte gescannt.

Trägt man ausschließlich die Intensität der in Kapitel 7.5.3.3 beschriebenen Polymerpeaks auf, ergibt sich ein Verlauf, wie es ihn Abbildung 74 zeigt. Stellt man sich den Fokus als Kugel mit einem Durchmesser von etwa 1 μm (typisch für ein 100x Objektiv) vor, kann der Verlauf der Intensität leicht nachvollzogen werden. Sobald die Kugel auf die Oberfläche trifft, steigt die Intensität an. Am Maximum, in Abbildung 74 bei 25 μm , ist sie vollständig in den Film eingedrungen.

Die größte Steigung hat die Intensitätskurve, wenn der Fokus die Filmoberfläche zur Hälfte passiert hat. Dies ist am einfachsten herauszuarbeiten, indem man den Differentialquotienten der Intensität bildet (Abbildung 75).

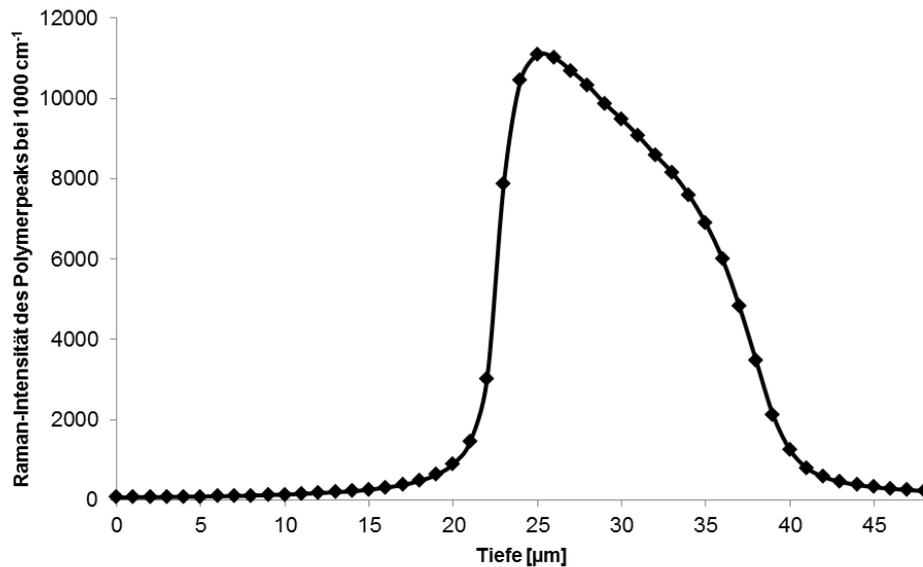


Abbildung 74: Zur Veranschaulichung des Vorgehens bei einer Messung ist hier die Polymerintensität gegen die Tiefe am Beispiel einer Styrol-Acrylat-Untersuchung aufgetragen. Bewusst wurde der Fokus zu Beginn der Messung (Tiefe = 0) etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ über die Oberfläche gelegt, um sicher oberflächennahe Spektren zu erhalten. Sobald der Fokus auf die Probe trifft, steigt die Intensität. Ist der Fokus vollständig in den Film eingetreten, ist das Maximum erreicht. In diesem Beispiel liegt es bei $25\text{ }\mu\text{m}$. Von da an fällt die Intensität kontinuierlich ab, da aufgrund von Streueffekten im Film die Laserintensität sowohl auf dem Weg zum Fokus, als auch zurück, gestört wird.

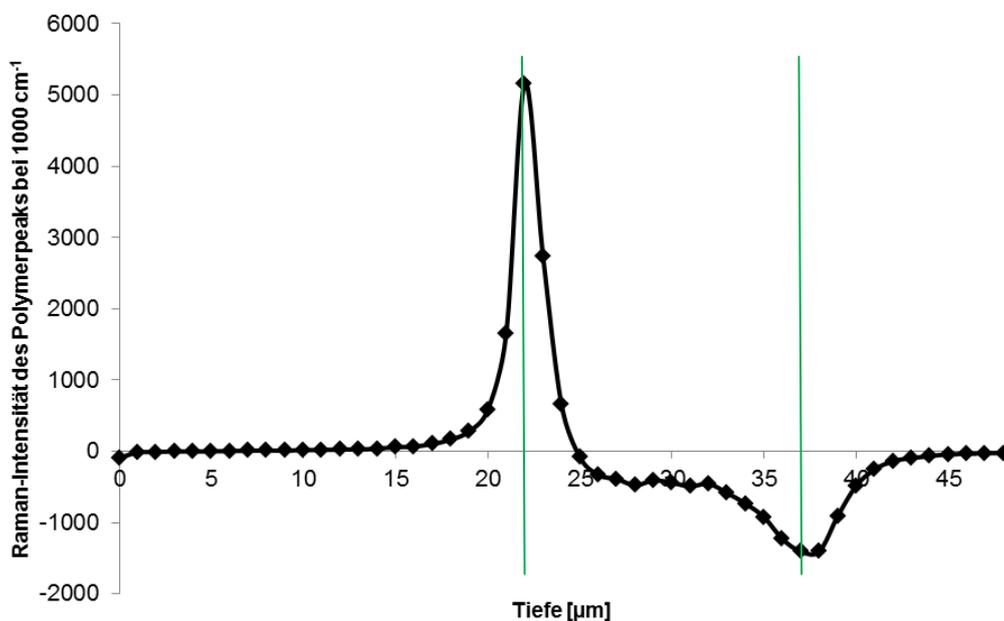


Abbildung 75: Differentialquotient der Intensität des Polymerpeaks aus Abbildung 74. Das Maximum zeigt den Punkt, an dem die Oberfläche durchstoßen wurde. Dies ist somit der erste Punkt, der sich vollkommen im Film, am nächsten zur Oberfläche, befindet. Auch der Austrittspunkt an der Substratseite ist durch das Minimum zu erkennen. Die Gesamtfilmstärke ist durch die senkrechten grünen Linien markiert. An der Messposition hatte der Film somit eine Dicke von $16\text{ }\mu\text{m}$.

Der stete Abfall der Intensität, der ab dem Eindringen in den Film in Abbildung 74 festzustellen ist, ergibt sich durch Streueffekte. Je tiefer der Laser in die Probe eindringt, desto länger ist er diesen optischen Störungen ausgesetzt.

Nun kann sicher angegeben werden, welche Messpunkte sich im Film befinden und, was eingangs im Kapitel gefordert wurde, man erkennt den Punkt, welcher der Oberfläche am nächsten ist.

7.5.3.6 Streubreite

Exemplarisch wurden für zwei Tiefen Wiederholungsmessungen durchgeführt, um die Streubreite der Messungen zu ermitteln (Tabelle 15). Die Standardabweichungen der Fünffachbestimmungen waren äußerst gering, sodass die Fehlerbalken der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse aufgrund der geringen Größe nicht eingetragen werden können. Jedoch zeigt sich auch hier, dass mit zunehmender Tiefe aufgrund der am Ende des vorherigen Kapitels beschriebenen optischen Störungen die Standardabweichung zwischen 5 μm und 7 μm etwa um den Faktor 2.75 zunimmt.

Tabelle 15: Mittelwert und Standardabweichung (SD) bei Fünffachmessung in den Tiefen 5 und 7 μm

	Tiefe	
	5 μm	7 μm
Messung 1	0.266	0.269
Messung 2	0.267	0.272
Messung 3	0.267	0.275
Messung 4	0.268	0.274
Messung 5	0.268	0.272
Mittelwert	0.267	0.272
SD	8.37×10^{-4}	2.30×10^{-3}

7.5.3.7 Profiluntersuchungen

Die Untersuchungen wurden an Filmen durchgeführt, die mittels 100 μm Rakel auf Objektträgern aufgezogen wurden. Die Proben wurden für 48 Stunden bei 30 °C im Trockenschrank getrocknet. Die resultierende Dicke läge theoretisch bei etwa 50 μm , da die Dispersion zu 50 % aus Feststoff besteht, in der Praxis lagen die Filmdicken teilweise weit darunter. Grund dafür ist hauptsächlich das Zerfließen der aufgetragenen Dispersion durch Benetzung des Objektträgers. Zudem sind Filme durch laterale Trocknungsmechanismen im Zentrum meist dünner als am Randbereich („Kaffeeleck-Effekt“, siehe Kapitel 4.5). Die Geräteparameter und das Vorgehen sind zu Beginn des Kapitels 7.5.3 erläutert. Es wurde ein 100x Objektiv verwendet.

Bei der Orientierung der Objektträger mit den jeweiligen Filmen auf dem Probentisch wurde darauf geachtet, dass unter der zu messenden Stelle eine Aussparung war. Es wurde bei früheren Untersuchungen festgestellt, dass jegliche Unterlage zu Ungenauigkeiten, hauptsächlich durch Reflektion, bei den tieferen Messpunkten führt. Bei diesen unteren Punkten ist es ein generelles Problem, dass sich das Eigenspektrum des Substrates mit zunehmender Tiefe im resultierenden Spektrum bemerkbar macht. Da zum einen jedoch die Filme so untersucht werden sollten, wie sie auch in der Anwendungstechnik genutzt werden, zum anderen ein Ablösen nicht bei beiden Rezepturen (Styrol-Acrylat und Reinacrylat) möglich war, wird im Folgenden der Kompromiss eingegangen, dass mit Raman keine Aussagen über die untersten Schichten, direkt über dem Substrat, getroffen werden können.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Profilmessungen für die einzelnen Tenside in den beiden Dispersionen vorgestellt.

7.5.3.8 Profiluntersuchungen in Styrol-Acrylat-Filmen

SDS zeigt an der Oberfläche (Tiefe = 0) der Styrol-Acrylat-Filme seine größte Konzentration (Abbildung 76). In einer Tiefe von 2 μm liegt ein lokales Reservoir vor, bis die Konzentration auf ein Minimum abfällt. Die weitere Verteilung auf den ersten 10 μm ist vergleichsweise homogen.

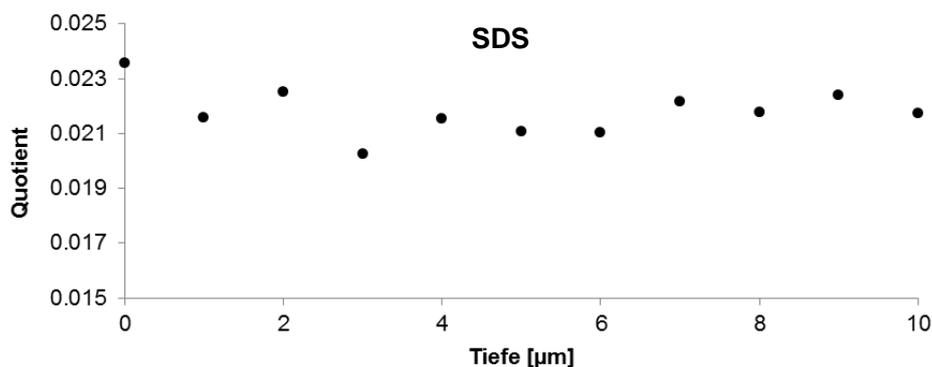


Abbildung 76: Tiefenprofil eines Styrol-Acrylat-Films mit SDS. Aufgetragen ist die auf das Polymer normierte Tensidkonzentration (Quotient) gegen die Tiefe. Die Anreicherung an der Oberfläche ist zu erkennen.

Auch wenn mittels AFM-Analytik deutliche Anreicherungen an den Filmoberflächen in dieser Rezeptur festgestellt wurden, zeigt CRM, außer für FAES-4-EO, bei den ethoxylierten Tensiden keine überdurchschnittlich hohe Anreicherung an der Oberfläche (Abbildung 77). Hier sei an die im Abschnitt 7.5.3.1 beschriebenen Größenverhältnisse von Raman-Messvolumen und Tensid-Inseln erinnert. Sehr wahrscheinlich sind bei diesen Messungen an der Oberfläche keine dieser Inseln getroffen worden, die eine repräsentative Anreicherung aufwiesen (Kapitel 7.4.1.3 und 7.4.1.4). Auch bei der vor dieser Arbeit durchgeführten Diplomarbeit konnte mittels FTIR-ATR-Spektroskopie bewiesen werden, dass sich sämtliche hier untersuchte Tenside an der Oberfläche anreichern^[76].

Trotzdem zeigen die CRM-Tiefenprofile, dass im Filminneren immer wieder lokale Maxima vorkommen, die auf Tensidanreicherungen schließen lassen.

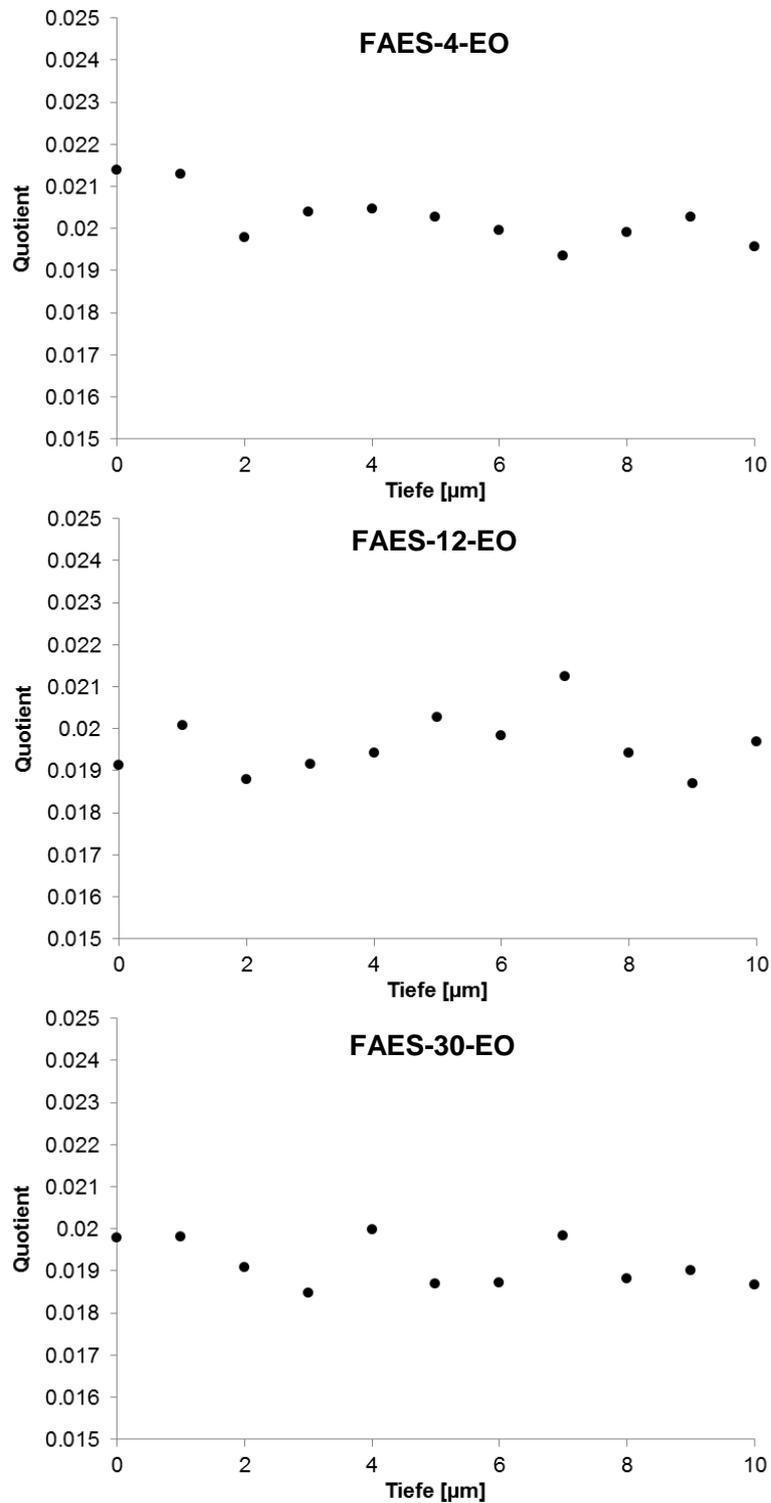


Abbildung 77: Die Tiefenprofile der Fettalkoholethersulfate (FAES) in Styrol-Acrylat-Filmen. Es treten im Filminneren bei allen Tensiden lokale Konzentrationsmaxima auf, die eine inhomogene Verteilung des jeweiligen Tensids aufzeigen.

Das copolymerisierbare Adeka Reasoap SR-1025 ähnelt in seinem Verlauf dem FAES-30-EO, mit lokalen Maxima in einer Tiefe von vier und sieben Mikrometern (Abbildung 78).

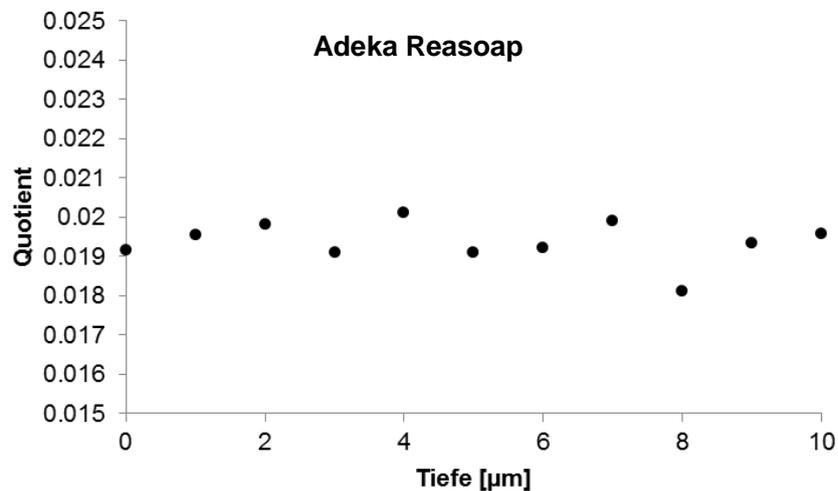


Abbildung 78: Tiefenprofil für Adeka Reasoap SR-1025 in einem Styrol-Acrylat-Film

7.5.3.9 Profiluntersuchungen in Reinacrylat-Filmen

Bei Betrachtung des Reinacrylat-Films mit SDS liegt neben dem Maximum an der Oberfläche in einer Tiefe von 5 μm eine deutliche Anreicherung vor, die von der Konzentration mit dem Oberflächenwert vergleichbar ist (Abbildung 79).

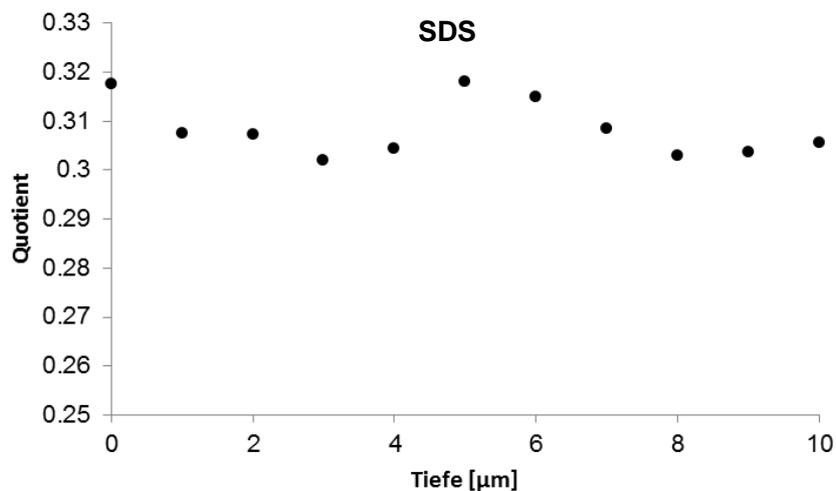


Abbildung 79: Tiefenprofil eines Reinacrylat-Films mit SDS. Die Anreicherung an der Oberfläche ist zu erkennen. Zudem liegt eine deutliche Aufkonzentration in einer Tiefe von 5 μm vor.

Außer bei SDS und FAES-4-EO liegt bei allen Filmen ein lokales Maximum bei 1 μm Tiefe vor. Bei den Fettalkoholethersulfaten ist dieses Maximum stärker ausgeprägt, je höher der EO-Grad ist, also je länger die Kette ist (Abbildung 80).

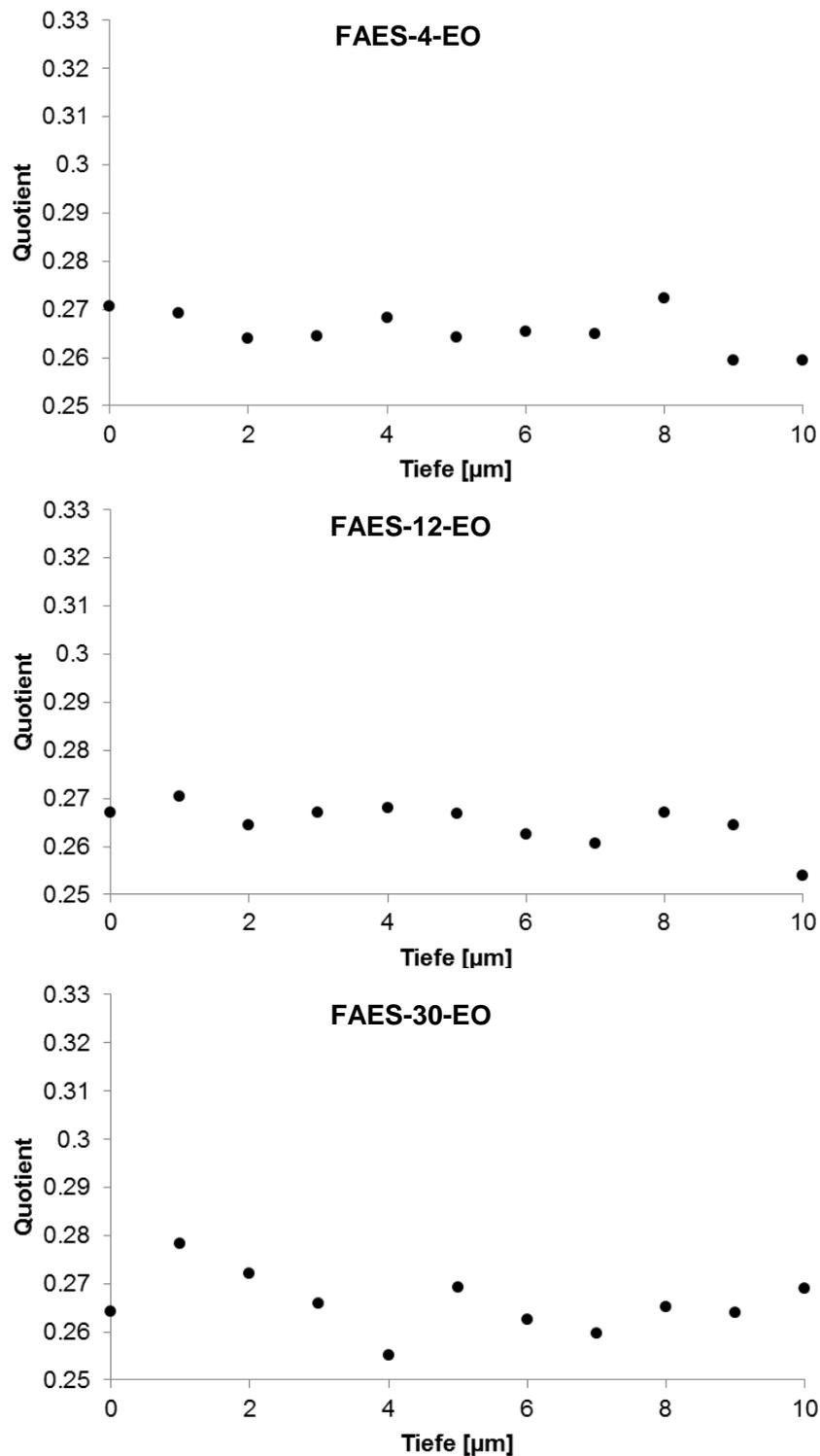


Abbildung 80: Die Verteilung der Fettalkoholethersulfate im Reinacrylat-Film

Das copolymerisierbare Adeka Reasoap SR-1025 unterscheidet sich in der Konzentrationsverteilung in dieser Rezeptur nicht von den nicht-copolymerisierbaren ethoxylierten Tensiden (Abbildung 81).

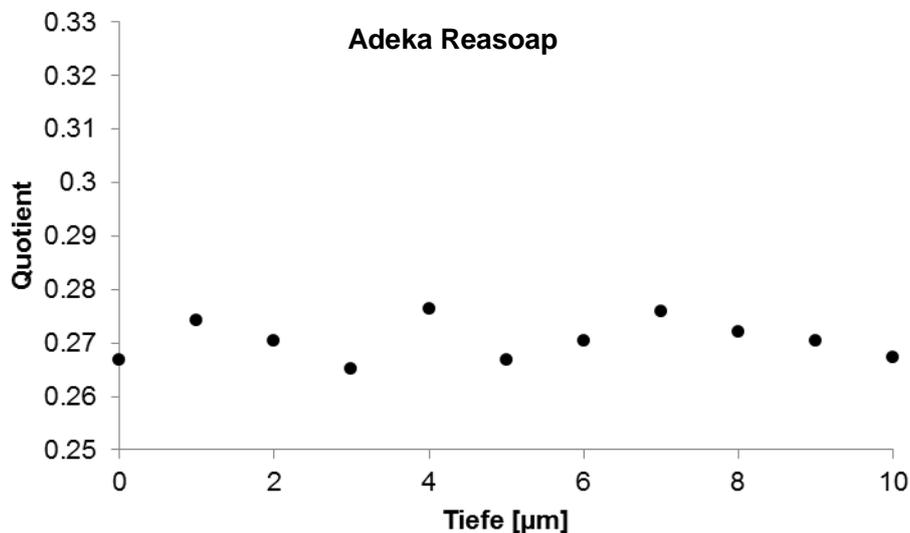


Abbildung 81: Verlauf der Konzentration von Adeka Reasoap in einem Reinacrylat-Film

7.5.4 Diskussion der Ergebnisse der Raman-Analytik

Die Raman-Analytik legt mit Hilfe der Tiefenprofile in allen Filmen lokale Anhäufungen bei den durchgeführten Messungen dar. Dort sind keine größeren Unterschiede zwischen den verschiedenen Tensiden und Rezepturen auszumachen. Lediglich SDS reichert sich zusätzlich zu lokalen Maxima im Inneren des Films auch an der Oberfläche an.

Der Vorteil dieser Messtechnik liegt darin, dass der Film nicht zerstört werden muss, was häufig Artefakte mit sich bringt. Jedoch ist das zu messende Volumen mit einem Radius von etwa 500 nm lokal sehr stark aufgelöst, was es in vielen Fällen unmöglich macht, Aussagen zu Trocknungsmechanismen oder der Struktur eines möglichen Tensidnetzwerks zu treffen. Es sollte daher nur ergänzend zu der bildgebenden AFM-Analytik beurteilt werden, die dem Betrachter einen Gesamteindruck verschafft.

8 Zusammenfassung

Die theoretischen Modelle der Trocknungsmechanismen von wasserbasierten Lacken wurden auf industrierelevante Rezepturen übertragen und erweitert.

Es konnten mittels Rasterkraftmikroskopie und konfokaler Raman-Mikroskopie Analytikmethoden etabliert werden, welche die Tensidverteilung aufzeigten und damit indirekt umfassende Aussagen zum abgelaufenen Trocknungsmechanismus lieferten.

In Kombination mit einer eigens entwickelten Kryobruchtechnik wurde mit der hochaufgelösten Rasterkraftmikroskopie erstmals für verschiedene Tenside eine dreidimensionale Verteilung im Film herausgearbeitet. Zudem wurden dabei lokale Tensidanreicherungen (Tensidtaschen) im Filminneren nachgewiesen, deren Gestalt bisher nur postuliert werden konnte. Der Einfluss dieser Tensidnetzwerke lässt sich mit den anwendungstechnischen Eigenschaften verknüpfen.

Es konnte die bisher weit verbreitete Meinung entkräftet werden, dass die Tensidanreicherung an der Oberfläche ausschlaggebend für die Performance eines wasserbasierten Lackes ist. Vielmehr spielt der Trocknungsmechanismus eine entscheidende Rolle, so wie es auch die akademischen Modelle der letzten Jahre darlegen. Welcher Mechanismus ablaufen wird, hängt stark von dem Abstand der Mindestfilmbildungstemperatur zur Trocknungstemperatur ab. Da jedoch auf die Trocknungstemperatur bei der Anwendung des Produktes beim Endverbraucher kein Einfluss genommen werden kann, wurde dieser Tatsache im industriellen Rahmen bisher kaum Aufmerksamkeit geschenkt.

9 Ausblick

Aufbauend auf den durchgeführten grundlegenden Untersuchungen sollten mit den verwendeten Rezepturen und der etablierten Analytik weitere Forschungsarbeiten stattfinden. Dabei sind Langzeitstudien interessant, bei denen die Oberfläche über mehrere Wochen beobachtet wird. Möglicherweise sind dann Anreicherungen von längerkettigen Tensiden, wie das FAES-30-EO, festzustellen. Dies fällt dann unter das physikalische Thema der Festkörperdiffusion, was damit genauer beleuchtet werden könnte.

Ganz besonderes Interesse sollte auf verzweigte, also sterisch anspruchsvolle Tenside gelegt werden. Möglicherweise kann so die nach den Ergebnissen dieser Arbeit notwendig erscheinende Copolymerisation von Polymer und Tensid umgangen werden. Denn aufgrund der Sterik könnten diese Tenside bei der Polymerinterdiffusion ‚mitgezogen‘ werden und sich so homogen verteilen. Der große Vorteil läge darin, dass man keine Rücksicht auf Copolymerisationsparameter nehmen muss, wie es bei der Entwicklung von copolymerisierbaren Tensiden der Fall ist. Naheliegend wären dafür zum Beispiel Verteilungsstudien an Gemini- und Bola-Tensiden.

Wie in der vorangegangenen Zusammenfassung (Kapitel 8) erläutert, ist der Filmbildungsmechanismus stark abhängig von dem Abstand der Trocknungstemperatur zur Mindestfilmbildungstemperatur. Auch wenn für beide Parameter große Änderungen nicht praktikabel sind, liegt hier dahingehend ein sinnvoller Ansatz für weitere Forschung, dass Hilfsstoffe, wie Phasenvermittler gesucht werden könnten, die den Film bei seiner Verfilmung unterstützen. Erste gute Ergebnisse wurden am Rande dieser Arbeit mit Diethylenglykol festgestellt.

10 Verzeichnisse

In diesem Kapitel finden sich neben dem Symbol- und Abkürzungsverzeichnis auch die Quellenangaben zu den verwendeten Zitaten und die Übersichten zu Abbildungen und Tabellen.

10.1 Symbole und Abkürzungen

A, B	beliebige Monomere
AFM	<i>atomic force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
ATR	<i>attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflektion
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
cm ⁻¹	Wellenzahl
CMC	<i>critical micellization concentration</i>
CRM	<i>confocal raman microscopy</i> , konfokaler Raman-Mikroskopie
cryo-SEM	<i>cryo scanning electron microscopy</i>
$\bar{\lambda}$	Verhältnis der Zeit der Filmverdichtung zur Verdampfungszeit
D ₀	Diffusionskoeffizient der Micelle
\dot{E}	Verdampfungsrate von Wasser
engl.	englisch, aus dem Englischen
EO	Ethylenoxid(-Gruppen)
ESEM	<i>environmental scanning electron microscopy</i>
FAES	Fettalkoholethersulfat
FAES-n-EO	Fettalkoholethersulfat mit n Ethoxy-Einheiten (in dieser Arbeit war n = 4, 12 oder 30)
FTIR	Fourier-Transformation Infrarotspektroskopie
g	Gramm

H	Filmdicke
h	Stunden
H ₂ O	Wasser
HSO ₄ ⁻	Hydrosulfat-Ion
In	Initiator
<i>inisurf</i>	<i>initiator surfactant</i> , deutsch: Initiator-Tensid
IR	Infrarot
J	Joule
JKR	JOHNSON, KENDALL, ROBERTS
k _{xy}	Geschwindigkeitskonstante
µm	Mikrometer (10 ⁻⁶ m)
m	Meter
MFT, MFFT	<i>minimum film formation temperature</i> , deutsch: Mindestfilmbildungstemperatur
min	Minuten
ml	Milliliter (10 ⁻³ l)
mm	Millimeter (10 ⁻³ m)
mW	Milliwatt (10 ⁻³ W)
n	undefinierte Anzahl Wiederholungseinheiten
N	Newton
N ₂	Stickstoff-Molekül
NA	numerische Apertur
Na ⁺	Natriumion
NaOH	Natriumhydroxid
nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
Nn	Schwingungszustand eines Moleküls (mit n = 0,1,2,...)
Pe	Peclet-Zahl
PTFE	Polytetrafluorethylen
R-	organischer Rest

s	Sekunde
SD	<i>standard deviation</i> , deutsch: Standardabweichung
SDED	Natrium-Dodecyl-Diphenylether-Disulfonat
SDS	Sodium Dodecyl Sulphate, Natrium Dodecylsulfat
SO ₃	Schwefeltrioxid
<i>surfmer</i>	<i>surfactant monomer</i> , deutsch: Tensid-Monomer (Copolymerisierbares Tensid)
T _g	Glasübergangstemperatur
<i>transurf</i>	<i>transfer surfactant</i> , deutsch: Transfer-Tensid
V	Volt
w _n	Massenanteil
z.B.	zum Beispiel
γ	Oberflächenspannung
v _{+Q}	Energie eines Photons nach Wechselwirkung mit Molekül (Energieübertragung von Molekül auf Photon)
v _{-Q}	Energie eines Photons nach Wechselwirkung mit Molekül (Energieübertragung auf Molekül)
v _Q	Energie eines auf ein Molekül treffendes Photons

10.2 Literaturverzeichnis

- [1] C. Arnold, F. Thalmann, C. Marques, P. Marie, Y. Holl
J. Phys. Chem. B, **2010**, 114, 9135-9147
- [2] J. Järnström, P. Ihalainen, K. Backfolk, J. Peltonen
Appl. surf. sci., **2008**, 254, 5741-5749
- [3] A. F. Routh, W. B. Russel
Ind. Eng. Chem. Res., **2001**, 40, 4302-4308
- [4] M. Mischke
Filmbildung, Vincentz Network GmbH & Co. KG (2007)
- [5] B. Tieke
Makromolekulare Chemie – Eine Einführung, 2. Auflage, Wiley VCH (2005)
- [6] R. J. Farn
Chemistry and technology of surfactants, 1. Auflage, Blackwell Publishing (2006)
- [7] Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
Handbuch – Cognis Kit für Haushalt & Kosmetik (2002)
- [8] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser
Emulsion polymerization and emulsion polymers, 1. Auflage, John Wiley & Sons (1997)
- [9] H.-G. Elias
Makromoleküle, Band 3 – Industrielle Polymere und Synthese, 6. Auflage, Wiley VCH (2001)
- [10] W. D. Harkins
J. Am. Chem. Soc., **1947**, 69, 1428-1444
- [11] W. V. Smith, R. H. Evart
J. Chem. Phys., **1948**, 16, 592-599

- [12] R. M. Fitch, C. H. Tsai
Polym. Coll., **1971**, 73-102
- [13] F. K. Hansen
Chem. eng. sci., **1993**, 48, 437-444
- [14] R. G. Gilbert
Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach (Colloid Science),
1. Auflage (1995)
- [15] W. V. Smith
J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 3695-3702
- [16] H. Ritter, H. Cherdron, D. Braun
Praktikum der Makromolekularen Stoffe, 1. Auflage, Wiley VCH (1999)
- [17] J.-H. Fuhrhop
Bioorganische Chemie, Thieme Verlag (1982)
- [18] J. W. Vanderhoff
Br. Polym. J., **1970**, 2, 161-173
- [19] S. G. Croll
J. coat. tech., **1986**, 58, 41-49
- [20] J. W. Vanderhoff
J. Polym. Sci., **1973**, 41, 155-174
- [21] S. G. Croll
J. coat. tech., **1987**, 59, 81-92
- [22] A. F. Routh, W. B. Russel
Langmuir, **1999**, 15, 7762-7773
- [23] A. F. Routh, W. B. Zimmerman
Chem. eng. sci., **2004**, 59, 2961-2968
- [24] A. Einstein
Annalen der Physik, **1906**, 19, 371-381

- [25] T. Narita, P. Hébraud, F. Lequeux
Eur. Phys. J., **2005**, 17, 69-76
- [26] R. G. Shimmin, A. J. DiMauro, P. V. Braun
Langmuir, **2006**, 22, 6507-6513
- [27] P. Ekanayake, P. J. McDonald, J. L. Keddie
Eur. Phys. J Special Topics, **2009**, 166, 21-27
- [28] A. Sarkar, M. S. Tirumkudulu
Langmuir, **2009**, 25, 4945-4953
- [29] F. Buss, C. Roberts, K. S. Crawford, K. Peters, L. F. Francis
J. Coll. Int. Sci., **2011**, 359, 112-120
- [30] J. L. Keddie, A. F. Routh
Fundamentals of Latex Film Formation, 1. Auflage, Springer (2010)
- [31] R. E Dillon, L. A. Matheson, E. B. Bradford
J. coll. sci., **1951**, 6, 108-117
- [32] W. A. Henson, D. A. Taber, E. B. Bradford
Ind. eng. chem., **1953**, 45, 735-739
- [33] G. L. Brown
J. Polym. Sci., **1956**, 22, 423-434
- [34] P. R. Sperry, B. S. Snyder, M. L. O'Dowd, P. M. Lesko
Langmuir, **1994**, 10, 2619-2628
- [35] G. A. C. Graham
Int. J. Eng. Sci., **1965**, 3, 27-46
- [36] W. H. Yang
J. appl. mech., **1966**, 33, 395-401
- [37] J. L. Keddie, P. Meredith, R. A. L. Jones, A. M. Donald
Am. Chem. Soc., **1996**, 21, 333-348

- [38] J. W. Vanderhoff, H. I. Tarkowski, M. C. Jenkins, E. B. Bradford
Theoretical Consideration of Interfacial Forces Involved in Coalescence of Latex Particles, **1967**, 40, 1246-1269
- [39] A. van Tent, K. te Nijenhuis
J. Coll. Int. Sci., **2000**, 232, 350-363
- [40] J. L. Keddie, P. Meredith, R. A. L. Jones, A. M. Donald
Macromolecules, **1995**, 28, 2673-2683
- [41] A. F. Routh, W. B. Russel
Ind. Eng. Chem. Res., **2001**, 40, 4302-4308
- [42] H. Hertz
Journal für die reine und angewandte Mathematik, **1881**, 92, 156-171
- [43] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts
Proc. Royal Soc. Lon. A, **1971**, 324, 301-313
- [44] J. Frenkel
J. Phys. USSR, **1945**, 9, 385-391
- [45] J. C. H. Hwa
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, **1964**, 2, 785-796
- [46] M. A. Winnik, J. Feng
J. coat. tech., **1996**, 68, 39-50
- [47] F. Parisse, C. Allain
Langmuir, **1997**, 13, 3598-3602
- [48] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten
Nature, **1997**, 389, 827-829
- [49] Y. Ma, H. T. Davis, L. E. Scriven
Prog. Org. Chem., **2005**, 52, 46-62

-
- [50] A. Du Chesne, B. Gerharz, G. Lieser
Polym. Int., **1997**, 43, 187-196
- [51] M. Huldén, E. Sjöblom, A. Saarnak
J. coat. tech., **1994**, 66, 99-105
- [52] J. Y. Charmeau, E. Kientz, Y. Holl
Prog. Org. Coat., **1996**, 27, 87-93
- [53] J. Y. Charmeau, A. Sartre, L. Vovelle, Y. Holl
J. Adhesion Sci. Technol., **1999**, 13, 593-614
- [54] P. A. Gerin, Y. Grohens, R. Schirrer, Y. Holl
J. Adhesion Sci. Technol., **1999**, 13, 217-236
- [55] P. A. Steward, J. Hearn
Polym. Int., **1995**, 38, 1-12
- [56] L. Donkus
Adhesives age, **1997**, 40, 32-35
- [57] C. L. Zhao, Y. Holl, T. Pith, M. Lambla
Colloid & Polymer Sci., **1987**, 265, 823-829
- [58] C. L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla
J. Coll. Int. Sci., **1989**, 128, 437-449
- [59] K. W. Evanson, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1991**, 42, 2287-2296
- [60] K. W. Evanson, T. A. Thorstenson, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1991**, 42, 2297-2307
- [61] K. W. Evanson, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1991**, 42, 2309-2320
- [62] T. A. Thorstenson, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1993**, 47, 1381-1386

- [63] T. A. Thorstenson, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1993**, 47, 1387-1393
- [64] T. A. Thorstenson, L. K. Tebelius, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1993**, 49, 103-110
- [65] T. A. Thorstenson, L. K. Tebelius, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1993**, 50, 1207-1215
- [66] J. P. Kunkel, M. W. Urban
J. Appl. Polym. Sci., **1993**, 50, 1217-1223
- [67] B.-J. Niu, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1995**, 56, 377-385
- [68] L. K. Tebelius, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1995**, 56, 387-395
- [69] J. P. Kunkel, M. W. Urban
J. Appl. Polym. Sci., **1996**, 60, 371-377
- [70] B.-J. Niu, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1996**, 60, 379-387
- [71] B.-J. Niu, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1996**, 60, 389-397
- [72] L. K. Tebelius, E. M. Stetz, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1996**, 62, 1887-1892
- [73] L. R. Martin, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1996**, 62, 1893-1901
- [74] B.-J. Niu, M. W. Urban
J. App. Polym. Sci., **1996**, 62, 1903-1911

- [75] S. Lam, A. C. Hellgren, M. Sjöberg, K. Holmberg, H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzué, J. M. Asua, K. Tauer, D. C. Sherrington, A. Montoy Goni
J. Appl. Polym. Sci., **1997**, 66, 187-198
- [76] A. Witt
Untersuchungen des Migrationsverhaltens von copolymerisierbaren Tensiden in wässrigen Systemen, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, Januar 2011
- [77] Y. Zhao, M. W. Urban
Macromolecules, **2000**, 33, 2184-2191
- [78] Y. Zhao, M. W. Urban
Macromolecules, **2000**, 33, 7573-7581
- [79] F. Belaroui, M. P. Hirn, Y. Grohens, P. Marie, Y. Holl
J. Colloid Interface Sci., **2003**, 261, 336-348
- [80] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson
Polym. Int., **1992**, 27, 43-50
- [81] S. S. Ivanchev, V. N. Pavljuchenko
Acta Polym., **1981**, 32, 407-412
- [82] S. S. Ivanchev, V. N. Pavljuchenko, N. A. Byrdina
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem, **1987**, 25, 47-62
- [83] J. M. H. Kusters, D. H. Napper, R. G. Gilbert
Makromolekules, **1992**, 25, 7043-7050
- [84] F. Vidal, J. Guillot, A. Guyot
Colloid Polym. Sci., **1995**, 273, 999-1007
- [85] E. Aramendia, M. J. Barandiaran, J. Grade, T. Blease, J. M. Asua
Langmuir, **2005**, 21, 1428-1435
- [86] C. Gauthier, O. Sindt, G. Vigier, A. Guyot, H. A. S. Schoonbrood, M. Unzue, J. M. Asua
J. Appl. Polym. Sci., **2002**, 84, 1686-1700

- [87] J. I. Amalvy, M. J. Unzué, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **2002**, 40, 2994-3000
- [88] J. M. Asua, H. A. S. Schoonbrood
Acta Polym., **1998**, 49, 671-686
- [89] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber
Phys. Rev. Lett., **1986**, 56, 930-934
- [90] G. Haugstad
Atomic Force Microscopy, 1. Auflage, John Wiley & Sons (2012)
- [91] W. G. Morris
Elsevier Science Ltd., **2001**, 365-371
- [92] Römpp Enzyklopädie Online (2013), Stuttgart: Thieme Verlag, Abschnitt:
Rasterkraftmikroskopie (Stand Dezember 2013)
- [93] S. N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo
Surf. Sci., **1997**, 375, L385-L391
- [94] B. L. Ramakrishna, E. W. Ong
Elsevier Science Ltd, **2001**, 9030-9037
- [95] P. W. Atkins
Physikalische Chemie, 3. Auflage, Wiley VCH (2004)
- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 7. Auflage, Thieme
(2002)
- [97] A. Smekal
Die Naturwissenschaften, **1923**, 43, 873-875
- [98] P. A. M. Dirac
Proc. Roy. Soc., **1927**, 243, 1-25

-
- [99] C. V. Raman, K. S. Krishnan
Nature, **1928**, 121, 501-502
- [100] N. Everall
Spectroscopy, **2004**, 19, 22-27
- [101] N. A. Freebody, A. S. Vaughan, A. M. Macdonald
Anal. Bioanal. Chem., **2009**, 396, 2813-2823
- [102] J. Vyörykkä
Confocal Raman Microscopy in Chemical and Physical Charakterization of Coated and Printed Papers, Dissertation, Helsinki University of Technology (**2004**)
- [103] L. Winkelmann, *BASF Personal Care and Nutrition GmbH* (**2014**)
- [104] J. M. Pochan, C. L. Beatty, D. F. Pochan
Polymer, **1979**, 20, 879-886

10.3 Abbildungsverzeichnis

In diesem Abschnitt befindet sich eine Übersicht sämtlicher Abbildungen. Hierbei sind nur die Titel der Abbildungen aufgeführt. Für genauere Informationen möchte ich auf die jeweiligen Stellen im Text verweisen.

Nr.	Titel	Seite
1	Schematische Darstellung eines Tensids	9
2	Struktur von Natriumdodecylsulfat (SDS)	11
3	Sulfatierungsreaktionen	11
4	Ethoxylierung von Fettalkoholen	12
5	Struktur von Fettalkoholethersulfat	12
6	Schematischer Querschnitt einer Aniontensid-Micelle	13
7	Oberflächenspannung vs. Tensidkonzentration	14
8	Initiatorzerfall und Initiation	15
9	Propagation	16
10	Kettenabbruchreaktionen bei der radikalischen Polymerisation	16
11	Die drei Phasen der Emulsionspolymerisation	18
12	Kombinationen und Geschwindigkeitskonstanten bei der Copolymerisation	21
13	Gewichtsverlauf bei der Filmtrocknung	23
14	Schematische Darstellung der ersten und zweiten Trocknungsphase	24
15	Schematische Darstellung der dritten Trocknungsphase	25
16	Zeitlicher Vergleich von VANDERHOFFs und CROLLs Theorie	26
17	Trocknungsmechanismen nach $\bar{\lambda}$ geordnet	34
18	Foto eines horizontalen Trocknungsverlaufs	35
19	<i>Cryo-SEM</i> Aufnahme eines Polystyrol-Dispersionschnittes am Randbereich	36
20	Serumstrom zum Rand	36

21	Einschlüsse von Tensiden bei der Micelldeformation	39
22	Struktur von Natrium-Dodecyl-Diphenylether-Disulfonat (SDED)	40
23	Tenside, die bei der Diplomarbeit Verwendung fanden	42
24	ATR-Analytikresultat aus der Diplomarbeit	42
25	Beispiel eines <i>inisurf</i>	45
26	Beispiel eines <i>transurf</i>	45
27	Beispiel eines <i>surfmer</i>	46
28	Schema eines AFM-Aufbaus	49
29	Vergleich verschiedener AFM-Rastermodi	50
30	Ergänzung von <i>tapping</i> und <i>phase mode</i>	51
31	Schematisches Beispiel für Normalschwingungen	52
32	Energieübergänge bei Wechselwirkung von Photonen mit Molekülschwingungen	53
33	Schema eines Michelson-Interferometers	55
34	Prinzip einer konfokalen Optik	56
35	Foto eines Rakels	57
36	Schema eines Labor-Reaktors für die Emulsionspolymerisation	59
37	Molekülstrukturen der verwendeten Monomere	60
38	Molekülstruktur von SDS	62
39	Molekülstrukturen der Fettalkoholethersulfate	62
40	Molekülstruktur von Adeka Reasoap SR-1025	62
41	Vergleichender Wiegeversuch zum Trocknungsverlauf der verwendeten Rezepturen	64
42	Einordnung der berechneten Trocknungsparameter in die <i>deformation map</i>	71
43	AFM: Styrol-Acrylat-Film mit SDS, Phasenbild und Topografie der Oberfläche	74
44	AFM: Phasenbilder eines Styrol-Acrylat-Films mit SDS vor und nach Abspülen	75

45	AFM: Styrol-Acrylat-Film mit FAES-4-EO, Phasenbild und Topografie	76
46	AFM: Vergrößerung eines Styrol-Acrylat-Films mit FAES-4-EO, Phasenbild und Topografie	77
47	AFM: weitere Vergrößerung eines Styrol-Acrylat-Films mit FAES-4-EO, Topografie und Phasenbild	78
48	AFM: maximale Vergrößerung eines Styrol-Acrylat-Films mit FAES-4-EO	78
49	AFM: Styrol-Acrylat-Film mit FAES-12-EO, Topografie und Phasenbild der Oberfläche	79
50	AFM: Styrol-Acrylat-Film mit FAES-12-EO, Topografie und Phasenbild der maximalen Vergrößerung	79
51	AFM: Styrol-Acrylat-Film mit FAES-30-EO, Topografie und Phasenbild der Oberfläche	80
52	AFM: Styrol-Acrylat-Film mit Adeka Reasoap, Topografie und Phasenbild	81
53	AFM: Vergleich des Styrol-Acrylat-Films von FAES-30-EO und Adeka Reasoap als Phasenbild	81
54	AFM: Oberfläche eines Reinacrylat-Films mit SDS, Topografie und Phasenbild	82
55	AFM: Oberfläche eines Reinacrylat-Films mit SDS, Topografie und Phasenbilder vor und nach dem Abspülen	83
56	AFM: Oberfläche eines Reinacrylat-Films mit FAES-4-EO, Phasenbild und Topografie	84
57	AFM: Topografie und Phasenbild einer Vergrößerung von FAES-4-EO im Reinacrylat-System	84
58	AFM: Topografie und Phasenbild eines Reinacrylat-Films mit FAES-12-EO	85

59	AFM: Phasenbildvergleich der Oberflächen eines Reinacrylat-Systems mit FAES-12-EO und FAES-30-EO	86
60	AFM: Phasenbilder der Reinacrylat-Filmoberfläche mit FAES-30-EO verschiedener Vergrößerungen	86
61	AFM: Phasenbilder eines Reinacrylat-Films mit Adeka Reasoap	87
62	AFM: Gesamtprofil eines Styrol-Acrylat-Films mit SDS als Phasenbild	90
63	AFM: Ausschnitt eines Profils eines Styrol-Acrylat-Films mit SDS als Phasenbild. Es sind vollständige Micellen zu erkennen.	91
64	AFM: Gesamtprofil eines Reinacrylat-Films mit SDS als Phasenbild	92
65	AFM: Ausschnitt eines Profils eines Reinacrylat-Films mit SDS als Phasenbild. Hellkontrastierte Bereiche geben lokale Tensidanreicherungen wieder.	93
66	AFM: Gegenüberstellung eines Reinacrylat-Filmprofils mit SDS und Adeka Reasoap als Phasenbild	93
67	AFM: Gegenüberstellung eines Reinacrylat-Filmprofils mit SDS und Adeka Reasoap als Phasenbild direkt unter der Oberfläche	94
68	AFM: Gesamtprofil eines Reinacrylat-Films mit FAES-12-EO als Phasenbild und Topografie. Es sind sehr große Agglomerate zu identifizieren.	95
69	AFM: Profilausschnitt eines Reinacrylat-Films mit FAES-12-EO direkt unter der Oberfläche als Phasenbild und Topografie. Auch hier lassen sich Agglomerate viel kleinerer Größe identifizieren.	95
70	Beispielhaftes Phasenbild von SDS Anreicherungen auf einem Styrol-Acrylat-Film im Vergleich zur CRM-Spotgröße	99
71	Reinacrylat-Konzentrationsreihe und SDS-Spektrum. Die verwendeten Peaks sind markiert.	101
72	Auftragung des Quotienten nach (15) gegen die Tensidkonzentration (Reinacrylat-System)	102

73	Auftragung des Quotienten nach (15) gegen die Tensidkonzentration (Styrol-Acrylat-System)	102
74	Auftragung von Polymerintensität gegenüber der Messtiefe. Es wird etwa 20 μm über der Oberfläche begonnen.	104
75	Differentialquotient der Polymerpeakintensität. Hilfreich, um den genauen Oberflächenpunkt zu finden.	104
76	Raman-Tiefenprofil von SDS in einem Styrol-Acrylat-Film	107
77	Raman-Tiefenprofil der FAES in einem Styrol-Acrylat-Film	108
78	Raman-Tiefenprofil von Adeka Reasoap in einem Styrol-Acrylat-Film	109
79	Raman-Tiefenprofil von SDS in einem Reinacrylat-Film	109
80	Raman-Tiefenprofil der FAES in einem Reinacrylat-Film	110
81	Raman-Tiefenprofil von Adeka Reasoap in einem Reinacrylat-Film	111

10.4 Tabellenverzeichnis

In diesem Abschnitt befindet sich eine Übersicht sämtlicher Tabellen. Hierbei sind nur die Titel der Tabellen aufgeführt. Für genauere Informationen informiere man sich an den jeweiligen Stellen im Text.

Nr.	Titel	Seite
1	Rohstoffherkunft für Tenside, petrochemisch vs. nachwachsend	10
2	Die Einwaage der verwendeten Monomere in der Styrol-Acrylat-Rezeptur	60
3	Monomereinwaagen für die Reinacrylat-Rezeptur	61
4	Anwendungstechnische Kennzahlen für die Styrol-Acrylat-Dispersionen	65
5	Anwendungstechnische Kennzahlen für die Reinacrylat-Dispersionen	65
6	Wasseraufnahme der verfilmten Dispersionen in Prozent	66
7	Resultate der Weißanlauftests der verfilmten Dispersionen	66
8	Peclet-Zahlen für die Micellen der Styrol-Acrylat-Rezeptur	68
9	Peclet-Zahlen für die Micellen der Reinacrylat-Rezeptur	68
10	Glasübergangstemperaturen und Massenanteil (w_n) der Einzelkomponenten im Polymer der Styrol-Acrylat-Rezeptur und der Reinacrylat-Rezeptur	70
11	Errechnete Glasübergangstemperaturen und Nullscherviskositäten für die verwendeten Polymere	70
12	Zusammenführung von Peclet-Zahlen und $\bar{\lambda}$ für die Styrol-Acrylat und die Reinacrylat-Dispersion	70
13	Berechnung von $\bar{\lambda}$ bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen	71
14	Geräte-Parameter für sämtliche Profilmessungen	99

15	Mittelwert und Standardabweichung (SD) bei Fünffachmessung in den Tiefen 5 und 7 μm	105
----	--	-----

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Zitate wurden durch Quellenangaben im Text deutlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Hilden, 27.03.2014

Andreas Witt