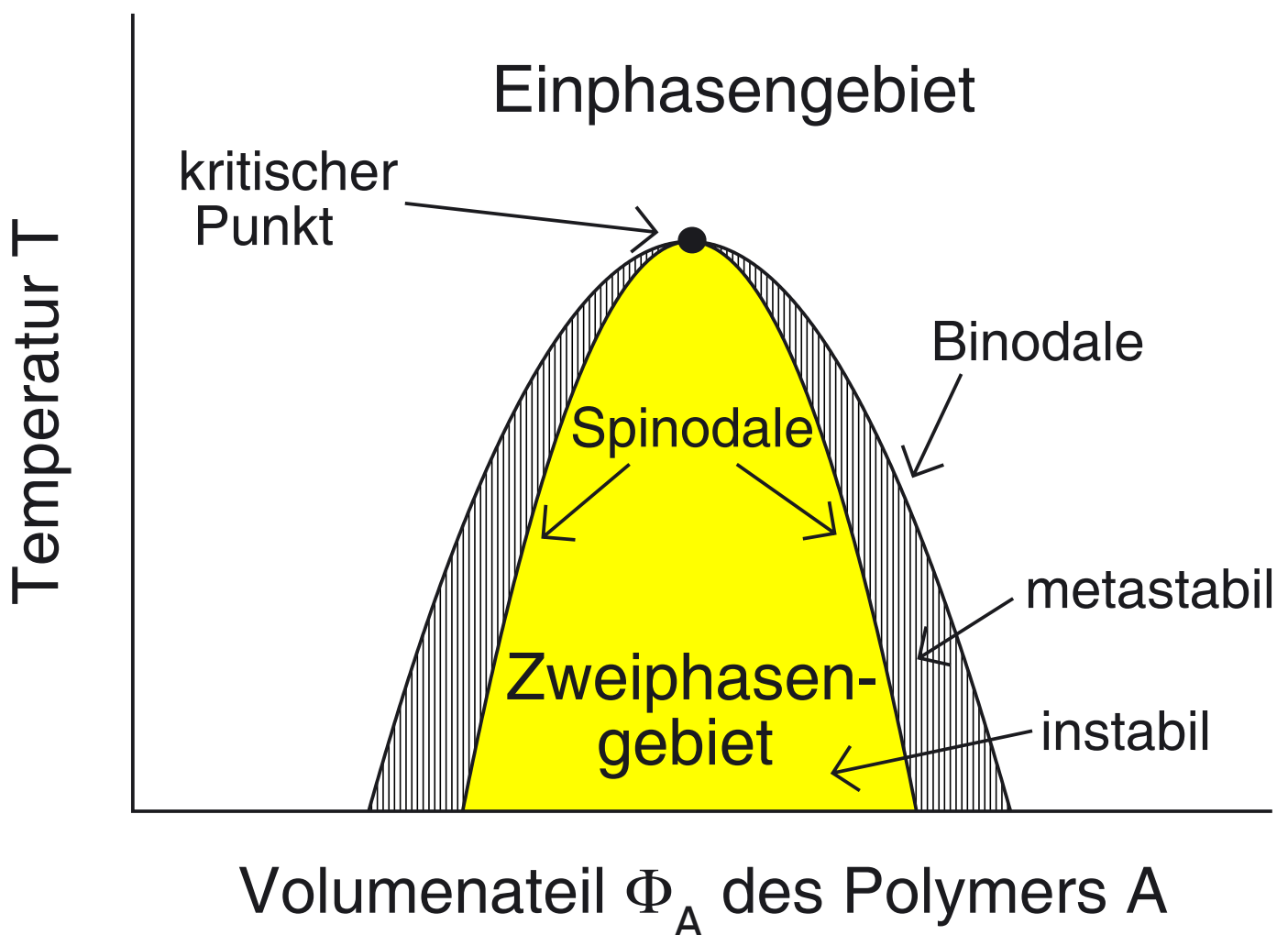


Thermodiffusion in Polymermischungen



Thermodiffusion in Polymermischungen

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von

Wolfgang Enge

Geboren am 24. Dezember 1972 in Bayreuth

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Rößler

Tag der Einreichung: 2. Juni 2004
Tag des Kolloquiums: 27. Juli 2004

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2004

Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-282-1

⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2004

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-282-1

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Flory-Huggins-Theorie	7
2.2	Phasenverhalten von Polymermischungen	9
2.2.1	Spinodale und Binodale	11
2.2.2	Trübungs-, Koexistenz- und Schattenkurven	13
2.2.3	Kritischer Punkt	18
2.2.4	Mathematische Darstellung und Kurzdefinitionen	18
2.2.5	Bemerkungen zum Wechselwirkungsparameter χ	20
2.3	Strukturfaktor $S(q)$ und Korrelationslänge ξ	21
2.3.1	Strukturfaktor $S(q)$	22
2.3.2	Korrelationslänge ξ	25
2.3.3	Potenzgesetze für Strukturfaktor $S(q)$ und Korrelationslänge ξ	26
2.4	Transportkoeffizienten in binären Systemen	28
2.4.1	Kontinuitätsgleichung für die Konzentration	28
2.4.2	Allgemeine Wärmetransportgleichung	29
2.4.3	Transportgleichungen in ihrer endgültigen Form	30
2.4.4	Diffusionskoeffizient D	32
2.4.5	Anmerkungen zum Thermodiffusionskoeffizienten D_T	35
2.5	Einfluß des Phasenübergangs auf die statischen Größen	35
2.5.1	Landau-Theorie zu Phasenübergängen 2. Ordnung	36
2.5.2	Geschichtliche Betrachtungen zur Berechnung kritischer Exponenten	40
2.5.3	Verknüpfung der kritischen Exponenten mit physikalischen Größen	45
2.6	Einfluß des Phasenübergangs auf die dynamischen Größen	46
2.6.1	Kritisches Verhalten des Diffusionskoeffizienten D in der Mean-Field-Theorie	46
2.6.2	Kritisches Verhalten des kinetischen Koeffizienten L	47
2.6.3	Kritisches Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten D_T	53
2.7	Spinodale Entmischung	54
2.7.1	Frühphase der Entmischung	55
2.7.2	Übergangs- und Spätphase der spinodalen Entmischung	58

3	Experimenteller Aufbau	61
3.1	Aufbau und Details der TDFRS-Anlage	61
3.1.1	Vorüberlegung	61
3.1.2	Idee der Anlage	62
3.1.3	Aufbau der Anlage	62
3.1.4	Bestimmung des Diffusions- (D), des Thermodiffusions- (D_T) und des Soretcoeffizienten (S_T) aus den Meßsignalen	64
3.2	Trübungsmeßgerät	66
4	Polymermischungen	69
4.1	Anforderung an das Material	69
4.2	Auswahl der Materialien	70
4.3	Probenpräparation	72
4.4	Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial T)_{c,p}$ und $(\partial n / \partial c)_{T,p}$	73
5	Polymermischungen für die TDFRS-Untersuchung	75
5.1	Polyethylenglykole	76
5.1.1	Phasendiagramm und kritischer Punkt	76
5.1.2	Diffusionskoeffizient D	76
5.1.3	Soretcoeffizient S_T und Thermodiffusionskoeffizient D_T	79
5.1.4	Andere Farbstoffe und Austausch der Endgruppen	80
5.1.5	Fazit	81
5.2	Polyisopren und Polydimethylsiloxan	82
5.2.1	Phasendiagramm und Entmischungstemperatur	82
5.2.2	Diffusionskoeffizient D	84
5.2.3	Soretcoeffizient S_T	85
5.2.4	Thermodiffusionskoeffizient D_T	85
5.2.5	Fazit	86
5.3	Polydimethylsiloxan und Polyethylmethyilsiloxan	87
6	Siloxanmischung im Einphasengebiet	89
6.1	Transportkoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang	89
6.1.1	Phasendiagramm und kritischer Punkt	89
6.1.2	Meßtechnische Fehler bei Annäherung an den Phasenübergang	90
6.1.3	Kritisches Verhalten der Transportkoeffizienten	94
6.1.4	Kritisches Verhalten des Diffusionskoeffizienten D	95
6.1.5	Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten D_T und des Soretcoeffizienten S_T	103
6.2	Variation des Molekulargewichts	105
6.2.1	Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten	106
6.2.2	Korrelation zwischen Diffusions- (D) und Thermodiffusionskoeffizient (D_T)	108

6.2.3	Abhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten D_T vom Molekulargewicht	112
6.3	Variation der Konzentration c_{PDMS}	114
7	Untersuchungen im Zweiphasengebiet	121
7.1	Oberflächeninduzierte Entmischung bei den Glykolen	121
7.2	Spinodale Entmischung bei den Siloxanen	125
7.2.1	Horizontaler Aufbau	125
7.2.2	Vertikaler Aufbau	129
8	Zusammenfassung und Ausblick	135
8.1	Zusammenfassung	135
8.2	Ausblick	138
9	Summary	139
A	Ergänzungen zur Theorie	143
A.1	Berechnung der chemischen Potentiale	143
A.1.1	Überprüfung der Gibbs-Duhem-Relation	144
A.1.2	Ableitung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m nach x , Φ und c . . .	145
A.1.3	Umrechnung des chemischen Potentials μ' in $\hat{\mu}$	145
A.2	Graphische Bestimmung der koexistierenden Phasen	147
A.3	Verallgemeinerte homogene Funktionen	149
A.4	Ergänzungen zur spinodalen Entmischung	150
A.4.1	Fouriertransformation von $\nabla \vec{j}_v(r)$	150
A.4.2	Zusammenhang zwischen Strukturfaktor $S(q)$ und $\langle \phi(q) ^2 \rangle$	151
A.4.3	Anmerkung zur Definition des Strukturfaktors bei Strobl	152
B	Gültigkeit der vereinfachten Diffusionsgleichung	153
C	Projektion des Gitters durch das Mikroskopobjektiv	157
D	Messung an einem dreikomponentigen System	159
	Literaturverzeichnis	159

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenstellung verschiedener binärer Mischungen	27
2.2	Kritische Koeffizienten für das 3d-Ising Modell mit eindimensionalen Ordnungsparameter	43
2.3	Zusammenstellung der Skalenrelationen	45
4.1	Zusammenstellung verschiedener binärer Polymermischungen	70
4.2	Zusammenstellung der ausgewählten binären Polymermischungen	72
4.3	Zusammenstellung der Siloxane	72
4.4	Kontrastfaktoren für die PDMS / PEMS-Mischungen	73
5.1	Zusammenstellung der Amplituden und der Relaxationszeiten für verschiedene Systeme aus PDMS-A11 und PIP	87
6.1	Volumenverhältnisse bei PDMS 16398 / PEMS 21970 2 °C unterhalb der Entmischungstemperatur	90
6.2	Fitparameter des Diffusionskoeffizienten	99
6.3	Aktivierungsenergie und Amplitude des Thermodiffusionskoeffizienten bei verschiedenen Molekulargewichtskombinationen	108
6.4	Fitwerte und Fitparameter des massenabhängigen Thermodiffusionskoeffizienten	113
6.5	Werte für den konzentrationsabhängigen Flory-Huggins-Parameter	116
6.6	Aktivierungsenergie und Amplitude des Thermodiffusionskoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen	119
D.1	Zusammenstellung der Meßdaten des dreikomponentigen Systems	159

Abbildungsverzeichnis

2.1	Gittermodell zur Berechnung der Mischungsentropie	8
2.2	Stabilitätskriterium	10
2.3	Freie Mischungsenthalpie und zugehöriges Phasendiagramm	11
2.4	Aufteilung der freien Mischungsenthalpie und des Phasendiagramms in verschiedene Konzentrationsbereiche	12
2.5	Sprung in das Zweiphasengebiet für drei verschiedene Konzentrationen . .	15
2.6	Phasendiagramm für ein quasibinäres System	16
2.7	Phasendiagramm für ein quasibinäres System	17
2.8	Verlauf des thermodynamischen Potentials in der Landau-Theorie	37
2.9	Koexistenzkurve einer Polymermischung	40
3.1	Skizze des experimentellen TDFRS-Aufbaus	62
3.2	Aufbau zur Trübungsmessung und transmittierte Laserleistung	67
3.3	Makroskopische Phasenseparation am Beispiel einer Glykolmischung	67
4.1	Strukturformeln der Einzelkomponenten	71
5.1	Phasendiagramm der Mischung PEG 600 / PPG 1000	77
5.2	Heterodynes Meßsignal einer Mischung aus PEG 600 / PPG 1000	78
5.3	Diffusionskoeffizienten von PEG 600 / PPG 1000 mit TDFRS und Lichtstreuung	79
5.4	Heterodynes Meßsignal einer Mischung aus PEG 600 / PPG 1000	81
5.5	Langzeitmessung einer Mischung aus PEG 600 / PPG 1000	82
5.6	Relaxationszeit, heterodyne Beugungseffizienz und Verhältnis aus heterodyner Beugungseffizienz und Relaxationszeit für die kritische Mischung PEG 600 / PPG 1000	83
5.7	Diffusionszeiten und Amplituden für PIP / PDMS-A11.	84
5.8	Heterodyne Beugungseffizienz für PDMS-A11 / Chinizarin, PDMS-A11 / BG210, Chinizarin und PDMS-A11 / PIP	86
5.9	Heterodyne Beugungseffizienz jeweils für PDMS und PEMS mit dem Farbstoff Chinizarin	88
6.1	Temperaturkorrektur des Diffusionskoeffizienten	91
6.2	Heterodyne Beugungseffizienz bei Annäherung an den Phasenübergang . .	94

6.3	Diffusionskoeffizient als Funktion der reduzierten Temperatur	96
6.4	Darstellung der normierten Relaxationsfunktionen und Ratenverteilungen .	97
6.5	Darstellung der Fitfunktionen für den Diffusionskoeffizienten	100
6.6	Diffusionskoeffizient aufgespalten Hintergrundanteil und kritischen Anteil .	101
6.7	Soret- und Diffusionskoeffizient bei Annäherung an den Phasenübergang .	103
6.8	Thermodiffusionskoeffizient bei Annäherung an den Phasenübergang	104
6.9	Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Molmassen	106
6.10	Thermodiffusionskoeffizienten bei verschiedenen Molmassen	107
6.11	Normierter Thermodiffusionskoeffizient bei verschiedenen Molmassen . . .	109
6.12	Vergleich der Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten bei ver- schieden Molmassen	110
6.13	Soretkoeffizienten bei verschiedenen Molmassen	111
6.14	Thermodiffusionskoeffizient als Funktion der Molmasse	112
6.15	Fit des massenabhängigen Thermodiffusionskoeffizienten	113
6.16	Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Konzentrationen und Molmassen .	115
6.17	Berechneter inverser Strukturfaktor und die Aufteilung in den nichtwechsel- wirkenden Anteil und den Wechselwirkungsanteil	116
6.18	Thermodiffusions- und Soretkoeffizient bei verschiedenen Konzentrationen und Molmassen	117
6.19	Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten bei verschiedenen Kon- zentrationen	118
7.1	Direkte Beobachtung des Entmischungsmusters	121
7.2	Benetzung der Fensteroberflächen während der spinodalen Entmischung von PEG 600 / PPG 1000	122
7.3	Zwei koexistierende Phasen in Kontakt zu einem Feststoff	124
7.4	Aufbau des Kleinwinkelstreuexperimentes	125
7.5	Kleinwinkelstreubilder nach dem Quench in das Zweiphasengebiet	126
7.6	Zeitliche Entwicklung des Streuvektors im Zweiphasengebiet	127
7.7	Einschreiben eines Ringes bei horizontalem Aufbau	128
7.8	Vertikaler Aufbau zum Einschreiben eines zylindersymmetrischen Tempera- turgradienten	130
7.9	Einschreiben eines Ringes	131
7.10	Benetzung der Fensteroberflächen nach Abschalten des Schreiblasers	133
A.1	Graphische Bestimmung der koexistierenden Phasen	149
C.1	Geometrische Abbildung eines Objekts durch ein Linsensystem	157
D.1	TDFRS-Signal eines dreikomponentigen Systems	160

Feynman, Richard Philips (1918 - 1988)
Nobel Lecture, December 11, 1965

We have a habit in writing articles published in scientific journals to make the work as finished as possible, to cover up all the tracks, to not worry about the blind alleys or describe how you had the wrong idea first, and so on. So there isn't any place to publish, in a dignified manner, what you actually did in order to get to do the work.

<http://nobelprize.org/physics/laureates/1965/feynman-lecture.html>

Kapitel 1

Einleitung

1856 und 1879 entdeckten LUDWIG [137] und SORET [190] unabhängig voneinander, daß ein Temperaturgradient in mehrkomponentigen Systemen einen Massenstrom auslöst. Die Kopplung zwischen Temperatur und Konzentration bezeichnet man deshalb als Ludwig-Soret-Effekt. Sie wird durch den Thermodiffusionskoeffizienten D_T charakterisiert. Im folgenden werden nur binäre Mischungen betrachtet. In einem einfachen Experiment zur Messung des Thermodiffusionskoeffizienten bringt man die binäre Flüssigkeit zwischen zwei temperierte Metallplatten unterschiedlicher Temperatur mit bekanntem Abstand und mißt den zeitlichen Verlauf der sich einstellenden Konzentrationsverteilung. Eine der beiden Substanzen reichert sich aufgrund des Ludwig-Soret-Effekts in den wärmeren, die andere in den kälteren Bereichen an. Der zeitliche Verlauf des Experiments ist durch den Interdiffusionskoeffizienten D gekennzeichnet. Das Maß für die erreichbare Konzentrationsänderung durch den Ludwig-Soret-Effekt ist der Soretkoeffizient $S_T = D_T/D$, der als Quotient aus Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizient definiert ist.

Der Ludwig-Soret-Effekt bietet also in zweikomponentigen Flüssigkeiten die Möglichkeit, eine teilweise Separation von Flüssigkeiten zu erreichen. Diese Eigenschaft ist besonders in der Nähe des Phasenübergangs binärer Mischungen interessant, bei dem die Mischung von sich aus in zwei getrennte flüssige Phasen separiert. Binäre Mischungen sind im allgemeinen nicht für jede Temperatur und für jede Konzentration miteinander mischbar. Als Funktion der Temperatur kann eine obere oder eine untere Mischungslücke, oder beides, auftreten. Bei der sogenannten kritischen Konzentration und Temperatur geschieht diese Entmischung kontinuierlich, und der Vorgang ist durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung gekennzeichnet. Bei Annäherung an den kritischen Punkt aus dem Einphasengebiet beobachtet man ein Anwachsen der Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen. Die besondere Faszination bei Experimenten am kritischen Punkt liegt in der Universalität begründet. Die Korrelationslänge übersteigt hier mikroskopische Längenskalen. Das kritische Verhalten der Transportkoeffizienten ist deshalb unabhängig von der untersuchten Mischung und zeigt ein universelles Skalenverhalten als Funktion des Temperaturabstandes zum kritischen Punkt. Viele Transportkoeffizienten divergieren oder verschwinden aufgrund dieser langreichweitigen Konzentrationfluktuationen am kritischen Punkt. Im Vergleich dazu haben die Transportkoeffizienten für große Temperaturabstände vom Phasenübergang

eine nur sehr schwache Temperaturabhängigkeit. Die genaue Kenntnis des kritischen Verhaltens der Transportkoeffizienten ist aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit und der anormalen Werte von großer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung [139, 184].

1954 ging VAN HOVE [94] noch davon aus, daß die Eigenschaften der Transportkoeffizienten, die nicht thermodynamischer Natur sind, durch Stöße auf molekularer Ebene bestimmt werden und durch die langreichweitigen Fluktuationen nicht gestört werden. Somit wurde das kritische Verhalten der Transportkoeffizienten mit der Änderung ihres thermodynamischen Anteils erklärt. Ende der 50er und in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts stellte man jedoch in mehreren Experimenten fest, daß diese Annahmen falsch sind und den Experimenten widersprechen [181]. Die Experimente konnten Anfang und Mitte der 70er Jahre durch die Modenkopplungsrechnung und dynamische Renormierungsgruppenrechnungen erklärt werden [92, 186].

Erste theoretische Überlegungen zum Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten am Phasenübergang können bei KAWASAKI [103] in der Veröffentlichung von 1966 gefunden werden, der einen konstanten Thermodiffusionskoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang vorhersagte.

1968 berechnete SWIFT [196] mit Argumenten der Modenkopplung den Thermodiffusionskoeffizienten zu $D_T \propto (T - T_c)^{(\gamma + \eta - 2\nu)/2}$, was zum damaligen Kenntnisstand eine schwache Divergenz des Thermodiffusionskoeffizienten bedeutete. Bei dem Term $(\gamma + \eta - 2\nu)/2$ handelt es sich um eine Skalenrelation für kritische Exponenten, die nach heutigen Erkenntnissen exakt erfüllt wird, $(\gamma + \eta - 2\nu)/2 = 0$.

Diese Ergebnisse standen im starken Widerspruch zu den Schlußfolgerungen von PAPOULAR [159], der eine sehr starke Divergenz des Soretkoeffizienten mit dem Skalenverhalten $S_T \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ ($\gamma \approx 4/3$) erwartete. Dies führte PAPOULAR einerseits auf eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten $D \propto (T - T_c)^{\gamma/2}$ und andererseits auf eine Divergenz des Thermodiffusionskoeffizienten $D_T \propto (T - T_c)^{-\gamma/2}$ zurück.

Einen anderen Weg beschritten ANISIMOV et al. [6, 8] mit der Isomorphismustheorie des Phasenübergangs, die wiederum ein konstantes Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten am Phasenübergang prognostiziert. MISTURA erhielt mit ähnlichen Argumenten die gleichen Ergebnisse [147, 148].

Die genauesten Ergebnisse aus dem Bereich der Theorie resultieren aus dynamischen Renormierungsgruppenrechnungen. Die erste Rechnung wurde 1976 von SIGGIA et al. durchgeführt [186]. Die neueste Rechnung stammt aus dem Jahre 1998 von FOLK und MOSER [67]. In beiden Veröffentlichungen ist für den Thermodiffusionskoeffizienten kein kritisches Verhalten zu erwarten; er bleibt konstant.

Während die theoretischen Vorhersagen zum kritischen Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten bis auf eine einzige Ausnahme eindeutig sind, sind die experimentellen Ergebnisse für den Thermodiffusionskoeffizienten in der Literatur sehr umstritten.

1956 experimentierte THOMAS mit einer Mischung aus Nitrobenzol und n-Hexan nahe des flüssig-flüssig Phasenübergangs und stellte eine Divergenz des Soretkoeffizienten fest [199]. THOMAS folgte aus theoretischen Überlegungen und seinen gemessenen Werten für den Soretkoeffizienten, daß nur der thermodynamische Anteil im Diffusionskoeffizienten Ursache für das kritische Verhalten des Soretkoeffizienten sein kann, und der Thermo-

diffusionskoeffizient kein kritisches Verhalten zeigt. 1957 haben CLAEISSON und SUNDELOF den Diffusionskoeffizienten für diese Mischung bestimmt [40], so daß erst dann aus Kenntnis von Soretkoeffizient und Diffusionskoeffizient die Berechnung des Thermodiffusionskoeffizienten möglich war. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, daß der Soretkoeffizient am Phasenübergang divergiert, weil einerseits der Thermodiffusionskoeffizient divergiert und andererseits der Diffusionskoeffizient gegen Null strebt. 1966 bestätigten HAASE und BIERNERT mit Messungen an einer Mischung aus Wasser und Triäthylamin diese Aussage [85]. Experimentelle Schwierigkeiten verhinderten allerdings Messungen in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs. TICHACEK und DRICKAMER [200] studierten 1957 eine Mischung aus Isooktan und Perfluoroheptan. Die konzentrationsabhängigen Messungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen um die kritische Konzentration herum durchgeführt. Die Experimentatoren beobachteten für dieses System ebenfalls einen Anstieg des Soretkoeffizienten, aber eine Aussage über das quantitative Temperaturverhalten war nicht möglich.

GIGLIO und VENDRAMINI [76] waren 1975 die Ersten, die mit einer optischen Diffusionszelle am System Anilin und Cyclohexan das Skalenverhalten des Soretkoeffizienten zu $S_T \propto (T - T_c)^{-0.73}$ bestimmten. T_c ist die kritische Entmischungstemperatur. Der Thermodiffusionskoeffizient blieb bei Annäherung an den Phasenübergang konstant. Diese experimentelle Studie lieferte bis zum heutigen Zeitpunkt das einzige quantitative Ergebnis in niedermolekularen flüssigen Mischungen. WIEGAND [118] war in der Lage mit Hilfe der Meßmethode *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) die gemessenen Soretkoeffizienten von GIGLIO und VENDRAMINI zu verifizieren. Der Thermodiffusionskoeffizient war aber in den Messungen von WIEGAND nicht konstant, sondern nahm in dem untersuchten Temperaturbereich $T - T_c \approx 20$ K bis 1 K oberhalb des kritischen Punktes um 30 % ab.

Die Messung von Transportkoeffizienten ist generell in der Nähe des kritischen Punktes in binären Systemen eine sehr schwierige Aufgabe, was auch die dargestellten Literaturergebnisse zeigen. Zur Messung von Transportkoeffizienten muß das System durch äußere Störungen aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand gebracht werden, was beim Ludwig-Soret-Effekt durch Anlegen eines Temperaturgradienten geschieht. Die Änderung der Transportkoeffizienten ist in der Nähe des Phasenübergangs eng mit dem Temperaturabstand zum kritischen Punkt verknüpft. Im Experiment mittelt man die Meßgrößen durch den angelegten Temperaturgradienten über einen bestimmten Temperaturbereich. Diese Mittelung kann für die verschiedenen Meßgrößen unterschiedlich ausfallen, je nach dem wie stark die Änderung der Meßgröße bei Annäherung an den Phasenübergang ist und auf welche Art und Weise die Meßgröße bestimmt wird. Die wichtigste Forderung an das Experiment zur Messung von Transportkoeffizienten in der Nähe des kritischen Punktes ist deshalb ein kleiner Temperaturgradient, der jedoch die treibende Kraft für den Ludwig-Soret-Effekt darstellt. Die Verwendung kleiner Temperaturgradienten führt damit zu kleineren Meßsignalen. Die quantitative Erfassung des Thermodiffusions- und des Soretkoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs stellt aufgrund des vorgetragenen Sachverhaltes eine besondere Herausforderung an den Experimentator und seine experimentelle Meßmethode dar. Unter diesem Gesichtspunkt müssen auch die Literaturergebnisse bewertet werden. Der Einsatz moderner Laseroptik zur Detektion der resultie-

renden Konzentrationsgradienten ermöglichte es, die eingesetzten Temperaturgradienten um 2–3 Größenordnungen zu reduzieren. Im Falle der Experimente von THOMAES (Seite 194 in [203]) und HAASE et al. [85] betrugen die eingesetzten Temperaturgradienten 10^3 – 10^4 K/m. GIGLIO und VENDRAMINI [76] bzw. WIEGAND konnten im Gegensatz dazu den Temperaturgradienten auf 10^0 – 10^2 K/m verringern. Man kann festhalten, daß alle betrachteten Experimente eine Divergenz des Soretkoeffizient bei Annäherung an den Phasenübergang zeigen [76, 85, 118, 199]. Messungen mit kleinerem Temperaturgradienten beobachteten einen konstanten bzw. abnehmenden Thermoeffusionskoeffizienten [76, 118], wohingegen bei größerem Temperaturgradienten eine Divergenz des Thermoeffusionskoeffizienten festgestellt wurde [40, 85, 199].

Der Einsatz moderner Laseroptik bietet sich nicht nur zur Detektion an, sondern auch zum lokalen Heizen der Probe und damit zur Erzeugung der Temperaturgradienten. In der Literatur sind bereits verschiedene Methoden beschrieben, um Mischungen in der Nähe des Phasenübergangs mit Hilfe von Laserstrahlen, aufgrund kritischer Anomalien physikalischer Größen, effektiv zu manipulieren. POHL [165] war 1980 der Erste, der mit einer holographischen Gittermethode eine kritische Mischung untersuchte. Diese Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser hat eine obere Mischungslücke, so daß sie mit Hilfe eines Laserstrahls in das Zweiphasengebiet erhitzt werden konnte. Im Einphasengebiet beobachtete er, daß induzierte Konzentrationsänderungen wieder exponentiell relaxierten. Erhitzte er die Probe mit dem holographischen Gitter in das Zweiphasengebiet, so beobachtete er ein Anwachsen der induzierten Konzentrationsänderung, die nach dem Abkühlen der Probe zurück in das Einphasengebiet wieder exponentiell relaxierten. WIEGAND verwendete wie oben beschrieben TDFRS, um die Thermoeffusion an der Mischung Cyclohexan und Anilin zu bestimmen. 1997 zeigten BUNKIN et al. [27] mit Hilfe von Lasern, daß lichtinduzierte Barodiffusion als effektiver Mechanismus dienen kann, um eine geschichtete Lösung in den metastabilen Bereich zu kühlen. Barodiffusion ist Kopplung des Massentransports an einen Druckgradienten. 1998 und 1999 untersuchten BUIL et al. [26] und DELVILLE et al. [46] Phasenübergänge erster Ordnung in flüssigen Mischungen mit holographischen Gittern und leicht fokussierten Laserstrahlen.

Problemstellung

Die Meßmethode TDFRS verwendet Laserstrahlen sowohl zum Heizen der Probe als auch zur Detektion der sich einstellenden Konzentrationsverteilung. Diese Meßmethode ermöglicht deshalb die präzise Bestimmung des Thermoeffusionskoeffizienten, bei der äußerst kleine Temperaturgitter mit Amplituden von $10\ \mu\text{K}$ und einer definierten Längenskala im Mikrometerbereich aufgeprägt werden können. Als Folge des Temperaturgitters entsteht ein Konzentrationsgitter, das durch einen Leselaser abgetastet wird. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird dieses Experiment mehrmals in identischer Form zur Mittelung der Meßdaten wiederholt. Die Anwendung von TDFRS auf Polymermischungen stellt im Vergleich zu den niedermolekularen Mischungen aufgrund der typischerweise 2–3 Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten eine sehr anspruchsvolle und zeitaufwendige Aufgabe für den Experimentator dar. Es müssen sehr lange Equilibrierungszeiten

eingehalten werden, da zusätzlich der Diffusionskoeffizient am Phasenübergang verschwindet und damit eine Verlangsamung der Systemdynamik eintritt. Dies erfordert die Verwendung kleiner Streifenabstände, um die Messungen in endlicher Zeit durchführen zu können. Mit der Verkleinerung des Streifenabstandes sinkt der erzielbare Temperaturgradient, so daß ein Kompromiß zwischen diesen beiden Beschränkungen gefunden werden muß.

Aufgrund der dargestellten experimentellen Problematik existieren nur für die niedermolekulare Mischung aus Anilin und Cyclohexan quantitative Messungen zum Thermodiffusionskoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs. Die experimentellen Herausforderungen steigen in der Materialklasse der Polymermischungen weiter an, so daß für diese Systeme verständlicherweise keine Meßdaten in der Literatur zu finden sind. Dabei ist gerade bei Polymermischungen zu erwarten, daß die Konzentrationsänderung größer als in niedermolekularen Systemen ist [124]. Dies kann man aus thermischen Feldflußfraktionierungsmessungen an Polymerlösungen ableiten, die einen molekulargewichtsunabhängigen Thermodiffusionskoeffizienten beobachtet haben [74, 113, 124]. Da der Diffusionskoeffizient in Polymermischungen für mittlere Konzentrationsbereiche um 1–2 Größenordnungen kleiner ist, wächst der Soretkoeffizient um diesen Faktor an. Dieser Effekt verstärkt sich bei Annäherung an den Phasenübergang weiter, so daß der Ludwig-Soret-Effekt in Polymermischungen am Phasenübergang eine große Rolle spielt.

In der Literatur findet man einige Veröffentlichungen, die sich in Computersimulationen [9, 98, 132, 133] oder in Experimenten [164, 202] mit der Dynamik des Entmischungsprozesses von Polymermischungen und niedermolekularen Flüssigkeiten bei angelegtem Temperaturgradienten befassen. Bei allen Arbeiten wird der Massentransport aufgrund des Ludwig-Soret-Effekts vernachlässigt, der jedoch in der Umgebung des kritischen Punktes einen signifikanten Einfluß haben kann. Der Ludwig-Soret-Effekt bietet darüber hinaus die Möglichkeit, durch Anwendung fokussierter Laserstrahlen den Entmischungsprozeß auf kleinen Längenskalen kontrolliert und örtlich flexibel zu stören. Damit ist eine gezielte Manipulation der Konzentrationsverteilung möglich. In der Literatur wurden dazu bisher nur wenige Verfahren diskutiert [102, 131]. Im Rahmen des Projekts A8 im SFB481 werden die Messungen im Zweiphasengebiet durch Computersimulationen, die erstmals den Einfluß der Thermodiffusion bei der spinodalen Entmischung berücksichtigen, von KREKHOV und KRAMER begleitet.

Die Messungen des Thermodiffusionskoeffizienten im Einphasengebiet werfen die Frage auf, ob in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs in Polymermischungen das gleiche Skalenverhalten wie in der niedermolekularen Mischung aus Cyclohexan und Anilin zu erwarten ist. Für den Diffusionskoeffizienten konnte bereits experimentell gezeigt werden [143, 194], daß unmittelbar am Phasenübergang Polymermischungen in die Klasse niedermolekularer binärer Mischungen hinsichtlich des kritischen Verhaltens eingeordnet werden können und die Natur der Polymere nicht zum Tragen kommt. Die polymeren Eigenschaften treten erst beim Übergangsverhalten des Diffusionskoeffizienten von Ising zu Mean-Field auf [143, 144]. Sollte der Thermodiffusionskoeffizient am Phasenübergang konstant sein, lassen sich diese Beobachtungen auf den Soretkoeffizienten übertragen. Zudem ist in Polymermischungen eine Änderung der Polymerisationsgrade der beiden Mischungspartner möglich, ohne allzu sehr die chemischen Eigenschaften der Mischung zu verändern.

Damit kann die Molekulargewichtsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten studiert und eine eventuell bestehende Korrelation zum Diffusionskoeffizienten aufgedeckt werden. Eine Variation des Molekulargewichts bietet außerdem die Möglichkeit, die Entmischungstemperatur des untersuchten Polymergemischs nach Wunsch zu verschieben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll das prinzipielle Wissen zum Verständnis des physikalischen Verhaltens von flüssigen Polymermischungen im Ein- und Zweiphasengebiet vorgestellt werden. Dazu befaßt sich der folgende Abschnitt 2.1 mit der Flory-Huggins-Theorie, mit der im daran anschließenden Abschnitt 2.2 das Phasenverhalten von Polymermischungen diskutiert wird. Dabei sind zur physikalischen Charakterisierung Begriffe wie Strukturfaktor und Korrelationslänge wichtig, die in Abschnitt 2.3 definiert werden. Zur Analyse der Dynamik werden in Abschnitt 2.4 Transportgleichungen für die Masse und die Wärme eingeführt. Der Phasenübergang beeinflusst im Einphasengebiet das Verhalten der statischen (Abschnitt 2.5) und dynamischen (Abschnitt 2.6) Größen. Dynamische Theorien wie Renormierungsgruppen- und Modenkopplungsrechnung sind in der Lage das kritische Verhalten der dynamischen Größen zu beschreiben. Abschnitt 2.7 dehnt die physikalische Beschreibung auf das Zweiphasengebiet aus.

2.1 Flory-Huggins-Theorie

Die Flory-Huggins-Theorie [63, 109, 121, 195] hat sich als sehr nützlich erwiesen, um das Phasenverhalten von Polymermischungen zu verstehen. Es lassen sich zwar keine Phasendiagramme quantitativ vorhersagen, doch liefert diese Theorie ein gutes Verständnis dafür, warum Polymere im allgemeinen schlechter mischbar sind als niedermolekulare Flüssigkeiten, und warum es zur Aufspaltung in zwei Phasen kommt.

Die veränderlichen thermodynamischen Größen sind in binären Mischungen die Temperatur T , der Druck p , die Volumenverhältnisse Φ_A und Φ_B der zusammengemischten Polymere A und B mit den Polymerisationsgraden N_A und N_B . Die Volumenverhältnisse $\Phi_A(n_A, n_B)$ und $\Phi_B(n_A, n_B)$ sind Funktionen der Teilchenzahlen n_A und n_B der beiden Komponenten. Das relevante thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie $G(p, T, n_A, n_B)$. Im folgenden wird nur die freie Mischungsenthalpie verwendet:

$$\Delta G_m = G_{AB} - (G_A + G_B) \quad (2.1)$$

Die Größe G_{AB} ist die freie Enthalpie des Gesamtsystems, G_A und G_B sind die freien Enthalpien der ungemischten Komponenten A und B .

Die Flory-Huggins-Theorie liefert eine Methode zur physikalischen Beschreibung des Wertes ΔG_m . ΔG_m setzt sich aus der Enthalpie der Mischung ΔH_m bei konstanter Entropie und der Mischungsentropie ΔS_m bei konstantem Druck zusammen

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m. \quad (2.2)$$

Um den Anteil der Mischungsentropie ΔS_m abzuschätzen, wird ein Gittermodell verwendet. Es wird die Anzahl der Konfigurationsmöglichkeiten berechnet, beide Polymere auf ein vorgegebenes Gitter aufzubringen, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Außer dem Verbot der Doppelbesetzung wird keine weitere Wechselwirkung zwischen den Teilchen berücksichtigt. Da jedes Monomer genau einen Gitterplatz besetzt, lassen sich die Volumenbruchteile Φ_A und Φ_B als Funktionen der Teilchenzahlen n_A und n_B beschreiben:

$$\Phi_A = \frac{N_A n_A}{N_A n_A + N_B n_B}, \quad \Phi_B = \frac{N_B n_B}{N_A n_A + N_B n_B} \quad (2.3)$$

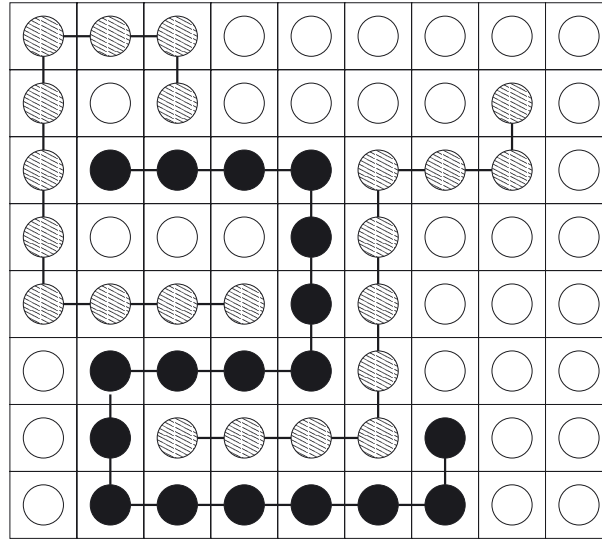


Abbildung 2.1: Gittermodell zu Berechnung der Mischungsentropie. Jedes Monomer besetzt einen Gitterplatz. Die schwarzen und die gestreiften Kreise stellen die beiden Polymerkomponenten A und B dar. Freie Gitterplätze sind weiß.

Jetzt muß noch die Wechselwirkung zwischen den Teilchen berücksichtigt werden. Zur einfachen Berechnung dieses Beitrags ersetzt man die kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Teilchen durch eine gemittelte Wechselwirkung, die durch den Wechselwirkungsparameter $\chi \propto \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ charakterisiert wird. ϵ_{ij} ist die Wechselwirkungsenergie eines Monomers der Sorte i mit einem Monomer der Sorte j .

Als Ergebnis erhält man schließlich die freie Mischungsenthalpie [109]

$$\Delta G_m = RT \left[\underbrace{\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B}_{\text{Entropie-Anteil}} + \underbrace{\chi \Phi_A \Phi_B}_{\text{Wechselwirkungs-Anteil}} \right] \quad (2.4)$$

pro Mol an Monomeren mit der allgemeinen Gaskonstanten R .

In der Literatur bezeichnet man die Flory-Huggins-Theorie auch als Mean-Field-Theorie, da die Wechselwirkung der Teilchen untereinander durch die Wechselwirkung eines Teilchens mit einem mittleren Feld ersetzt wird. Es werden explizit keine Konzentrationsfluktuationen berücksichtigt. Diese werden aber gerade an Phasenübergängen wichtig, so daß Mean-Field-Theorien im allgemeinen ihre Gültigkeit unmittelbar am Phasenübergang verlieren (Abschnitt 2.5.1, S. 36).

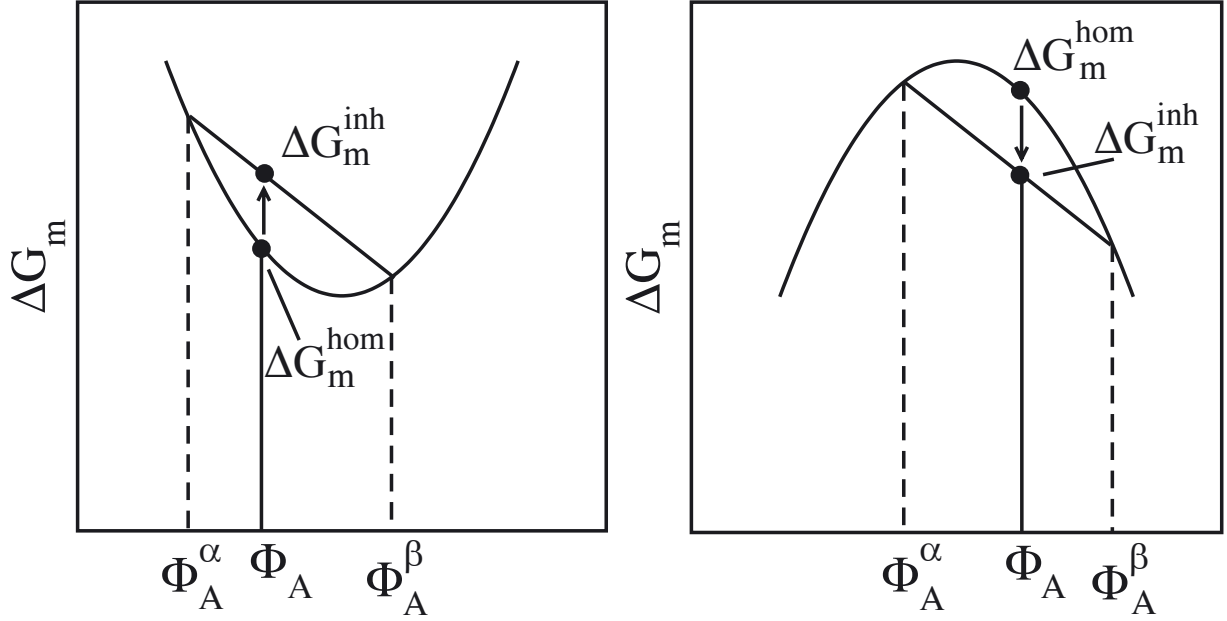
2.2 Phasenverhalten von Polymermischungen

Zwei flüssige Polymerschmelzen sind nicht für jede Temperatur und für jedes Konzentrationsverhältnis miteinander mischbar. Ausgehend von Gleichung 2.4 wird das Phasenverhalten binärer Polymermischungen diskutiert. Eine homogene Phase bildet sich nur dann aus, wenn der Endzustand eine geringere freie Mischungsenthalpie als der Ausgangszustand besitzt,

$$\Delta G_m < 0. \quad (2.5)$$

Dies ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung. Allerdings lassen sich aus dieser Bedingung bereits einige physikalische Konsequenzen ziehen. Die Argumente des Logarithmus in Gleichung 2.4 sind immer kleiner eins, so daß der Entropie-Anteil stets negativ ist. Der Entropie-Anteil ist aber im Gegensatz zu niedermolekularen Mischungen um die Faktoren N_i reduziert. Im Spezialfall sehr langer Polymerketten geht der Entropiegewinn deshalb gegen Null, und es entscheidet allein der Wechselwirkungsanteil, ob es zur Mischung kommt. Bei den meisten Mischungen sind anziehende Dispersionskräfte (van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Teilchen wirksam, so daß die drei Wechselwirkungsenergien ϵ_{AA} , ϵ_{BB} und ϵ_{AB} negativ sind. Für Dispersionskräfte ist die Wechselwirkungsenergie $\epsilon_{AB} = -\sqrt{|\epsilon_{AA}||\epsilon_{BB}|}$ [71]. Der Wechselwirkungsparameter χ ist deshalb für Dispersionskräfte immer $\chi \propto -\sqrt{|\epsilon_{AA}||\epsilon_{BB}|} + (1/2)(|\epsilon_{AA}| + |\epsilon_{BB}|) \propto (1/2)(\sqrt{|\epsilon_{AA}|} - \sqrt{|\epsilon_{BB}|})^2 > 0$. Dies hat zur Konsequenz, daß Polymere mit hohem Molekulargewicht schlechter mischbar sind.

Eine negative freie Mischungsenthalpie $\Delta G_m < 0$ reicht noch nicht aus, um zu entscheiden, ob sich eine homogene Phase ausbilden wird. Desweiteren muß das System auf die Stabilität gegenüber lokalen Konzentrationsfluktuationen untersucht werden. Diese Konzentrationsänderungen relaxieren wieder, wenn die freie Mischungsenthalpie bei dieser Störung größer ist. Eine homogene Phase mit der freien Mischungsenthalpie ΔG_m^{hom} und der Konzentration Φ_A spaltet bei einer Konzentrationsfluktuation in zwei Phasen α und β mit den



(a) Bei konvexem Kurvenverlauf erhöht eine Konzentrationsfluktuation die freie Mischungsenthalpie ΔG_m , und die Fluktuation klingt wieder ab.

(b) Bei konkavem Kurvenverlauf verringert eine Konzentrationsfluktuation die freie Mischungsenthalpie ΔG_m , und die homogene Mischung spaltet in zwei neue Phasen Φ_A^α und Φ_A^β auf.

Abbildung 2.2: Das Stabilitätskriterium.

Konzentrationen Φ_A^α und Φ_A^β auf (Abb. 2.2). Aus Gründen der Konzentrationserhaltung gilt $\Phi_A = \Phi_\alpha \Phi_A^\alpha + \Phi_\beta \Phi_A^\beta$. Φ_α und Φ_β sind die normierten Volumenanteile der Phasen α und β . Die gesamte freie Mischungsenthalpie ΔG_m^{inh} der Phasen α und β errechnet sich zu $\Delta G_m^{\text{inh}} = \Phi_\alpha \Delta G_m(\Phi_A^\alpha) + \Phi_\beta \Delta G_m(\Phi_A^\beta)$. Φ_α und Φ_β können ersetzt werden, wenn man die Normierungsbedingung $\Phi_\alpha + \Phi_\beta = 1$ und die Konzentrationserhaltung $\Phi_A = \Phi_\alpha \Phi_A^\alpha + \Phi_\beta \Phi_A^\beta$ berücksichtigt:

$$\Phi_\alpha = (\Phi_A^\beta - \Phi_A) / (\Phi_A^\beta - \Phi_A^\alpha), \quad (2.6)$$

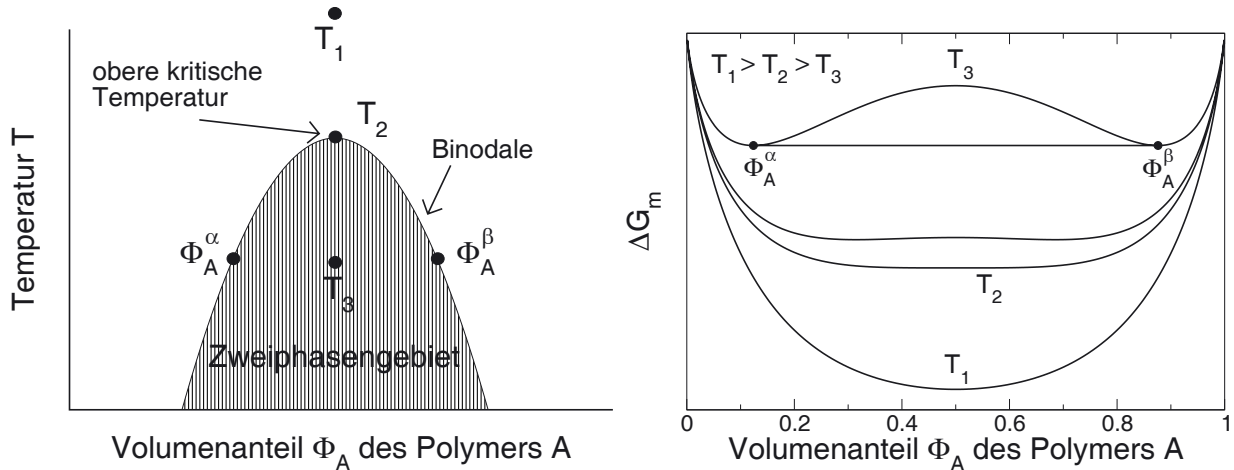
$$\Phi_\beta = (\Phi_A - \Phi_A^\alpha) / (\Phi_A^\beta - \Phi_A^\alpha) \quad (2.7)$$

Daraus kann die Stabilitätsbedingung formuliert werden:

$$\Delta G_m^{\text{hom}}(\Phi_A) < \Delta G_m^{\text{inh}}(\Phi_A) = \frac{\Phi_A^\beta - \Phi_A}{\Phi_A^\beta - \Phi_A^\alpha} \Delta G_m(\Phi_A^\alpha) + \frac{\Phi_A - \Phi_A^\alpha}{\Phi_A^\beta - \Phi_A^\alpha} \Delta G_m(\Phi_A^\beta). \quad (2.8)$$

$\Delta G_m^{\text{inh}}(\Phi_A)$ liegt auf einer Geraden, die die Punkte $(\Phi_A^\alpha, \Delta G_m(\Phi_A^\alpha))$, $(\Phi_A^\beta, \Delta G_m(\Phi_A^\beta))$ miteinander verbindet (Abb. 2.2). Im Falle eines konvexen Kurvenverlaufes bleibt die Mischung bei Konzentrationsfluktuationen einphasig (Abb. 2.2(a)). Die freie Mischungsenthalpie wird

in diesem Fall größer. Fluktuationen relaxieren wieder. Bei konkavem Kurvenverlauf ist es genau umgekehrt, und es kommt zur Phasentrennung (Abb. 2.2(b)).



(a) Ein Phasendiagramm mit einer unteren Mischungslücke und einer oberen Entmischungstemperatur T_2 . Der gestrichelte Bereich unterhalb der Kurve liegt im Zweiphasengebiet. Der Bereich oberhalb der Kurve liegt im Einphasengebiet. Bei der Temperatur T_3 separiert das zunächst noch homogene System in die koexistierenden Phasen Φ_A^α und Φ_A^β , wenn die Ausgangskonzentration zwischen Φ_A^α und Φ_A^β liegt. Die Temperatur T_1 ist im Einphasengebiet.

(b) Die freie Mischungsenthalpie ΔG_m für drei verschiedene Temperaturen. Senkt man die Temperatur T von T_1 nach T_3 ab, so geht das globale Minimum bei $\Phi = 0.5$ in ein lokales Maximum über. Für ein einphasiges System mit einer Konzentration zwischen Φ_A^α und Φ_A^β bei der Temperatur T_3 wird die geringste freie Mischungsenthalpie ΔG_m dann erreicht, wenn das System in zwei Phasen mit den Konzentrationen Φ_A^α und Φ_A^β separiert.

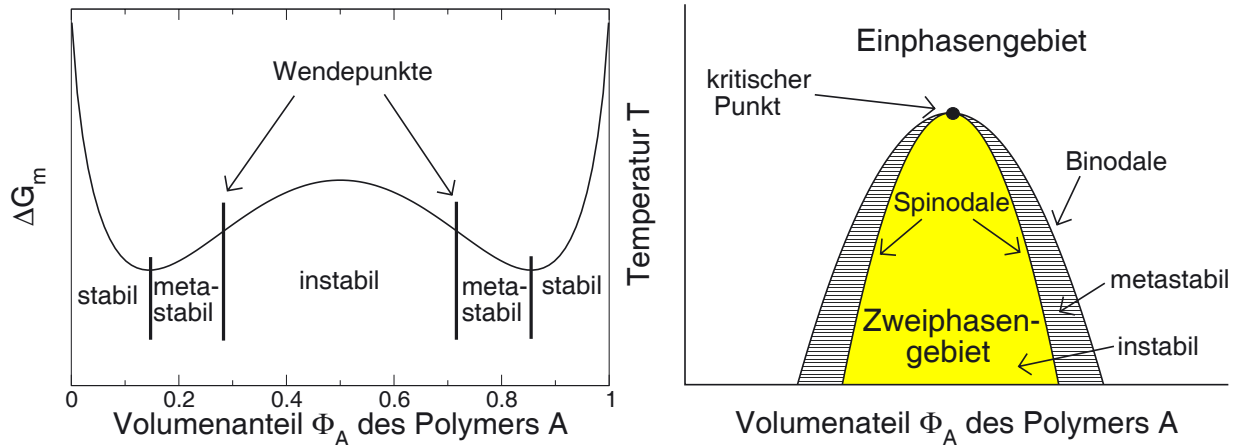
Abbildung 2.3: Die freie Mischungsenthalpie ΔG_m und das dazugehörige Phasendiagramm.

2.2.1 Spinodale und Binodale

Im Zweiphasengebiet kann das Phasendiagramm für verschiedene Temperaturen und für verschiedene Konzentrationen in Binodale und Spinodale aufgeteilt werden. Dazu wird im folgenden die freie Mischungsenthalpie ΔG_m für verschiedene Temperaturen betrachtet. Die Untersuchung geschieht unter der Annahme, daß der Wechselwirkungsparameter rein enthalpischen Ursprungs ist, $\chi \propto 1/T$, und keine explizite Konzentrationsabhängigkeit zeigt. In Abbildung 2.3(b) ist die Mischungsenthalpie ΔG_m , die nach Gleichung 2.4 mit $N_A = N_B = N$ berechnet wurde, für drei verschiedene Temperaturen abgedruckt.

Für die Temperatur T_1 zeigt die Kurve einen rein konvexen Verlauf. Die Mischung ist für alle Volumenbruchteile Φ_A stabil. Die Temperatur T_1 liegt im Einphasengebiet (Abb. 2.3(a)).

Bei der Temperatur T_2 verschwindet das globale Minimum und geht für Temperaturen knapp unterhalb von T_2 in ein lokales Maximum über. ΔG_m hat damit für gewisse Konzentrationsbereiche auch einen konkaven Verlauf. Man muß daher für die verschiedenen Konzentrationen eine Fallunterscheidung treffen (Abb. 2.4(a)).



(a) Verhalten von Konzentrationsfluktuationen bei verschiedenen Konzentrationen des binären Systems. Es werden die drei Bereiche stabil, meta-stabil und instabil unterschieden.

(b) Das Phasendiagramm mit Binodal- und Spinodalkurve. Die Binodale trennt das Einphasen- vom Zweiphasengebiet. Die Spinodale trennt den instabilen vom metastabilen Bereich. Im kritischen Punkt laufen beide Kurven zusammen.

Abbildung 2.4: Aufteilung der Mischungsenthalpie ΔG_m und des Phasendiagramms in verschiedene Konzentrationsbereiche.

Für alle Konzentrationen, die bei der Temperatur T_3 zwischen den Minima liegen, hat das System die geringste Mischungsenthalpie ΔG_m , wenn es in die Konzentrationen Φ_A^α und Φ_A^β aufspaltet. Für Konzentrationen zwischen den beiden Wendepunkten reichen aufgrund des konkaven Kurvenverlaufs kleinste Konzentrationsfluktuationen aus, um die Mischungsenthalpie ΔG_m abzusinken. Das System versucht, seine Energie weiter zu minimieren und zerfällt in zwei Phasen mit den Konzentrationen Φ_A^α und Φ_A^β . Daher nennt man dieses Gebiet instabil (Abb. 2.4(a)).

Zwischen den Wendepunkten und den lokalen Minima hat die freie Mischungsenthalpie ΔG_m einen konvexen Verlauf (Abb. 2.4(a)). Kleine Konzentrationsfluktuationen im konvexen Teil der Kurve klingen wieder ab (Abb. 2.2(a)). Damit scheint es einen grundlegenden Unterschied für Konzentrationen links und rechts des Wendepunktes zu geben. Mischungen mit Konzentrationen zwischen Minimum und Wendepunkt sind gegenüber kleinen Konzentrationsfluktuationen stabil. Trotzdem ist die geringste freie Mischungsenthalpie ΔG_m für Mischungen in diesem Bereich durch die Konzentrationen Φ_A^α und Φ_A^β gegeben (Abb. 2.3(b)). Aus diesem Grund separiert bei einer sehr großen Konzentrationsfluktuation das homogene System in zwei Phasen. Es muß sich zuerst ein Entmischungskeim bilden,

der dann weiterwachsen kann [195]. Diesen Bereich bezeichnet man daher als metastabil (Abb. 2.4(a)).

Die Trennlinie zwischen dem metastabilen und dem instabilen Bereich ist die Spinodale (Abb. 2.4(b)). Das spontane Entmischungsverhalten innerhalb der Spinodalen wird spinodale Entmischung genannt. Die Dynamik der spinodalen Entmischung wird speziell in Abschnitt 2.7 beschrieben.

Bis jetzt wurde nur der Bereich zwischen den Minima betrachtet. In den noch verbliebenen Bereichen existiert ein konvexer Kurvenverlauf, aber hier können selbst große Konzentrationsfluktuationen keine Absenkung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m verursachen. Diese Gebiete sind also gegenüber Konzentrationsfluktuationen stabil (Abb. 2.4(a)) und liegen deshalb im Einphasengebiet. Die Kurve, die das metastabile vom stabilen Gebiet separiert, ist die Binodale. Sie trennt das Ein- vom Zweiphasengebiet (Abb. 2.4(b)).

Bei asymmetrischen Kurvenverläufen der freien Mischungsenthalpie ΔG_m , was z.B. durch $N_A \neq N_B$ möglich ist, liegen die koexistierenden Phasen nicht in den Minima der Kurve. Die koexistierenden Phasen lassen sich durch die gemeinsame Tangente an die Kurve der freien Mischungsenthalpie ΔG_m bestimmen (Anhang A.2).

2.2.2 Trübungs-, Koexistenz- und Schattenkurven

Neben Binodale und Spinodale tauchen in der Literatur im Zusammenhang mit Polymermischungen desweiteren die Begriffe der Trübungs-, Koexistenz- und Schattenkurven auf [54, 56, 120, 189], die im folgenden genauer erklärt werden.

Der Ausdruck Trübungskurve wird in niedermolekularen Systemen völlig synonym zur Binodalen gebraucht. In Mischungen von Polymeren sollte korrekterweise nur der Begriff Trübungskurve verwendet werden. Das Wort Trübungskurve leitet sich dabei aus den experimentellen Beobachtungen ab, die man beim Sprung ins Zweiphasengebiet tätigt. Im Einphasengebiet ist die Mischung noch völlig homogen mit einheitlichem Brechungsindex. Beim Sprung ins Zweiphasengebiet spaltet das Gemisch in zwei verschiedene Phasen auf, die leicht unterschiedliche Brechungsindizes haben. Die Phasenseparation geschieht zuerst auf kleinen Längenskalen, was zu einer effektiven Streuung von Licht führt. Die Probe erscheint trübe.

In Abschnitt 2.2.1 wurde bei der Diskussion des Phasenverhaltens von Polymeren davon ausgegangen, daß es sich um monodisperse Systeme handelt. Die binäre Polymermischung besteht aus zwei unterschiedlichen Polymersorten mit den wohldefinierten Polymerisationsgraden N_A und N_B . Im allgemeinen ist dies jedoch nicht der Fall. Polymere haben eine Molmassenverteilung (Polydispersität), deren Breite davon abhängt, auf welche Art die Polymere synthetisiert wurden. Die Komponenten A und B bestehen jeweils aus verschiedenen langen Polymeren mit den Polymerisationsgraden N_{Ak} und N_{Bl} . k und l sind Laufindizes und stehen für die verschiedenen Polymerisationsgrade. Die Gesamtkonzentration der Komponenten A und B berechnet sich aus $\Phi_A = \sum_k \Phi_{Ak}$ und $\Phi_B = \sum_l \Phi_{Bl}$. Φ_{Ak} bzw. Φ_{Bl} gibt an, wie groß die Volumenanteile der Polymere mit den Polymerisationsgraden N_{Ak} bzw. N_{Bl} sind.

Zur Charakterisierung der Polymerisationsgradverteilung definiert man verschiedene Mittelwerte [121]:

$$\text{Zahlenmittel} \quad \langle N_A \rangle_n = \frac{\sum_k \Phi_{Ak}}{\sum_k (\Phi_{Ak}/N_{Ak})} \quad (2.9)$$

$$\text{Massenmittel} \quad \langle N_A \rangle_w = \frac{\sum_k N_{Ak} \Phi_{Ak}}{\sum_k \Phi_{Ak}} \quad (2.10)$$

$$\text{z - Mittel} \quad \langle N_A \rangle_z = \frac{\sum_k N_{Ak}^2 \Phi_{Ak}}{\sum_k N_{Ak} \Phi_{Ak}} \quad (2.11)$$

Als einfaches Maß für die Polymerisationsgradverteilung wird die Polydispersität eingeführt:

$$\text{PD} = \frac{\langle N_A \rangle_w}{\langle N_A \rangle_n} \quad (2.12)$$

PD ist eine Zahl größer eins ($\langle N_A \rangle_w > \langle N_A \rangle_n$) und liegt für eng verteilte Polymere zwischen $1 \leq \text{PD} \leq 1.1$ [121].

Monodisperse Systeme

Der Begriff Koexistenzkurve soll am Beispiel eines monodispersen Systems erklärt werden. Bei monodispersen Systemen sind die verschiedenen Mittelwerte gleich, da jeweils nur ein einziger Polymerisationsgrad N_A und N_B für die Komponenten A und B existiert. Die Koexistenzkurve gibt die Konzentrationen der koexistierenden Phasen beim Sprung ins Zweiphasengebiet für unterschiedliche Temperaturen an. Setzt man drei verschiedene Konzentrationen Φ_A^1 , Φ_A^2 und Φ_A^3 an und kühlt diese drei Mischungen unter Annahme einer unteren Mischungslücke ins Zweiphasengebiet auf die selbe Temperatur $T_e = T_3$ ab (Abb. 2.5), so entstehen für alle drei Systeme die selben koexistierenden Phasen α und β mit den Konzentrationen Φ_A^α und Φ_A^β . Alle zunächst homogenen Mischungen mit einer Konzentration zwischen Φ_A^α und Φ_A^β haben die kleinste freie Mischungsenthalpie ΔG_m , wenn die Mischung separiert und die koexistierenden Phasen diese Konzentrationen einnehmen (Abb. 2.3(b)). Genau das gleiche Argument gilt, wenn die Temperatur weiter abgesenkt wird. Die koexistierenden Phasen liegen auf der Trübungskurve. Daraus läßt sich folgende wichtige Schlußfolgerung ziehen: Für monodisperse Systeme fallen Koexistenz- und Trübungskurve aufeinander.

Polydisperse Systeme

Für polydisperse Systeme wird aufgrund der Polymerisationsgradverteilung der Sachverhalt etwas schwieriger, denn in diesem Falle können die Trübungskurve und die Koexistenzkurve zueinander verschoben sein. Zum Verständnis dieses Sachverhaltes stellt man sich zwei polydisperse Polymermischungen x und y mit den Ausgangskonzentrationen $\Phi_A^x = \sum_k \Phi_{Ak}^x$, $\Phi_B^x = \sum_l \Phi_{Bl}^x$ und $\Phi_A^y = \sum_k \Phi_{Ak}^y$, $\Phi_B^y = \sum_l \Phi_{Bl}^y$ vor, die beide die selbe Entmischungstemperatur haben (Abb. 2.6). Beide Komponenten A und B haben in

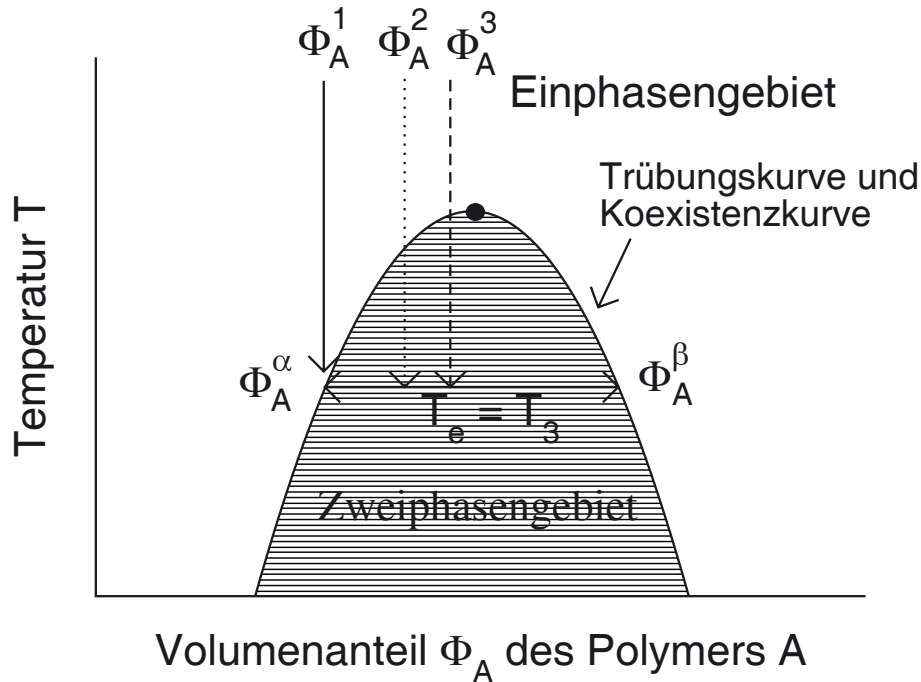


Abbildung 2.5: Sprung in das Zweiphasengebiet auf die Temperatur $T_e = T_3$ für drei verschiedene Konzentrationen Φ_A^1 , Φ_A^2 und Φ_A^3 . In allen drei Fällen sind nach dem Separationsprozeß Φ_A^α und Φ_A^β die Konzentrationen der koexistierenden Phasen. Bei weiterer Temperaturabsenkung sind die koexistierenden Phasen für die drei Konzentrationen durch die Trübungskurve gegeben.

den zwei Mischungen x und y jeweils die gleiche Polymerisationsgradverteilung $\Phi_{Ak}^x \propto \Phi_{Ak}^y$ und $\Phi_{Bl}^x \propto \Phi_{Bl}^y$. Bei monodispersen Systemen wäre sofort klar, daß für beide Konzentrationen Φ_A^x und Φ_A^y die koexistierenden Phasen α und β durch die Konzentrationen $\Phi_A^\alpha = \Phi_A^x$ und $\Phi_A^\beta = \Phi_A^y$ gegeben sind.

Bei polydispersen Systemen besteht die Möglichkeit, daß die koexistierende Phase der Konzentration Φ_A^x nicht durch Φ_A^y gegeben ist, sondern bei einer anderen Konzentration liegt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß polydisperse Systeme aufgrund der Polymerisationsgradverteilung einen zusätzlichen Freiheitsgrad haben. Das System kann eine kleinere freie Mischungsenthalpie erreichen, wenn die koexistierende Phase eine andere Polymerisationsgradverteilung als die Ausgangsphase hat. Die koexistierende Konzentration muß deshalb nicht mehr bei Φ_A^y liegen, sondern kann wie in Abbildung 2.6 bei $\Phi_A^{\bar{x}}$ sein. Entsprechend ist die koexistierende Konzentration von Φ_A^y bei $\Phi_A^{\bar{y}}$ zu finden. Dieses zunächst ungewöhnliche Verhalten ist mit der Tatsache verknüpft, daß die Trübungskurve nur für eine spezielle Polymerisationsgradverteilung der Mischungspartner aufgenommen wurde. Bei der Aufspaltung in zwei Phasen können davon abweichende Verteilungen angenommen werden. Man betrachtet bei der Aufnahme der Trübungskurve mit einer bestimmten Polymerisationsgradverteilung nur eine Projektion des ansonsten mehrdimensionalen Pha-

sendiagramms.

Zur Darstellung der koexistierenden Phasen für alle Punkte der Trübungskurve benötigt man eine neue Kurve: die Schattenkurve. Der Name beschreibt den Umstand, daß bei alleiniger Kenntnis der Trübungskurve diese Kurve noch unbekannt „im Schatten“ liegt [120]. Jedes zusammengehörige Punktepaar auf der Trübungskurve und auf der Schattenkurve hat seine eigene Koexistenzkurve in Abhängigkeit der Temperatur. Es gibt somit eine unendliche Zahl von Koexistenzkurven (Abb. 2.7).

In Polymermischungen sollte der Begriff Binodale deshalb vermieden werden, weil Koexistenzkurve und Trübungskurve nicht unbedingt aufeinander fallen müssen.

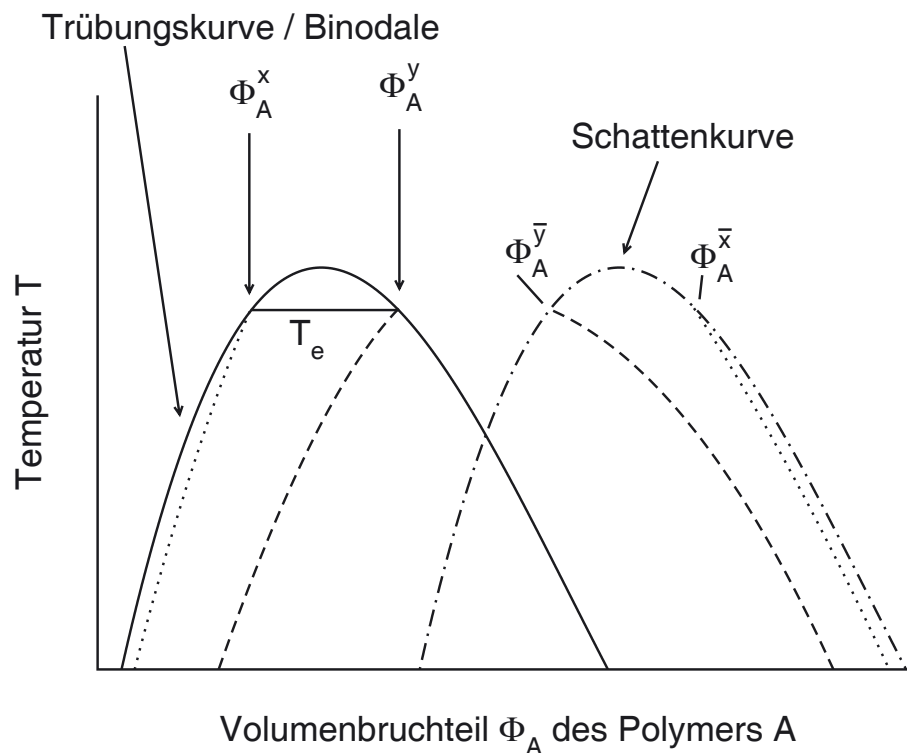


Abbildung 2.6: Phasendiagramm für ein quasibinäres System. Die beiden zunächst homogenen Phasen bei den Konzentrationen Φ_A^x und Φ_A^y haben beide die gleiche Entmischungstemperatur T_e . Bei der Entmischungstemperatur ist die koexistierende Konzentration von Φ_A^x durch $\Phi_A^{\bar{x}}$ und von Φ_A^y durch $\Phi_A^{\bar{y}}$ gegeben. Die gestrichelte und die gepunktete Kurve beschreiben die koexistierenden Konzentrationen bei einer weiteren Temperaturabsenkung. Zeichnet man die koexistierenden Konzentrationen für alle Punkte auf der Trübungskurve ein, erhält man eine neue Kurve, die Schattenkurve.

In Abbildung 2.7 ist zu erkennen, daß Teile der Schattenkurve unterhalb der Trübungskurve liegen. Bei gleicher Gesamtkonzentration Φ_A ist das System einmal stabil und einmal nicht stabil. Dieses Verhalten kann durch die Polymersationsgradverteilung erklärt werden, die in den beiden Mischungen unterschiedlich ist. Dies stellt ganz klar heraus, daß die allei-

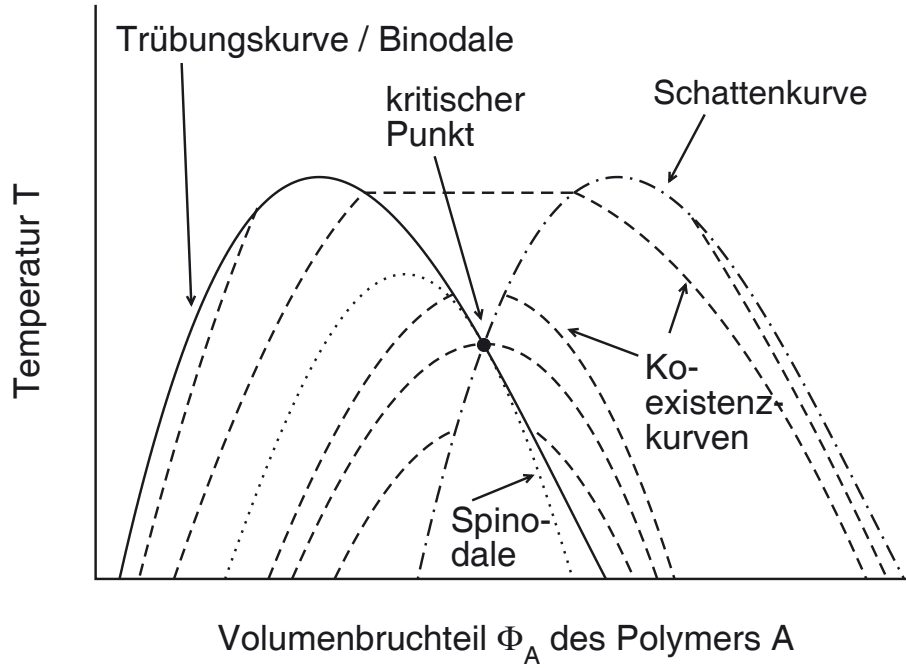


Abbildung 2.7: Phasendiagramm für ein quasibinäres System. Die Koexistenzkurve der Trübungskurve ist die Schattenkurve. Jedes Punktepaar auf Schatten- und Trübungskurve hat seine eigene Koexistenzkurve. Der kritische Punkt liegt nicht im Maximum der Trübungskurve, sondern im Schnittpunkt von Trübungs- und Schattenkurve. Die Spinodale verläuft durch den kritischen Punkt.

nige Angabe der Gesamtkonzentration nichts über deren Stabilität aussagt, sondern wichtig ist auch die Angabe der Polymersationsgradverteilung.

Das komplexe Phasenverhalten von Polymermischungen liegt also an deren Polydispersität. Streng genommen sind Polymermischungen nur quasibinäre Systeme, da die zwei Komponenten nicht aus identischen Teilchen zusammengesetzt sind, sondern diese eine Verteilung bezüglich ihrer Molekülmasse haben. Um diese Tatsache zu berücksichtigen, kann man die freie Mischungsenthalpie aus Gleichung 2.4 erweitern

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \sum_k \left(\frac{\Phi_{Ak}}{N_{Ak}} \ln \Phi_{Ak} \right) + \sum_l \left(\frac{\Phi_{Bl}}{N_{Bl}} \ln \Phi_{Bl} \right) + \chi \Phi_A \Phi_B. \quad (2.13)$$

Diese Gleichung beschreibt ein System mit einer Vielzahl von Freiheitsgraden. Wenn man alle möglichen Konzentrationen Φ_{Ak} und Φ_{Bl} berücksichtigen will, ist die komplette Darstellung des Phasendiagramms mehrdimensional. Im Experiment nimmt man jedoch nur eine Projektion dieses Phasendiagramms auf.

2.2.3 Kritischer Punkt

Ein Hauptteil dieser Arbeit sind kritische Phänomene. Dabei sind solche Vorgänge gemeint, die bei Annäherung an den kritischen Punkt beobachtet werden. Der Punkt, an dem Spinodale und Binodale zusammenlaufen, wird als kritischer Punkt bezeichnet. Zu diesem Punkt gehören eine kritische Temperatur T_c und eine kritische Konzentration Φ_c . Bei dieser Konzentration und bei dieser Temperatur ist es möglich, direkt in den instabilen Bereich zu gelangen. Dieser Vorgang ist durch einen Phasenübergang 2. Ordnung gekennzeichnet. Die Konzentrationsfluktuationen divergieren und sorgen schließlich für ein charakteristisches Verhalten des Systems, das in Abschnitt 2.5 für statische Größen und in Abschnitt 2.6 für dynamische Größen näher erläutert wird.

In monodispersen Systemen sitzt der kritische Punkt bei der Temperatur T_c , an der das globale Minimum der freien Mischungsenthalpie ΔG_m in ein lokales Maximum übergeht, und damit im Maximum des Phasendiagramms (Abb. 2.3 und 2.4(b)). Die binäre Mischung spaltet in zwei nahezu identische Phasen Φ_c auf. Die Volumenanteile der beiden Phasen haben deshalb ein Verhältnis von 1:1 [121].

Für ein polydisperses System erhält man an dem Punkt zwei identische Phasen, an dem sich Trübungskurve und Schattenkurve schneiden. Der kritische Punkt liegt deshalb im Schnittpunkt dieser beiden Kurven. Da Trübungskurve und Schattenkurve zueinander verschoben sind, befindet sich der kritische Punkt nicht mehr im Maximum der Trübungskurve, sondern ist seitlich dazu verschoben. In diesem Punkt ist die Polymerisationsgradverteilung in beiden koexistierenden Phasen identisch.

2.2.4 Mathematische Darstellung der Kurven und des kritischen Punktes mit entsprechenden Kurzdefinitionen

Zur Wiederholung soll eine Kurzdefinition der Begriffe Trübungskurve, Binodale, Spinodale, Koexistenz- und Schattenkurve gegeben werden.

Binodale und Trübungskurve

Binodale und Trübungskurve werden in niedermolekularen Systemen synonym verwendet. In Polymermischungen sollte nur der Begriff Trübungskurve gebraucht werden, da Koexistenz- und Trübungskurve nicht mehr aufeinanderfallen müssen. Binodale und Trübungskurve trennen das Ein- vom Zweiphasengebiet. Bei der angegebenen Temperatur separiert die Mischung in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Direkt am kritischen Punkt haben beide Phasen die gleiche Zusammensetzung.

Koexistenzkurve und Schattenkurve

Die Koexistenzkurve gibt an, welche koexistierenden Konzentrationen für verschiedene Temperaturen im Gleichgewicht sind. In monodispersen Systemen existiert nur eine Koexistenzkurve, die mit der Trübungskurve zusammenfällt. Für polydisperse Systeme gibt

es eine unendliche Schar von Koexistenzkurven. Die Koexistenzkurve zur Trübungskurve heißt Schattenkurve.

Spinodale

Die Spinodale trennt den instabilen vom metastabilen Bereich. Physikalisch unterscheiden sich diese zwei Gebiete hinsichtlich der Entmischungskinetik. Im instabilen Bereich beobachtet man eine spontane Entmischung, die in der Literatur als spinodale Entmischung bezeichnet wird. Im metastabilen Bereich ist die Entmischung durch einen Keimwachstumsmechanismus gekennzeichnet.

Mathematische Beschreibung

Binodale/Trübungskurve, Koexistenzkurve und Schattenkurve sind dadurch charakterisiert, daß an ihnen zwei Phasen nebeneinander im Gleichgewicht koexistieren. Die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten in den beiden Phasen α und β müssen identisch sein [129],

$$\mu_{Ak}^{\alpha} = \mu_{Ak}^{\beta}, \quad \mu_{Bl}^{\alpha} = \mu_{Bl}^{\beta}, \quad (2.14)$$

wobei die chemischen Potentiale durch (Anhang A.1)

$$\frac{\mu_{Ak}}{N_{Ak}RT} = \frac{\ln \Phi_{Ak}}{N_{Ak}} + \frac{1}{N_{Ak}} - \frac{\Phi_A}{\langle N_A \rangle_n} - \frac{\Phi_B}{\langle N_B \rangle_n} + \chi \Phi_B^2, \quad (2.15)$$

$$\frac{\mu_{Bl}}{N_{Bl}RT} = \frac{\ln \Phi_{Bl}}{N_{Bl}} + \frac{1}{N_{Bl}} - \frac{\Phi_B}{\langle N_B \rangle_n} - \frac{\Phi_A}{\langle N_A \rangle_n} + \chi \Phi_A^2 \quad (2.16)$$

gegeben sind. $\langle N_A \rangle_n$ und $\langle N_B \rangle_n$ sind die Zahlenmittel nach Gleichung 2.9 der Komponenten A und B . Dieses Gleichungssystem ermöglicht eine numerische Berechnung der Koexistenzkurven, wenn der Wechselwirkungsparameter χ und die Molmassenverteilung bekannt sind. Zur einfacheren Berechnung wechselt man aber meist von der diskreten Verteilung auf eine kontinuierliche thermodynamische Darstellung mit Hilfe der Integralrechnung [56, 82, 172].

Die Spinodale ist für monodisperse Systeme nach der Beschreibung aus Abschnitt 2.2.1 durch die Wendepunkte in der Kurve der freien Mischungsenthalpie ΔG_m gegeben. Für quasibinäre Systeme ist diese Berechnung etwas komplizierter, so daß hier nur das Endergebnis aus [121] angegeben wird:

$$\boxed{\frac{1}{\langle N_A \rangle_w \Phi_A} + \frac{1}{\langle N_B \rangle_w \Phi_B} - 2\chi = 0} \quad (2.17)$$

Die Lösung dieser Gleichung bestimmt die Spinodale $\chi(T)$.

Bei monodispersen Systemen ist der kritische Punkt durch die Bedingung gegeben, daß die erste und zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m nach der Konzentration Null sind. Das globale Minimum der freien Mischungsenthalpie ΔG_m im Einphasengebiet

wird zum lokalen Maximum im Zweiphasengebiet. Für polydisperse Systeme ist die Bedingung für den kritischen Punkt durch [121]

$$\frac{\langle N_A \rangle_z}{\langle N_A \rangle_w^2 \Phi_A^2} - \frac{\langle N_B \rangle_z}{\langle N_B \rangle_w^2 \Phi_B^2} = 0 \quad (2.18)$$

gegeben. Eine Verknüpfung der beiden Gleichungen 2.17 und 2.18 ergibt explizite Ausdrücke für den kritischen Punkt:

$$\Phi_{B,c} = \frac{\langle N_A \rangle_w / \langle N_A \rangle_z^{1/2}}{\langle N_A \rangle_w / \langle N_A \rangle_z^{1/2} + \langle N_B \rangle_w / \langle N_B \rangle_z^{1/2}} \quad (2.19)$$

$$2\chi_c = (\langle N_A \rangle_w^{-1/2} + \langle N_B \rangle_w^{-1/2})^2 + \frac{[(\langle N_A \rangle_z / \langle N_A \rangle_w)^{1/2} - (\langle N_B \rangle_z / \langle N_B \rangle_w)^{1/2}]^2}{(\langle N_A \rangle_z \langle N_B \rangle_z)^{1/2}} \quad (2.20)$$

Für monodisperse Mischungen gehen diese Gleichungen in die bekannteren Spezialfälle

$$\boxed{\Phi_{B,c} = \frac{\sqrt{N_A}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}}, \quad (2.21)$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2 \quad (2.22)$$

über.

Es sei noch angemerkt, daß der in der Polymerphysik häufig verwendete Polydispersitätsindex PD nicht in den Gleichungen 2.17, 2.18, 2.19 und 2.20 auftaucht [121]. Deshalb üben Polymermischungen mit gleichem Polydispersitätsindex PD und identischem Massenmittel $\langle N \rangle_w$ nicht unbedingt das gleiche Phasenverhalten aus.

2.2.5 Bemerkungen zum Wechselwirkungsparameter χ

In Abschnitt 2.1 wurde zur Erklärung der Phasendiagramme eine $1/T$ -Abhängigkeit für den Wechselwirkungsparameter χ angenommen. χ war außerdem konzentrationsunabhängig. Mit diesen Modellannahmen lassen sich nur Phasendiagramme mit einer unteren Mischungslücke erklären.

Im Experiment werden allerdings noch viel kompliziertere Phasendiagramme beobachtet, z.B. Systeme mit einer oberen Mischungslücke oder Systeme mit einer geschlossenen Mischungslücke [120, 121]. Um alle diese Phasendiagramme zu verstehen, reicht eine $1/T$ -Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters χ nicht mehr aus. Man macht folgenden erweiterten Ansatz:

$$\boxed{\chi = a_{\text{fh}} + \frac{b_{\text{fh}}}{kT}} \quad (2.23)$$

Der Wechselwirkungsparameter χ ist somit nicht nur enthalpischen Ursprungs, sondern beinhaltet auch entropische Anteile [109, 195]. Ein weiterer möglicher Ansatz ist eine Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters χ . Mit diesen Annahmen können

kompliziertere Phasendiagramme erklärt werden. Eine allgemeine Vorhersage wie das Phasendiagramm auszusehen hat, ist in vielen Fällen nicht möglich. Die Abhängigkeiten des Wechselwirkungsparameters χ sind im voraus nicht bekannt, sondern werden erst aus den experimentellen Ergebnissen entnommen.

2.3 Strukturfaktor $S(q)$ und Korrelationslänge ξ

In Abschnitt 2.2.3 wurde bereits angesprochen, wie wichtig Konzentrationsfluktuationen bei Annäherung an den kritischen Punkt werden. Die typische Ausdehnung und die Amplitude der Konzentrationsfluktuationen nehmen zu. Dies wird anhand folgender Überlegung dargestellt. Man betrachte im folgenden die Änderung der freien Mischungsenthalpie δG

$$\delta G = \frac{1}{2}(g(\Phi_0 + \delta\Phi) + g(\Phi_0 - \delta\Phi))d^3r - g(\Phi_0)d^3r \quad (2.24)$$

durch eine Konzentrationsfluktuation $\delta\Phi$ mit einer örtlichen Ausdehnung d^3r bei einer Mischung mit einer Gleichgewichtskonzentration Φ_0 . $g(\Phi) = \Delta G_m/V$ ist die freie Mischungsenthalpie pro Einheitsvolumen. Zur Abschätzung der Änderung der freien Mischungsenthalpie δG kann $g(\Phi)$ in einer Reihe entwickelt werden, wobei die Terme erster Ordnung aufgrund der Konzentrationserhaltung und der Minimumsbedingung von ΔG_m verschwinden:

$$\delta G = \frac{1}{2} \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_0)}{\partial \Phi^2} \delta\Phi^2 d^3r + \mathcal{O}(\delta\Phi^3) \quad (2.25)$$

Direkt am kritischen Punkt ist $\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c, T_c)/\partial \Phi^2 = 0$. Für Temperaturen $T_1 > T_2 > T_c$ wird die Krümmung kontinuierlich größer, und es gilt

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c, T_1)}{\partial \Phi^2} > \frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c, T_2)}{\partial \Phi^2}. \quad (2.26)$$

Die Änderung der Mischungsenthalpie durch Konzentrationsfluktuationen ist für beide Temperaturen T_i nahe am Phasenübergang aufgrund von $(T_i - T_c)/T_c \ll 1$ ungefähr gleich groß, $\delta G(T_1) \approx \delta G(T_2)$, was dann zu

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c, T_1)}{\partial \Phi^2} \delta\Phi(T_1)^2 d^3r(T_1) \approx \frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c, T_2)}{\partial \Phi^2} \delta\Phi(T_2)^2 d^3r(T_2) \quad (2.27)$$

führt. Mit Hilfe der Ungleichung 2.26 kann man folgern, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt $T_1 > T_2 > T_c$, sowohl Amplitude als auch die örtliche Ausdehnung der Konzentrationsfluktuationen ansteigen werden.

Man erkennt allerdings an dieser Herleitung bereits, daß vor allem eine Beziehung zwischen Amplitude und örtlicher Ausdehnung der Konzentrationsfluktuationen zur genauen Analyse des Sachverhaltes nötig wäre. Aus diesem Grund werden im nächsten Kapitel der Strukturfaktor $S(q)$ und die Korrelationslänge ξ eingeführt. Diese Größen sind durch Experimente zugänglich und durch eine Abhängigkeit zueinander gekennzeichnet. Damit besteht ein Zusammenhang zwischen typischer Ausdehnung und Amplitude der Konzentrationsfluktuationen.

2.3.1 Strukturfaktor $S(q)$

Zur Charakterisierung der Konzentrationsfluktuationen definiert man die sogenannte Zweipunktkorrelationsfunktion

$$G_{AA}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \Phi_A(\vec{r}_1) \Phi_A(\vec{r}_2) \rangle - \langle \Phi_A(\vec{r}_1) \rangle \langle \Phi_A(\vec{r}_2) \rangle, \quad (2.28)$$

die die Korrelation der Konzentration an zwei verschiedenen Punkten $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ mißt. Die Klammer $\langle \dots \rangle$ bedeutet eine thermische Mittelung der Größe. Für inkompressible Systeme mit $\Phi_A(\vec{r}) + \Phi_B(\vec{r}) = 1$ gibt es nur eine einzige Zweipunktkorrelationsfunktion [71]:

$$G_{AA}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G_{BB}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -G_{AB}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.29)$$

In einer homogenen Flüssigkeit hängt die Zweipunktkorrelationsfunktion nur vom Abstand der Vektoren $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ ab:

$$G^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G^{(2)}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \equiv G^{(2)}(\vec{r}) = \langle \Phi_A(\vec{r}) \Phi_A(0) \rangle - \langle \Phi_A \rangle \langle \Phi_A \rangle \quad (2.30)$$

Ein Methode zur Messung dieser Funktion ist die statische Lichtstreuung. Dabei mißt man aber nicht direkt die Zweipunktkorrelationsfunktion selbst, sondern die Fouriertransformation im Streuvolumen V [71]:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{a^3} \int_V \exp(i\vec{q}\vec{r}) G^{(2)}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.31)$$

Durch die Normierung auf das Einheitsvolumen a^3 , das dem Volumen einer Elementarzelle des Gitters aus der Flory-Huggins-Theorie entspricht, wird der Strukturfaktor $S(q)$ dimensionslos. Der Volumenbruch $\Phi_A(\vec{r})$ ist bezüglich dieses Einheitsvolumen definiert (Gl. 2.3, S. 8). $S(\vec{q})$ ist die Streustärke pro Einheitszelle bei vorgegebenen Streuvektor $\vec{q}$, dessen Betrag q im Falle eines Lichtstreuexperimentes durch die verwendete Laserwellenlänge λ_{streu} und den Streuwinkel θ bestimmt wird:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_{\text{streu}}} \sin \theta / 2 \quad (2.32)$$

Im folgenden werden nur isotrope Mischungen betrachtet, so daß der Strukturfaktor nur vom Betrag des Streuwinkels abhängt $S(q)$.

Strukturfaktor in der Mischung $S(q)$ aus der *random phase approximation*

In Polymermischungen ist die direkte Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ mit Hilfe der *random phase approximation* (RPA) möglich. Die RPA ist für Polymermischungen ausführlich in der Literatur beschrieben [17, 71, 109, 195], so daß hier nur das Endergebnis angegeben wird. Der Strukturfaktor $S(q)$ einer Mischung aus zwei verschiedenen Polymerschmelzen A und B setzt sich aus dem Strukturfaktor der nichtwechselwirkenden Einzelketten $S_{\text{nw}}(q)$ und der Fouriertransformierten des Wechselwirkungspotentials $V(q)$ zusammen

$$\boxed{\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{S_{\text{nw}}(q)} - V(q).} \quad (2.33)$$

Der Strukturfaktor der Einzelketten $S_A(q)$ und $S_B(q)$ ist durch die Debye-Funktion $f_D(x)$ gegeben:

$$S_A(q) = N_A f_D(x_A), \quad S_B(q) = N_B f_D(x_B) \quad (2.34)$$

$$f_D(x) = \frac{2}{x} \left(1 - \frac{1 - \exp(-x)}{x} \right) \quad (2.35)$$

Dabei ist $x_A = \frac{1}{6} N_A \sigma_A^2 q^2$ und $x_B = \frac{1}{6} N_B \sigma_B^2 q^2$. σ_A und σ_B sind als Segmentlängen des Polymers A und B definiert, so daß $R_A^2 = N_A \sigma_A^2$ und $R_B^2 = N_B \sigma_B^2$ erfüllt wird mit R_A, R_B als End-zu-Endabstand der Polymerketten. Für den Strukturfaktor der nichtwechselwirkenden Einzelketten in der Mischung $S_{\text{nw}}(q)$ setzt man einen mit der Konzentration gewichteten Mittelwert aus $S_A(q)$ und $S_B(q)$ an

$$\frac{1}{S_{\text{nw}}(q)} = \frac{1}{\Phi_A S_A(q)} + \frac{1}{\Phi_B S_B(q)}. \quad (2.36)$$

Plausibel wird dieser Ansatz, wenn man z.B. den Spezialfall $\Phi_A \rightarrow 0$ betrachtet. Für $\Phi_A \rightarrow 0$ ergibt sich $S_{\text{nw}}(q) \approx \Phi_A S_A(q)$, so daß die Streuung nur an einzelnen Polymeren der Sorte A , die in einer fast homogenen Polymerschmelze B vorliegen, stattfindet. Für $\Phi_A = 0$ erhält man schließlich eine homogene Polymerschmelze B mit einheitlichem Brechungsindex. In einer homogenen Polymerschmelze kann kein Licht mehr an Konzentrationsfluktuationen gestreut werden, womit $S_{\text{nw}}(q) = 0$ ist.

Mit der Mischungsregel 2.36 wird aus Gleichung 2.33

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{\Phi_A N_A f_D(x_A)} + \frac{1}{\Phi_B N_B f_D(x_B)} - V(q). \quad (2.37)$$

Bei den in dieser Arbeit verwendeten q -Werten $q \approx 10^6 \text{ m}^{-1}$ (Abschnitt 6.1.4) und typischen Segmentlängen von Polymeren $\sigma \approx 10^{-10} \text{ m}$ [143] ist die Voraussetzung $q^2 \sigma^2 \ll 1$ erfüllt. Somit kann die Debye-Funktion nach kleinen x entwickelt werden

$$\lim_{x \rightarrow 0} f_D(x) = 1 - \frac{1}{3}x. \quad (2.38)$$

Interessant ist in diesem Zusammenhang natürlich auch die Form von $V(q)$ für kleine q . Man betrachtet die Fouriertransformation von $V(q)$ in Kugelkoordinaten, da das Wechselwirkungspotential nur vom Abstand der Monomere und nicht von der Richtung abhängt (isotrope Wechselwirkung). Den Integralausdruck der Fouriertransformation entwickelt man nach kleinen q -Werten:

$$\begin{aligned} V(q) &= \int_{\mathbb{R}^3} \exp(i\vec{q}\vec{r}) V(r) d^3r = 4\pi \int_0^\infty V(r) r^2 \int_1^{-1} \exp(iqr \cos \theta) d(\cos \theta) dr \\ &= 4\pi \int_0^\infty V(r) r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \approx 4\pi \int_0^\infty V(r) r^2 \left(1 - \frac{q^2 r^2}{6} \right) dr \end{aligned} \quad (2.39)$$

Dabei ist $\sin(x)/x \approx 1 - x^2/6 + \mathcal{O}(x^4)$.

Betrachtung für $q = 0$

Im Spezialfall $q = 0$ hat die Debye-Funktion den Wert 1 und Gleichung 2.37 vereinfacht sich zu

$$\frac{1}{S(q=0)} = \frac{1}{\Phi_A N_A} + \frac{1}{\Phi_B N_B} - V(q=0). \quad (2.40)$$

Das thermodynamische Fluktuationstheorem für binäre Flüssigkeiten liefert folgenden Zusammenhang zwischen $(\partial\Phi_A/\partial\hat{\mu})_{p,T}$ und dem Strukturfaktor $S(q)$ bei $q = 0$ [71, 152, 195]:

$$S(q=0) = kT \left(\frac{\partial\Phi_A}{\partial\hat{\mu}} \right)_{p,T} \quad (2.41)$$

Das chemische Potential $\hat{\mu}$ ist in diesem Fall als $\hat{\mu} \equiv (\partial(\Delta G_m/\bar{n})/\partial\Phi_A)_{p,T}$ definiert (Anhang A.1). $\bar{n} = n_A N_A + n_B N_B$ ist die Gesamtzahl aller verfügbaren Gitterplätze in der Flory-Huggins-Theorie. Bei der Berechnung der zweiten Ableitung der Flory-Huggins-Gleichung 2.4 pro Gitterplatz erhält man

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m / \bar{n} k T}{\partial\Phi^2} \right)_{\bar{n},p,T} = \frac{1}{\Phi_A N_A} + \frac{1}{\Phi_B N_B} - 2\chi, \quad (2.42)$$

woraus mit Hilfe des Fluktuationstheorem in Übereinstimmung mit [17, 71, 109, 177] folgt:

$$\frac{1}{S(q=0)} = \left(\frac{\partial^2 (\Delta G_m / \bar{n} k T)}{\partial\Phi^2} \right)_{\bar{n},p,T} \quad (2.43)$$

Daraus ergibt sich auch:

$$V(q=0) = 2\chi \quad (2.44)$$

BINDER setzt in [15] folgende Gleichung für das Wechselwirkungspotential $V(q)$ an:

$$V(q) = 2\chi \left\{ 1 - \frac{1}{6} q^2 \bar{r}_0^2 + \mathcal{O}(q^4) \right\} \quad (2.45)$$

Er betont, daß der Term $\bar{r}_0$ die effektive Reichweite der Wechselwirkung angibt. Für kurzreichweitige Kräfte liegt $\bar{r}_0$ in der Größenordnung von σ_A, σ_B . Mit Hilfe der Gleichungen 2.39 und 2.44 kann man eine effektive Definition für die Größe $\bar{r}_0$ finden.

Betrachtung für $q \rightarrow 0$

Nachdem Gleichung 2.37 gerade für $q = 0$ untersucht wurde, wird jetzt der Grenzfall $q \rightarrow 0$ analysiert. Dazu wird der Kehrwert der Debye-Funktion $1/f_D(x)$ mit

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{f_D(x)} = \frac{1}{1 - \frac{x}{3}} \approx 1 + \frac{x}{3} \quad (2.46)$$

genähert. Mit dieser Näherung kann man Gleichung 2.37 mit 2.45 zu

$$\frac{1}{S(q \rightarrow 0)} = \frac{1}{\Phi_A N_A} + \frac{1}{\Phi_B N_B} - 2\chi + \frac{\chi}{3} q^2 \bar{r}_0^2 + \frac{q^2}{18} \frac{a^2}{\Phi_A (1 - \Phi_A)} \quad (2.47)$$

umformen. Mit dem letzten Term in dieser Gleichung wird ein effektiver Gitterabstand a des Flory-Huggins-Gitter definiert

$$\frac{a^2}{\Phi_A(1 - \Phi_A)} \equiv \frac{\sigma_A^2}{\Phi_A} + \frac{\sigma_B^2}{\Phi_B}, \quad (2.48)$$

der bereits in Gleichung 2.31 erstmals eingeführt worden ist. Zur weiteren Vereinfachung von Gleichung 2.47 kann man sich Gedanken über die Größenordnung des Wechselwirkungsparameters χ machen. Aus Gleichung 2.22 erkennt man, daß der Wechselwirkungsparameter χ in der Nähe des kritischen Punktes proportional zu $\chi \propto 1/N$ ist. Da $q^2 \bar{r}_0^2$ und $q^2 a^2$ von der gleichen Größenordnung sind, kann der Term $q^2 \bar{r}_0^2 \chi / 3$ für Schmelzen mit großen Wiederholeinheiten N vernachlässigt werden. Die q -Abhängigkeit in Gleichung 2.47 ist deshalb für Polymerschmelzen größtenteils entropischen Ursprungs (letzter Term resultiert aus der Debye-Funktion) und stammt nicht von der Ortsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters [17, 78].

2.3.2 Korrelationslänge ξ

Es fehlt bis jetzt allerdings immer noch eine Verbindung zwischen dem Strukturfaktor $S(q)$ und der typischen Ausdehnung von Konzentrationsfluktuationen, bzw. die Antwort auf die Frage, auf welchen Längenskalen Konzentrationsfluktuationen miteinander verknüpft sind. Der Strukturfaktor wurde für $q = 0$ zu

$$S(q = 0) = \left(\frac{1}{\Phi_A N_A} + \frac{1}{\Phi_B N_B} - 2\chi \right)^{-1} \quad (2.49)$$

hergeleitet. Mit Hilfe von $S(q = 0)$ kann man

$$S(q \rightarrow 0) = \left(\frac{1}{S(q = 0)} + \frac{q^2}{18} \frac{a^2}{\Phi_A(1 - \Phi_A)} \right)^{-1} = \frac{S(q = 0)}{1 + q^2 \xi^2} = \frac{\xi^2 18 \Phi_A(1 - \Phi_A) / a^2}{1 + q^2 \xi^2} \quad (2.50)$$

schreiben. Dadurch wird ξ definiert zu

$$\xi = \left(\frac{S(q = 0)}{18} \frac{a^2}{\Phi_A(1 - \Phi_A)} \right)^{1/2} = \frac{a}{6} \left(\frac{(1 - \phi_A)}{2N_A} + \frac{\phi_A}{2N_B} - \chi \Phi_A(1 - \Phi_A) \right)^{-1/2}. \quad (2.51)$$

Gleichung 2.50 hat die gleiche Form wie die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion in einkomponentigen Flüssigkeiten am Phasenübergang zur gasförmigen Phase (Gl. 4.42 in [50]). 1914 berechneten ORNSTEIN und ZERNIKE (Zitate 41 und 42 in [60]) die Paarkorrelationsfunktion in einkomponentigen Flüssigkeiten in der Nähe des Phasenübergangs (Gl. 4.19 und 4.49 in [50]) und berücksichtigten, daß Fluktuationen in verschiedenen Volumenelementen nicht unabhängig voneinander sind, sondern korreliert [50]. Die Fourierumkehrung der Gleichung 2.50 ist deshalb proportional zu [60, 71, 198]

$$G^{(2)}(r \rightarrow \infty) \propto \frac{1}{r} \exp \left(-\frac{r}{\xi} \right). \quad (2.52)$$

Mit diesem Ergebnis kann ξ als Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen identifiziert werden. Die Korrelationsfunktion nimmt exponentiell auf einer Längenskala ξ ab. Mit dem Grenzwert $r \rightarrow \infty$ sind Längenskalen gemeint, die viel größer als die Wechselwirkungslänge $\bar{r}_0$, aber nicht makroskopisch unendlich sind.

2.3.3 Charakteristische Potenzgesetze für Strukturfaktor und Korrelationslänge

Die Größen $S(q = 0)$ und ξ werden nun durch den Wechselwirkungsparameter χ_c am kritischen Punkt (Φ_c, T_c) (Gl. 2.22, S. 20) ausgedrückt. Gleichung 2.21, die Φ_c festlegt, wird zu diesem Zweck in Gleichung 2.49 und in Gleichung 2.51 eingesetzt:

$$S(q = 0) = \left(\frac{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}{\sqrt{N_B} N_A} + \frac{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} N_B} - 2\chi \right)^{-1} = \frac{1}{2\chi_c} \left(1 - \frac{\chi}{\chi_c} \right)^{-1} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{a}{6} \left(\frac{\sqrt{N_A}}{2N_A(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})} + \frac{\sqrt{N_B}}{2N_B(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})} + \chi \frac{\sqrt{N_A}\sqrt{N_B}}{(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2} \right)^{-1/2} \\ &= \frac{a}{6} (4N_A N_B)^{1/4} \left(1 - \frac{\chi}{\chi_c} \right)^{-1/2} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Für den Vergleich von Experiment und Theorie sind die Temperaturabhängigkeiten der beiden Koeffizienten interessant. Deshalb wird für den Wechselwirkungskoeffizienten der allgemeine Ansatz $\chi = a_{\text{fh}} + b_{\text{fh}}/(kT)$ aus Gleichung 2.23 benutzt

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\chi}{\chi_c} \right) &= \left(1 - \frac{a_{\text{fh}} + b_{\text{fh}}/(kT)}{a_{\text{fh}} + b_{\text{fh}}/(kT_c)} \right) \propto \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T} \right) \\ &\propto \frac{1}{T} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right) \propto \frac{1}{T_c} \left(\frac{T - T_c}{T} \right). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Damit kann man die Definitionen

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.56)$$

und

$$\tilde{\tau} = \frac{T - T_c}{T} \quad (2.57)$$

eingeführen, die man beide als reduzierte Temperaturen bezeichnet. Zur Überprüfung der Potenzgesetze für ξ und $S(q = 0)$ trägt man die Meßdaten gegenüber der reduzierten Temperatur auf. In der Literatur wird dazu bei niedermolekularen binären Mischungen meist die reduzierte Temperatur τ verwendet. Bei der Untersuchung von Polymermischungen wäre es wohl korrekter, die reduzierte Temperatur $\tilde{\tau}$ zu benützen, weil hierbei explizit die absolute Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters berücksichtigt wird. Es

Komponente A	Komponente B	N_A	N_B	ξ_0 [nm]	T_c [°C]	Quelle
2-Butoxyethanol	Wasser	n.a.	n.a.	0.42	49.365	[222]
Cyclohexan	Methanol	n.a.	n.a.	0.324	44.826	[93]
n-Hexan	Nitrobenzol	n.a.	n.a.	0.354	20.2938	[39]
Polyethylmethylosiloxan	Polydimethylsil.	325	225	1.49	28.7	[179], [198]
d-Polybutadien	Polystyrol	29	19	0.7	97.6	[97], [179]
Polyphenylmethylosil.	d-Polystyrol	19	88	0.86	53.6	[179], [180]
		19	176	1.05	87.7	
		19	328	1.02	141.8	
Polyethylenglykol	Polypropylengly.	14	18	0.53	51.3	[52]

Tabelle 2.1: Zusammenstellung verschiedener binärer Mischungen. Der Faktor ξ_0 ist in den Polymermischungen größer als in den niedermolekularen Systemen (Mischung 1-3).

zeigt sich allerdings, daß der Unterschied zwischen beiden Auftragungen in unmittelbarer Nähe zum Phasenübergang vernachlässigbar ist ($T \approx T_c$) [141, 198].

Mit der reduzierten Temperatur τ können die zwei Gleichungen 2.53 und 2.54 noch einmal in verkürzter Schreibweise formuliert werden:

$$\boxed{S(q=0) = S_0 \tau^{-1.0} = S_0 \tau^{-\gamma}} \quad (2.58)$$

$$\boxed{\xi = \xi_0 \tau^{-0.5} = \xi_0 \tau^{-\nu}} \quad (2.59)$$

Bei den beiden letzten Gleichungen handelt es sich um Potenzgesetze mit den charakteristischen Exponenten $\nu = 0.5$ und $\gamma = 1.0$. In den Abschnitten 2.5.2 und 2.5.3 werden diese beiden Gleichungen noch einmal aufgegriffen. Zwar wurden sie unter Berücksichtigung von Konzentrationsfluktuationen (RPA) hergeleitet, jedoch gingen diese nur in erster Ordnung ein. Die RPA muß deshalb genau wie die Flory-Huggins-Theorie als Mean-Field-Theorie eingestuft werden. Die Ähnlichkeit zwischen der Flory-Huggins-Theorie und der RPA kommt vor allem in Gleichung 2.43 zum Ausdruck. In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs können zur Beschreibung der Größen ξ und $S(q=0)$ immer noch Potenzgesetze in dieser Form verwendet werden, allerdings bedürfen die Werte der charakteristischen Exponenten γ und ν einer Korrektur.

Ein bemerkenswertes Resultat dieser Herleitung ist der Vorfaktor $(N_A N_B)^{1/4}$ in der Korrelationslänge bei Gleichung 2.54. Für nahezu symmetrische Polymermischungen ist dieser Vorfaktor proportional zu $\sqrt{N}$ und müßte deshalb im Gegensatz zu niedermolekularen Mischungen deutlich höhere ξ -Werte liefern. Dazu werden in Tabelle 2.1 typische ξ_0 -Werte für niedermolekulare Mischungen und Polymermischungen dargestellt. Computersimulationen zeigen allerdings, daß das Potenzgesetz $\xi \propto \sqrt{N}$ allgemeiner durch $\xi \propto N^{1-\nu}$ ersetzt werden muß [47]. Für ν muß man dann den Ising-Exponenten $\nu = 0.63$ einsetzen. Dieses Potenzgesetz konnte an einer Reihe von Polymermischungen, die zum Teil auch in Tabelle 2.1 aufgeführt sind, experimentell verifiziert werden [179]. Allerdings würde man ausgehend von den niedermolekularen Systemen höhere ξ_0 -Werte erwarten.

2.4 Transportkoeffizienten in binären Systemen

Im Gleichgewicht hat ein einphasiges System, das aus zwei Komponenten A und B zusammengesetzt ist, eine homogene Konzentrations- und Temperaturverteilung, die durch thermische Fluktuationen gestört werden kann. Ziel der folgenden Abschnitte ist deshalb die zeitliche Beschreibung des Abklingens dieser Fluktuationen zurück zu einer homogenen Verteilung. Die Transporteigenschaften werden dabei durch charakteristische Koeffizienten beschrieben. Die Herleitung der Transportgleichungen in den folgenden drei Abschnitten kann in [128] genauer nachgelesen werden.

2.4.1 Kontinuitätsgleichung für die Konzentration

Zur Herleitung dieser Gleichung wird zuerst der Fall betrachtet, bei dem keine Diffusion vorhanden ist. Die Zusammensetzung c eines Flüssigkeitselementes, das sich mit einer konstanten Geschwindigkeit $\vec{v}$ bewegt, bleibt somit in einem Zeitabschnitt dt unverändert. Das heißt, die totale Zeitableitung der Konzentration nach der Zeit ist damit durch

$$\frac{dc}{dt} = 0 = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla c \quad (2.60)$$

gegeben. Die Konzentration c wird dazu als Massenbruch der Komponente A

$$c = \frac{n_A N_A m_A}{n_A N_A m_A + n_B N_B m_B} \quad (2.61)$$

definiert. m_i und N_i sind Monomermasse und Polymerisationsgrad der Komponente i . Die Gleichung 2.60 formt man mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für die gesamte Masse der Flüssigkeit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{v} = 0 \quad (2.62)$$

zu

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho c \vec{v} \quad (2.63)$$

um. ρ ist die Massendichte des binären Systems. Zusätzlich soll jetzt der Stofftransport $\vec{j}$ in Folge der Diffusion berücksichtigt werden. Die Konzentrationsänderung durch den Diffusionsstrom berechnet sich aus der Divergenz des Diffusionsstroms $\vec{j}$ und muß auf der rechten Seite von Gleichung 2.63 hinzugefügt werden:

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho c \vec{v} - \operatorname{div} \vec{j} \quad (2.64)$$

Der Diffusionsstrom $\vec{j}$ wird folgenderweise in Masseneinheiten pro Fläche und Zeit gemessen. Aus Gleichung 2.64 erhält man nach Ausführen der Ableitungen die Kontinuitätsgleichung für eine Komponente des Gemisches

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \nabla c - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{j}, \quad (2.65)$$

in der auch der Konvektionsanteil $\vec{v} \cdot \nabla c$ beinhaltet ist.

2.4.2 Allgemeine Wärmetransportgleichung

Ähnlich wie bei der Herleitung im vorherigen Abschnitt betrachtet man ein mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ bewegtes Flüssigkeitselement und stellt eine Bilanzgleichung für den Wärmeaustausch mit den umgebenden Flüssigkeitselementen auf. Die Gleichung

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \rho T \left(\frac{\partial s}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla s \right) = \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \operatorname{div}(\vec{q}_w - \mu' \vec{j}) - \vec{j} \cdot \nabla \mu' \quad (2.66)$$

beschreibt die Änderung der Wärmemenge pro Zeiteinheit dt bei der Temperatur T eines im Raume bewegten Volumenelementes. s ist die Entropie pro Masseneinheit. Die Reibung zwischen den Flüssigkeitselementen wird durch den zähen Reibungstensor σ'_{ik} beschrieben. Sie tritt nur auf, wenn das Volumenelement eine von der Umgebung unterschiedliche Geschwindigkeit hat und ist durch $\sigma'_{ik}(\partial v_i / \partial x_k)$ gegeben, wobei v_i die Komponente i der Geschwindigkeit und x_k die Komponente k des Ortsvektors ist. Der Wärmestrom $\vec{q}_w$ aus einem Volumenelement in die umliegende Umgebung kann in den Diffusionswärmestrom $\mu' \vec{j}$ und in den reduzierten Wärmestrom $\vec{q}_{\text{red}} = (\vec{q}_w - \mu' \vec{j})$ aufgeteilt werden. Eine Entropieänderung durch diffusiven Massentransport ist nur möglich, wenn das betrachtete Volumenelement und die Umgebung unterschiedliche chemische Potentiale haben. Die Entropieänderung infolge des Wärmestroms ist deshalb durch $-\operatorname{div}(\vec{q}_w - \mu' \vec{j}) - \vec{j} \cdot \nabla \mu'$ gegeben.

Definition des chemischen Potentials μ'

Zum Schluß dieses Abschnitts muß man sich noch einige Gedanken über die Definition des chemischen Potentials μ' machen. Die freie Mischungsenthalpie ΔG_m berechnet sich aus den chemischen Potentialen μ_A , μ_B pro Polymerkette der beiden Komponenten A , B zu

$$\Delta G_m = n_A \mu_A + n_B \mu_B. \quad (2.67)$$

Die Angabe der Konzentration c erfolgt in Massenbruchteilen, so daß die freie Mischungsenthalpie in Energie pro Masseneinheit umgerechnet werden muß. Die freie Mischungsenthalpie pro Masseneinheit $\Delta g'_m$ folgert man zu

$$\Delta g'_m = \frac{\Delta G_m}{m_{\text{ges}}} = \frac{n_A \mu_A}{m_{\text{ges}}} \frac{N_A m_A}{N_A m_A} + \frac{n_B \mu_B}{m_{\text{ges}}} \frac{N_B m_B}{N_B m_B} = c \frac{\mu_A}{N_A m_A} + (1 - c) \frac{\mu_B}{N_B m_B}, \quad (2.68)$$

wobei $m_{\text{ges}} = n_A N_A m_A + n_B N_B m_B$ die Gesamtmasse des Gemisches ist. Der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \Delta g'_m}{\partial c} \right)_{p,T} = \left(\frac{\mu_A}{N_A m_A} - \frac{\mu_B}{N_B m_B} \right) dc = \mu' dc \quad (2.69)$$

definiert damit das zuvor verwendete chemische Potential

$$\mu' = \left(\frac{\mu_A}{N_A m_A} - \frac{\mu_B}{N_B m_B} \right). \quad (2.70)$$

2.4.3 Transportgleichungen in ihrer endgültigen Form

Die beiden Gleichungen für die Konzentrations- und die Wärmeänderung beinhalten in ihrer jetzigen Form keine Temperatur- bzw. Konzentrationsgradienten und keine Transportkoeffizienten. Dieser Mangel soll im folgenden behoben werden.

Ihre Ursache haben der reduzierte Wärmestrom $\vec{q}_{\text{red}}$ und der Diffusionsstrom $\vec{j}$ in den Gradienten von Temperatur und chemischem Potential. Man setzt daher $\vec{j}$ und $\vec{q}_{\text{red}}$ als lineare Funktionen von $\nabla\mu$ und ∇T an:

$$\vec{j} = -\tilde{\alpha}\nabla\mu' - \tilde{\beta}\nabla T \quad (2.71)$$

$$\vec{q}_{\text{w}} - \mu'\vec{j} = -\tilde{\delta}\nabla\mu' - \tilde{\gamma}\nabla T \quad (2.72)$$

Das besondere an diesem Ansatz ist, daß beide Ströme von beiden Gradienten abhängen können. Die Koeffizienten $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta}$, $\tilde{\gamma}$ und $\tilde{\delta}$ werden kinetische Koeffizienten genannt. Aus der Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist bekannt [81], daß die Änderung der Entropie mit der Zeit durch

$$\frac{dS}{dt} = - \sum_i Y_i \dot{y}_i \quad (2.73)$$

gegeben ist. Y_i ist dabei eine thermodynamische generalisierte Kraft und $\dot{y}_i$ der dazugehörige generalisierte Strom. Mit Gleichung 2.66 kann die Entropieproduktion dS/dt berechnet und danach ein Koeffizientenvergleich durchgeführt werden. Der Koeffizientenvergleich ergibt, daß die $\dot{y}_i$ die Komponenten der Vektoren $\vec{j}$ und $(\vec{q}_{\text{w}} - \mu'\vec{j})$ sind. Die Y_i sind die Komponenten der Vektoren $\frac{1}{T}\nabla\mu'$ und $\frac{1}{T^2}\nabla T$. Daraus schließt man mit Hilfe des Symmetrieprinzips für kinetische Koeffizienten (Onsagerkoeffizienten)[81], daß $\tilde{\delta} = \tilde{\beta}T$ gilt.

Zur Beschreibung von Experimenten drückt man den Gradienten des chemischen Potentials μ' durch Ableitungen nach der Konzentration c , der Temperatur T und dem Druck p aus

$$\nabla\mu' = \left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{p,T} \nabla c + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_{c,p} \nabla T + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_{c,T} \nabla p. \quad (2.74)$$

Verwendet man jetzt noch folgende Bezeichnungen (V ist das Gesamtvolumen des Gemisches)

$$D = \frac{\tilde{\alpha}}{\rho} \left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{T,p}, \quad (2.75)$$

$$\rho S'_T D = \rho D'_T = \tilde{\alpha} \left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_{c,p} + \tilde{\beta}, \quad (2.76)$$

$$k_p = p \frac{(\partial\mu'/\partial p)_{c,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} = p \frac{(\partial(V/m_{\text{ges}})/\partial c)_{p,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}}, \quad (2.77)$$

$$\lambda = \tilde{\gamma} - \tilde{\beta}^2 \frac{T}{\tilde{\alpha}} \quad (2.78)$$

und setzt diese in die Gleichungen 2.71 und 2.72 ein, so erhält man für den Diffusionsstrom $\vec{j}$ und den Wärmestrom $\vec{q}_w$ folgendes Ergebnis:

$$\vec{j} = -\rho D \left(\nabla c + S'_T \nabla T + \frac{k_p}{p} \nabla p \right) \quad (2.79)$$

$$\vec{q}_w = \left(T S'_T \left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_{p,c} + \mu' \right) \vec{j} - \lambda T \quad (2.80)$$

D wird Interdiffusionskoeffizient oder einfach kurz Diffusionskoeffizient genannt. Er bestimmt den Massentransport infolge eines Konzentrationsgradienten. Der Thermodiffusionskoeffizient $D'_T = S'_T D$ ist das Produkt aus Soret- und Diffusionskoeffizient. Er beschreibt den Massentransport infolge eines Temperaturgradienten und ist als Ludwig-Soret-Effekt bekannt. $k_p D$ nennt sich Barodiffusionskoeffizient und charakterisiert den Massentransport durch Druckgradienten, wie sie z.B. durch das Schwerfeld der Erde in der Flüssigkeit entstehen können. λ entspricht der Wärmeleitfähigkeit, wenn der Massenstrom verschwindet, $\vec{j} = 0$.

Die Gleichungen 2.79 und 2.80 kann man nun in 2.65 und 2.66 einsetzen, wobei man sich nur auf Terme erster Ordnung beschränkt. Dabei macht man die Annahme, daß es in dem Gemisch keine makroskopischen Bewegungen gibt. Die Geschwindigkeiten die durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten verursacht werden, sind proportional zu diesen Gradienten und deshalb Größen zweiter Ordnung. Auch der Term $\vec{j} \nabla \mu'$ ist eine Größe zweiter Ordnung. Nach diesen Vereinfachungen resultiert daraus die Diffusions- und die Wärmeleitungsgleichung:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = \nabla (D \nabla c) + \nabla (D'_T \nabla T) \quad (2.81)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \nabla \left(\frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla T \right) + S_{\text{Quelle}} = \nabla (D_{\text{th}} \nabla T) + S_{\text{Quelle}} \quad (2.82)$$

S_{Quelle} beschreibt den Einfluß von Wärmequellen, und $D_{\text{th}} = \lambda/(\rho c_p)$ bezeichnet man als thermische Diffusivität. Für kleine Konzentrations- und Temperaturvariationen können die Koeffizienten D_{th} , D und D'_T als konstant angesehen werden, und die Transportgleichungen erhalten folgendes Aussehen:

$$\boxed{\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = D \Delta c + D'_T \Delta T} \quad (2.83)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = D_{\text{th}} \Delta T + S_{\text{Quelle}}} \quad (2.84)$$

In den Wärmeleitungsgleichungen 2.82 und 2.84 wurde der Duffour-Effekt weggelassen. Er beschreibt das zum Soret-Effekt komplementäre Verhalten: die Einstellung eines Temperaturgradienten infolge eines Konzentrationsgradienten. Für Flüssigkeiten kann dieser Effekt

im Gegensatz zu Gasmischungen vernachlässigt werden [81]. Die beiden Gleichungen 2.83 und 2.84 bestimmen die Verteilung der Temperatur und der Konzentration in der Flüssigkeit. Bei der Beschreibung experimenteller Daten wird der Thermodiffusionskoeffizient D'_T durch

$$\boxed{D'_T = D_T c(1 - c)} \quad (2.85)$$

ersetzt. Man bringt dadurch zum Ausdruck, daß der Thermodiffusionskoeffizient D'_T für einkomponentige Systeme verschwindet und transferiert einen Teil der Konzentrationsabhängigkeit von D'_T in den Faktor $c(1 - c)$.

2.4.4 Diffusionskoeffizient D

Der Diffusionskoeffizient setzt sich nach Gleichung 2.75 im wesentlichen aus dem thermodynamischen Faktor $(\partial\mu'/\partial c)_{T,p}$ und dem kinetischen Koeffizienten $\tilde{\alpha}$ zusammen [24, 41, 48, 59, 101, 141, 206].

Thermodynamischer Faktor

Der thermodynamische Faktor kann durch die Flory-Huggins-Theorie und durch die RPA beschrieben werden. Allerdings wurden bei der Herleitung der Diffusionsgleichung Massenbruchteile c verwendet, während bei der Herleitung der Flory-Huggins-Theorie und der RPA Volumenbruchteile Φ Anwendung fanden. Bei inkompressiblen Systemen ist der Diffusionskoeffizient von dieser Wahl unabhängig [5, 203]. Eine Umrechnung des Faktors von $(\partial\mu'/\partial c)_{T,p}$ nach $(\partial\hat{\mu}/\partial\Phi)_{T,p}$ ist deshalb im Anhang A.1.3 mit Gleichung A.21 zu finden. Die Definition von $\hat{\mu}$ wurde auf Seite 24 mit Gleichung 2.41 eingeführt. Der Diffusionskoeffizient D kann unter Verwendung von Volumenbruchteilen durch die Gleichung¹

$$D = \mu_{\text{mob}} \left(\frac{\partial\hat{\mu}}{\partial\Phi} \right)_{T,p} = \mu_{\text{mob}} kT \left(\frac{\partial\hat{\mu}/kT}{\partial\Phi} \right)_{T,p} = L \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m / \bar{n} kT}{\partial\Phi^2} \right)_{T,p} = \frac{L}{S(q=0)}, \quad (2.86)$$

beschrieben werden, wobei $L = \mu_{\text{mob}} kT$ wieder als kinetischer Faktor bzw. als Onsagerkoeffizient bezeichnet wird. μ_{mob} nennt man Mobilität und den Kehrwert davon $1/\mu_{\text{mob}}$ Reibungskoeffizient.

Unter Verwendung von Gleichung A.21 auf Seite 147 kann eine Beziehung zwischen den kinetischen Koeffizienten L und $\tilde{\alpha}$ hergestellt werden:

$$\tilde{\alpha} = L \frac{\rho}{kT} \frac{m_A^2 m_B^2}{M^3} \left[\frac{\text{kg s}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.87)$$

M ist die im Anhang A.1.3 definierte mittlere Masse pro Gitterplatz. Der kinetische Koeffizient L wird bei Volumenbrüchen verwendet und der kinetische Koeffizient $\tilde{\alpha}$ bei Massenbrüchen.

¹Diese Äquivalenz gilt nur, wenn beide Komponenten A und B ähnliche Massendichten haben.

Kinetischer Koeffizient

Im Gegensatz zum thermodynamischen Faktor wird die theoretische Beschreibung des kinetischen Koeffizienten L in der Literatur mit der *fast mode*- und *slow mode*-Theorie kontrovers diskutiert [1, 2, 3, 123, 187, 188]. Beide Theorien versuchen den kinetischen Koeffizienten durch die Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 und D_B^0 auszudrücken. Mit dem Selbstdiffusionskoeffizient D_A^0 bzw. D_B^0 ist damit der Diffusionskoeffizient einer markierten Polymerkette der Sorte A bzw. B in der Mischung gemeint, wobei idealerweise D_A^0 bzw. D_B^0 nicht von der Konzentration der Mischung abhängig sind.

Dazu gibt es mit der *fast mode*- und der *slow mode*-Theorie zwei verschiedene Mischungsregeln für den kinetischen Koeffizienten L

$$L_{\text{fast}} = \Phi_A \Phi_B D^0 = \Phi_A \Phi_B (\Phi_B D_A^0 N_A + \Phi_A D_B^0 N_B) \quad (2.88)$$

und

$$\frac{1}{L_{\text{slow}}} = \frac{1}{\Phi_A \Phi_B D^0} = \frac{1}{\Phi_A \Phi_B} \left(\frac{\Phi_B}{D_A^0 N_A} + \frac{\Phi_A}{D_B^0 N_B} \right). \quad (2.89)$$

in Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 und D_B^0 . Die Namen *fast mode* und *slow mode* resultieren aus der Betrachtung stark unterschiedlicher Selbstdiffusionskoeffizienten $D_A^0 \gg D_B^0$ der Komponenten A und B . Für die *fast mode*-Theorie ergibt sich für D^0

$$D_{\text{fast}}^0 \rightarrow \Phi_B D_A^0 N_A, \quad (2.90)$$

d.h. der Selbstdiffusionskoeffizient D_A^0 der schnelleren Komponente A bestimmt das Verhalten des kinetischen Koeffizienten L und damit auch des Diffusionskoeffizienten D . Die *slow mode*-Theorie erreicht für diesen Fall den Grenzwert

$$D_{\text{slow}}^0 \rightarrow \frac{D_B^0 N_B}{\Phi_A}, \quad (2.91)$$

womit der Selbstdiffusionskoeffizient D_B^0 der langsameren Komponente B das Verhalten für L und D vorgibt.

In den Veröffentlichungen der Autoren AKCASU, NÄGELE und KLEIN sind letztendlich beide Theorien als Spezialfälle enthalten [1, 2, 3]. Ein Ausdruck für D^0 wurde dabei durch Anwendung der RPA auf eine inkompressible dreikomponentige Flüssigkeit erhalten. Die dritte Komponente C beschreibt freie Plätze. D^0 liest sich in dieser Theorie als

$$D_{\text{ANK}}^0 = \Phi_A \Phi_B \left(\frac{D_A^0 N_A}{\Phi_A} + \frac{D_B^0 N_B}{\Phi_B} - \frac{(D_A^0 N_A - D_B^0 N_B)^2}{\Phi_A D_A^0 N_A + \Phi_B D_B^0 N_B + \Phi_C D_C^0 N_C} \right), \quad (2.92)$$

wobei Volumenanteil, Polymerisationsgrad und der Selbstdiffusionskoeffizient der Komponente C durch $\Phi_C = n_C/(n_A + n_B)$, N_C und D_C^0 gegeben sind. Es läßt sich feststellen, daß der Volumenbruch Φ_C zwischen 0 und ∞ variieren kann, wenn die Anzahl der freien Plätze erhöht wird. Formal ergeben sich *fast mode*- und *slow mode*-Theorie im Grenzfall $\Phi_C \rightarrow 0$ und $\Phi_C \rightarrow \infty$. Die Bedeutung von N_C und D_C^0 erscheint jedoch fragwürdig, wenn

die Komponente C freie Plätze repräsentiert. AKCASU et al. [3] schlagen zur Behebung dieses Mangels vor, D_C^0 durch die Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 und D_B^0 auszudrücken, da diese für die Bewegung der freien Plätze verantwortlich sind. Diese könnte z.B. durch folgenden linearen Ansatz geschehen $D_C^0 = \Phi_A D_A^0 + \Phi_B D_B^0$.

AKCASU et al. erklären in [3] außerdem, daß mit zunehmender Temperatur T oberhalb der Glasatemperatur T_g in der Mischung die Anzahl der freien Plätze erhöht wird. Daraus müßte sich ein kontinuierlicher Übergang von der *slow mode*- zur *fast mode*-Theorie mit zunehmenden Abstand zur Glasatemperatur T_g ergeben. Im Gegensatz zu dieser Behauptung steht eine Theorie von BRERETON [22]:

$$1/D^0 = (1 - U)/D_{\text{slow}}^0 + U/D_{\text{fast}}^0 \quad (2.93)$$

$U(T)$ ist ein Maß für die Nähe des Glasübergangs. Für Temperaturen T weit oberhalb der Glasatemperatur T_g nimmt $U(T)$ den Grenzwert $U(T) \rightarrow 0$ an. Die Theorie von BRERETON sagt also die *slow mode*-Theorie für Temperaturen T , die groß gegenüber der Glasübergangstemperatur T_g sind, vorher. Allerdings konnten AKCASU et al. [3] anhand einiger Beispiele zeigen, daß manche Schlußfolgerungen in der Theorie von BRERETON zu unphysikalischen Beschreibungen führen. In einer experimentellen Untersuchung, die weit oberhalb der Glasatemperatur an einer Mischung aus Polydimethylsiloxan und Polyethylmethylsiloxan durchgeführt wurde [142], konnte die Vorhersage von AKCASU bestätigt werden. Die Daten konnten besser mit der *fast mode*-Theorie erklärt werden.

Wie ist der geometrische Faktor $\Phi_A \Phi_B$ zu erklären?

Zum Schluß soll noch einmal auf die gerade erarbeitete Formulierung des Diffusionskoeffizienten (Gl. 2.86, 2.88 und 2.89) mit

$$D = \frac{\Phi_A \Phi_B D^0}{S(q=0)} \quad (2.94)$$

eingegangen werden. Der Diffusionskoeffizient D setzt sich also aus einem thermodynamischen ($S(q=0)$), einem geometrischen ($\Phi_A \Phi_B$) und einem kinetischen Faktor (D^0) zusammen. Der thermodynamische Faktor kann durch Flory-Huggins-Theorie und RPA modelliert werden und der kinetische Faktor durch Mischungsregeln für die Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 und D_B^0 , die beide idealerweise konzentrationsunabhängig sind. Der geometrische Faktor wurde in den Gleichungen 2.88 und 2.89 ohne weitere Erläuterungen eingeführt. Es sollen deshalb im folgenden die Spezialfälle $\Phi_A \rightarrow 0$ und $\Phi_A \rightarrow 1$ analysiert werden, die die Notwendigkeit dieses Faktors erkennen lassen. Im Falle eines einzigen Polymers A in der reinen Schmelze B sollte die Theorie den konzentrationsunabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 liefern.

Der Strukturfaktor bzw. der thermodynamische Faktor kann aus Gleichung 2.40 für $\Phi_A \rightarrow 0$ zu

$$\lim_{\Phi_A \rightarrow 0} S(q=0) = \lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A N_A \quad (2.95)$$

gefolgert werden. Die Grenzfälle für das Produkt aus geometrischen Faktor $\Phi_A\Phi_B$ und D^0 ergeben sich aus den Gleichungen 2.88 und 2.89 für *fast mode*- und *slow mode*-Theorie zu

$$\lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A \Phi_B D_{\text{fast}}^0 = \lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A \Phi_B (\Phi_B D_A^0 N_A) \quad (2.96)$$

und

$$\lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A \Phi_B D_{\text{slow}}^0 = \lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A \Phi_B \left(\frac{D_A^0 N_A}{\Phi_B} \right). \quad (2.97)$$

Für den Diffusionskoeffizienten D erhält man für diesen Grenzfall ($\Phi_A \rightarrow 0$)

$$\lim_{\Phi_A \rightarrow 0} D_{\text{fast}} = \lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A \Phi_B \frac{\Phi_B D_A^0 N_A}{\Phi_A N_A} \approx D_A^0 \quad (2.98)$$

und

$$\lim_{\Phi_A \rightarrow 0} D_{\text{slow}} = \lim_{\Phi_A \rightarrow 0} \Phi_A \Phi_B \left(\frac{D_A^0 N_A}{\Phi_B \Phi_A N_A} \right) = D_A^0, \quad (2.99)$$

also beide Male den erwarteten Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 . Für den Grenzfall $\Phi_A \rightarrow 1$ verläuft die Rechnung ähnlich. In diesem Fall ist das Resultat der Selbstdiffusionskoeffizient D_B^0 . Diese kurze Betrachtung hat die Notwendigkeit des geometrischen Faktors $\Phi_A\Phi_B$ motiviert, womit eine konsistente Beschreibung des Diffusionskoeffizienten D für alle Konzentrationen Φ_A und Φ_B gegeben ist. Die Annahmen des vorgestellten Modells sind natürlich für die zu untersuchende Mischung speziell zu prüfen.

2.4.5 Anmerkungen zum Thermodiffusionskoeffizienten D_T

Der Thermodiffusionskoeffizient D_T ist in flüssigen Mischungen sehr schlecht verstanden. Bis zum jetzigen Zeitpunkt gibt es keine mikroskopische Theorie, mit der sich Größe oder Vorzeichen des Thermodiffusionskoeffizienten vorhersagen ließe [208]. Auf das Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten D_T nahe des Phasenübergangs wird in Abschnitt 2.6.3 auf Seite 53 eingegangen.

2.5 Einfluß des Phasenübergangs auf die statischen Größen

In Abschnitt 2.3.3 wurden mit Hilfe von Mean-Field-Argumenten (Flory-Huggins-Theorie und RPA) charakteristische Potenzgesetze für Strukturfaktor und Korrelationslänge hergeleitet. In der Nähe des Phasenübergangs werden diese Konzentrationsfluktuationen in Ausdehnung und Amplitude immer größer, so daß die Beschreibung mit Mean-Field-Theorien nicht mehr gerechtfertigt sind. Eine grobe Abschätzung für den Gültigkeitsbereich liefert das Ginzburg-Kriterium. Zu dessen Herleitung wird die Landau-Theorie zu Phasenübergängen 2. Ordnung skizziert (Abschnitt 2.5.1). Korrekte kritische Exponenten lassen sich mit Hilfe der Renormierungsgruppenrechnung gewinnen.

2.5.1 Landau-Theorie zu Phasenübergängen 2. Ordnung

In einer allgemeinen Theorie zu Phasenübergängen 2. Ordnung führte LANDAU einen Ordnungsparameter ψ ein, der den Phasenübergang charakterisiert [129]. Dieser ist in der geordneten Phase $\psi > 0$ und verschwindet in der ungeordneten Phase. Der Ordnungsparameter ist für jedes System entsprechend zu wählen. In der Supraleitung kann dazu z.B. die Cooperpaar-Dichte verwendet werden [201]. Die geordnete Phase ist die supraleitende Phase, womit Cooperpaare vorhanden sind und damit $\psi \neq 0$. In der normalleitenden Phase verschwinden die Cooper-Paare mit $\psi = 0$. Für binäre Mischungen wählt man den Ordnungsparameter ψ zu

$$\psi = \frac{\Phi - \langle \Phi \rangle}{\langle \Phi \rangle}. \quad (2.100)$$

$\langle \Phi \rangle$ ist die gemittelte Konzentration über die ganze Probe. Das heißt im Einphasengebiet ist $\Phi = \langle \Phi \rangle$ und der Ordnungsparameter Null. Im Zweiphasengebiet „ordnet“ sich das System in zwei Phasen mit vom Einphasengebiet abweichenden Konzentrationen $\Phi_{\alpha,\beta} \neq \langle \Phi \rangle$ an. Der Ordnungsparameter ψ nimmt damit Werte ungleich Null an.

In seiner Theorie zu Phasenübergängen zweiter Ordnung nahm LANDAU an, daß das relevante thermodynamische Potential in Form einer Potenzreihe in Potenzen des Ordnungsparameters angegeben werden kann:

$$G(\psi, T) = G_0 + \tilde{A}\psi^2 + \tilde{B}\psi^4 + \dots \quad (2.101)$$

Damit der Ordnungsparameter das geforderte Verhalten von $\psi = 0$ oberhalb T_c und $\psi \neq 0$ unterhalb T_c zeigt, muß $\tilde{A}$ im aller einfachsten Fall von der Form $\tilde{A} \propto (T - T_c)$ sein. Das Minimum der Kurve $G(\psi, T)$ bei $\psi = 0$ für Temperaturen $T > T_c$ geht in ein Maximum für Temperaturen $T < T_c$ über, da $G(\psi, T)$ in führender Ordnung vom Term $\tilde{A}\psi^2$ bei $\psi \approx 0$ bestimmt wird (Abb. 2.8). Das physikalische System nimmt den Wert kleinster Energie an, womit $\psi \neq 0$ wird. Damit bei $\psi = 0$ ein Minimum vorliegt, ist $\tilde{B} > 0$ zu fordern [50].

Der Ordnungsparameter ψ war bei dieser Betrachtung räumlich konstant. Eine Erweiterung auf räumlich veränderliche Ordnungsparameter $\psi(r)$ ist durch den Ansatz

$$\begin{aligned} G(\psi(r), T) &= G_0 + \int d^3r g(r) \\ &= G_0 + \frac{1}{V} \int d^3r \left(\frac{1}{2} r_0 \psi(r)^2 + \frac{1}{4} u_0 \psi(r)^4 + \frac{1}{2} K (\nabla \psi(r))^2 \right) \end{aligned} \quad (2.102)$$

möglich. Beschränkt man sich auf räumlich langsam veränderliche Ordnungsparameter, genügt es sich auf den Gradiententerm zu beschränken, wobei die Energie bei isotropen Flüssigkeiten nicht vom Vorzeichen des Gradienten abhängt. Man nimmt an, daß Fluktuationen des Ordnungsparameters $\psi(r)$ auf atomarer Skala ausintegriert sind und die diskrete Struktur des „Atomgitters“ verschwunden ist. Die Koeffizienten r_0 und u_0 erfüllen die gleichen Bedingungen wie $\tilde{A}$ und $\tilde{B}$. Zur Berechnung des Ordnungsparameters $\psi(r)$ im Gleichgewicht ist das Integral in Gleichung 2.102 zu minimieren, was man durch die

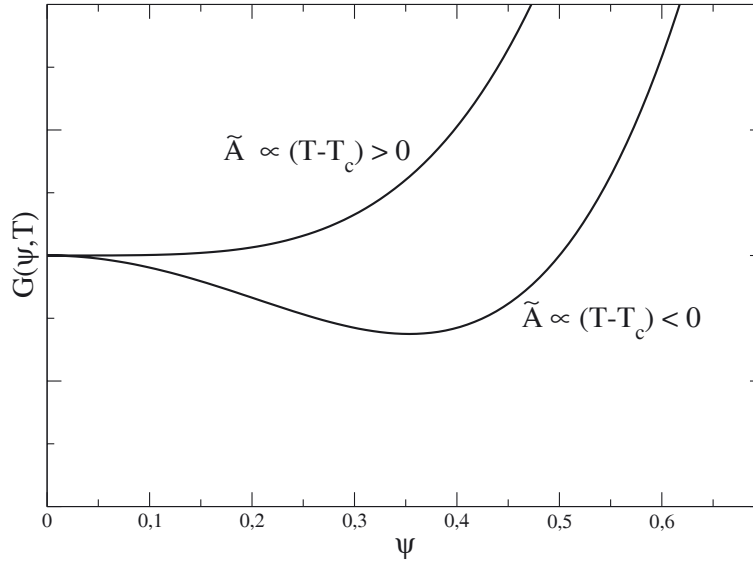


Abbildung 2.8: Verlauf des thermodynamischen Potentials in Abhängigkeit des Ordnungsparameters ψ oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur T_c in der Landau-Theorie. Das System nimmt den Punkt mit der kleinsten Energie ein.

Berechnung der Variationsableitung von $G(\psi(r), T)$ nach $\psi(r)$

$$\frac{\delta G}{\delta \psi} = \frac{\partial g}{\partial \psi} - \nabla \left(\frac{\partial g}{\partial (\nabla \psi)} \right) = \frac{1}{V} [r_0 \psi(r) + u_0 \psi(r)^3 - K \nabla^2 \psi(r)] = 0 \quad (2.103)$$

erreicht.

Landau-Entwicklung der Flory-Huggins-Gleichung

Die Flory-Huggins-Gleichung soll nun in Form dieser Landau-Entwicklung für Temperaturen und Konzentrationen nahe T_c und Φ_c angegeben werden. Allerdings wird der Gradiententerm weggelassen. Dieser wird erst später im Abschnitt zur spinodalen Entmischung eingeführt. Zur Identifizierung der Koeffizienten r_0 und u_0 entwickelt man die Flory-Huggins-Gleichung 2.4 in einer Taylor-Reihe um T_c und Φ_c

$$\begin{aligned} \Delta G_m(\Phi_c + \delta\Phi, T_c + \delta T) &= \Delta G_m(\Phi_c, T_c) + \frac{1}{2!} \frac{(\Phi - \Phi_c)^2}{\Phi_c^2} \Phi_c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^2} \right)_{n,p,T} + \\ &+ \frac{1}{4!} \frac{(\Phi - \Phi_c)^4}{\Phi_c^4} \Phi_c^4 \left(\frac{\partial^4 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^4} \right)_{n,p,T} \\ &= \Delta G_m(\Phi_c, T_c) + \frac{1}{2!} \psi^2 \Phi_c^2 \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^2} \right)_{n,p,T} + \\ &+ \frac{1}{4!} \psi^4 \Phi_c^4 \left(\frac{\partial^4 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^4} \right)_{n,p,T}. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Die zweite Ableitung von ΔG_m wurde in Gleichung 2.42 berechnet und die vierte Ableitung von ΔG_m kann unter Benutzung der Gleichungen 2.21 und 2.22 mit

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^4 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^4} \right)_{n,p,T} &= \frac{2}{N_A \Phi_c^3} + \frac{2}{N_B (1 - \Phi_c)^3} \\
 &= \frac{2(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^3}{N_A N_B^{3/2}} \frac{\sqrt{N_A}}{\sqrt{N_A}} + \frac{2(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^3}{N_B N_A^{3/2}} \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_B}} \\
 &= 8\chi_c^2 \sqrt{N_A N_B}
 \end{aligned} \tag{2.105}$$

angegeben werden. Daraus schließt man auf die Koeffizienten r_0 und u_0 :

$$r_0 = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^2} \right)_{n,p,T} \Phi_c^2 = 2(\chi_c - \chi) \Phi_c^2 \tag{2.106}$$

$$u_0 = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 \Delta G_m(\Phi_c)}{\partial \Phi^4} \right)_{n,p,T} \Phi_c^4 = \frac{4}{3} \chi_c^2 \sqrt{N_A N_B} \Phi_c^4 \tag{2.107}$$

Mit diesem Ergebnis soll mit Hilfe des Ginzburg-Kriteriums die Gültigkeit dieser Potenzreihenentwicklung und damit auch die Gültigkeit der Flory-Huggins-Gleichung abgeschätzt werden.

Ginzburg-Kriterium

Bei einer Mischung mit der kritischen Konzentration Φ_c führt der Ordnungsparameter $\psi = (\Phi - \Phi_c)/\Phi_c$ im Einphasengebiet Fluktuationen $\delta\psi = \delta\Phi/\Phi_c$ um seinen Gleichgewichtswert aus. Aus den vorherigen Kapiteln wurde bereits klar ersichtlich, daß diese Fluktuationen in der Nähe des Phasenübergangs stark anwachsen. Es erscheint deshalb fragwürdig, ob die Theorie von LANDAU noch gültig ist und durch den einfachen Ordnungsparameter ψ beschrieben werden kann, wenn in der nächsten Umgebung der Teilchen eine stark inhomogene Verteilung der Konzentration vorliegt.

Zur Abschätzung der Gültigkeit der Landau-Theorie vergleicht man speziell für binäre Mischungen die Fluktuationen des Ordnungsparameters im Einphasengebiet bei einem Temperaturabstand von $T - T_c$ zum kritischen Punkt mit der Größe des Ordnungsparameters im Zweiphasengebiet bei betragsmäßig gleichem Temperaturabstand $|T_c - T|$. Die Theorie wird dann inkonsistent, wenn die Fluktuationen des Ordnungsparameters im Einphasengebiet bei dieser Art von Betrachtung größer werden als der Ordnungsparameter im Zweiphasengebiet. Die Bedingung für eine konsistente Theorie ist also

$$\frac{\delta\psi^2}{\psi^2} = \frac{\delta\Phi^2/\Phi_c^2}{\psi^2} < 1. \tag{2.108}$$

Die Größe des Ordnungsparameters ψ im Zweiphasengebiet in der Nähe der kritischen Temperatur T_c wird im folgenden für eine makroskopisch separierte Probe berechnet. Man kann deshalb den letzten Term in Gleichung 2.103 vernachlässigen. Daraus erhält man

mit den Werten für r_0 und u_0 aus Gleichung 2.106 und 2.107 und mit Gleichung 2.22 für symmetrische Polymermischungen ($N_A = N_B$)

$$\psi^2 = \frac{-r_0}{u_0} \propto \frac{-(\chi_c - \chi)}{\chi_c^2 N} \propto \tau. \quad (2.109)$$

Mit diesem Resultat kann auch die Zusammensetzung der makroskopisch separierten Phasen 1 und 2 bei Temperaturen T in unmittelbarer Nähe zur Phasengrenze dargestellt werden:

$$\Phi_1 = \Phi_c - \Phi_c \psi, \quad \Phi_2 = \Phi_c + \Phi_c \psi \quad (2.110)$$

Der Durchmesser der Koexistenzkurve errechnet sich daraus zu

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \Phi_0 \tau^{1/2} = \Phi_0 \tau^\beta. \quad (2.111)$$

$\beta = 0.5$ ist ein kritischer Exponent, der durch Mean-Field-Argumente gewonnen wurde und deshalb wie die Exponenten γ und ν korrigiert werden muß (Abb. 2.9). Die systemabhängige Amplitude Φ_0 wird aus dem Experiment bestimmt. Bei der Analyse der Durchmesser verschiedener Koexistenzkurven von Gasen (Phasenübergang flüssig-gasförmig) im Jahre 1945 konnte Guggenheim erstmals Diskrepanzen zwischen Experiment und Mean-Field-Theorie nachweisen [50]. Der experimentell ermittelte Wert von β lag bei ungefähr $1/3$.

Die Abschätzung für die Größenordnung der Konzentrationsfluktuationen $\delta\Phi$ erfolgt unter Anwendung der Gleichung 2.31 auf einfache Art. Für den Gittervektor $q = 0$ liefert das Integral allgemein in d Dimensionen nur Werte innerhalb der Korrelationslänge ξ ($\xi \propto \tau^{-1/2} N^{1/2}$, Gl. 2.54, S. 26)

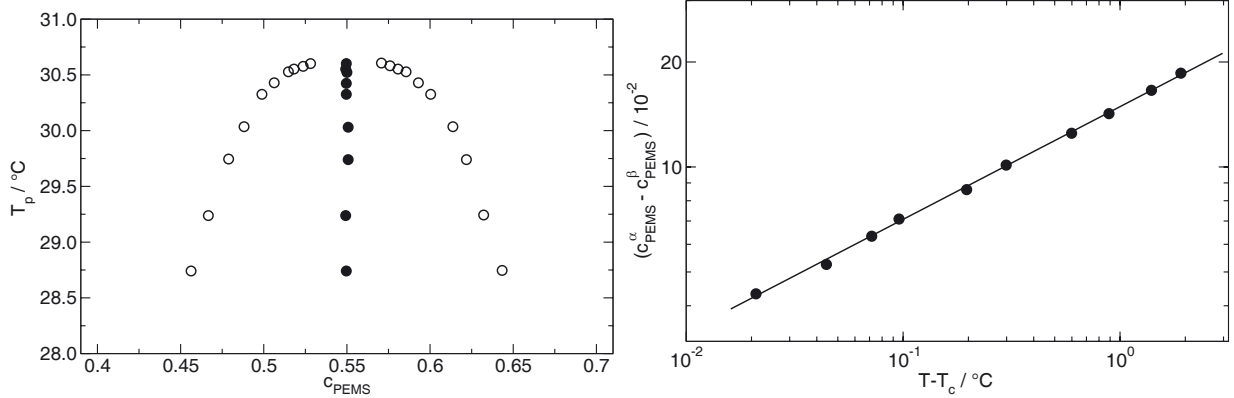
$$S(q = 0) \approx \frac{1}{a} \xi^d \delta\Phi^2 \propto \tau^{-d/2} N^{d/2} \delta\Phi^2 \quad (2.112)$$

und schließt daraus auf folgende Proportionalität für die Ungleichung 2.108 mit $S(q = 0) \propto \tau^{-1} N$ (Gl. 2.22 und Gl. 2.53, S. 20 und S. 26)

$$\frac{\delta\Phi^2}{\psi^2} \propto \frac{\tau^{(d-2)/2} N^{(2-d)/2}}{\tau} \propto \tau^{(d-4)/2} N^{(2-d)/2} < 1. \quad (2.113)$$

In drei Dimensionen folgt daraus $\tau > 1/N$. Für Polymermischungen mit sehr langen Polymerketten gelten im Gegensatz zu niedermolekularen binären Mischungen Mean-Field-Theorien bis nahe an den kritischen Punkt. In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs werden Mean-Field-Theorien auch für Polymermischungen ungültig und müssen durch eine andere Theorie ersetzt werden. Der Gültigkeitsbereich der Mean-Field-Theorie wird vom Polymerisationsgrad der Mischung bestimmt.

Aus mathematischer Sichtweise kann für d jede beliebige Zahl verwendet werden. Die physikalischen Experimente können jedoch im allgemeinen nur für den Fall $d = 3$ durchgeführt werden. Setzt man für $d = 4$ ein, wird die Ungleichung für jedes beliebige τ und



(a) Koexistenzkurve und Durchmesser der Koexistenzkurve. Die kritische Temperatur beträgt $T_c = 30.622 \pm 0.005$ °C und die kritische Konzentration in Massenbrüchen $c_{\text{PEMS}} = 0.5504 \pm 0.0004$.

(b) Doppellogarithmische Auftragung der Konzentrationsdifferenz der zwei koexistierenden Phasen α und β als Funktion des Temperaturabstandes zum kritischen Punkt $T - T_c$. Die Steigung der durchgezogenen Kurve ist der Koeffizient $\beta = 0.327$ dessen Wert vom Mean-Field-Wert $\beta = 0.5$ abweicht.

Abbildung 2.9: Die Koexistenzkurve einer Polymermischung aus PDMS ($M_w = 1.91 \times 10^4$ kg/mol) und PEMS ($M_w = 1.40 \times 10^4$ kg/mol) und die Bestimmung des Exponenten β . Die Diagramme wurden nach [126] reproduziert.

für jedes $N > 1$ erfüllt. In 4 Dimensionen gelten Mean-Field-Theorien bis an die Phasengrenze, da egal wie groß die Amplitude und die Ausdehnung der Konzentrationsfluktuation ist, genug nächste Nachbarn vorhanden sind, um die Annahmen der Mean-Field-Näherung zu erfüllen. Die Anzahl nächster Nachbarn wird mit abnehmender Dimension d kleiner, deshalb werden die Annahmen der Mean-Field-Theorie bei einem bestimmten Temperaturabstand zum Phasenübergang nicht mehr erfüllt. Der Temperaturbereich in der Nähe des Phasenübergangs, in dem die Mean-Field-Theorie ungültig wird, wächst aus diesem Grund mit abnehmender Dimension des Systems an.

2.5.2 Geschichtliche Betrachtungen zur Berechnung kritischer Exponenten

Aus historischen Gründen betrachtete man bei kritischen Phänomenen häufig eine Anordnung von Spins auf einem Gitter, die miteinander wechselwirken. Diese Betrachtung wurde erstmals 1920 von LENZ als einfaches Modell für einen Ferromagneten vorgeschlagen [25]. 1925 konnte ISING für den eindimensionalen Fall zeigen, daß für jede Temperatur $T > 0$ bei Abwesenheit äußerer Magnetfelder keine spontane Magnetisierung auftritt und damit kein Phasenübergang stattfindet [50]. Man bezeichnet deshalb diese Art der Anordnung der

Spins auf einem Gitter als Ising-Modell. Der Name Lenz-Ising-Modell ist in der Literatur weniger verbreitet. ONSAGER konnte erst 20 Jahre später den zweidimensionalen Fall dieses Modells exakt lösen und erhielt bei einer Temperatur $T_c > 0$ eine spontane Magnetisierung [155]. Aus der Lösung dieses Problems konnten also erstmals exakte kritische Exponenten berechnet werden, die im starken Widerspruch zur klassischen Mean-Field-Theorie und damit zur Landau-Theorie von 1930 standen. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, das Ising-Modell für den dreidimensionalen Fall analytisch zu lösen [19].

Näherungsweise konnten kritische Exponenten vor 1971 für verschiedene Gittertypen mit sogenannten Hoch- und Tieftemperatur-Reihenentwicklungen gewonnen werden [19, 49, 50]. Bei der Hochtemperatur-Reihenentwicklung wird z.B. die Zustandssumme Z als Reihenentwicklung nach dem kleinen Parameter $1/(kT)$ entwickelt. Leider sind diese Reihenentwicklungen in der Nähe des kritischen Punktes nicht konvergent, jedoch lassen sich daraus mittels geeigneter Korrekturverfahren näherungsweise kritische Exponenten berechnen. Die Hochtemperatur-Reihenentwicklung spielt auch heute noch durch ausgeklügelte Korrekturverfahren, immer schnellere Computeralgorithmen und Entwicklungsreihen bis zur 25. Ordnung [30] eine wichtige Rolle. Sie erreichen bei der Vorhersage kritischer Exponenten die Genauigkeit der Renormierungsgruppenrechnung oder übertreffen diese nach Ansicht des Übersichtsartikels [160] sogar. Tabelle 2.2 zeigt die Vorhersage kritischer Exponenten für das $3d$ -Ising-Modell mit eindimensionalem Ordnungsparameter einer recht aktuellen Hochtemperatur-Reihenentwicklung [29]. Die Tieftemperatur-Reihenentwicklung ist nicht ganz so leistungsfähig.

Idee der Renormierungsgruppenrechnung

1971 gelang WILSON mit der Anwendung der gerade angesprochenen Renormierungsgruppenrechnung (RNG) auf kritische Phänomene ein anderer Zugang zu diesem Problem [209, 210]. Auch die RNG ist nicht in der Lage, exakte Lösungen für den dreidimensionalen Fall zu liefern. Jedoch erhält man daraus Gleichungen, die sich in einer Reihe in Abhängigkeit der Größe ϵ entwickeln lassen. ϵ beschreibt dabei die Abweichung zum vierdimensionalen Raum $\epsilon = 4 - d$. Damit wird ausgedrückt, daß Mean-Field-Theorien in vier Dimensionen die korrekten kritischen Exponenten liefern. Die Abweichung der Mean-Field-Exponenten zu den korrekten kritischen Exponenten wird mit abnehmender Dimension des Raumes kontinuierlich größer, was die Reihenentwicklung nach der Größe ϵ motiviert. Diese Reihenentwicklung hat gegenüber der Hochtemperatur-Reihenentwicklung den Vorteil, daß sie innerhalb der kritischen Region gültig ist [212]. Es ist damit möglich, Reihenentwicklungen für kritische Exponenten und andere Größen direkt zu berechnen. In seinen Veröffentlichungen von 1973 [213] und 1983 [211] (anläßlich der Verleihung des Nobelpreises an WILSON im Jahre 1982) zeigt WILSON sehr schön die wesentlichen Merkmale der RNG auf, ohne deren volle mathematische Komplexität auszuschöpfen. Einige Gedanken sollen deshalb aus diesen beiden Veröffentlichungen erläutert werden.

Bei Annäherung an den Phasenübergang existieren Fluktuationen auf vielen verschiedenen Längenskalen bis hin zur Korrelationslänge ξ . Eine Theorie zur Berechnung der kritischen Exponenten direkt am Phasenübergang muß deshalb die vielen unterschiedlichen

Längenskalen mathematisch in den Griff bekommen. Die Grundidee ist, mit Hilfe der RNG die riesige Anzahl verschiedener Längenskalen in geeigneter Weise Schritt für Schritt durch Iteration zu reduzieren. WILSON zeigt dazu explizit am Beispiel der Ginzburg-Landau-Theorie auf, an welcher Stelle die Theorie falsch wird. Die Ginzburg-Landau-Theorie mißachtet, daß bei Annäherung an den Phasenübergang Fluktuationen auf allen Längenskalen bis hin zur Korrelationslänge wichtig sind. Dazu sei an Gleichung 2.102 erinnert und an den Kommentar, daß der Ordnungsparameter über Fluktuationen auf Längenskalen atomarer Ebene ausintegriert ist. Der Ordnungsparameter ist dadurch eine kontinuierliche Funktion des Ortes und die diskrete Struktur des Atomgitters ist verloren. Ist $\bar{L}$, die Längenskala, über die der Ordnungsparameter $\psi(r)$ ausintegriert ist, erheblich größer als atomare Längenskalen, so kann folgende Ungleichung angegeben werden:

$$a \ll \bar{L} \ll \xi \quad (2.114)$$

a repräsentiert die atomare Skala und könnte z.B. mit dem Gitterabstand aus der Flory-Huggins-Theorie identifiziert werden. LANDAU leitete seine kritischen Exponenten und Potenzgesetze bei festgehaltener Längenskala $\bar{L}$ ab. Dieses Vorgehen führt natürlich zu inkorrekten Ergebnissen, wenn sich herausstellt, daß die Reihenentwicklung der Energie von LANDAU (Gl. 2.102) entscheidend von der Längenskala $\bar{L}$ abhängt. WILSON versuchte zu Demonstrationszwecken, die prinzipielle Form des Ansatzes von LANDAU beizubehalten und die Abhängigkeit der Potenzreihenentwicklung von der Längenskala $\bar{L}$ durch die Koeffizienten r_0 und u_0 auszudrücken, die damit Funktionen von $\bar{L}$ sind. Er berechnete die Änderung der Potenzreihenentwicklung von

$$G_{\bar{L}}(\psi(r), T, \bar{L}) = G_0 + \frac{1}{V} \int d^3r \left(\frac{1}{2} r_0(\bar{L}) \psi(r)^2 + \frac{1}{4} u_0(\bar{L}) \psi(r)^4 + \frac{1}{2} K (\nabla \psi(r))^2 \right) \quad (2.115)$$

auf $G_{\bar{L}+\delta\bar{L}}$ bei einer Vergrößerung der Längenskala um $\delta\bar{L}$ auf $\bar{L} + \delta\bar{L}$. WILSON erhielt daraus zwei Differentialgleichungen:

$$dr_0/d\bar{L} = -\bar{L}^{\epsilon-1} r_0 u_0 \quad (2.116)$$

$$du_0/d\bar{L} = -9\bar{L}^{\epsilon-1} u_0^2 \quad (2.117)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist proportional zu

$$r_0 \propto \bar{L}^{-\epsilon/3} \tau \quad \text{und} \quad (2.118)$$

$$u_0 \propto \bar{L}^{-\epsilon}. \quad (2.119)$$

Diese Transformation von $\bar{L}$ auf $\bar{L} + \delta\bar{L}$ kann mehrere Male hintereinander in identischer Form ausgeführt werden, so daß Schritt für Schritt über alle Längenskalen bis zur Längenskala der Korrelationslänge ξ über die Fluktuationen gemittelt wird. Ab einer Längenskala ξ bleiben die Koeffizienten r_0 und u_0 konstant. Mit den Gleichungen 2.54 und 2.106 sieht man die Proportionalität $\xi \propto 1/r_0(\xi, T)^{0.5}$ und setzt diese in Gleichung 2.118 ein

$$\xi \propto \xi^{\epsilon/6} \tau^{-1/2}, \quad (2.120)$$

Exponent	ϵ -Expansion ²	HT	Übersichtsartikel	MF-Werte
α	0.1131 ¹	0.1103 ¹	0.110 ± 0.001	0 (Sprung)
β	0.3257 ± 0.0025	0.3263 ¹	0.3265 ± 0.0003	1/2
δ	4.7934 ¹	4.7913 ¹	4.789 ± 0.002	3
γ	1.2355 ± 0.0050	1.2371 ± 0.0004	1.2372 ± 0.0005	1
ν	0.6290 ± 0.0025	0.6299 ± 0.0002	0.6301 ± 0.0004	1/2
η	0.0360 ± 0.0050	0.0360 ¹	0.0364 ± 0.0005	0

Tabelle 2.2: Die kritischen Koeffizienten für das 3d-Ising Modell mit eindimensionalem Ordnungsparameter. Die Werte der Exponenten wurden aus [84] (RNG mit ϵ -Expansion), [29] (Hochtemperatur-Reihenentwicklung, HT) und einem Übersichtsartikel (Mittelwerte verschiedener Berechnungsmethoden) [160] entnommen. Die Mean-Field-Exponenten sind in allen drei Dimensionen gleich und wurden zum Teil in dieser Arbeit abgeleitet, können aber auch in [19] nachgelesen werden.

womit der kritische Exponent durch $\nu = (2 - \epsilon/3)^{-1}$ gegeben ist. Für drei Dimensionen ergibt das $\nu \approx 0.6$, was eine erste Annäherung zum tatsächlichen Wert ist und von der Landau-Theorie abweicht. Alle weiteren Details und die vollständige Anwendung der RNG auf kritische Phänomene in der Nähe des Phasenübergangs können dem ersten Übersichtsartikel von WILSON und KOGUT entnommen werden [214].

Die Idee der Renormierungsgruppenrechnung besteht also darin, die Freiheitsgrade des Systems bis zur Korrelationslänge ξ Schritt für Schritt durch Iteration bis zum Erreichen des Fixpunktes auszuintegrieren. Diese Transformationen werden von einigen wenigen charakteristischen Merkmalen bestimmt, wobei die Systeme physikalisch völlig verschiedenartig sein können. Sobald sie diese wenigen Merkmale gemeinsam haben, besitzen diese Systeme gleiche kritische Exponenten und Potenzgesetze. Damit lassen sich Universalitätsklassen definieren. Binäre Flüssigkeiten fallen in die Klasse des 3d-Ising-Modells. Dieses Modell ist durch seine kurzreichweitigen Wechselwirkungskräfte und den eindimensionalen Ordnungsparameter ausgezeichnet.

Heute gibt es innerhalb der Renormierungsgruppenrechnung verschiedene Verfahren zur Berechnung kritischer Exponenten. Die Ergebnisse einer recht aktuellen Veröffentlichung [84] sind in Tabelle 2.2 zu finden. Innerhalb des Übersichtsartikels [160] werden verschiedene Verfahren (Hochtemperatur-Reihenentwicklung, Monte-Carlo-Methoden, ϵ -Expansion, u.a.) miteinander verglichen. Aus diesem Vergleich wird schließlich ein gewichteter Mittelwert, der ebenfalls in Tabelle 2.2 zu sehen ist, unter Berücksichtigung der systematischen Fehler der verschiedenen Methoden gebildet.

¹Dieser Exponent wurde vom Autor dieser Arbeit durch Anwendung von Skalenrelationen errechnet. Der Exponent ist in der Originalveröffentlichung nicht angegeben.

²Diese Exponenten sind in der Veröffentlichung mit „free“ gekennzeichnet.

Übergang Mean-Field zu Ising

Bei einer kurzreichweitigen Wechselwirkung ist der interatomare Abstand a von der gleichen Größenordnung wie der Wechselwirkungsabstand zwischen zwei Teilchen. Weit ab vom Phasenübergang liegen die Konzentrationsfluktuationen ebenfalls auf dieser Längenskala und die physikalischen Größen werden korrekt durch ihre Mean-Field-Exponenten beschrieben, die unabhängig von der Universalitätsklasse sind. Bei Annäherung an den Phasenübergang wachsen die Konzentrationsfluktuationen weiter an und übersteigen diese Längenskala a . Es gelten damit die Überlegungen des vorherigen Abschnitt mit der Ungleichung $a \ll \bar{L} \ll \xi$, so daß man die Ising-Exponenten beobachtet. Das Übergangsverhalten hängt von der Größe der Teilchen- und der Wechselwirkungsabstände im Vergleich zur Größe der Konzentrationsfluktuationen ab. Der exakte Übergang von Mean-Field zu Ising wird deshalb vom untersuchten physikalischen System bestimmt.

Sobald in 3 Dimensionen die Konzentrationsfluktuationen größer als die Wechselwirkungslänge werden, ist die Mean-Field-Theorie nicht mehr anwendbar. Bei Systemen mit einer langreichweitigen Wechselwirkung sind Mean-Field-Theorien im Vergleich zu Systemen mit einer kurzreichweitigen Wechselwirkung dementsprechend länger gültig. Systeme mit einer unendlich langen Wechselwirkung würden deshalb bis an den Phasenübergang kritisches Verhalten nach Mean-Field-Art zeigen [111]. Erst wenn die Wechselwirkungslänge begrenzt ist, können die Fluktuationen des Ordnungsparameters größer als die Wechselwirkungslänge werden, und müssen dann in theoretischen Berechnungen explizit berücksichtigt werden (Ising-Fall). Die Universalitätsklasse legt dabei die Zahlenwerte der kritischen Exponenten fest. Für Polymere gelten Mean-Field-Argumente länger, weil sie sich nach BINDER und DE GENNES wie eine Mischung niedermolekularer Teilchen aber mit einer langreichweitigen Wechselwirkungslänge verhalten [16].

Für eine Reihe von Polymermischungen konnte speziell für den Strukturfaktor $S(q=0)$ die Übergangsfunktion

$$\tilde{\tau}/Gi = \hat{\tau} = (1 + 2.333\hat{S}(0)^{\Delta/\gamma})^{(\gamma-1)/\Delta} [\hat{S}^{-1}(0) + (1 + 2.333\hat{S}(0)^{\Delta/\gamma})^{-\gamma/\Delta}] \quad (2.121)$$

bestätigt werden [144]. Der genaue Herleitung dieser Übergangsfunktion ist in [11, 7] zu finden. Der kritische Exponent Δ wird in der Literatur als Korrektur zu den Skalengesetzen (*correction to scaling laws* [207]) bezeichnet und beträgt für das 3d-Ising-Modell mit eindimensionalem Ordnungsparameter $\Delta \approx 0.51$ [84]. $\hat{S}$ ist als $\hat{S} = a_0 Gi S(q=0)$ und a_0 als $a_0 = r_0/(1 - T_c(\text{MF})/T)$ definiert. Die Temperatur $T_c(\text{MF})$ ist die Entmischungstemperatur, die sich ergeben würde, wenn kein Ising-Verhalten einsetzen würde. Die Temperatur $T_c(\text{MF})$ ist für Systeme mit einer unteren Mischungslücke größer als die tatsächlich gemessene Entmischungstemperatur T_c . Das System kann durch die langreichweitigen Konzentrationsfluktuationen, die in der Mean-Field-Theorie nicht explizit berücksichtigt werden, bereits auf lokaler Ebene von den energetischen Vorteilen der geordneten Phase (Zweiphasengebiet) *profitieren*, ohne den Entropieverlust der geordneten Phase in Kauf nehmen zu müssen. Das System kann auf diese Art und Weise länger im Einphasengebiet verbleiben, so daß die tatsächliche Entmischungstemperatur T_c tiefer als $T_c(\text{MF})$ liegt. Gi ist die sogenannte Ginzburgzahl und trennt für das spezielle physikalische System den Mean-Field-

Name der Skalenrelation	Skalenrelation
Rushbrooke-Relation	$2\beta + \gamma = 2 - \alpha$
Griffith-Relation	$2\beta\delta - \gamma = 2 - \alpha$
Fisher-Relation	$\gamma = \nu(2 - \eta)$
Josephson-Relation	$\nu d = 2 - \alpha$

Tabelle 2.3: Zusammenstellung der Skalenrelationen mit ihren Namen. Die Josephson-Relation wird in der Mean-Field-Theorie nur im vierdimensionalen Raum $d = 4$ erfüllt.

vom Ising-Bereich. Für Temperaturen $\tilde{\tau}, \tau \gg G_i$ befindet man sich im Mean-Field-Bereich und für Temperaturen $\tilde{\tau}, \tau \ll G_i$ im Ising-Bereich. Die Ginzburgzahl ist durch

$$G_i = \frac{u_0^2}{32\pi^4 a_0^4 \xi_0^6 N_{\text{Avo}}^2} \quad (2.122)$$

definiert. N_{Avo} ist die Avogadrozahl. Für symmetrische Polymermischungen ist $G_i \propto 1/N$ und stimmt mit Gleichung 2.113 überein.

2.5.3 Verknüpfung der kritischen Exponenten mit den physikalischen Größen

Insgesamt existieren sechs kritische Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu$ und η . Sie sind untereinander durch vier Skalenrelationen verknüpft, die mit Namen in Tabelle 2.3 zusammengefaßt dargestellt sind [19]. Diese Relationen ergeben sich aus der verallgemeinerten Homogenitätsforderung [88] an die thermodynamischen Funktionen und an die Zweipunktkorrelationsfunktion [19, 50].

Der Koeffizient ν ist der kritische Exponent im Potenzgesetz für die Korrelationslänge ξ (Gl. 2.59, S. 27) und γ der kritische Exponent im Potenzgesetz für den Strukturfaktor $S(q = 0)$ (Gl. 2.58, S. 27). β beschreibt den Verlauf des Ordnungsparameters ψ im Zweiphasengebiet und damit auch den Verlauf des Phasendiagramms (Abb. 2.9 und Gl. 2.111, S. 40). Der Exponent α ist mit der Divergenz der spezifischen Wärmekapazität verknüpft $c_{p,c} \propto \tau^{-\alpha}$, und δ charakterisiert das Skalenverhalten des chemischen Potentials in Abhängigkeit des Ordnungsparameters, bei der kritischen Temperatur T_c ($\hat{\mu}(\psi, T_c) - \hat{\mu}(\psi = 0, T_c) \propto \psi|\psi^{\delta-1}|$ [125]. Das kritische Skalenverhalten statischer Größen kann am einfachsten mit der Theorie von Griffith und Wheeler abgeleitet werden [80].

Korrektur des Strukturfaktors $S(q)$ und der kritische Exponent η

Der Strukturfaktor $S(q \rightarrow 0)$ aus Gleichung 2.50 hat direkt am kritischen Punkt bei der Temperatur $T = T_c$ mit $\xi \rightarrow \infty$ folgende q -Abhängigkeit:

$$S(q \rightarrow 0) \propto \frac{\xi^2}{1 + (\xi q)^2} \propto \frac{1}{1/\xi^2 + q^2} \rightarrow \frac{1}{q^2} \quad (2.123)$$

Daraus kann man die Gesamtstreuung $I \propto \int d^3r S(q)$ für kleine Winkel von 0 bis Θ , wobei für q^2 gleich allgemeiner $q^{2-\eta}$ angesetzt wird, mit Gleichung 2.32 berechnen:

$$I \propto \int_0^\Theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\sin \theta}{q^{2-\eta}} \propto \int_0^\Theta d\theta \frac{\sin \theta}{(\sin \theta/2)^{2-\eta}} \propto \int_0^{x(\Theta)} dx \frac{1}{x^{1-\eta/2}} \propto \begin{cases} \ln x|_0^{x(\Theta)} & \text{für } \eta = 0 \\ x^{\eta/2}|_0^{x(\Theta)} & \text{für } \eta > 0 \end{cases} \quad (2.124)$$

$(\sin \theta/2)^2$ wurde durch $x = (\sin \theta/2)^2$ substituiert. In der Mean-Field-Theorie ($\eta = 0$) divergiert also die Gesamtstreuung für kleine Winkel und ist damit inkonsistent. Dagegen bleibt das Integral endlich für jede noch so kleine Zahl $\eta > 0$. Damit wird die Korrektur des Strukturfaktors $S(q \rightarrow 0)$ von FISHER [60] mit

$$S(q \rightarrow 0) = \frac{S(q = 0)}{[1 + (q\xi)^2]^{1-\eta/2}} \quad (2.125)$$

verständlich, womit der kritische Exponent η definiert ist. Die Zweipunktkorrelationsfunktion ändert sich dann zu

$$G^{(2)}(r \rightarrow \infty) \propto \frac{1}{r^{1+\eta}} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right). \quad (2.126)$$

Der kritische Exponent η beschreibt also die Abweichung der Zweipunktkorrelationsfunktion $G^{(2)}(r)$ zum Ornstein-Zernike-Verhalten.

2.6 Einfluß des Phasenübergangs auf die dynamischen Größen

Nachdem im Abschnitt 2.5 auf den Einfluß des Phasenübergangs auf die statischen Größen eingegangen wurde, wird in diesem Kapitel die Behandlung auf die dynamischen Größen ausgedehnt.

2.6.1 Kritisches Verhalten des Diffusionskoeffizienten D in der Mean-Field-Theorie

Das kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten D in der Mean-Field-Theorie läßt sich bereits mit dem Potenzgesetz für den Strukturfaktor $S(0)$ (Gl. 2.58, S. 27) angeben. VAN HOVE [197, 94] nahm an, daß Konzentrationsfluktuationen auf den kinetischen Koeffizienten L keinen Einfluß haben, da dieser nur von kurzreichweitigen Wechselwirkungskräften bestimmt wird. Das kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten D stammt also in der Mean-Field-Formulierung einzig allein aus der Divergenz des Strukturfaktors $S(q = 0)$ und dem damit verbundenen Verschwinden des Diffusionskoeffizienten D am kritischen Punkt bei der Temperatur $T = T_c$:

$$D = L/S(q = 0) = D_0 \tau^\gamma = D_0 \tau^{2\nu} \rightarrow 0 \quad (2.127)$$

Die kritische Amplitude des Diffusionskoeffizienten ist D_0 und der kritische Exponent $\gamma = 2\nu$. Man spricht aufgrund dieses Absinkens vom *critical slowing down* des Diffusionskoeffizienten D bei Erreichen des Phasenübergangs. In experimentellen Untersuchungen stellte man jedoch für den Diffusionskoeffizienten D kleinere kritische Exponenten als $\gamma = 2\nu$ fest [181, 197].

2.6.2 Kritisches Verhalten des kinetischen Koeffizienten L

Die Abweichung des kritischen Verhaltens des Diffusionskoeffizienten D vom Potenzgesetz $D \propto \tau^{2\nu}$ kann dadurch erklärt werden, daß auch der kinetische Koeffizient L kritisches Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs zeigt. Formal kann man den Diffusionskoeffizienten D zu

$$D = \frac{L}{S(q=0)} \propto \frac{\xi^{x_\lambda}}{\xi^{\gamma/\nu}} \quad (2.128)$$

ansetzen, wobei alle Größen durch die divergierende Korrelationslänge ξ ausgedrückt wurden. Die Bezeichnung für den Koeffizienten x_λ stammt dabei vom kritischen Verhalten der Wärmeleitfähigkeit λ in einkomponentigen Flüssigkeiten nahe des Übergangs zur gasförmigen Phase bei der kritischen Dichte ρ_c .

Die thermische Diffusivität $D_{\text{th}} = \lambda/(\rho c_p) \propto \xi^{x_\lambda} \xi^{-\gamma/\nu}$ zeigt in einkomponentigen Systemen das gleiche kritische Verhalten wie der Interdiffusionskoeffizient D in zweikomponentigen Systemen [181]. Für die Wärmeleitfähigkeit λ erwartete man in den einkomponentigen Flüssigkeiten wie für den kinetischen Koeffizienten L in zweikomponentigen Systemen ein vom Phasenübergang unbeeinflusstes Verhalten. Die Divergenz der Wärmeleitfähigkeit λ konnte allerdings in Experimenten in den 50er und 60er Jahren direkt beobachtet werden. Im selben Zeitraum fanden auch die ersten Untersuchungen des Diffusionskoeffizienten D in binären Systemen statt und das *critical slowing down* des Diffusionskoeffizienten konnte beobachtet werden. Ein direkter experimenteller Zugang zum kinetischen Koeffizienten L ist jedoch nicht möglich und erschwerte so im Gegensatz zu den einkomponentigen Systemen die Interpretation der Messungen. Die Divergenz des Onsagerkoeffizienten L war somit zuerst nur eine indirekte Folgerung. Ein Überblick zu diesen experimentellen Ergebnissen ist in [181] von J. V. SENGERS zu finden.

Dynamisches Skalenverhalten

Ähnlich zum statischen Skalenverhalten versuchte man Ende der 60er Jahre diese Skalengesetze auf die Dynamik auszudehnen [86]. Dazu kann man annehmen, daß neben der charakteristischen Länge ξ auch eine charakteristische Zeit τ_q existiert, die eine einfache homogene Funktion von q und ξ ist (Anhang A.3):

$$\tau_q = \xi^z g(q\xi) = q^{-z} \tilde{g}(q\xi) \quad (2.129)$$

q ist der in der Messung verwendete Streuvektor (Gl. 2.32, S. 22), z ein neuer dynamischer Exponent, $g(q\xi)$ und $\tilde{g}(q\xi)$ sind Skalenfunktionen. Für die charakteristische Zeit τ_q erhält

man im klassischen hydrodynamischen Grenzfall $\xi q \ll 1$

$$\frac{1}{\tau_q} = Dq^2 = \frac{\xi^{x_\lambda}}{\xi^{\gamma/\nu}} q^2 = q^{2-x_\lambda+\gamma/\nu} (\xi q)^{x_\lambda-\gamma/\nu} \quad (2.130)$$

oder auch

$$\frac{1}{\tau_q} = Dq^2 = \xi^{x_\lambda-\gamma/\nu-2} (\xi q)^2, \quad (2.131)$$

woraus beide Male die dynamische Skalenrelation

$$z = 2 + \frac{\gamma}{\nu} - x_\lambda = 4 - \eta - x_\lambda \quad (2.132)$$

folgt. Im Mean-Field-Modell kann der kritische Exponent z sofort zu $z = 4$ angegeben werden, da die kritischen Exponenten durch $\eta = 0$ und $x_\lambda = 0$ gegeben sind. Eine quantitative Bestimmung der Exponenten z und x_λ abweichend vom Mean-Field-Modell ist auf diese Art und Weise aber nicht möglich.

Für den Fall $\xi q \gg 1$ erhält man mit der Konstanten B [86]

$$\frac{1}{\tau_q} = Bq^z \propto q^z. \quad (2.133)$$

Modenkopplungsrechnung

Die Experimente legten die Vermutung nahe, daß der kinetische Koeffizient L im Diffusionskoeffizienten D in binären Systemen nahe dem Phasenübergang divergent sein muß, also ein *critical enhancement* zeigt. 1962 erkannte FIXMAN, daß die nichtlineare hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den langreichweitigen Fluktuationen des Ordnungsparameters zu kritischen Anomalien der Transportkoeffizienten führt [62]. Die grundlegenden Ideen von FIXMAN wurden schließlich in den 60er Jahren mehrfach aufgegriffen und durch verschiedene Autoren erweitert [100, 103, 196].

1970 stellte KAWASAKI in Anlehnung an diese Ideen mit seiner phänomenologischen Modenkopplungstheorie [104, 105, 106] einen Satz gekoppelter Integralgleichungen für verschiedene kritische dynamische Systeme auf. In dieser Theorie wird die nichtlineare hydrodynamische Wechselwirkung berücksichtigt. Für ein- und zweikomponentige fluide Systeme besteht diese nichtlineare Wechselwirkung in der Kopplung zwischen der diffusiven Mode des Ordnungsparameters und dem transversalen Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeit auf mikroskopischer Ebene. Die Modenkopplungstheorie stellt Gleichungen für die Scherviskosität $\tilde{\eta}$ und für die thermische Diffusivität D_{th} in einkomponentigen Flüssigkeiten bzw. für die Scherviskosität $\tilde{\eta}$ und für die Diffusion D in zweikomponentigen Flüssigkeiten bereit. Es war jedoch nicht möglich, eine analytische Lösung dieses Gleichungssystems zu finden. KAWASAKI versuchte deshalb dieses Gleichungssystem iterativ zu lösen. Er nahm an, daß die Scherviskosität keine kritische Anomalie zeigt und keine q -Abhängigkeit hat. Die Scherviskosität $\tilde{\eta}(q)$ identifizierte er mit der makroskopisch meßbaren Scherviskosität $\tilde{\eta}(q=0)$. Für $S(q)$ wurde Ornstein-Zernike-Verhalten vorausgesetzt, womit $\eta = 0$ ist. Das

kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten D berechnete er in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs zu

$$D = \tilde{R} \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi} K(q\xi), \quad (2.134)$$

wobei

$$K(x) = \frac{3}{4x^2} (1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \arctan x) \quad (2.135)$$

die Kawasaki-Funktion und $\tilde{R} = 1$ eine universelle kritische Amplitude ist.

SENGERS et al. [183] zeigten, daß das korrekte kritische Skalenverhalten der Transportkoeffizienten experimentell über einen größeren Temperaturbereich nur beobachtet werden kann, wenn man den kinetischen Koeffizienten in einen Hintergrundanteil und einen kritischen Anteil aufspaltet:

$$L = L^b + \Delta L \quad (2.136)$$

Der Hintergrundanteil L^b bleibt im Gegensatz zum kritischen Anteil ΔL vom Phasenübergang unbeeinflusst. Der Diffusionskoeffizient D läßt sich mit diesem Ansatz in einen Hintergrundanteil D^b mit einem konstanten kinetischen Koeffizienten L^b , und einen kritischen Anteil ΔD mit einem divergierenden kinetischen Koeffizienten ΔL aufteilen:

$$D = D^b + \Delta D = \frac{L^b}{S(q=0)} + \frac{\Delta L}{S(q=0)} = D^b + \tilde{R} \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi} K(q\xi) \quad (2.137)$$

Die Bezeichnungen beziehen sich dabei nur auf das Verhalten des kinetischen Koeffizienten L . Im Hintergrundanteil und im kritischen Anteil des Diffusionskoeffizienten D ist deshalb immer noch das kritische Verhalten des Strukturfaktors $S(q=0) \propto \tau^{-\gamma}$ zu finden. Der Hintergrundanteil geht mit dem Potenzgesetz $D^b \propto \tau^\gamma$ gegen Null, während der kritische Anteil das Potenzgesetz $\Delta D \propto \tau^\nu$ befolgt. Diese Aufspaltung wurde für eine Reihe verschiedener Systeme experimentell überprüft [156, 197].

In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs ist der kritische Anteil ΔD des Diffusionskoeffizienten D viel größer als der Hintergrundanteil D^b . Der Stofftransport kann deshalb in dem binären Gemisch durch eine einfache Stokes-Einstein-Beziehung beschrieben werden, so als ob der Materialaustausch durch Brownsche Teilchen der Größe der Korrelationslänge ξ geschieht. Das ist eine der wichtigsten Aussagen der Modenkopplungstheorie.

Das kritische Verhalten der Scherviskosität konnte später von PERL und FERRELL [162, 161, 182] zu

$$\tilde{\eta} = \tilde{\eta}^b + \Delta\tilde{\eta} = \tilde{\eta}^b \left(1 + \frac{8}{15\pi^2} \ln(Q\xi) \right) \quad (2.138)$$

angegeben werden, wobei $\tilde{\eta}^b$ dem Hintergrundanteil und $\Delta\tilde{\eta}$ dem kritischen Anteil entspricht. Die Scherviskosität hat in diesem Fall eine logarithmische Divergenz. Der Parameter Q ist materialabhängig und muß experimentell bestimmt werden.

Dynamische Renormierungsgruppenrechnung

Mitte der 70er Jahre wurde die RNG auch auf die Dynamik ausgedehnt [87, 186], wobei die Ideen ähnlich zu denen der statischen RNG sind. Eine kleine Einführung dazu ist in [106] zu finden. Die dynamische RNG gelangt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Modenkopplungstheorie. Während in der dynamischen RNG die Konzentrationsfluktuationen und die Kopplungen der verschiedenen Moden untereinander Schritt für Schritt ausintegriert werden, versucht die Modenkopplungstheorie dies in einem einzigen Schritt auszuführen [106]. Die verschiedenen dynamischen Systeme werden in der dynamischen RNG wie in der statischen RNG in sogenannte dynamische Universalitätsklassen eingeteilt. Für die fluiden Systeme spricht man von Modell H für einkomponentige Flüssigkeiten und von Modell H' für zweikomponentige Flüssigkeiten nach dem Klassifizierungsschema von HOHENBERG und HALPERIN [92]. Die dynamischen Universalitätsklassen sind allerdings noch restriktiver festgelegt als die statischen Universalitätsklassen. Dynamische Modelle, die sich in der gleichen dynamischen Universalitätsklasse befinden, haben die gleiche statische Universalitätsklasse und haben die gleichen statischen und kritischen Exponenten. Die dynamischen Modelle der Klasse H und H' sind durch einen erhaltenen Ordnungsparameter ausgezeichnet, so daß er mit einer Kontinuitätsgleichung beschrieben werden kann. Die diffusive Mode des Ordnungsparameters koppelt mit dem transversalen Geschwindigkeitsfeld. Fällt diese Kopplung der Moden weg, spricht man von Modell B . Dieses Modell B wird oft in der Frühphase zur Beschreibung der spinodalen Entmischung angewendet (Abschnitt 2.7).

Die dynamische RNG für das Modell H' sagt ähnlich wie die Modenkopplungstheorie eine Stokes-Einstein-Beziehung für den kritischen Anteil des Diffusionskoeffizienten ΔD vorher

$$\Delta D = \tilde{R} \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi}. \quad (2.139)$$

Abweichungen zur Modenkopplungstheorie sind durch den Koeffizienten $\tilde{R} \approx 6/5$ und durch das kritische Verhalten der Viskosität

$$\tilde{\eta} = \tilde{\eta}^b (Q\xi)^{x_{\tilde{\eta}}} \quad (2.140)$$

gegeben, wobei $x_{\tilde{\eta}} = 0.063$ ein neuer kritischer Exponent ist. Gleichung 2.138 kann mit $z = 8/(15\pi^2) \approx 0.054$ als erste Näherung für dieses Potenzgesetz der Viskosität angesehen werden [182, 184].

In einer neueren dynamischen RNG berechnete FOLK die universelle Amplitude $\tilde{R}$ zu $\tilde{R} = 1.056$. Ein Verständnis für die unterschiedlichen Werte für $\tilde{R}$ kann man entwickeln, wenn man sich die allgemeine Diffusionsgleichung für ein rundes Teilchen der Viskosität $\tilde{\eta}'$ mit der Ausdehnung ξ in einer Flüssigkeit mit der Viskosität $\tilde{\eta}$ betrachtet:

$$D = \frac{kT}{2\pi\tilde{\eta}\xi} \frac{\tilde{\eta} + \tilde{\eta}'}{2\tilde{\eta} + 3\tilde{\eta}'} \quad (2.141)$$

Der Grenzfall einer festen Kugel, $\tilde{\eta}' \rightarrow \infty$, führt zum Ergebnis der Modenkopplungstheorie $D = kT/(6\pi\tilde{\eta}\xi)$. Eine Kugel, die die gleiche Viskosität wie die Umgebung hat, $\tilde{\eta}' = \tilde{\eta}$, entspricht dem Ergebnis der ersten dynamischen RNG von SIGGIA et al., $D = kT/(5\pi\tilde{\eta}\xi)$.

In der Literatur ist auch der kritische Exponent $x_{\tilde{\eta}}$ der Viskosität sehr umstritten. Aus verschiedenen Veröffentlichungen kann man neben dem Wert von SIGGIA et al. $x_{\tilde{\eta}} = 0.063$, die Werte $x_{\tilde{\eta}} = 0.04$ [157, 158], $x_{\tilde{\eta}} = 0.05$ [66], $x_{\tilde{\eta}} = 0.068$ (Referenz 37 in [140]) und $x_{\tilde{\eta}} = 0.070$, $x_{\tilde{\eta}} = 0.062$ [70] finden. Eine der neuesten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet stammt aus dem Jahre 2003 und gibt für $x_{\tilde{\eta}}$ den Wert $x_{\tilde{\eta}} = 8/(15\pi^2)(1 + 8/(3\pi^2)) \approx 0.0685$ [44] an.

Dynamische Skalenrelationen und die Kawasaki-Funktion

Mit dem Exponenten $x_{\tilde{\eta}}$ kann eine neue dynamische Skalenrelation aus dem asymptotischen Verhalten des Diffusionskoeffizienten D nahe dem Phasenübergang angegeben werden:

$$\begin{aligned}\Delta D &= \frac{\Delta L}{S(q \rightarrow 0)} \propto \frac{\xi^{x_\lambda}}{\xi^{\gamma/\nu}} \\ &= \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi} \propto \frac{1}{\xi^{1+x_{\tilde{\eta}}}}\end{aligned}\tag{2.142}$$

Daraus kann man folgende Skalenrelation für den dreidimensionalen Fall ableiten:

$$x_\lambda - \gamma/\nu = x_\lambda - 2 + \eta = -1 - x_{\tilde{\eta}} \quad \Rightarrow \quad 1 - \eta = x_\lambda + x_{\tilde{\eta}}\tag{2.143}$$

Allgemeiner gilt in d ($d \leq 4$) Dimensionen mit $\epsilon = 4 - d$ die Skalenrelation [92]:

$$\epsilon - \eta = x_\lambda + x_{\tilde{\eta}}\tag{2.144}$$

Daraus kann mit Hilfe der ersten Skalenrelation $z = 4 - \eta - x_\lambda$ (Gl. 2.132) der dynamische Exponent

$$z = d + x_{\tilde{\eta}}\tag{2.145}$$

berechnet werden. Für den Mean-Field-Fall ergibt sich $z = 4$ und $x_{\tilde{\eta}} = 0$, woraus $d = 4$ folgt. Ähnlich wie bei den statischen Größen ist die Mean-Field-Theorie mit dem vierdimensionalen Raum verknüpft.

In Gleichung 2.133 wurde das Skalenverhalten der Relaxationszeit τ_q im Grenzfall $q\xi \gg 1$ zu $\tau_q \propto q^{-z}$ angegeben. Die Kawasaki-Funktion läßt sich im Grenzfall $x \ll 1$ durch

$$\boxed{K(x) = 1 + \frac{3}{5}x^2 - \frac{1}{7}x^4 + \mathcal{O}(x^6)}\tag{2.146}$$

nähern und im Grenzfall $x \gg 1$ durch

$$\boxed{K(x) = \frac{3\pi}{8}x + \frac{1}{x^2} - \frac{3\pi}{8}\frac{1}{x^3} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x^4}\right)}.\tag{2.147}$$

Untersucht man das Skalenverhalten der Relaxationszeit $\tau_q = 1/(Dq^2)$ für $q\xi \gg 1$, das aus der Kawasaki-Funktion resultiert, gelangt man zu

$$\tau_q \propto \frac{1}{q^2 K(x)} \propto \frac{1}{q^3}. \quad (2.148)$$

Dieses Ergebnis darf auch erwartet werden, weil KAWASAKI bei der Herleitung angenommen hat, daß die Viskosität keine kritische Anomalie hat, weshalb der Exponent in diesem Fall (Gl. 2.133 und 2.145) $x_{\tilde{\eta}} = 0$ ist. Im Laufe der Zeit wurden deshalb einige numerische Korrekturen für die Kawasaki-Funktion vorgeschlagen [107, 136]. BURSTYN et al. schlugen 1983 folgende Erweiterung der Kawasaki-Funktion vor

$$\Omega(x) = K(x) [S(x)]^{x_{\tilde{\eta}}}, \quad (2.149)$$

mit $S(x) = (1 + 0.55^2 x^2)^{1/2}$. Das asymptotische Verhalten des Diffusionskoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs ändert sich deshalb zu

$$\Delta D = \tilde{R} \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi} \Omega(q\xi) = \tilde{R} \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi} K(q\xi) (1 + 0.55^2 (q\xi)^2)^{x_{\tilde{\eta}}/2}. \quad (2.150)$$

Der Wert der universellen Amplitude $\tilde{R}$ erhöht sich bei dieser Korrektur von $\tilde{R} = 1$ auf $\tilde{R} = 1.03$. Die Relaxationszeit τ_q zeigt nun das richtige Skalenverhalten $1/q^{3+x_{\tilde{\eta}}}$ für den Fall $q\xi \gg 1$.

Eine der neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet stammt aus dem Jahre 2000 von FLOSSMANN und FOLK [64], die die Kawasaki-Funktion mit Hilfe der dynamischen RNG berechnen und das Ergebnis ihrer Berechnungen mit verschiedenen Theorien vergleichen [28, 157, 158].

Übergangsverhalten des Diffusionskoeffizienten D

Bei Annäherung an den Phasenübergang setzt das kritische Verhalten des kinetischen Koeffizienten L ein. Man erwartet den Beginn des kritischen Verhaltens von L , wenn die Konzentrationsfluktuationen größer als die Ausdehnung der Teilchen werden, denn nur dann erscheint eine Kopplung verschiedener Moden der Konzentrationsfluktuationen sinnvoll. Im Falle von Polymeren ist die Ausdehnung mit der Kettenlänge verknüpft ist. In der Literatur werden Viskositätsmessungen verwendet [13, 14, 173], um aus dem systemabhängigen Parameter Q aus Gleichung 2.140 eine Abschätzung für die relevanten Längenskalen zu bekommen. Eine Diskussion dazu erfolgt mit den Meßdaten des Diffusionskoeffizienten D in Abschnitt 6.1.4.

Das kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten D wird also durch den Übergang des Strukturfaktors von Mean-Field zu Ising und dem Einsetzen des kritischen Verhaltens von L bestimmt. Bei größeren Temperaturabständen zum Phasenübergang wird ein Übergangsverhalten erwartet, das durch diese zwei physikalischen Phänomene erklärt werden

muß. Die Ausführungen zum kritischen Verhalten des Diffusionskoeffizienten im vorherigen Abschnitt setzten deshalb voraus, daß man sich im Ising-Bereich befindet und daß das kritische Verhalten von L bereits vorhanden ist. Nur in diesem Fall gelten die angeführten dynamischen Skalenrelationen.

2.6.3 Kritisches Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten D_T

Im folgenden soll das kritische Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten D_T mit der Isomorphismus-Theorie für Transportkoeffizienten nahe einem Phasenübergang 2. Ordnung erklärt werden [4, 6, 8]. Die Annahme dieser Theorie ist, daß die kinetischen Koeffizienten¹ $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta}$ und $\tilde{\gamma}$ in der Nähe des Phasenübergangs das gleiche asymptotische kritische Verhalten zeigen. Bestärkt wird diese Vermutung unter anderem durch eine direkte theoretische Berechnung [77] und durch den Vergleich des kritischen Verhaltens in ein- und zweikomponentigen Systemen. In einkomponentigen Flüssigkeiten nahe des Übergangs zur gasförmigen Phase zeigt die thermische Leitfähigkeit λ die in den vorherigen Abschnitten vorgestellte Divergenz $\lambda \propto \xi^{x_\lambda}$. In zweikomponentigen Flüssigkeiten beobachtet man beim kinetischen Koeffizienten $\tilde{\alpha}$ diese Divergenz $\tilde{\alpha} \propto \xi^{x_\lambda}$. Er wird deshalb auch als Konzentrationsleitfähigkeit bezeichnet. Die kinetischen Koeffizienten $\tilde{\beta}$ und $\tilde{\gamma}$ können genau wie der kinetische Koeffizient $\tilde{\alpha}$ in einen Hintergrundanteil $\tilde{\alpha}^b$ und einen kritischen Anteil $\Delta\tilde{\alpha}$ aufgespalten werden. Die Isomorphismus-Theorie nimmt die Divergenz $\Delta\tilde{\alpha} \propto \xi^{x_\lambda}$ nun für alle drei kinetischen Koeffizienten $\Delta\tilde{\alpha} \propto \xi^{x_\lambda}$, $\Delta\tilde{\beta} \propto \xi^{x_\lambda}$ und $\Delta\tilde{\gamma} \propto \xi^{x_\lambda}$ an. Für die Koeffizienten $\tilde{\beta}$ und $\tilde{\gamma}$ führt man in Analogie zu Gleichung 2.75 die Diffusionskoeffizienten

$$\tilde{\beta} = \rho \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_{\mu', p} D_{\tilde{\beta}} \quad (2.151)$$

und

$$\tilde{\gamma} = \rho T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mu', p} D_{\tilde{\gamma}} \quad (2.152)$$

ein.

Für das kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten $D_{\tilde{\beta}}$ und $D_{\tilde{\gamma}}$ nimmt man wie für den Diffusionskoeffizienten $D = D_{\tilde{\alpha}}$ eine Stokes-Einstein-Beziehung (Gl. 2.139) an. Der kritische Anteil der drei kinetischen Koeffizienten kann nun durch

$$\Delta\tilde{\alpha} = \frac{\tilde{R}kT\rho}{6\pi\tilde{\eta}\xi} \left(\frac{\partial c}{\partial \mu'} \right)_{T, p}, \quad (2.153)$$

$$\Delta\tilde{\beta} = \frac{\tilde{R}kT\rho}{6\pi\tilde{\eta}\xi} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_{\mu', p} \quad (2.154)$$

und

$$\Delta\tilde{\gamma} = \frac{\tilde{R}kT^2\rho}{6\pi\tilde{\eta}\xi} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\mu', p} \quad (2.155)$$

¹Anstatt dem kinetischen Koeffizienten L wird an dieser Stelle der kinetische Koeffizient $\tilde{\alpha}$ verwendet (Abschnitt 2.4.4), weil die Originalveröffentlichungen mit Massenverhältnissen arbeiten.

ausgedrückt werden. Die thermodynamischen Ableitungen in den kritischen Anteilen der kinetischen Koeffizienten sind nicht völlig unabhängig voneinander. Aufgrund der thermodynamischen Identität $(\partial c / \partial T)_{\mu', p} = -(\partial \mu' / \partial T)_{c, p} (\partial c / \partial \mu')_{T, p}$ gilt folgende Beziehung zwischen den kritischen Anteilen der kinetischen Koeffizienten $\tilde{\alpha}$ und $\tilde{\beta}$:

$$\Delta \tilde{\beta} = - \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_{c, p} \Delta \tilde{\alpha} \quad (2.156)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient D_T kann in den kritischen Anteil ΔD_T und den Hintergrundanteil D_T^b aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} D_T &= \Delta D_T + D_T^b = \left(\Delta \alpha \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_{c, p} + \Delta \tilde{\beta} \right) + \left(\alpha^b \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_{c, p} + \tilde{\beta}^b \right) \\ \Rightarrow \quad &\boxed{D_T = \Delta D_T + D_T^b = 0 + \left(\alpha^b \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_{c, p} + \tilde{\beta}^b \right)} \end{aligned} \quad (2.157)$$

Der kritische Anteil verschwindet wegen Beziehung 2.156 asymptotisch gegen Null [4, 6, 105, 139, 147, 148]. Der Thermodiffusionskoeffizient D_T bleibt also von der Nähe des Phasenübergangs unbeeinflusst.

Für das kritische Verhalten der Wärmeleitfähigkeit kann die Isomorphismus-Theorie ebenfalls angewendet werden [4, 139, 182, 184]. In zweikomponentigen Systemen (Übergang flüssig-flüssig) nimmt der kritische Anteil der Wärmeleitfähigkeit $\Delta \lambda$ im Gegensatz zu einkomponentigen Systemen (Übergang flüssig-gasförmig) einen endlichen Wert am Phasenübergang an [182, 184].

Die Ergebnisse aus der Isomorphismus-Theorie stimmen mit dynamischen RNGen von SIGGIA et al. [186] und FOLK et al. [67] überein.

2.7 Spinodale Entmischung

In den vorherigen Abschnitten wurde das Verhalten binärer Mischungen hauptsächlich im Einphasengebiet beschrieben. Im folgenden sollen die physikalischen Gesetzmäßigkeiten beim Überqueren des Phasendiagramms vom Einphasengebiet ins Zweiphasengebiet untersucht werden. Es wird speziell der Fall der spinodalen Entmischung betrachtet, deren theoretische Untersuchung erstmals von CAHN und HILLIARD durchgeführt wurde [31, 32, 33, 34, 36, 37]. Der Sprung ins Zweiphasengebiet erfolgt bei der Konzentration Φ_0 durch eine schnelle Temperaturänderung von der Temperatur $T_1 > T_s$ (angenommen wird wieder ein System mit unterer Mischungslücke) zu einer Temperatur $T_2 < T_s$ bei konstantem äußeren Druck p . Die Temperatur T_s kennzeichnet den Verlauf der Spinodalen. Das zuerst homogene binäre System versucht, in die zwei stabilen Gleichgewichtsphasen α und β aufzuspalten. Dieser Prozeß kann in eine Früh- und Spätphase unterteilt werden.

2.7.1 Frühphase der Entmischung

Zur Frühphase der spinodalen Entmischung in Polymermischungen erschienen Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts Veröffentlichungen von DE GENNES [72], PINCUS [163] und BINDER [15]. Die folgende Herleitung lehnt sich dabei vor allem an BINDER [15] und an [153] an. Der zeitliche Verlauf des Separationsprozesses in der Frühphase der spinodalen Entmischung wird durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \Phi_A(r, t)}{\partial t} - \vec{j}_v(r, t) = 0 \quad (2.158)$$

beschrieben. Im Rahmen des Klassifizierungsschemas aus Abschnitt 2.6.2 spricht man von Modell *B*. Für den Konzentrationsstrom $\vec{j}_v$ setzt man einen Diffusionsstrom an, der ganz analog zu Gleichung 2.71 proportional zum Gradienten des chemischen Potentials $\nabla \hat{\mu}$ und dem kinetischen Koeffizienten L ist:

$$\vec{j}_v(r) = -\mu_{\text{mob}} \hat{\mu}(r) = -L \nabla \frac{\hat{\mu}(r)}{kT}. \quad (2.159)$$

Eine Kopplung mit dem Geschwindigkeitsfeld wird nicht berücksichtigt. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Polymerketten kann man für den Diffusionsstrom auch die Integralgleichung

$$\vec{j}_v(r) = -\frac{1}{V} \int d^3r' L(r - r') \nabla' \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \quad (2.160)$$

ansetzen. Man berücksichtigt damit, daß eine Kraft am Ort r' auch einen Strom am Ort r bewirken kann. Die Kontinuitätsgleichung hat nach einer Fouriertransformation folgendes Aussehen (Anhang A.4.1):

$$\frac{\partial \Phi_A(q, t)}{\partial t} = -L(q) q^2 \frac{\hat{\mu}(q, t)}{kT} \quad (2.161)$$

Dies ist die fundamentale Form der Bewegungsgleichung im q -Raum mit dem Onsagerkoeffizienten $L(q)$, dessen genaue q -Abhängigkeit noch modelliert werden muß. Einen q -unabhängigen Onsagerkoeffizienten L erhält man, wenn anstatt der Integralgleichung 2.160 die rein lokale Gleichung 2.159 verwendet wird.

$\hat{\mu}$ kann aus der Ableitung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m nach der Konzentration $\hat{\mu} = \partial(\Delta G_m / \bar{n}) / \partial \phi$ abgeleitet werden. Allerdings sind in der freien Mischungsenthalpie ΔG_m der Flory-Huggins-Theorie, die im Einphasengebiet eingeführt worden ist, keine Konzentrationsgradienten berücksichtigt. Diese Erweiterung kann wie in der Landau-Theorie in Gleichung 2.102 durch einen Gradiententerm erfolgen. Der Vorfaktor $\hat{K}$ des Gradiententerms $\hat{K}(\nabla \Phi(r))^2$ wird gleich

$$\hat{K} = \frac{a^2}{36 \Phi_A (1 - \Phi_A)} = \frac{1}{36} \left(\frac{\sigma_A^2}{\Phi_A} + \frac{\sigma_B^2}{1 - \Phi_A} \right) \quad (2.162)$$

gesetzt. Eine Rechtfertigung für die Wahl von $\hat{K}$ erfolgt mit Gleichung 2.166. Die freie

Mischungsenthalpie ΔG_m ergibt sich damit zu

$$\Delta G_m = \frac{\bar{n}kT}{V} \int d^3r \left(\frac{\Phi_A(r)}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B(r)}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A(r) \Phi_B(r) + \hat{K}(\nabla \Phi_A(r))^2 \right). \quad (2.163)$$

Für die Berechnung des chemischen Potentials $\hat{\mu}(r)$ ist die Variationsableitung von der freien Mischungsenthalpie ΔG_m wie in Gleichung 2.103

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Delta(G_m/\bar{n})}{\delta(\Phi(r)/V)} \frac{1}{kT} &= \frac{\hat{\mu}(r)}{kT} = \frac{\ln \Phi_A + 1}{N_A} - \frac{\ln(1 - \Phi_A) + 1}{N_B} + \chi(1 - 2\Phi_A) \\ &- \frac{a^2}{18\Phi_A(1 - \Phi_A)} \nabla^2 \Phi_A + \frac{1}{36} \left(\frac{\sigma_A^2}{\Phi_A^2} - \frac{\sigma_B^2}{(1 - \Phi_A)^2} \right) (\nabla \Phi_A)^2 \end{aligned} \quad (2.164)$$

zu bilden. In der Frühphase der spinodalen Entmischung sind Abweichungen von der homogenen Ausgangskonzentration gering, und man linearisiert die Gleichung 2.164 mittels $\phi(r, t) = \Phi_A(r, t) - \langle \Phi_A \rangle = \Phi_A(r, t) - \Phi_0$ zu

$$\hat{\mu}(r, t) = \mu_0 + \left(\frac{1}{\Phi_0 N_A} + \frac{1}{(1 - \Phi_0) N_B} - 2\chi - \frac{a^2}{18\Phi_0(1 - \Phi_0)} \nabla^2 \right) \phi(r, t). \quad (2.165)$$

Die Fouriertransformation $\hat{\mu}(q, t) = 1/V \int d^3r \exp(i\vec{q}\vec{r}) \hat{\mu}(r, t)$ liefert für $q \neq 0$ (damit fällt ein konstanter Term μ_0 weg):

$$\hat{\mu}(q \neq 0, t) = \left(\frac{1}{\Phi_0 N_A} + \frac{1}{(1 - \Phi_0) N_B} - 2\chi + \frac{a^2 q^2}{18\Phi_0(1 - \Phi_0)} \right) \phi(q, t) = \frac{\phi(q, t)}{S(q \rightarrow 0)}. \quad (2.166)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 2.43, 2.47 mit 2.166 rechtfertigt schließlich die Wahl für den Koeffizienten $\hat{K}$.

Das Resultat der Gleichung 2.166 kann man in 2.161 einsetzen, was zu

$$\frac{\partial \phi(q, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_{\text{rel}}} \phi(q, t) + f(q, t) \quad (2.167)$$

mit $1/\tau^{\text{rel}}(q) = (L(q)q^2)/S(q \rightarrow 0)$ führt. $f(q, t)$ wurde zusätzlich hinzugefügt, um thermische Fluktuationen während des Entmischungsprozesses zu berücksichtigen. Dieser Term geht in der ursprünglichen Cahn-Hilliard-Theorie auf eine Veröffentlichung von Cook [42] zurück. Der zeitliche Mittelwert von $f(q, t)$ ist aufgrund der Fluktuationen $\langle f(q, t) \rangle = 0$. Man nimmt an, daß diese Fluktuationen aus der atomaren Bewegung herrühren, und somit sehr schnell veränderlich sind. Für das Betragsquadrat $\langle f(q, t) f(-q, t') \rangle$ wird deshalb eine δ -Korrelation angesetzt $\langle f(q, t) f(-q, t') \rangle = \langle |f(q, t)|^2 \rangle \delta(t - t')$. Für die Amplitude von $\langle |f(q, t)|^2 \rangle$ verwendet man ein verallgemeinertes Fluktuations-Dissipations-Theorem. Es verknüpft die fluktuierenden Kräfte mit dem Transportkoeffizienten und hängt im speziellen Fall von der Struktur der Bewegungsgleichung ab. Für die Bewegungsgleichung 2.161 ergibt sich $\langle |f(q, t)|^2 \rangle = 2L(q)q^2$ (Anhang A in [153]).

Damit dieses Resultat angewendet werden kann, bildet man das Betragsquadrat der Bewegungsgleichung 2.161 und erhält ([15] und Anhang A in [153])

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle |\phi(q, t)|^2 \rangle}{\partial t} = & -2L(q)q^2 \times \\ & \times \left[\left(\frac{1}{\Phi_0 N_A} + \frac{1}{(1 - \Phi_0) N_B} - 2\chi + \frac{a^2 q^2}{18\Phi_0(1 - \Phi_0)} \right) \langle |\phi(q, t)|^2 \rangle - 1 \right]. \end{aligned} \quad (2.168)$$

$\phi(q, t)$ ist die Amplitude der Konzentrationsfluktuation mit dem Wellenvektor q . Das Betragsquadrat dieser Größe $\langle |\phi(q, t)|^2 \rangle$ wird im Lichtstreuexperiment mit dem Strukturfaktor $S(q, t) = \bar{n} \langle |\phi(q, t)|^2 \rangle$ (Gl. A.47, S. 151) gemessen.

Zur vollständigen Lösung der Gleichung 2.168 fehlt nur noch die q -Abhängigkeit des Onsagerkoeffizienten, die in [15] von BINDER durch

$$(L(q)q^2)^{-1} = (S_A(q)\phi_A\tau_A^{\text{rel}}(q))^{-1} + (S_B(q)\phi_B\tau_B^{\text{rel}}(q))^{-1} \quad (2.169)$$

mit $\tau_A^{\text{rel}}(q) = c_1\sigma_A^2q^2(W_{AB}/N_A)$ und $\tau_B^{\text{rel}}(q) = c_1\sigma_B^2q^2(W_{BA}/N_B)$ als Relaxationszeit der Einzelkette des Polymers A und B hergeleitet wurde. c_1 ist eine Konstante in der Größenordnung von eins und W_{AB} bzw. W_{BA} eine Rate, die die Bewegung einer Untereinheit des Polymers A bzw. B in der Schmelze B bzw. A beschreibt. Im langwelligen Grenzfall (kleine q -Werte, $S_A(q=0) = N_A$ und $S_B(q=0) = N_B$) reduzieren sich die Relaxationszeiten $\tau_A^{\text{rel}}(q)$, $\tau_B^{\text{rel}}(q)$ auf $\tau_A^{\text{rel}}(q) = D_A^0q^2$, $\tau_B^{\text{rel}}(q) = D_B^0q^2$ und sind damit durch die Selbstdiffusionskoeffizienten D_A^0 und D_B^0 der Polymere A und B gegeben. Der Onsagerkoeffizient $L(q \rightarrow 0)$ für kleine q -Vektoren kann also nach BINDER [15] durch

$$L(q \rightarrow 0)^{-1} = (N_A\Phi_A D_A^0)^{-1} + (N_B\Phi_B D_B^0)^{-1} \quad (2.170)$$

modelliert werden, was exakt der Gleichung 2.89 entspricht. BINDER wählt für die Beschreibung des Onsagerkoeffizienten somit den *slow mode*-Ansatz.

Leider entsteht durch Gleichung 2.169 ein recht komplizierter Ausdruck (Gleichung 5.2 in [15]) für die Relaxationsrate $1/\tau^{\text{rel}}(q) = (L(q)q^2)/S(q \rightarrow 0)$, so daß für die weitere Herleitung der Onsagerkoeffizient $L(q)$ als q -unabhängig angenommen wird. Für die qualitative physikalische Aussage resultiert daraus jedoch kein Unterschied.

Die Lösung der Gleichung 2.168 für einen Quench von der Starttemperatur T_1 im Einphasengebiet zur Endtemperatur T_2 unterhalb der Phasengrenze in den spinodalen Bereich ist durch

$$\begin{aligned} \langle |\phi(q, t)|^2 \rangle_T = & \langle |\phi(q, 0)|^2 \rangle_{T_1} \exp(-2t/\tau(q, T_1)) \\ & + \langle |\phi(q, \infty)|^2 \rangle_{T_2} (1 - \exp(-2t/\tau(q, T_2))) \end{aligned} \quad (2.171)$$

gegeben. Die Relaxationsrate $1/\tau^{\text{rel}}(q, T)$ liest sich für ein q -unabhängiges L

$$\frac{1}{\tau^{\text{rel}}(q, T)} = Lq^2 \left(\frac{1}{\Phi_0 N_A} + \frac{1}{(1 - \Phi_0) N_B} - 2\chi + \frac{a^2 q^2}{18\Phi_0(1 - \Phi_0)} \right). \quad (2.172)$$

Ein Vergleich des Terms $((\Phi_0 N_A)^{-1} + ((1 - \Phi_0) N_B)^{-1} - 2\chi)$ mit Gleichung 2.17 (monodisperse Polymere: $\langle N_A \rangle_w = N_A$, $\langle N_B \rangle_w = N_B$) zeigt, daß dieser Term an der Spinodalen gleich Null ist. Für Temperaturen $T > T_s$ wird er positiv (untere Mischungslücke: $\chi \propto 1/T$) und für Temperaturen $T < T_s$ negativ. Der q^2 -abhängige Term ist immer positiv. Gleichung 2.172 liefert für Temperaturen $T > T_s$ nur positive Werte, woraus für die Konzentrationsfluktuationen in Gleichung 2.171 ein rein abklingendes Verhalten folgt. Für Temperaturen $T < T_s$ ergeben sich für die Relaxationsrate $1/\tau^{\text{rel}}(q, T)$ sowohl positive als auch negative Werte. Das q_{crit} , bei dem Gleichung 2.172 Null wird, berechnet sich mit $\chi_s(\phi_0) = (\Phi_0 N_A)^{-1} + ((1 - \Phi_0) N_B)^{-1}$ zu

$$q_{\text{crit}} = \frac{6}{a} \sqrt{\Phi_0(1 - \Phi_0)(\chi(T) - \chi_s(\Phi_0))}. \quad (2.173)$$

Für $q > q_{\text{crit}}$ existieren nur positive Relaxationsraten, die nach Gleichung 2.171 wieder exponentiell abklingen. Andererseits wachsen Konzentrationsfluktuationen mit $q < q_{\text{crit}}$ exponentiell an, da nur negative Relaxationsraten vorliegen. Für $q = 0$ wird auch die Relaxationsrate $1/\tau^{\text{rel}}(q, T)$ Null, so daß zwischen $q = 0$ und $q = q_{\text{crit}}$ ein Extremalwert für die Relaxationsrate $1/\tau^{\text{rel}}(q, T)$ vorliegt. Das ist die am schnellsten wachsende Mode während der spinodalen Entmischung [178]. Der Strukturfaktor $S(q)$ hat deshalb an der Stelle q_{max} ein Maximum, das man aus der ersten Ableitung von Gleichung 2.172 nach q berechnet:

$$q_{\text{max}} = q_{\text{crit}}/\sqrt{2} \quad (2.174)$$

In der Frühphase der spinodalen Entmischung gibt es im Entmischungsmuster eine vorherrschende Längenskala, die durch den Kehrwert von q_{max} bestimmt wird. Diese Längenskala wird zusätzlich durch die Quenchtiefe $q_{\text{max}} \propto \chi(T) - \chi_s(\Phi_0)$ und den Polymerisationsgrad $q_{\text{max}} \propto \chi_s(\Phi_0) \propto 1/N$ bestimmt. Korrekturen an diesen Resultaten ergeben sich, wenn man die q -Abhängigkeit des Onsagerkoeffizienten $L(q)$ berücksichtigt. Die resultierenden Änderungen können in der Veröffentlichung von BINDER [15] nachgelesen werden und werden auch experimentell beobachtet [178]. Eine weitere Folge der q -Abhängigkeit des Onsagerkoeffizienten ist, daß das Verhältnis $q_{\text{crit}}/q_{\text{max}}$ andere Werte als $\sqrt{2}$ liefert [178].

Im Experiment beobachtet man neben dem Anwachsen der dominanten Mode bei konstantem q_{max} in der Frühphase, eine Verschiebung des Maximums zu kleineren Werten (größeren Längenskalen) für spätere Zeiten. Diese Verschiebung, die mit der linearisierten Theorie nicht erklärt werden können, wurde erstmals in einer niedermolekularen Mischung aus Cyclohexan und Methanol beobachtet [95].

2.7.2 Übergangs- und Spätphase der spinodalen Entmischung

In der Frühphase der spinodalen Entmischung entstehen durch Konzentrationsfluktuationen aus der homogenen Phase mit der Konzentration Φ_0 kleine Gebiete der typischen Ausdehnung $1/q_{\text{max}}$ mit einer neuen mittleren Zusammensetzung $\Phi_{\alpha'}$ und $\Phi_{\beta'}$. Die Konzentrationsunterschiede wachsen mit der Zeit exponentiell an. Die stabilen Konzentrationen sind jedoch durch Φ_{α} und Φ_{β} gegeben, so daß das exponentielle Anwachsen zeitlich begrenzt ist. Für das weitere Entmischungsverhalten ist ein neuer Prozeß verantwortlich.

Der zweite Prozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß größere Gebiete sich weiter vergrößern, indem Teilchen aus kleineren Gebieten mit ähnlicher Konzentration in sie hineindiffundieren, wobei langsam die Gleichgewichtskonzentrationen Φ_α und Φ_β erreicht werden. Genau dieser Vorgang wird in den Theorien von LIFSCHITZ, SLYOZOV [135] und WAGNER (Referenz 3 in [21]) formuliert. Für den Materialtransport wird immer noch ein rein diffusives Verhalten angesetzt. Die Ausdehnung $\hat{R}(t)$ der phasenseparierten Domänen wird in diesen Theorien durch ein zeitabhängiges Potenzgesetz beschrieben

$$\hat{R}(t) \propto t^{1/3}. \quad (2.175)$$

Es zeigt sich, daß der Prozeß wieder durch eine einzige relevante Längenskala $\hat{R}(t)$ nachvollzogen werden kann. Eine einfache Formulierung des beschriebenen Prozesses ist in [153] zu finden. Fluktuationen spielen in diesem Zeitfenster eine immer kleinere Rolle und können vernachlässigt werden.

Im Verlaufe dieses Entmischungsprozesses werden in der Spätphase schließlich auch hydrodynamische Wechselwirkungen wichtig, weil von der Oberflächenspannung getriebene Materialströme das Entmischungsverhalten bestimmen. In niedermolekularen Flüssigkeiten beschreibt man die hydrodynamischen Wechselwirkungen durch die erweiterte Diffusionsgleichung für konvektiven Materialtransport (Gl. 2.65, S. 28). Das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r})$ erhält man durch Ankopplung an die Navier-Stokes-Gleichung (inkompressible Flüssigkeit) [128], wobei ein zusätzlicher Term $\Phi \nabla \hat{\mu}$ auftritt [21, 38]:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} \right) = \hat{\eta} \nabla^2 \vec{v} - \nabla p - \Phi \nabla \hat{\mu}. \quad (2.176)$$

Ein Gradient im chemischen Potential übt im Gegensatz zu einkomponentigen Flüssigkeiten eine zusätzliche treibende Kraft im binären Gemisch aus. Man unterscheidet zwei verschiedene hydrodynamische Regimes: *viscous hydrodynamic* und *inertial hydrodynamic*. Im Regime der *viscous hydrodynamic* wird der Term $\rho(\partial \vec{v}/\partial t + (\vec{v} \nabla) \vec{v})$ in der Navier-Stokes-Gleichung vernachlässigt.

Für niedermolekulare Flüssigkeiten ergeben sich also in der Übergangsphase und Spätphase folgende drei Regimes [21]:

- diffusiv: $t^{1/3}$ für $\hat{R} \ll (L\hat{\eta})^{1/2}$
- *viscous hydrodynamic*: t für $(L\hat{\eta})^{1/2} \ll \hat{R} \ll \hat{\eta}^2/(\rho\sigma)$
- *inertial hydrodynamic*: $t^{2/3}$ für $\hat{R} \gg \hat{\eta}^2/(\rho\sigma)$

Im Experiment wurde das Regime der *inertial hydrodynamic* allerdings nie beobachtet [21].

Das Entmischungsexperiment läßt sich nicht durch ein einfaches Potenzgesetz $t^{\tilde{n}}$ mit konstantem Exponenten $\tilde{n}$ beschreiben [89, 215]. Vielmehr sieht man einen über die Zeit stetigen Anstieg des Koeffizienten $\tilde{n}(t)$. Der Entmischungsprozeß ist anfangs durch diffusive Transportprozesse gekennzeichnet ($t^{1/3}$) [18, 135]. Danach setzt ein Übergangsverhalten zu einem Bereich ein, wo auch hydrodynamische Wechselwirkungen wichtig werden (t^1) [68, 108, 130, 185].

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlage zur Messung von Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten aufgebaut. Die Details dieser Anlage werden in diesem Kapitel erklärt. Eine ausführlichere Darstellung der Meßmethode findet sich in [114, 115, 116, 117, 171]. Desweiteren wurde zur Bestimmung der Entmischungstemperatur und der kritischen Konzentration eine Apparatur zur Messung von Trübungskurven mit mehreren Meßkammern konstruiert.

3.1 Aufbau und Details der TDFRS-Anlage

3.1.1 Vorüberlegung

In der Literatur wird zur präzisen Messung von Diffusionskoeffizienten insbesondere in der Nähe zu Phasenübergängen dynamische Lichtstreuung verwendet [143, 194]. Der Diffusionskoeffizient D charakterisiert, wie schnell eine Konzentrationfluktuation in einer ansonsten homogenen Mischung verschwindet. Dabei nimmt man an, daß der Diffusionskoeffizient D unabhängig von der Amplitude dieser Konzentrationfluktuation ist. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird ein auf die Probe eingestrahlter Laserstrahl an den in der Probe spontan entstehenden Konzentrationsfluktuationen gestreut. Aus dem zeitabhängigen Verhalten des gestreuten Lichts kann der Diffusionskoeffizient D entnommen werden. Ein großer Vorteil dieser Meßmethode ist, daß diese Konzentrationsfluktuationen von selbst entstehen und nicht durch äußere Felder erzeugt werden müssen. Das ist gerade am Phasenübergang wichtig, an dem das System eine starke Abhängigkeit von physikalischen Parametern, wie z.B. der Temperatur, hat.

Der Thermodiffusionskoeffizient D_T beschreibt den Massenstrom infolge eines Temperaturgradienten ∇T . Nach der Diffusionsgleichung 2.83 ist der Gesamtmassenstrom eine Folge aus Temperaturgradient und Konzentrationsgradient. Die Messung des Thermodiffusionskoeffizienten D_T und des Soretkoeffizienten S_T setzt voraus, daß zumindest das Verhältnis der zwei Gradienten ∇c und ∇T bekannt ist, $|S_T| = |D_T|/D = |\nabla c|/(|\nabla T|c(1 - c))$. Im Gegensatz zur dynamischen Lichtstreuung ist man bei der Messung des Thermodiffusions-

koeffizienten darauf angewiesen, einen Temperaturgradienten an die Probe anzulegen. Der Diffusionskoeffizient ist direkt am Phasenübergang eine stark variierende Funktion der Temperatur. Eine Meßmethode, die Transportkoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs messen will, muß deshalb die zur Messung notwendigen Temperaturgradienten so klein wie möglich halten.

3.1.2 Idee der Anlage

Der Temperaturgradient wird mit Hilfe eines holographischen Gitters in der Probe erzeugt. Das holographische Gitter hat eine sinusförmige Intensitätsmodulation, so daß die Probe in den hellen Bereichen, vorausgesetzt die Probe absorbiert die eingestrahelte Leistung, aufgeheizt wird. Dieses Temperaturgitter bewirkt eine Modulation des temperaturabhängigen Brechungsindex $n(T)$ und kann mit einem Leselaser detektiert werden. In mehrkomponentigen Systemen koppelt der Massentransport durch den Effekt der Thermodiffusion an diesen Temperaturgradienten, und die Konzentrationsänderung führt zu einer zusätzlichen Änderung des Brechungsindex $n(c)$. Wegen der zugrundeliegenden Prozesse wird diese Methode als *Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering* (TDFRS) bezeichnet.

3.1.3 Aufbau der Anlage

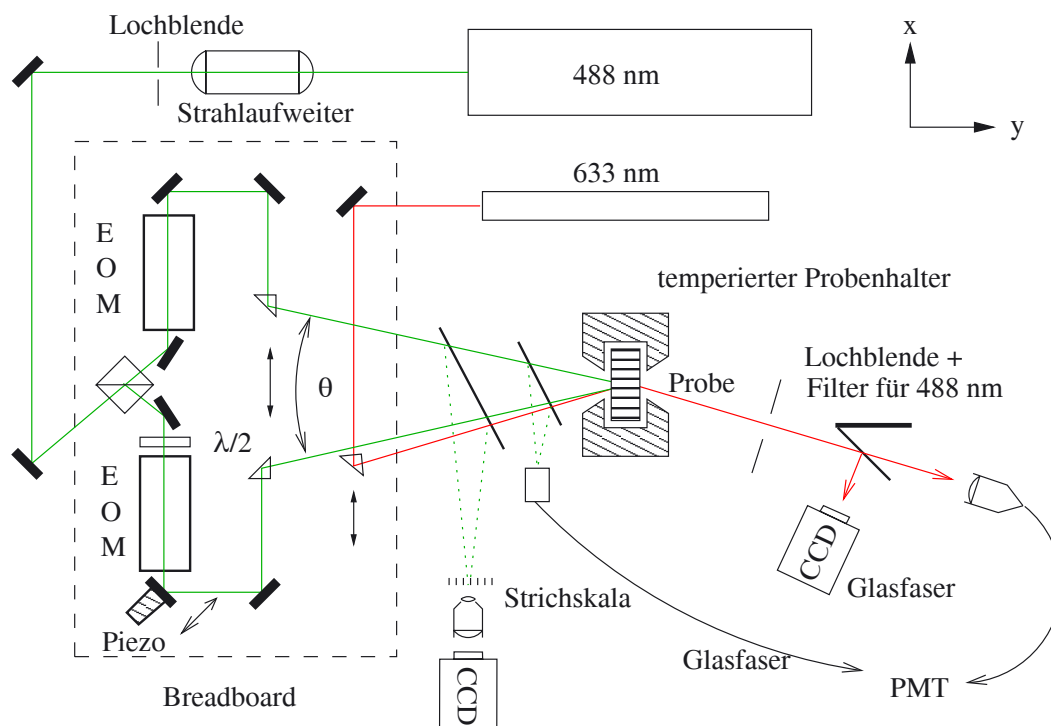


Abbildung 3.1: Skizze des experimentellen TDFRS-Aufbaus.

Eine Zeichnung der gesamten TDFRS-Meßapparatur ist in Abbildung 3.1.3 zu sehen. Die gesamte Anlage ist zu Vermeidung von Schwingungen, die das holographische Gitter beeinflussen können, auf einem luftgelagerten Lasertisch von *Melles Griot* montiert.

Als Schreiblaser zur Erzeugung des holographischen Gitters wird ein Argon-Ionen-Laser von *Spectra-Physics* des Typs BeamLok 2060 verwendet. Die Wellenlänge des Schreibstrahls liegt bei 488 nm, die Polarisationsrichtung ist senkrecht zum Tisch eingestellt. Die Ausgangsleistung des Lasers kann zwischen 20 mW und 1.5 W geregelt werden. Mit einem Aufweitungssystem wurde der Schreibstrahl so eingestellt, daß der Fokus des Schreibstrahls im rund 1 m entfernten elektrooptischen Modulator (EOM) liegt und auf der rund 2 m entfernten Probe einen Strahldurchmesser von 8 mm hat. Der divergente Strahlenverlauf des Schreibstrahls ist nötig, weil die Apertur des 15 cm langen EOMs nur 3 mm beträgt.

Ein Strahlteiler spaltet den Schreibstrahl in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität auf. Der eine Teilstrahl läuft danach durch den elektrooptischen Modulator und trifft nach zwei justierbaren Umlenkspiegeln auf ein Prisma. Im Strahlengang des anderen Teilstrahls befindet sich zusätzlich eine $\lambda/2$ -Platte vor dem EOM und der Umlenkspiegel nach dem EOM ist auf einem Piezoelement befestigt ist. Mit Hilfe der beiden Prismen können die beiden Schreibstrahlen auf der Probe unter einem Winkel θ zur Überlagerung gebracht werden. Die kohärente Überlagerung der beiden Teilstrahlen führt zu einem Hell-Dunkel-Muster in der Probe. Der Streifenabstand ist durch diese Methode typischerweise zwischen 2 μm und 20 μm einstellbar.

Vor der Probe kann ein Spiegel in den Strahlengang eingebracht werden, der das erzeugte holographische Gitter zusammen mit einer 25 μm Strichplatte nach Durchlaufen eines Mikroskopobjektivs auf eine CCD-Kamera projiziert. Das Kamerabild kann mittels PC ausgelesen werden und ermöglicht eine Überprüfung des eingestellten Streifenabstandes (Anhang C).

Direkt vor der Probe kann ein weiterer Spiegel in den Strahlengang eingebracht und die beiden Schreibstrahlen können auf eine Zylinderlinse umgelenkt werden. Das aufgeweitete Gitter wird mittels einer Glasfaser abgetastet, womit die reale Anregung des Schreibvorgangs überprüft werden kann.

Das Brechungsindexgitter, das durch Temperatur- und Konzentrationsänderung in der Probe entstanden ist, wird durch einen HeNe-Laser bei einer Wellenlänge von 632.8 nm ausgelesen. Die Ausgangsleistung des HeNe-Lasers ist rund 25 mW. Der Einfallswinkel des Lesestrahls kann wieder durch ein Prisma eingestellt werden.

Die Aufnahme des abgebeugten Strahles erfolgt mit einer Single-Mode-Glasfaser, die mit dem Photomultiplier verbunden ist, der im Zählmodus arbeitet. Während der Messung wurde stets darauf geachtet, daß eine Zählrate von 3 MHz nicht überschritten worden ist, um die Linearität des Photomultipliers zu gewährleisten. Der Dektionsarm besteht aus einer Schiene, die um die senkrechte Achse durch die Probenmitte gedreht werden kann. Durch Drehen der Schiene kann die Glasfaser in Richtung des abgebeugten Strahles justiert werden. Vor der Glasfaser wurde zum Abblocken von Streulicht eine Irisblende und ein Kantenfilter, der speziell den Schreibstrahl bei 488 nm herausfiltern soll, montiert.

Mit einem Klappspiegel kann der abgebeugte Strahl auf eine Kamera gelenkt und das Specklemuster auf dem Monitor beobachtet werden. Dies erleichtert es, den abgebeugten

Strahl in die Glasfaser einzukoppeln.

3.1.4 Bestimmung des Diffusions- (D), des Thermodiffusions- (D_T) und des Soretkoeffizienten (S_T) aus den Meßsignalen

Die Intensitätsverteilung des holographischen Gitters in der Probe kann durch die Gleichung

$$I(x, t) = I_0 + I_q(t)e^{iqx} \quad (3.1)$$

beschrieben werden. q ist der Gittervektor des Gitters und berechnet sich aus dem Schnittwinkel der beiden Schreibstrahlen θ und der verwendeten Laserwellenlänge λ_{schreib} :

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda_{\text{schreib}}} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.2)$$

d gibt den Abstand zwischen zwei hellen Streifen an. Das resultierende Temperaturgitter erhält man durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung 2.82 mit dem Quellterm

$$S_{\text{Quelle}}(x, t) = \frac{\alpha}{\rho c_p} I(x, t) = S_0 + S_q(t)e^{iqx} \quad (3.3)$$

zu

$$T(x, t) = T_0 + T_m(t) + T_q(t)e^{iqx}. \quad (3.4)$$

Der Term $T_m(t)$ ist die mittlere Proben temperatur, die durch die Beleuchtung mit der Zeit ansteigt. Durch Wärmeaustausch mit der Umgebung (Zellenfenster, Küvette selbst, umgebende Luft) wird allerdings ein Gleichgewichtswert erreicht, was durch

$$T_m(t) = \frac{\alpha}{\rho c_p} I_0 t \quad (3.5)$$

nicht ausgedrückt wird. $T_m(t)$ gehört zum Wellenvektor $q \approx 0$ und ist deshalb für das Auslesen des Gitters unerheblich. Die zeitabhängige Temperaturamplitude $T_q(t)$ wird für beliebige zeitliche Anregungen $S_q(t)$ durch die lineare Antwortfunktion

$$T_q(t) = \int_{-\infty}^t dt' S_q(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_{\text{th}}}\right) \quad (3.6)$$

mit der thermischen Diffusionszeit

$$\tau_{\text{th}} = (D_{\text{th}} q^2)^{-1} \quad (3.7)$$

ausgedrückt.

Die Kopplung des Massentransportes an diesen Temperaturgradienten kann durch die erweiterte Diffusionsgleichung 2.83 beschrieben werden und wird durch

$$c(x, t) = c_0 + c_q(t)e^{iqx} \quad (3.8)$$

gelöst. c_0 ist die homogene Anfangskonzentration. Bei dieser Lösung hat man vorausgesetzt, daß für kleine Konzentrationsänderungen der Thermodiffusionskoeffizient konstant und deshalb keine Funktion des Ortes ist. Der Faktor $c(1 - c)$ wurde aufgrund der kleinen Konzentrationsänderung durch $c(1 - c) \approx c_0(1 - c_0)$ ersetzt. Die Amplitude der Konzentrationsmodulation $c_q(t)$ wird durch die lineare Antwortfunktion

$$c_q(t) = -\frac{S_T}{\tau_{\text{rel}}} c_0(1 - c_0) \int_{-\infty}^t dt' T_q(t') \exp\left(-\frac{t - t'}{\tau_{\text{th}}}\right) \quad (3.9)$$

mit der Diffusionszeit

$$\tau^{\text{rel}} = (Dq^2)^{-1} \quad (3.10)$$

ausgedrückt.

Temperatur- und Konzentrationsgitter tragen zu einer Modulation des Brechungsindex $n(x, t)$ bei, und man setzt einen linearen Zusammenhang zwischen Brechungsindex der Temperatur und der Konzentration an:

$$n(x, t) = n_0 + n_q(t)e^{iqx} = n_0 + \left[\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{c,p} T_q(t) + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T,p} c_q(t) \right] e^{iqx} \quad (3.11)$$

Der Lesestrahл wird an diesem Brechungsindexgitter abgelenkt und die gesamte detektierte Intensität J am Detektor ist durch

$$J = |E_c + E_s e^{i\phi}|^2 + E_{\text{inc}}^2 = E_s^2 + 2E_s E_c \cos \phi + E_c^2 + E_{\text{inc}}^2 \quad (3.12)$$

gegeben. Das elektrische Feld setzt sich aus dem eigentlichen abgelenkten Strahl (E_s) und einem kohärenten (E_c) bzw. einem inkohärenten Hintergrund (E_{inc}) zusammen. ϕ gibt die Phasenlage zwischen abgelenkten Signal und kohärenten Hintergrund an. Bei den meisten Holographieanwendungen wird meist nur der homodyne Signalbeitrag $S_{\text{hom}} = E_s^2$ betrachtet, weil bei hohen Signalstärken die anderen Terme vernachlässigt werden können. Im TDFRS-Experiment ist die Signalstärke E_s^2 ziemlich klein, so daß E_s , E_c und E_{inc} von der gleichen Größenordnung sind. E_c kann z.B. von kleinen Kratzern auf der Küvette resultieren. Die Kratzer streuen einen Teil des Lesestrahls in Richtung des Detektors. Mögliche Quellen für den inkohärenten Untergrund sind das Umgebungslicht oder das Rauschen des Detektors. Der gesamte Hintergrundbeitrag berechnet sich aus $J_b = E_c^2 + E_{\text{inc}}^2$. Neben dem homodynen Signalbeitrag existiert noch der heterodyne Anteil

$$S_{\text{het}} = 2E_s E_c \cos \phi. \quad (3.13)$$

Die Meßsignal aus der Probe setzt sich folglich aus einem heterodynen und einem homodynen Beitrag zusammen. In [116, 117] wurde gezeigt, daß die heterodyne Detektion bei TDFRS-Experimenten in Bezug auf Rauschen und systematische Fehler deutliche Vorteile gegenüber der homodynen Detektion hat. Bei allen Messungen in dieser Arbeit kam das

heterodyne Meßschema zum Einsatz. In der Messung muß deshalb der Phasenwinkel ϕ kontrolliert werden, so daß aus den Intensitätsmessungen J_ϕ und $J_{\phi+\pi}$ bei den Phasenwinkeln ϕ und $\phi + \pi$ der heterodyne Signalbeitrag berechnet werden kann:

$$S_{\text{het}} = \frac{1}{2}(J_\phi - J_{\phi+\pi}) = 2E_s E_c \cos \phi \quad (3.14)$$

Für ein maximales Meßsignal wird in der Messung der Phasenwinkel auf $\phi = 0$ eingestellt.

Der heterodyne Signalbeitrag ist nach Gleichung 3.13 proportional zur Feldstärke des abgelenkten Strahls E_s , welche wiederum proportional zur heterodynischen Beugungseffizienz ζ_{het} und zum Sinus der Brechungsindexänderung $n_q(t)$ ist, $E_s \propto \sin(n_q(t))$ [112]. Für kleine Brechungsindexänderungen ($\sin(n_q(t)) \approx n_q(t)$) gilt deshalb folgende Gleichung:

$$\zeta_{\text{het}}(t) \propto n_q(t) \quad (3.15)$$

Die auf das thermische Signal normierte heterodyne Beugungseffizienz läßt sich mit Hilfe der Gleichungen 3.6, 3.9, 3.11 und 3.15 für eine stufenförmige Anregung zum Einschaltzeitpunkt $t = 0$ berechnen [217]:

$$\zeta_{\text{het}}(t) = 1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}}) - \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c_0 (1 - c_0) (\tau^{\text{rel}} - \tau_{\text{th}})^{-1} \left[\tau^{\text{rel}} (1 - \exp(-t/\tau^{\text{rel}})) - \tau_{\text{th}} (1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}})) \right] \quad (3.16)$$

Für Systeme bei denen die Relaxationszeit des Konzentrationssignals viel länger ist als die des thermischen Signals, $\tau^{\text{rel}} \gg \tau_{\text{th}}$, vereinfacht sich Gleichung 3.16 zu:

$$\boxed{\zeta_{\text{het}}(t) = 1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}}) - \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c_0 (1 - c_0) (1 - \exp(-t/\tau^{\text{rel}}))} \quad (3.17)$$

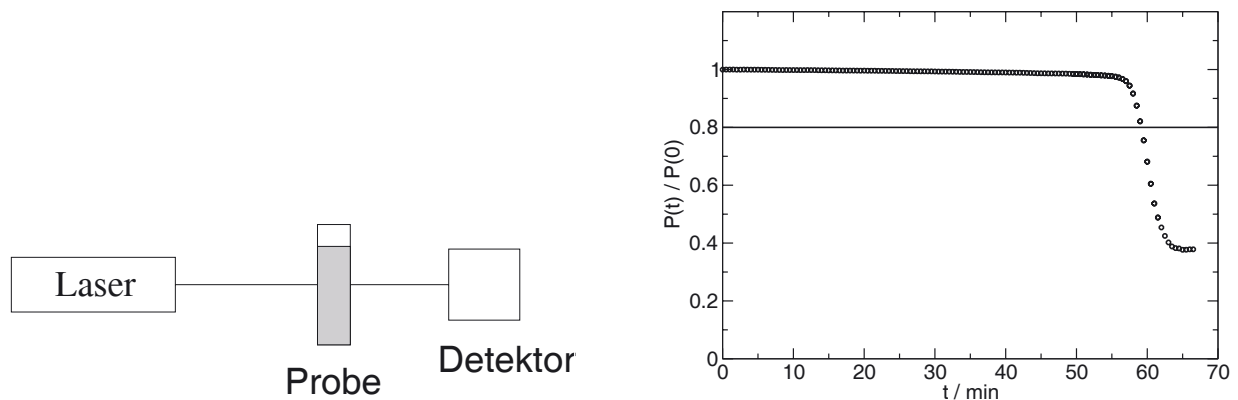
Der thermische Diffusivität D_{th} und der Diffusionskoeffizient D können aus dem zeitlichen Verlauf des heterodynischen Signals mit den Gleichungen 3.16 und 3.17 bestimmt werden. Im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ folgt aus diesen beiden Gleichungen die Bestimmungsgleichung des Soretkoeffizienten S_T :

$$\boxed{\zeta_{\text{het},c} = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c_0 (1 - c_0)} \quad (3.18)$$

$\zeta_{\text{het},c}$ ist die Sättigungsamplitude des Konzentrationssignals.

3.2 Trübungsmeßgerät

Zur Bestimmung des kritischen Punktes wurde ein einfaches thermostatisierbares Trübungsmeßgerät mit fünf Meßkammern konstruiert. Das Meßschema ist in Abbildung 3.2(a) aufgezeichnet. Die homogenen Proben werden bei Temperaturen, die im Einphasengebiet liegen, in die Apparatur eingebaut. Der Laserstrahl kann die Probe nahezu ohne Streuung



(a) Das transmittierte Laserlicht wird hinter der Probe durch eine Photodiode detektiert. Im Zweiphasengebiet wird ein Teil des transmittierten Lichts gestreut.

(b) Normierte transmittierte Laserleistung $P(t)/P(0)$ als Funktion der Zeit am Beispiel einer Siloxanmischung. Die typische Abkühlrate war 1–2 K/h. Nach Unterschreitung eines Schwellwertes von 80 %, wird der Abkühlprozeß gestoppt und die makroskopische Phasenseparation abgewartet.

Abbildung 3.2: Der Aufbau zur Trübungsmessung (links) und die dabei detektierte transmittierte Laserleistung (rechts).

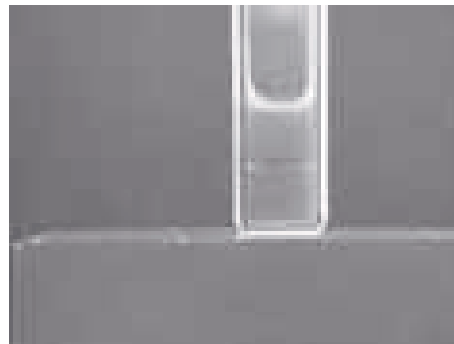


Abbildung 3.3: Makroskopische Phasenseparation am Beispiel einer Glykollmischung. Nach Beendigung der makroskopischen Phasenseparation können die Volumenverhältnisse der koexistierenden Phasen bestimmt werden. In der Mitte ist das Grenzgebiet zwischen beiden Phasen zu sehen.

durchdringen und die Intensität kann mit einem Detektor hinter der Probe aufgezeichnet werden. Die Probe wird bei Systemen mit unterer Mischungslücke langsam abgekühlt, bis aufgrund des Entmischungsprozesses im Zweiphasengebiet das Laserlicht effektiv gestreut wird und die detektierte Intensität am Detektor absinkt (Abb. 3.2(b)). Der Abkühlprozeß

wird angehalten und die makroskopische Phasenseparation abgewartet. Danach werden die Volumenverhältnisse der entmischten Phasen bestimmt (Abb. 3.3). Am kritischen Punkt spaltet das System in zwei identische Phasen Φ_A^c auf. Für monodisperse Systeme liegt der kritische Punkt (Φ_A^c, T_c) bei einem System mit einer unteren Mischungslücke im Maximum der Trübungskurve. Für einen Quench, der nur knapp unterhalb des kritischen Punktes liegt, kann man annehmen, daß die Konzentrationen der koexistierenden Phasen durch $\Phi_A^\alpha = \Phi_A^c - \delta\Phi$ und $\Phi_A^\beta = \Phi_A^c + \delta\Phi$ gegeben sind. Das Volumenverhältnis dieser koexistierenden Phasen ist nach den Gleichungen 2.6 und 2.7 durch

$$\frac{\Phi_\alpha}{\Phi_\beta} = \frac{\Phi_A^\beta - \Phi_A^c}{\Phi_A^c - \Phi_A^\alpha} = \frac{\delta\Phi}{\delta\Phi} = 1 \quad (3.19)$$

gegeben. Selbst für Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes beträgt das Volumenverhältnis der entmischten Phasen 1:1, wenn das Phasendiagramm in diesem Temperaturbereich symmetrisch ist. Für polydisperse Systeme, bei denen Trübungskurve und Schattenkurve (Koexistenzkurve der Trübungskurve) zueinander verschoben sind, gelten ähnliche Symmetrieargumente [121].

Da direkt am kritischen Punkt der Diffusionskoeffizient gegen 0 geht, $D \rightarrow 0$, muß die Probe bei Bedarf langsam weiter abgekühlt werden, damit die makroskopische Phasenseparation in endlicher Zeit erreicht werden kann.

Kapitel 4

Polymermischungen

In dieser Arbeit sollen die Transportkoeffizienten von Polymermischungen untersucht und mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Aus diesem Grunde sind bestimmte Anforderungen an das Material zu stellen, die sich aus experimentellen und physikalischen Beschränkungen ergeben. Dieses Kapitel stellt die verwendeten Polymermischungen, die diesen Anforderungen genügen, und deren Präparation zur Verwendung im experimentellen Aufbau vor.

4.1 Anforderung an das Material

Die Anforderungen an das Material ergeben sich aus den Zielsetzungen dieser Arbeit. Es sollen erstmals Thermodiffusionskoeffizienten in einer binären Polymermischung untersucht werden, und zwar in der Nähe des Phasenübergangs und bei größeren Temperaturabständen. Die Mischung muß deshalb über einen weiten Temperaturbereich chemisch stabil sein. Gerade diese Eigenschaft erfüllen manche Polymere nicht, so daß vielen kommerziell erhältlichen Polymeren Stabilisatoren beigemischt sind. Zwangsläufig hat man dann kein binäres, sondern ein ternäres oder mehrkomponentiges Gemisch, dessen kritisches Verhalten von binären Systemen in unmittelbarer Nähe zum Phasenübergang abweicht [61]. Dies stellt ein Problem in Veröffentlichungen dar, weil die zusätzlichen Bestandteile in der Mischung nicht explizit aufgeführt werden [138].

Desweiteren haben viele Polymermischungen extrem hohe Entmischungstemperaturen. Bei Lichtstreuexperimenten werden die Proben bei Zimmertemperatur in eine Zylinderküvette mit 1 cm Durchmesser abgefüllt, so daß die Mischung unmittelbar in der Meßküvette oberhalb der Entmischungstemperatur mittels Rührfisch oder durch tempern effizient durchmischt werden kann. Im Gegensatz dazu ist dies bei TDFRS-Experimenten nicht möglich, da aufgrund meßtechnischer Gegebenheiten Küvetten mit extrem kleinen Schichtdicken (ca. 200 μm) verwendet werden müssen [116]. Das heißt, die Proben müssen oberhalb der Entmischungstemperatur in die Küvette abgefüllt werden. Die Entmischungstemperatur sollte aus diesem Grunde nicht zu hoch liegen. Bei Messungen oberhalb 100 °C stellte der Autor dieser Arbeit zudem erhebliche Stabilitätsprobleme bei den holographi-

Komponente A	Komponente B	N_A	N_B	T_c [°C]	Quelle
Polyethylmethylosiloxan	Polydimethylosiloxan	325	225	28.7	[198], [179]
d-Polybutadien	Polystyrol	29	19	97.6	[97], [179]
Polyphenylmethylosiloxan	d-Polystyrol	19	88	53.6	[180], [179]
Polyethylenglykol	Polypropylenglykol	14	18	51.3	[52]
Polyisopren	PDMS-CH ₃	17	9	122	[134]
	PDMS-A11	17	17	145	
	PDMS-A11	17	9	64	
Polyisopren	Polyethylenpropylen	29	73	38	[194], [43]

Tabelle 4.1: Zusammenstellung verschiedener Polymermischungen mit Angabe ihrer Kettenlängen N_i und ihrer kritischen Temperaturen T_c aus der Literatur.

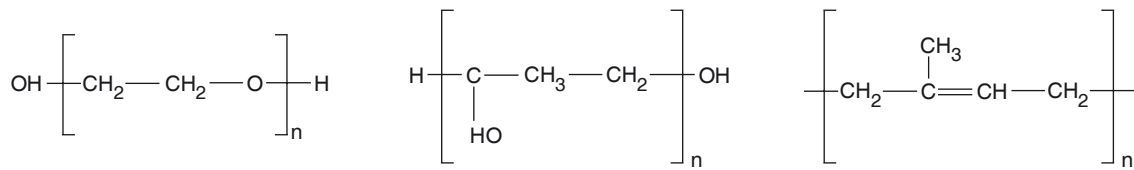
schen Messungen fest, so daß der zugängliche Temperaturbereich vorerst auf unter 100 °C beschränkt bleibt. Tabelle 4.1 zeigt einige Polymermischungen, die aus der Literatur bekannt sind und für die Messungen in Frage kamen.

4.2 Auswahl der Materialien

Die Mischung aus Polyethylenglykol (PEG) und Polypropylenglykol (PPG) bot sich als erste Mischung an, da die beiden Komponenten kommerziell in großen Mengen und preiswert erhältlich sind. Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von 600 g/mol wurde von der Firma *Merck Schuchardt OHG* erworben. Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 g/mol stammt von der *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*. Die Strukturformeln der beiden Polymere sind in den Abbildungen 4.1(a) und 4.1(b) wiederzufinden.

Die Mischung aus Polydimethylosiloxan (PDMS) und Polyethylmethylosiloxan (PEMS) ist sehr gut zur Untersuchung der Molekulargewichtsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten D_T geeignet, denn selbst bei Polymerisationsgraden von $N \approx 300$ liegt die Entmischungstemperatur bei nur ca. 60 °C. Damit ist es möglich, einen großen Molekulargewichtsbereich abzudecken, denn durch Veränderung der Polymerisationsgrade der beiden Polymere läßt sich die Entmischungstemperatur nach Wunsch einstellen. Zudem liegen die Dichten beider Polymere nahe zusammen, $\Delta\rho = 0.008$, so daß der Einfluß von Gravitationseffekten bei der spinodalen Entmischung verringert wird [12]. Ein Teil der Polymere wurde von WAGNER vom MPI in Mainz mit einer Reihe unterschiedlicher Molekulargewichte, die der Tabelle 4.3 zu entnehmen sind, synthetisiert. Weitere Proben stammen von der Firma *Polymer Standard Service* (PSS) in Mainz, die ebenfalls in Tabelle 4.3 verzeichnet sind. Die Polymere PDMS und PEMS gelten bis zu einer Temperatur von 150 °C als thermisch stabil. Für Temperaturen über 150 °C wurde die thermische Degradation von PEMS berichtet [56]. PEMS ist in Abbildung 4.1(d) und PDMS ist in Abbildung 4.1(e) mit R als CH₃ zu sehen.

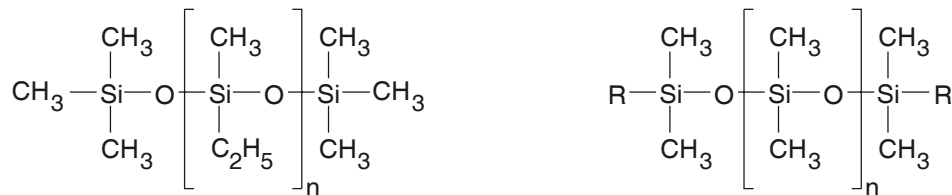
Für beide Polymermischungen PEG / PPG [69] und PDMS / PEMS [143] sind die



(a) Polyethylenglykol

(b) Polypropylenglykol

(c) Polyisopren



(d) Polyethylmethylosiloxan

(e) Polydimethylsiloxan

Abbildung 4.1: Strukturformeln der Einzelkomponenten.

Glastemperaturen unabhängig von der Konzentration der Einzelkomponenten, da beide Komponenten ungefähr gleiche Glastemperaturen haben. Desweiteren haben beide Mischungen extrem niedrigere Glastemperaturen, so daß man bei der Interpretation der Messungen nicht die Nähe zum Glasübergang berücksichtigen muß. Aus diesem Grund wurden Mischungen mit dem Polymer Polystyrol vermieden, da bei diesem Polymer die Glastemperatur innerhalb des zugänglichen Meßbereichs liegt [170].

Als dritte Mischung wurde Polyisopren und PDMS-A11 ausgewählt. Polyisopren wurde vom *Polymer Standard Service* (PSS) in Mainz bezogen und PDMS-A11 von der *ABCR GmbH & Co. KG* in Karlsruhe. PDMS-A11 und PDMS unterscheiden sich nur hinsichtlich der Endgruppen. Bei beiden Polymeren spricht man von Polydimethylsiloxan. In der Literatur ist damit meistens das Polymer aus Abbildung 4.1(e) gemeint, wobei R durch CH₃ ersetzt werden muß. PDMS-A11 hat anstatt der Methylendgruppe CH₃ eine Aminopropylendgruppe mit R als CH₂CH₂CH₂NH₂. Leider stellte sich heraus, daß Polyisopren, dessen Strukturformel in Abbildung 4.1(c) zu sehen ist, von der Bezugsfirma mit dem Antioxidationsmittel BHT (Butylhydroxytoluol; in der Lebensmittelindustrie auch als E321 bekannt) versetzt wurde. Zwar ist Polyisopren auch ohne dieses Antioxidationsmittel erhältlich, doch reduziert sich damit die Haltbarkeit auf 6–12 Wochen, was die bereits angesprochene Problematik der Stabilisatoren verdeutlicht.

Mischung	M_w [g/mol]	N	n	Δn	ρ [g/cm ³]	$\Delta\rho$ [kg/m ³]	PD
Polyethylenglykol	600	13	1.467	0.018	1.13	0.13	1.05
Polypropylenglykol	1000	17	1.449		1.00		1.04
Polyisopren	1060	16	1.502	0.084	0.91	0.09	1.10
PDMS-A11	860	10	1.418		0.98		1.3<

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der ausgewählten Polymermischungen mit Angabe von Molekulargewicht M_w , Polymerisationsgrad N , Brechungsindex n , Dichte ρ und Polydispersitätsindex PD. Der PD wurde für die Glykolmischung aus [53] entnommen, da die Polymere aus der selben Bezugsquelle stammen. Für das Polymer PDMS-A11 kann für den PD aus meßtechnischen Gründen nur eine obere Schranke angegeben werden. Alle Angaben sind auf Raumtemperatur bezogen. Für die beiden Mischungspartner sind zusätzlich der Brechungsindexunterschied Δn und der Dichteunterschied $\Delta\rho$ angegeben.

Polymer	M_w [g/mol]	N	n	ρ [g/cm ³]	PD	Bezugsquelle
PDMS	860	9	—	—	1.41	PSS
	10100	134	—	0.969	1.07	PSS
	16398	219	1.405	0.969	1.10	Wagner
PEMS	979	9	—	—	1.34	Wagner
	9161	102	—	0.977	1.07	Wagner
	21970	248	—	0.977	1.14	Wagner
	22800	257	1.429	0.977	1.10	Wagner

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der Siloxane mit Angabe von Molekulargewicht M_w , Polymerisationsgrad N , Brechungsindex n , Dichte ρ , Polydispersitätsindex PD und Bezugsquelle. Die Dichte- und die Brechungsindexangaben wurden aus [143] entnommen, wobei die Dichte als molekulargewichtsunabhängig betrachtet wird. Die Angaben sind auf Raumtemperatur bezogen.

4.3 Probenpräparation

Alle Proben, stets aus zwei Komponenten bestehend, wurden immer auf die gleiche Art und Weise hergestellt. Die einzelnen Komponenten wurden in ein Probenfläschchen der Firma *Neolab* mit 2 ml Fassungsvermögen eingewogen. Bei der verwendeten Waage handelt es sich um ein Modell der Genauigkeitsklasse I (1 mg) der Firma *Satorius*. Die eingewogene Menge lag bei ungefähr 0.2 g für das gesamte Gemisch. Anschließend wurden die Proben mit Farbstoff versetzt (zur Funktion des Farbstoffes siehe Beginn des Kapitels 5) und 5–6 Stunden mittels eines sich langsam drehenden Rührfisches auf einem Heiztisch im Einphasengebiet der Probe homogen durchmischt. Danach wurde die Probe für weitere 1–2 Tage bei 80 °C im Heizschrank getempert, weil sich der zugegebene Farbstoff erst nach dieser Zeitspanne vollkommen in der Probe gelöst hatte. Kurz vor Beginn der Messung

PDMS 860 / PEMS 979						
$(\partial n/\partial c)_{p,T} =$	-1.9×10^{-2}	$-$	6.3×10^{-5}	θ_T	$+$	$3.4 \times 10^{-7} \theta_T^2$
$(\partial n/\partial T)_{p,c} =$	-3.9×10^{-4}	$+$	3.3×10^{-7}	θ_T	$-$	$1.4 \times 10^{-9} \theta_T^2$
PDMS 860 / PEMS 9161,21970,22800						
$(\partial n/\partial c)_{p,T} =$	-2.3×10^{-2}	$-$	5.8×10^{-5}	θ_T		
$(\partial n/\partial T)_{p,c} =$	-3.8×10^{-4}	$+$	3.5×10^{-7}	θ_T	$-$	$1.3 \times 10^{-9} \theta_T^2$
PDMS 10100,16398 / PEMS 979						
$(\partial n/\partial c)_{p,T} =$	-2.0×10^{-2}					
$(\partial n/\partial T)_{p,c} =$	-3.8×10^{-4}	$+$	3.5×10^{-7}	θ_T	$-$	$8.7 \times 10^{-10} \theta_T^2$
PDMS 10100,16398 / PEMS 9161,21970,22800						
$(\partial n/\partial c)_{p,T} =$	-2.3×10^{-2}	$-$	4.3×10^{-5}	θ_T		
$(\partial n/\partial T)_{p,c} =$	-3.6×10^{-4}	$+$	2.9×10^{-7}	θ_T		

Tabelle 4.4: Kontrastfaktoren für die untersuchten PDMS / PEMS-Mischungen. Die Zahlen hinter den Polymermischungen geben das Molekulargewicht in g/mol an. θ_T ist die Temperatur in °C. $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ ist dimensionslos, und die Einheit von $(\partial n/\partial T)_{c,p}$ ist K⁻¹. Alle Kontrastfaktoren wurden für die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ bestimmt, können aber in einem Konzentrationsbereich zwischen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und 0.75 verwendet werden.

wurde die Probe aus dem Heizschrank entnommen, in eine Küvette (Schichtdicke 200 μm) der Firma *Hellma* mit einer erwärmten Pasteurpipette abgefüllt und schnellstmöglich in die bereits vorthermostatisierte Meßzelle eingebaut, so daß die Proben­temperatur in diesem Zeitraum nicht unterhalb der Entmischungstemperatur lag.

4.4 Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{c,p}$ und $(\partial n/\partial c)_{T,p}$

Die Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ und $(\partial n/\partial T)_{c,p}$ sind für die Polymermischungen aus PDMS und PEMS bestimmt worden, weil nur bei dieser Mischung eine quantitative Bestimmung der Transportkoeffizienten möglich war (Kap. 5).

Zur Bestimmung des Kontrastfaktors $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ wurde mit dem Abbé-Refraktometer der Brechungsindex $n(c)$ als Funktion der Konzentration c bestimmt und anschließend diese Meßgröße nach der Konzentration c abgeleitet. Die Funktion $n(c)$ zeigte bei allen Messungen einen linearen Verlauf, so daß die Ableitung $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ keine Funktion der Konzentration mehr ist.

Der Kontrastfaktor $(\partial n/\partial T)_{c,p}$ wurde mit Hilfe eines Michelson-Interformeters bestimmt, in dem die Temperatur an der Probe verändert und dabei die resultierende Phasenverschiebung gemessen wurde. Die verwendete Apparatur ist ausführlich in [10, 216, 217] beschrieben.

Die Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial c)_{T,p}$ und $(\partial n/\partial T)_{c,p}$ in Tabelle 4.4 wurden für die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ bestimmt. In Abschnitt 6.3 wurden diese Kontrastfaktoren auch bei den Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.75$ verwendet. Bei den Konzen-

trationen $c_{\text{PDMS}} = 0.08$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.914$ wurde für $(\partial n / \partial T)_{c,p}$ der jeweilige Wert der Reinsubstanzen PEMS und PDMS aus [142] benutzt.

Kapitel 5

Auswahl der Polymermischung für die TDFRS-Untersuchung

Zur Untersuchung binärer Flüssigkeitsgemische eignet sich die Methode holographischer Gitter. Bei TDFRS wird ein holographisches Temperaturgitter in das Gemisch eingeschrieben und das resultierende zeitabhängige Brechungsindexgitter ausgelesen. Die Probe muß deshalb bei der Schreibwellenlänge absorbieren und darf vom Auslesen des Brechungsindexgitter nicht beeinflußt werden. Die beiden Komponenten *A* und *B* im Gemisch müssen unterschiedliche Brechungsindizes haben, damit der resultierende Konzentrationsunterschied und der daraus resultierende Brechungsindexunterschied detektiert werden kann.

Zum Einschreiben des Temperaturgitters kann die Wellenlänge des verwendeten Schreiblasers entweder auf die Absorptionsbande der beteiligten Komponenten abgestimmt werden. Oder die andere Möglichkeit besteht darin, der Probe eine geringe Menge Farbstoff beizumischen. Der Vorteil des Farbstoffs ist, daß für verschiedene Gemische immer die selbe Schreibwellenlänge verwendet werden kann. Der Farbstoff muß das Laserlicht bei der Schreibwellenlänge absorbieren, die im Falle dieser Arbeit $\lambda_{\text{schreib}} = 488 \text{ nm}$ beträgt, um dann die absorbierte Energie schnell und ohne weitere Photoreaktion an das zweikomponentige System abzugeben. Für niedermolekulare organische Mischungen stellte sich heraus, daß dazu der inerte Farbstoff Chinizarin (1,4-Dihydroxy-Antrachinon, Bezugsfirma *Sigma-Aldrich*) geeignet ist [45, 110, 216, 217]. Dieser Farbstoff wurde deshalb bevorzugt mit allen Systemen getestet. Er ist bei der verwendeten Auslesewellenlänge $\lambda_{\text{lese}} = 633 \text{ nm}$ transparent, so daß vom Lesestrahl keine zusätzliche thermische Belastung ausgeht.

Im folgenden werden nacheinander die Testmessungen der drei ausgesuchten Systeme beschrieben:

- Polyethylenglykol und Polypropylenglykol,
- Polyisopren und Polydimethylsiloxan,
- Polydimethylsiloxan und Polyethylmethylsiloxan

5.1 Polyethylenglykole

Als erstes System wurde die Mischung aus Polyethylenglykol und Polypropylenglykol PEG 600 / PPG 1000 untersucht. Die Zahlen geben das Molekulargewicht in g/mol an.

5.1.1 Phasendiagramm und kritischer Punkt

Die kritische Konzentration $c_{\text{PEG}} = 0.54$ und das Phasendiagramm können aus der Abbildung 5.1 entnommen werden, die nach [193] reproduziert wurde. Die kritische Konzentration wurde mit Hilfe von Volumenverhältnismessungen überprüft und brachte das gleiche Ergebnis. Die kritische Konzentration war unabhängig von der Konzentration des beigemischten Farbstoffs ($c_{\text{Dye}} \ll 1\%$).

Das binäre System hat eine untere Mischungslücke mit einer schwankenden Entmischungstemperatur T_c von 50 °C bis 55 °C. Diese variierende Entmischungstemperatur kann auf das empfindliche Verhalten der Mischung gegenüber Feuchtigkeit zurückgeführt werden [141], die einen Einfluß auf die Wasserstoffbrückenbindungen in der Mischung hat. Die Zugabe von Wasser erhöht die Entmischungstemperatur. Da beide Substanzen hygroskopisch sind, wurde die Proben nach dem Zusammenmischen im Vakuumofen bei 90 °C getrocknet. Das Problem der unterschiedlichen Entmischungstemperaturen konnte jedoch auf diese Weise nicht gelöst werden, so daß jedes Mal kurz vor Beginn der Messung die Entmischungstemperatur T_c für jede Probe neu bestimmt werden mußte. In [54] betrug der typische Wassergehalt dieses Gemisches bei Normalbedingungen 1%.

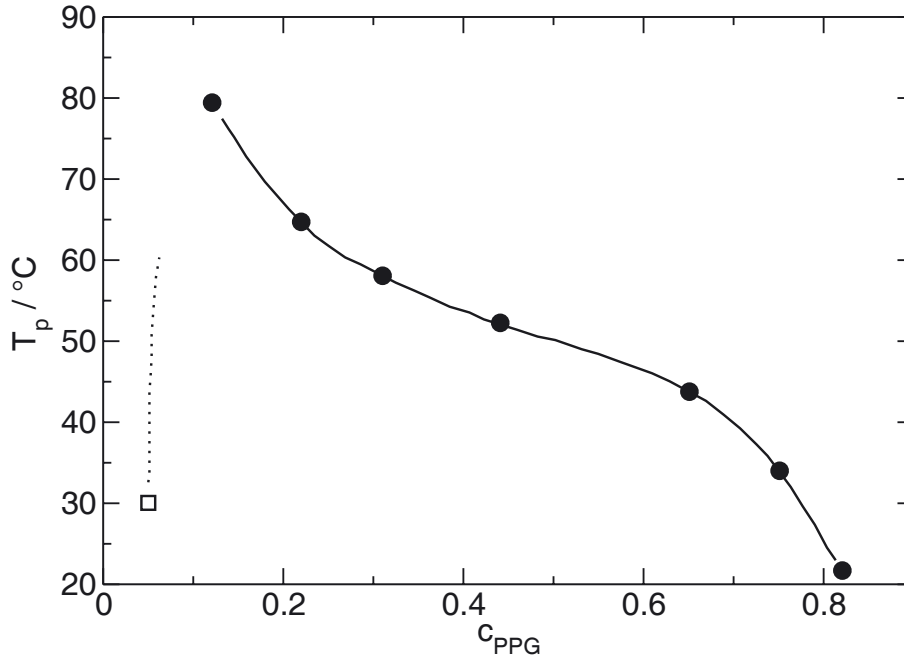
Das Phasendiagramm dieser Mischung ist extrem asymmetrisch, so daß der kritische Punkt nicht im Maximum der Entmischungskurve sitzt, sondern dazu seitlich in der Konzentration verschoben ist (Abb. 5.1). Die Molekulargewichtsverteilung der beiden Mischungspartner ist jedoch zu klein, um diese starke Verschiebung zu erklären. Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Endgruppen können sich in dieser Mischung Cluster weit unterhalb der Entanglementmasse M_c der beiden Polymere bilden. Dies führt zu einem *effektiven* Polydispersitätseffekt, der für das asymmetrische Phasendiagramm verantwortlich ist [54].

5.1.2 Diffusionskoeffizient D

Die Abbildung 5.2 zeigt ein typisches Meßsignal der Mischung aus PEG 600 / PPG 1000 bei einem Streifenabstand von $d_{\text{Gitter}} = 4.98 \mu\text{m}$. Die durchgezogene Linie entspricht einem triexponentiellen Fit der Form:

$$\zeta_{\text{het}} = A_0 + A_1(1 - \exp(-t/\tau_1^{\text{rel}})) + A_2(1 - \exp(-t/\tau_2^{\text{rel}})) + A_3(1 - \exp(-t/\tau_3^{\text{rel}})) \quad (5.1)$$

Im Mikrosekundenbereich wäre normalerweise der schnelle Anstieg des thermischen Signals zu erkennen, dessen zeitlicher Verlauf durch die thermische Diffusivität D_{th} gekennzeichnet ist. Der schnelle thermische Prozeß ist aufgrund der gewählten Abtastrate nur noch als Plateauwert A_0 erkennbar, auf den das Signal normiert wurde. Daran schließen sich drei



Abbildungung 5.1: Phasendiagramm der Mischung PEG 600 / PPG 1000. Die Entmischungstemperatur T_p ist als Funktion der Konzentration c_{PPG} aufgetragen. Der Wert bei $c_{\text{PPG}} = 0.05$, der durch das Viereck dargestellt wird, wurde grob mit dem Auge abgeschätzt. Das Phasendiagramm wurde nach [193] reproduziert.

Prozesse auf längerer Zeitskala an. Allgemein erwartet man als Antwort auf das thermische Signal einen Konzentrationsprozeß als Folge der Thermodiffusion. Die Schwierigkeit besteht darin, den drei Zeitkonstanten τ_1^{rel} , τ_2^{rel} und τ_3^{rel} physikalische Prozesse zuzuordnen.

Bei einer Abkühlung der Probe in Richtung des Phasenübergangs sollte die Konzentrationsmode das im Theorieteil beschriebene *critical slowing down* des Diffusionskoeffizienten D zeigen. Bei dieser temperaturabhängigen Messung stellte sich heraus, daß die ersten zwei Prozesse mit den Zeitkonstanten $\tau_1^{\text{rel}} \approx 4 \text{ ms}$ und $\tau_2^{\text{rel}} \approx 19 \text{ ms}$ keiner Abhängigkeit von der Temperatur unterliegen. Nur der Prozeß mit der langsamsten Zeitkonstante $\tau^{\text{rel}} = \tau_3^{\text{rel}}$ variierte mit der Veränderung der Temperatur. In einem Temperaturbereich von 70°C bis 60°C ist der Anstieg der Zeitkonstanten von $\tau^{\text{rel}}(68^\circ\text{C}) \approx 148 \text{ ms}$ auf 255 ms schwächer als im Temperaturbereich zwischen 51.2°C und 60.0°C , in dem die Zeitkonstante von 255 ms auf 1.8 s rapide ansteigt.

Der letzte Prozeß muß deshalb der Konzentrationsmode zugeordnet werden. Diese Folgerung kann mit Literaturdaten untermauert werden. Zu diesem Zweck wird aus der Zeitkonstanten $\tau_3^{\text{rel}}(T)$ mit Hilfe des Streifenabstandes $d_{\text{Gitter}} = 4.98 \mu\text{m}$ der Diffusionskoeffizient D berechnet, der in der Abbildung 5.3 dargestellt ist. In dieser Abbildung sind auch Literaturdaten aus der Veröffentlichung von Eckert-Kastner et al. [52], die mit

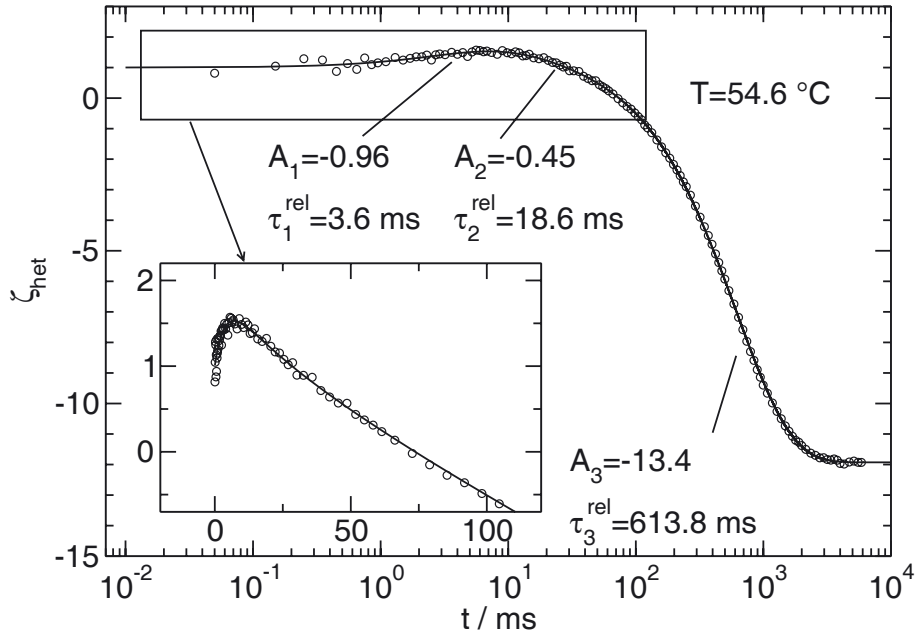


Abbildung 5.2: Der typische zeitliche Verlauf t eines heterodynischen Meßsignals ζ_{het} bei einer Mischung aus PEG 600 / PPG 1000. Neben der Konzentrationsmode bei τ_3^{rel} tauchen zwei zusätzliche Prozesse τ_1^{rel} und τ_2^{rel} auf, die auf den Einfluß des Farbstoffes zurückzuführen sein dürften. Das thermische Signal ist aufgrund der Zeitauflösung nur als Plateau erkennbar. Der Inset zeigt für Zeiten $t < 120$ ms den Verlauf der Kurve auf linearer Skala, auf der die beiden schnellen Prozesse deutlicher zu sehen sind.

Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gemessen worden sind, enthalten. Die untersuchte Polymermischung in dieser Veröffentlichung stimmt im Molekulargewicht genau mit den in dieser Arbeit verwendeten Molekulargewichten von 600 g/mol für PEG und 1000 g/mol für PPG überein. Die beiden Polymere stammen aus den selben Bezugsquellen. Die beiden Mischungen unterscheiden sich nur hinsichtlich der Entmischungstemperaturen T_c , die in [52] $T_c = 51.29$ °C und in dieser Arbeit $T_c = 50.6$ °C betrug. Grund für diese Verschiebung des kritischen Punktes dürfte, wie oben bereits erläutert, der unterschiedliche Wassergehalt der Proben sein. Die Diffusionskoeffizienten, die mit Hilfe von TDFRS und Lichtstreuung gemessen worden sind, zeigen in Abbildung 5.3 nahezu das gleiche Steigungsverhalten. Ein Fit des Diffusionskoeffizienten mit der Gleichung $D = D_0 \tau^{-\nu}$ liefert $\nu = 0.69$ für diese Arbeit und $\nu = 0.70$ für die Literaturdaten. Die beiden Kurven unterscheiden sich allerdings in den Werten für den Diffusionskoeffizienten D , was durch die unterschiedlichen Amplituden für den Diffusionskoeffizienten $D_0 = 2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in dieser Arbeit und $D_0 = 1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in der Veröffentlichung zum Ausdruck kommt. Die Diffusionskoeffizienten D , die mit TDFRS gemessen worden sind, liegen höher als die aus der Veröffentlichung.

Eine genaue Zuordnung der Zeitkonstanten zum Diffusionskoeffizienten wird bei den

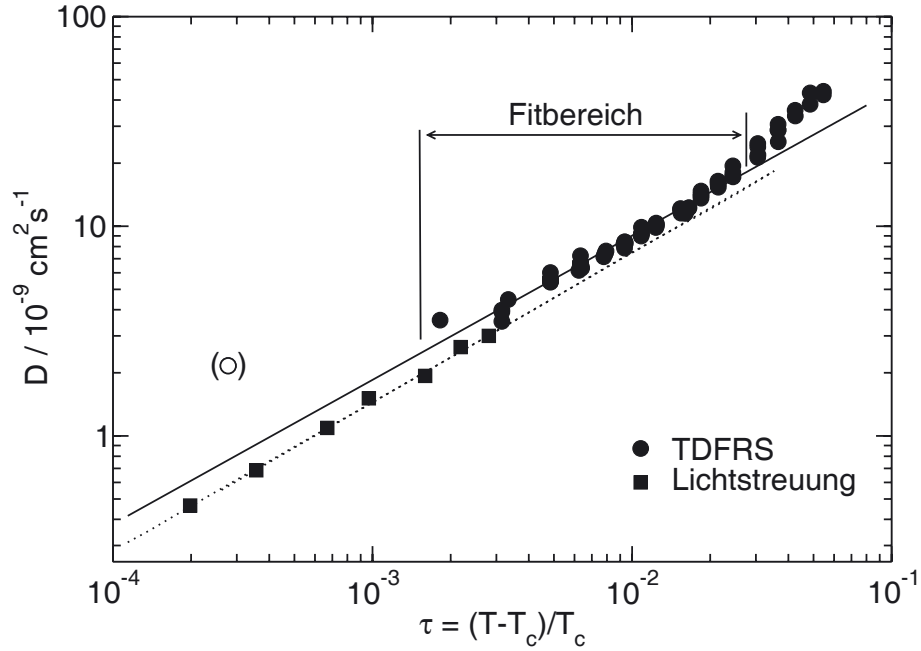


Abbildung 5.3: Vergleich der gemessenen Diffusionskoeffizienten D an einer kritischen Mischung $c_{\text{PEG}} = 0.54$ aus PEG 600 / PPG 1000 mit TDFRS ($\bullet$) und Lichtstreuung ($\blacksquare$) in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur τ . Die Daten des Lichtstreuexperimentes wurden aus einer Veröffentlichung von ECKERT-KASTNER et al. [52] entnommen. Das Resultat des linearen Fits ist $\nu = 0.69$, $D_0 = 2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die eigenen Daten (durchgezogene Linie) und $\nu = 0.70$, $D_0 = 1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Literaturdaten (gestrichelte Linie). Die kritische Temperatur T_c war mit $T_c = 50.6 \text{ }^\circ\text{C}$ für die eigene Mischung und mit $T_c = 51.29 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Literaturdaten unterschiedlich. Der eingeklammerte Meßpunkt wurde aufgrund der Nähe zum Phasenübergang als Fehlmessung interpretiert.

TDFRS-Messungen durch die zwei zusätzlichen Prozesse erschwert. Es ist außerdem nicht bekannt, ob die zwei schnellen Prozesse einen Einfluß auf das Konzentrationssignal haben und damit die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten verfälschen. Der Diffusionskoeffizient D zeigt jedoch aufgrund dieser Unsicherheiten eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Meßmethoden.

5.1.3 Soretkoeffizient S_T und Thermodiffusionskoeffizient D_T

Die heterodyne Beugungseffizienz ist als Funktion des Temperaturabstandes zum kritischen Punkt $T - T_c$ in Abbildung 5.4 zu sehen. Die Meßpunkte wurden innerhalb einer Woche an unterschiedlichen Stellen in der Probe aufgenommen. Innerhalb dieser Woche wurde die Probe mehrfach aus der Meßzelle ein- und ausgebaut. Auffällig ist die sehr starke Streuung der Daten. Die Mittelungszeit zur Aufnahme eines Datenpunktes war für die verschiedenen Meßpunkte unterschiedlich, so daß die Zeitdauer der Beleuchtung der Probe bei

jeder einzelnen Messung nicht gleich war. Die Beleuchtungszeit hat im allgemeinen keinen Einfluß auf die gemessene heterodyne Beugungseffizienz. In Abbildung 5.5 ist das Ergebnis einer Langzeitmessung zu sehen. Die einzelnen Messungen wurden einen Tag lang über mehrere Stunden gemittelt, ohne den Laserstrahl auf der Probenoberfläche zu verändern. Man erkennt deutlich, daß der Prozeß mit der langsamen Mode verschwindet und nur die Prozesse auf den kürzeren Zeitskalen zurückbleiben. Nach dieser Messung wurde die Probe um ca. zwei 2 mm verschoben, und es konnten wieder alle drei Prozesse detektiert werden. Allerdings hat die Amplitude des Prozesses mit der kleinsten Zeitkonstanten das Vorzeichen gewechselt. Die starke Streuung der Daten in Abbildung 5.4 hängt folglich mit der Beleuchtungsdauer und damit mit der Vorgeschichte der Probe zusammen. Eine Erklärung für dieses komplexe Verhalten steht noch nicht zur Verfügung. Vermutlich ist eine Photoreaktion des Farbstoffs Chinizarin für dieses Verhalten verantwortlich.

Bei einer Durchführung der Experimente mit definierter Vorgeschichte streuen die Daten nicht, wie in Abbildung 5.6 zu sehen ist. Jede Einzelmessung dauerte ungefähr eine Stunde, danach wurde die Temperatur erniedrigt, eine Pause von rund 30 min eingehalten und mit der neuen Messung begonnen. Alle Meßpunkte konnten innerhalb von 20 h aufgenommen werden. Der Anstieg der heterodyn Beugungseffizienz bei Annäherung an den kritischen Punkt ist diesmal deutlich zu erkennen. Die heterodyne Beugungseffizienz ist proportional zum Soretkoeffizienten. Der Relaxationszeiten, die bei einem Strichabstand von $9.45 \mu\text{m}$ ermittelt wurden, steigen bei Erreichen des kritischen Punktes signifikant an. Das Verhältnis aus heterodyner Beugungseffizienz und Relaxationszeit ist proportional zum Thermoeffusionskoeffizienten. Dieses Verhältnis ist im Rahmen der Fehler im untersuchten Temperaturintervall konstant. Der Soretkoeffizient skaliert deshalb wie der inverse Diffusionskoeffizient und der Thermoeffusionskoeffizient bleibt vom Phasenübergang unbeeinflusst. Eine quantitative Bestimmung des Soret- bzw. des Thermoeffusionskoeffizienten scheidet aus, da die Vorgeschichte der Probe die Amplituden der normierten heterodyn Beugungseffizienz bestimmt.

5.1.4 Andere Farbstoffe und Austausch der Endgruppen

Ein Test mit anderen Farbstoffen als Chinizarin zeigte, daß neben thermischem Signal und Konzentrationssignal stets eins bis zwei weitere Prozesse zu erkennen waren, deren Zeitkonstanten je nach verwendeten Farbstoff unterschiedlich waren. Im Rahmen dieses Test wurden folgende Farbstoffe ausprobiert: Basantolgelb 210, Jod, Coumarin, wu55F3, wu216B, wu251, DMNPAA, Tolan, Tartrazin (E102). Alle Farbstoffe mit den Anfangsbuchstaben wu stammen aus der Arbeitsgruppe von WÜRTHNER in Würzburg. Daraus kann man schließen, daß die zusätzlichen Prozesse auf den Farbstoff zurückzuführen sind. Die genauen Mechanismen für die zusätzlichen Prozesse sind jedoch noch unverstanden und müssen durch zusätzliche Experimente aufgeklärt werden.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, die polaren OH-Endgruppen durch andere Endgruppen zu ersetzen. Damit sollte eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Farbstoffen und den polaren OH-Endgruppen der Polymere ausgeschlossen werden. Da beide Polymere mit ca. 15 Wiederholeinheiten relativ kurzkettig sind, werden damit auch andere

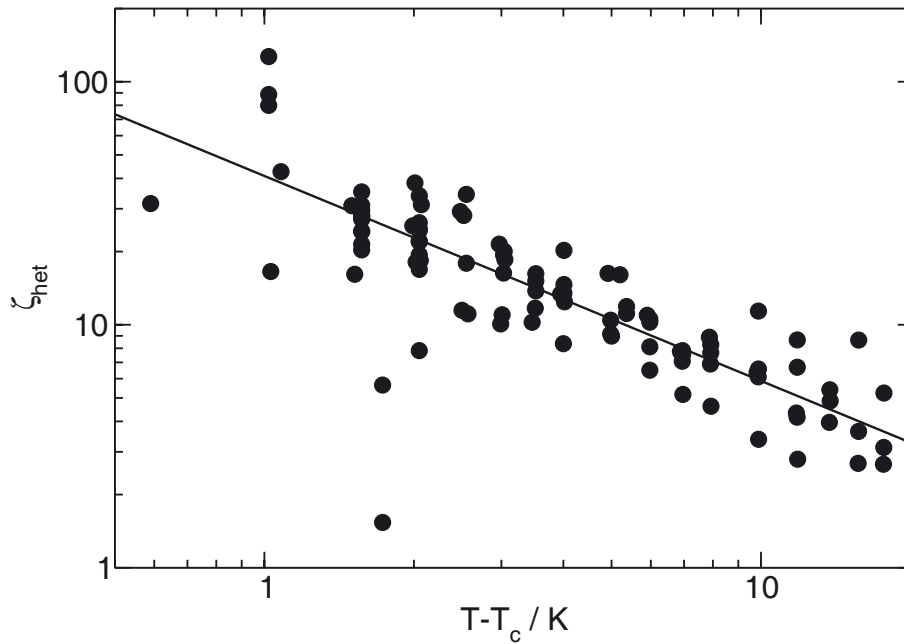


Abbildung 5.4: Das heterodyne Meßsignal ζ_{het} einer Mischung aus PEG 600 / PPG 1000 bei der kritischen Konzentration in Abhängigkeit des Temperaturabstandes zum kritischen Punkt $T - T_c$. Die Meßpunkte sind von der Vorgeschichte der Probe abhängig und zeigen deshalb eine sehr starke Streuung. Bei Annäherung an den Phasenübergang läßt sich jedoch ein Anstieg der Beugungseffizienz beobachten.

physikalische Eigenschaften verändert. Im Falle von PEG 600 wird damit sehr stark die Kristallisationstemperatur beeinflusst. Bei Verwendung anderer Endgruppen steigt diese meist an. Es war somit schwierig, eine Kombination zu finden, bei der die Entmischungstemperatur oberhalb der Kristallisationstemperatur liegt. Erste Testmessungen an einem System aus Chinizarin und PEG 500 / PPG 1000, bei dem die OH-Endgruppen an beiden Polymeren durch Dimethylether-Endgruppen ausgetauscht wurden, zeigen außerdem, daß wieder zusätzliche Signalbeiträge durch den Farbstoff entstehen.

5.1.5 Fazit

Eine weitere Untersuchung der Polyethylenglykole erscheint aufgrund der geschilderten Probleme nicht sinnvoll:

- Die heterodyne Beugungseffizienz ist von der Vorgeschichte der Probe abhängig.
- Die Entmischungstemperatur zeigt eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt der Proben.

In der Literatur liegen zudem keine Soret- oder Thermodiffusionskoeffizienten als Vergleich vor. Eine direkte Anregung der einzelnen Mischungspartner könnte weitere Erkenntnisse

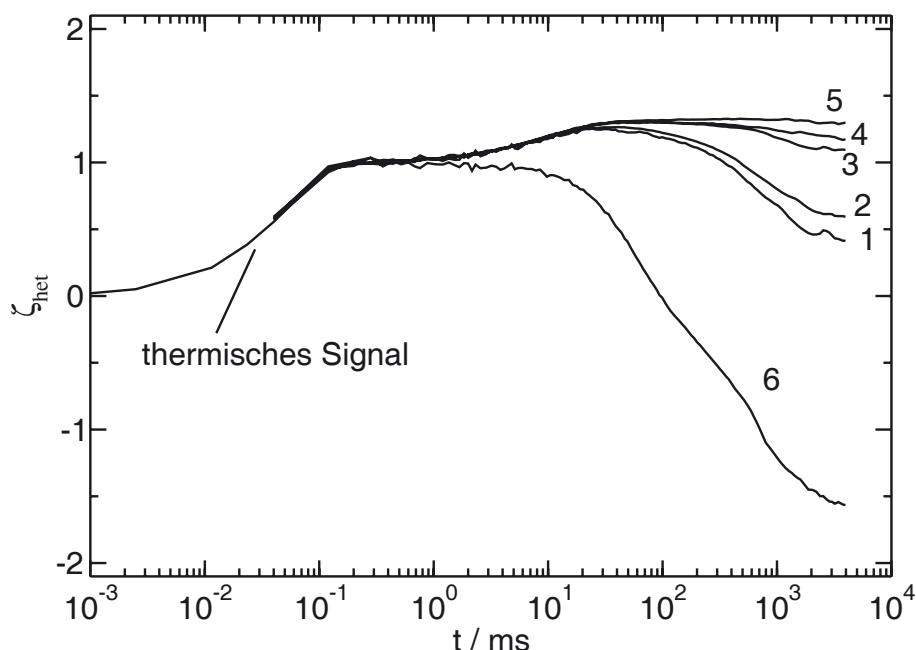


Abbildung 5.5: Langzeitmessung einer Mischung aus PEG 600 / PPG 1000. Der zeitliche Verlauf t des heterodyn Meßsignals ζ_{het} wurde bei den einzelnen Kurven unterschiedlich lange gemittelt. Die Mittelungszeit betrug 30 min bei Kurve 1, 9 h bei Kurve 2, 6 h bei Kurve 3, 5 h bei Kurve 4 und 9.25 h bei Kurve 5. Zwischen den Messungen gab es bis auf eine 3.5 h Pause zwischen Kurve 2 und 3 keine Verzögerungen. Im Laufe der rund 33 stündigen Meßzeit ist eine klare Abnahme des Konzentrationssignals zu erkennen. Im Anschluß an diese Langzeitmessung wurde die Probe um ca. 2 mm verschoben und 5 min. lang Kurve 6 aufgenommen, in der wieder deutlich das Konzentrationssignal zu sehen ist.

bringen, weil dadurch der Einfluß des Farbstoffes ausgeschlossen werden kann.

5.2 Polyisopren und Polydimethylsiloxan

In diesem Abschnitt werden die Messungen an der Polymermischung Polyisopren und Polydimethylsiloxan PIP 1060 / PDMS-A11 860 präsentiert.

5.2.1 Phasendiagramm und Entmischungstemperatur

Das Phasendiagramm für verschiedene Molekulargewichte dieser Polymermischung ist in [134] zu finden. Im folgenden werden deshalb nur die Messungen zur Bestimmung des kritischen Punktes und der Entmischungstemperatur vorgestellt.

Als Richtwert dient der kritische Volumenbruch aus der Mean-Field-Theorie. Dies ergibt mit Gleichung 2.21 auf Seite 20 den Wert $\Phi_{\text{PIP}} = 0.44$. Die Einwaage erfolgt jedoch

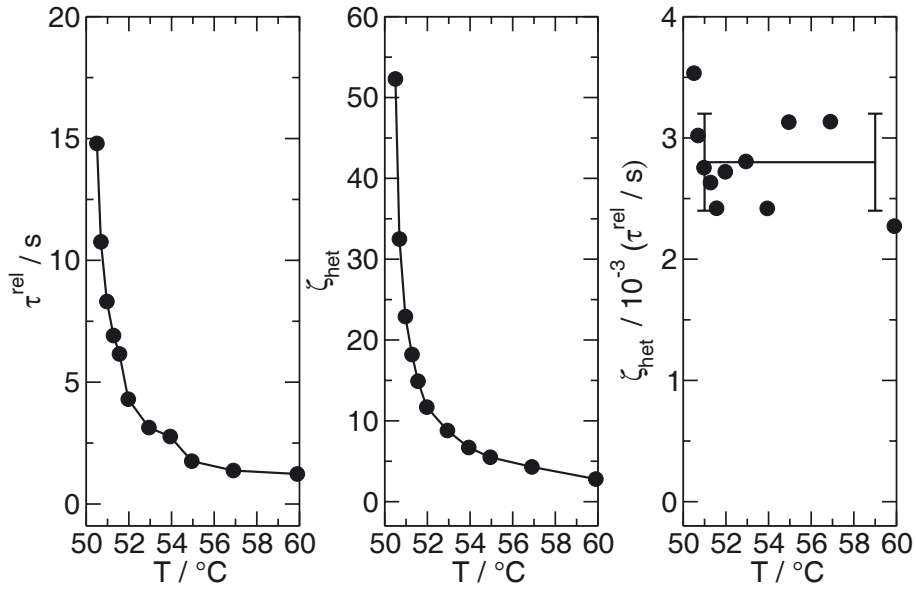
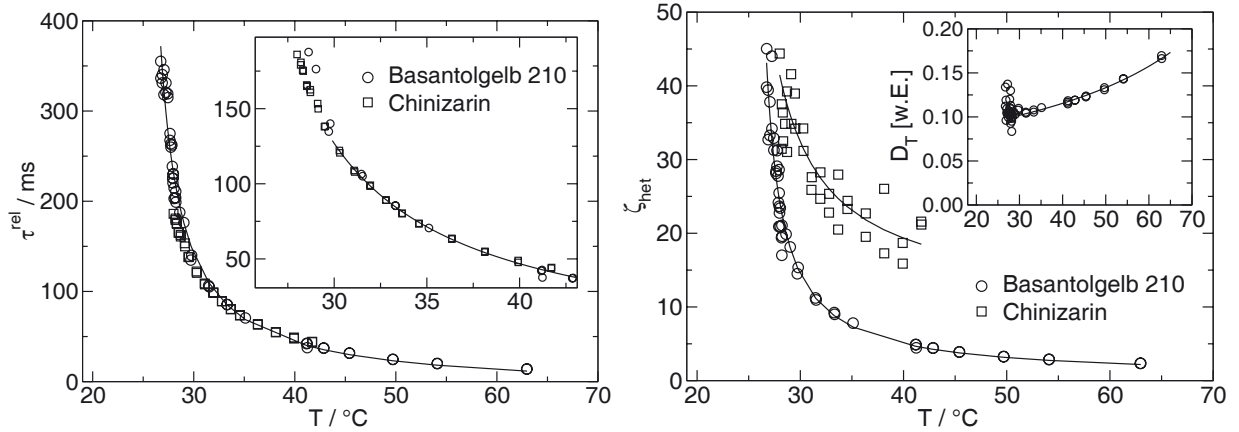


Abbildung 5.6: Relaxationszeit τ^{rel} , heterodyne Beugungseffizienz ζ_{het} und Verhältnis aus $\zeta_{\text{het}}/\tau^{\text{rel}}$ für die kritische Mischung PEG 600 / PPG 1000 in Abhängigkeit der Temperatur T . Die Größen τ^{rel} , ζ_{het} und $\zeta_{\text{het}}/\tau^{\text{rel}}$ sind proportional zum inversen Diffusionskoeffizienten $D^{-1} \propto \tau^{\text{rel}}$, zum Soretkoeffizienten $S_T \propto \zeta_{\text{het}}$ und zum Thermoeffusionskoeffizienten $D_T \propto \zeta_{\text{het}}/\tau^{\text{rel}}$. Zur Aufnahme eines Datenpunktes wurden ungefähr 60 min Meßzeit benötigt. Danach wurde die nächste Temperatur angefahren und nach 30 min wurde die Messung beim nächsten Datenpunkt fortgesetzt. Die ganze Meßreihe konnte in weniger als 20 Stunden aufgenommen werden.

in Massenbrüchen. Für eine korrekte Umrechnung des Wertes von Volumenbrüchen in Massenbrüche muß vorher die genaue Entmischungstemperatur bekannt sein, damit die Temperaturabhängigkeit der Dichte berücksichtigt werden kann. Als erster Versuch wurde deshalb eine Mischung mit $c_{\text{PIP}} = 0.44$ angesetzt. Diese Probe entmischte bei ca. 16-17 °C. Die Fluktuationen in der Entmischungstemperatur können wieder wie in der Polymermischung zuvor auf Feuchtigkeitsprobleme zurückgeführt werden. Die Ursache hierfür liegt bei PDMS-A11 mit der stark polaren Seitengruppe Aminopropyl. Das Ergebnis der Volumenverhältnisse war $A : B = 0.19$, wobei A den Anteil der oberen Flüssigkeitskomponente angibt. Eine Volumenverhältnismessung bei einer Konzentration von $c_{\text{PIP}} = 0.53$ ergab ein Verhältnis von $A : B = 2.54$ mit einer Entmischungstemperatur von ca. 18-19 °C. Daraus kann man schließen, daß der kritische Punkt zwischen den Konzentrationen $c_{\text{PIP}} = 0.44$ und $c_{\text{PIP}} = 0.53$ liegt. Durch Zugabe von PDMS-A11 wurde die Probe mit $c_{\text{PIP}} = 0.53$ Schritt für Schritt verdünnt. Bei einer Konzentration von $c_{\text{PIP}} = 0.51$ wurde ein Volumenverhältnis von 1 : 1 gemessen. Die Entmischungstemperatur lag bei ca. 18-19 °C.

5.2.2 Diffusionskoeffizient D 

(a) Die gemessenen Diffusionszeiten τ^{rel} liegen für die Mischung mit den zwei verschiedenen Farbstoffen Basantolgelb 210 ($\circ$) und Chinizarin ($\square$) nahezu aufeinander. Der Inset zeigt jedoch, daß ab einer Temperatur von 30 °C die Probe mit Chinizarin einen flacheren Verlauf hat, was auf leicht unterschiedliche Entmischungstemperaturen hindeutet. Die durchgezogene Linie dient als Orientierungshilfe. Die Linie wurden im großen Bild durch die offenen Kreise und im Inset durch beide Symbole gelegt.

(b) Die heterodynalen Beugungseffizienzen $\zeta_{\text{het}}(T)$, die proportional zum Soret-Koeffizienten sind, für die binäre Mischung PIP / PDMS-A11 mit den zwei verschiedenen Farbstoffen Basantolgelb 210 ($\circ$) und Chinizarin ($\square$) weichen voneinander ab. Beide Signale divergieren jedoch unmittelbar am Phasenübergang. Im Inset ist der Thermoeffusionskoeffizient zu sehen, der am Phasenübergang konstant zu bleiben scheint. Die durchgezogenen Linien dienen als Orientierungshilfe.

Abbildung 5.7: Die Diffusionszeiten und die auf das thermische Signal normierte heterodyne Beugungseffizienz für die Mischung PIP / PDMS-A11 mit den zwei verschiedenen Farbstoffen Chinizarin und Basantolgelb 210.

In dieser Polymermischung wurden die beiden Farbstoffe Chinizarin und Basantolgelb 210 (BG210) [191] getestet. In der Messung tauchten wie bei den Polyethylenglykolen mehrere Prozesse in der Messung auf, die eine Bestimmung der Zeitkonstanten erschweren.

Das Meßsignal der Proben mit dem Farbstoff Chinizarin konnte nur mit einer triexponentiellen Funktion befriedigend gefittet werden. Auffällig war bei diesem Fit, daß die beiden schnellen Prozesse (Abb. 5.8) nahezu gleiche Amplitude hatten, deren Vorzeichen allerdings entgegengesetzt war. In einer Mischung aus PDMS-A11 860 und Chinizarin verschwindet die Konzentrationsmode und nur die beiden schnellen Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten sind in Abbildung 5.8 zu sehen. Eine zusätzliche Schwierigkeit im Vergleich zu den Polyethylenglykolen ist diesmal die Temperaturabhängigkeit der beiden Prozesse.

Die Proben mit dem Farbstoff Basantolgelb 210 haben nur einen weiteren zusätzlichen Prozeß, der mit einer ähnlichen Zeitkonstanten in der Probe mit der Mischung aus Basantolgelb 210 und PDMS-A11 auftritt.

Bei einer temperaturabhängigen Messung lieferte der Prozeß mit der jeweils größten Relaxationszeit für hohe Temperaturen bei beiden Farbstoffen identische Werte. Man kann aus dieser Übereinstimmung schließen, daß diese Zeitkonstante dem Diffusionskoeffizienten D zuzuordnen ist. Je näher man sich am Phasenübergang befindet, um so stärker weichen die Relaxationszeiten $\tau_3^{\text{rel}} = \tau^{\text{rel}}$ für die beiden Systeme voneinander ab. Dies liegt daran, daß bei Annäherung an den Phasenübergang der Diffusionskoeffizient stark vom Abstand zur Entmischungstemperatur abhängt und die Probe mit dem Farbstoff Basantolgelb 210 eine geringere Entmischungstemperatur als die Probe mit dem Farbstoff Quinizarin hatte. Die genauen Werte wurden nicht bestimmt, lassen sich jedoch grob aus Abbildung 5.7(a) mit $T_c \approx 26^\circ\text{C}$ für die Probe mit Basantolgelb 210 und $T_c \approx 25^\circ\text{C}$ für die Probe mit Quinizarin abschätzen.

Ein Vergleich der Entmischungstemperaturen vor ($T_c \approx 18 - 19^\circ\text{C}$) und nach dem Abfüllen der Probe ($T_c \approx 25 - 26^\circ\text{C}$) weist eine um rund 7°C höhere Entmischungstemperatur für beide Farbstoffe auf. Der weitere Anstieg der Entmischungstemperatur kann durch zusätzliches Eindringen von Feuchtigkeit beim Küvettenabfüllen erklärt werden.

5.2.3 Soretkoeffizient S_T

Die normierten Konzentrationsmoden weichen für die beiden Farbstoffe je nach Temperatur um den Faktor 2 bis 4 voneinander ab (Abb. 5.7(b)). Die Amplituden für den Farbstoff Basantolgelb 210 können mit dem biexponentiellen Fit exakter bestimmt werden und weisen einen kleineren Fehler auf als die Proben mit Chinizarin. Im Falle von Chinizarin können sich durch den triexponentiellen Fit größere Unsicherheiten in der Bestimmung des Konzentrationssignals ergeben. Es ist auch denkbar, daß die beiden schnellen Prozesse einen Einfluß auf das Temperaturgitter in der Probe haben. Die Normierung auf das thermische Signal führt somit zu falschen Werten. Diese Vermutung könnte auch in Abbildung 5.7(b) erklären, warum die Amplitudenverhältnisse der Konzentrationsmoden bei beiden Farbstoffen unterschiedlich ist.

Im Gegensatz zu den Polyethylenglykolen erwiesen sich die normierten Konzentrationsamplituden auch nach längerer Belichtungszeit bei beiden Farbstoffen als sehr stabil. Die Amplituden waren abgesehen von der Erhöhung der Temperatur im Laserspot nicht von der gewählten Laserleistung abhängig. Bei Annäherung an den Phasenübergang läßt sich wie bei den Polyethylenglykolen das Ansteigen der Konzentrationsmode und damit auch der Anstieg des Soretkoeffizienten erkennen.

5.2.4 Thermodiffusionskoeffizient D_T

Aufgrund der stabilen Diffusionszeit- und Amplitudenbestimmung bei dem Farbstoff Basantolgelb 210 kann damit die Abhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten D_T bei Annäherung an den Phasenübergang ermittelt werden. Dazu ist im Inset der Abbildung 5.7(b) das Verhältnis aus der normierten Konzentrationsamplitude und der Diffusionszeit zu sehen, welches proportional zum Thermodiffusionskoeffizienten D_T ist. Es ist eine deutliche

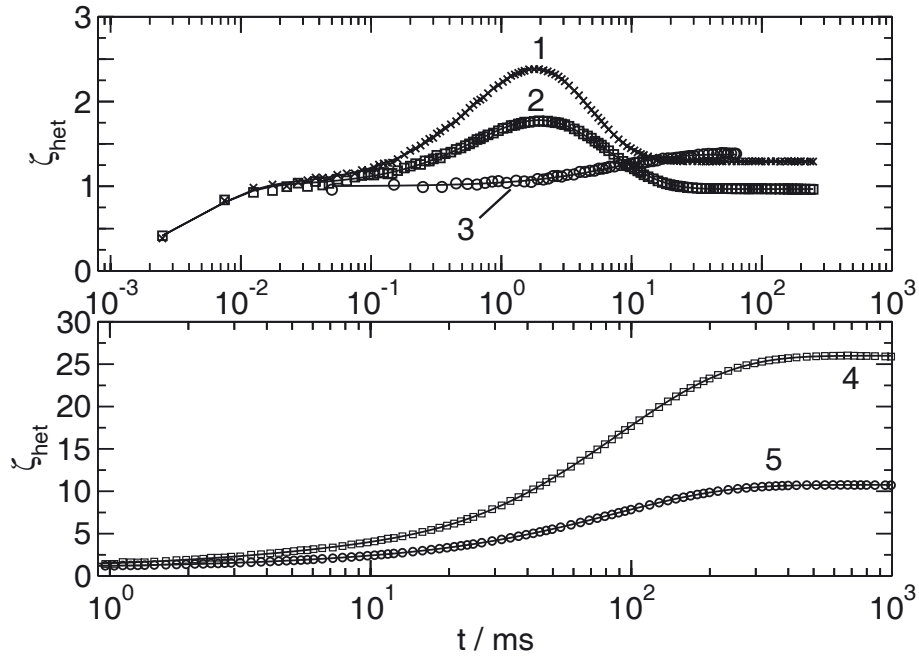


Abbildung 5.8: Der zeitliche Verlauf der heterodyn Beugungseffizienz $\zeta_{\text{het}}(t)$ für PDMS-A11 / Chinizarin, PDMS-A11 / BG210 und PDMS-A11 / PIP jeweils mit Chinizarin und BG210. Der obere Graph zeigt PDMS-A11 mit den Farbstoffen Chinizarin (1, 2) und BG210 (3). Bei Zumischen von Chinizarin sieht man zwei Prozesse mit entgegengesetzten Amplituden, und bei BG210 tritt ein Prozeß auf. Der untere Graph zeigt, daß diese Farbstoffsignale in den Meßsignalen der binären Mischung PDMS-A11 / PIP mit dem jeweiligen Farbstoff wieder auftauchen. Bei Kurve 4 wurde Chinizarin und bei Kurve 5 wurde BG210 verwendet. Die Amplituden und die Zeitkonstanten der einzelnen Meßkurven sind in Tabelle 5.1 verzeichnet. Bei allen Messungen betrug der Streifenabstand $2.94 \mu\text{m}$.

Abnahme des Thermodiffusionskoeffizienten D_T mit der Temperatur T zu erkennen. In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs werden die Fehler relativ groß, so daß es schwierig ist, eine Aussage über das Verhalten von D_T unmittelbar am Phasenübergang zu treffen. In Übereinstimmung mit der Theorie kann keine Beeinflussung des Thermodiffusionskoeffizienten D_T durch den Phasenübergang beobachtet werden.

5.2.5 Fazit

Eine weitere Untersuchung dieses Gemischs ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht sinnvoll, da die normierte Konzentrationsamplitude bei gleichen experimentellen Bedingungen vom verwendeten Farbstoff abhängt. Somit kann keine Aussage über die absoluten Werte von S_T und D_T getroffen werden. Literaturdaten existieren für dieses System noch nicht.

Kurve	System	Farbstoff	A_1 τ_1^{rel} [s]	A_2 τ_2^{rel} [s]	A_3 $\tau_3^{\text{rel}} = \tau^{\text{rel}}$ [s]	Temperatur T [°C]
1	PDMS-A11	Chinizarin	2.68 0.90	-2.38 3.6		60.0
2	PDMS-A11	Chinizarin	1.23 0.84	-1.26 6.4		25.0
3	PDMS-A11	BG210	0.37 7.9			25.0
4	PDMS-A11 / PIP	Chinizarin	2.02 3.9	-2.38 9.7	25.4 89.0	32.8
5	PDMS-A11 / PIP	BG210	0.41 3.7		9.3 85.5	33.3

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Amplituden und Relaxationszeiten für verschiedene Systeme aus PDMS-A11 und PIP. A_1 , A_2 und τ_1^{rel} , τ_2^{rel} bezeichnen die Amplituden und die Relaxationszeiten, die vom Farbstoff stammen. A_3 und τ_3^{rel} sind Amplitude und Relaxationszeit des Konzentrationssignals. Die Meßkurven sind in Abbildung 5.8 zu sehen.

5.3 Polydimethylsiloxan und Polyethylmethyilsiloxan

In diesem Abschnitt werden die Testmessungen der beiden Polymere PDMS und PEMS, die jeweils einzeln mit dem Farbstoff Chinizarin versetzt wurden, präsentiert. In Abbildung 5.9 sieht man, daß bei beiden Polymeren neben dem thermischen Signal kein weiterer Prozeß auftritt. Desweiteren war die Entmischungstemperatur, unter Vorwegnahme der Ergebnisse des Kapitels 6, zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Mischen der Probe konstant. Feuchtigkeitseinflüsse können also ausgeschlossen werden. Diese Mischung hat somit eine über die Zeit konstante Entmischungstemperatur, und der Farbstoff liefert keinen zusätzlichen Signalbeitrag. Diese Mischung ist ideal für weiterführende Untersuchungen geeignet.

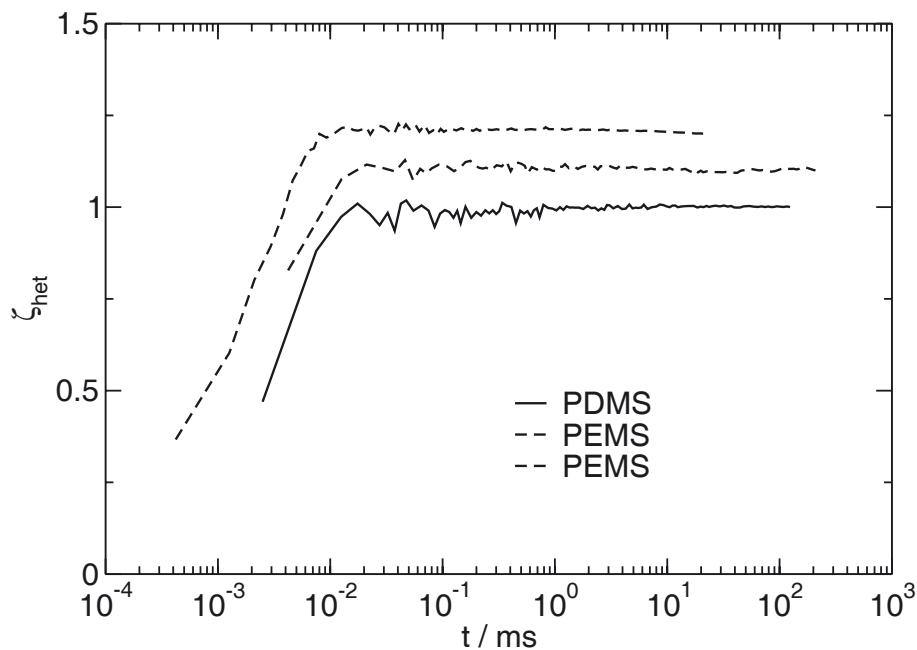


Abbildung 5.9: Der zeitliche Verlauf der heterodynellen Beugungseffizienz $\zeta_{\text{het}}(t)$ für die Polymer-Farbstoffsysteme PDMS / Chinizarin und PEMS / Chinizarin bei Raumtemperatur. Bei beiden Systemen ist nur ein thermischer Signalbeitrag auf kurzer Zeitskala im Mikrosekundenbereich zu erkennen. Der Streifenabstand betrug bei der Messung mit PDMS / Chinizarin $2.94 \mu\text{m}$ und bei der Messung mit PEMS / Chinizarin $10.13 \mu\text{m}$. Zur besseren Darstellung wurde die Messung mit PEMS / Chinizarin auf einen Streifenabstand von $2.94 \mu\text{m}$ umskaliert, $t = t \cdot (2.94/10.13)^2$. Die Meßkurve dieses Systems wurde mit zwei Abtastraten aufgenommen.

Kapitel 6

Untersuchungen an der Siloxanmischung im Einphasengebiet

Die Polymermischung aus PDMS und PEMS hat sich nach den Ergebnissen aus Kapitel 5, als ideales Untersuchungsobjekt für TDFRS-Messungen angeboten. In diesem Kapitel werden die Messungen an diesem System im Einphasengebiet präsentiert. Zuerst wurde das Verhalten der Transportkoeffizienten D und D_T an einer kritischen Mischung bei Annäherung an die kritische Entmischungstemperatur $T_c = 38.6\text{ °C}$ untersucht. Die Entmischungstemperatur kann durch Veränderung der Konzentration und durch Reduzierung der Molekulargewichte der beiden Mischungspartner weiter abgesenkt werden. Damit konnte der experimentell zugängliche Temperaturbereich zwischen 0 °C und 100 °C besser ausgenutzt und der Temperaturabstand zum Phasenübergang vergrößert werden. Diese Untersuchungen brachten zudem wichtige Erkenntnisse zur Molekulargewichts- und Konzentrationsabhängigkeit der Transportkoeffizienten.

6.1 Transportkoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang

Für diese Untersuchung wurde das System PDMS 16398 / PEMS 22800 verwendet, das nach der Bestimmung des kritischen Punktes hinsichtlich der Transportkoeffizienten D und D_T charakterisiert wurde.

6.1.1 Phasendiagramm und kritischer Punkt

Die Vorgehensweise zur Bestimmung des kritischen Punktes wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 erläutert. Der Mean-Field-Wert für den kritischen Punkt ist für diese Polymermischung nach Gleichung 2.21 auf Seite 20 ohne Polydispersitätseffekte durch $\Phi_{\text{PDMS}} = 0.52$ gegeben. Die Volumenverhältnismessung für verschiedene Konzentrationen (Massenbruchteile) ist in Tabelle 6.1 angegeben. Dazu muß allerdings ergänzt werden, daß die Volumenverhältnisse nicht direkt bei der kritischen Entmischungstemperatur sondern 2 °C unterhalb gemessen

Massenbruch c_{PDMS}	0.516	0.536	0.539	0.548	0.574
Verhältnis A/B	0.27	0.52	0.58	0.89	3.25

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der Volumenverhältnisse für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 21970 2 °C unterhalb der Entmischungstemperatur. Für alle Konzentrationen lag die Entmischungstemperatur bei ungefähr 38.60 °C. A bezeichnet das Volumen der oberen Phase und B das der unteren Phase.

worden sind. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes war die Dynamik so langsam, daß selbst nach einer Woche noch immer eine trübe Mischung vorhanden war, die keinerlei Anzeichen von makroskopischer Phasenseparation erkennen ließ. Kuwahara et al. [126] untersuchte eine Polymermischung mit PDMS ($M_w = 1.91 \times 10^4$ kg/mol) und PEMS ($M_w = 1.40 \times 10^4$ kg/mol) in der Nähe des kritischen Punktes und stellte fest, daß die makroskopische Phasenseparation drei Wochen in der Region $T_p - T < 0.3$ °C und zwei Wochen in der Region $T_p - T > 0.3$ °C dauerte, wobei T_p die Entmischungstemperatur ist.

2 °C unterhalb der Entmischungstemperatur entmischte die Probe nach rund 5 Tagen vollständig in zwei makroskopisch separate Phasen. Da das Phasendiagramm in diesem schmalen Temperaturbereich symmetrisch ist, zeigen die Volumenverhältnisse keine Abhängigkeit von der Temperatur und die Bestimmung des kritischen Punktes wird nicht verfälscht (Abschnitt 3.2). Aus den gemessenen Volumenverhältnissen konnte die kritische Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ und die kritische Temperatur $T_c = 38.60$ °C bestimmt werden. Die kritische Temperatur und das Volumenverhältnis waren unabhängig von der beigemischten Farbstoffmenge. Die Probe mit Farbstoff und die Probe ohne Farbstoff entmischten in einem Temperaturbereich von ± 0.01 °C gleichzeitig. Der Farbstoff beeinflußt somit das kritische Verhalten nicht [61].

6.1.2 Meßtechnische Fehler bei Annäherung an den Phasenübergang

Erhöhung der Temperatur durch die Schreibstrahlen

Die beiden Schreibstrahlen erhitzen das bestrahlte Volumen zusätzlich. Somit weichen die an der Probe gemessene Temperatur und die tatsächliche im bestrahlten Punkt vorhandene Temperatur voneinander ab. Damit dieser Umstand korrigiert werden kann, wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen $T_1 = 49.40$ °C und $T_2 = 59.37$ °C die Relaxationszeit in Abhängigkeit der Schreibleistung bestimmt, was in Abbildung 6.1 im rechten Graph evident wird. Im linken Graph von Abbildung 6.1 ist die unkorrigierte Relaxationszeit τ^{rel} der Konzentration als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese Kurve wurde mit Hilfe der Gleichung

$$\tau^{\text{rel}}(\theta) = \frac{a_0}{\theta - a_1} + a_2 \theta + a_3 \theta^2 + a_4 \quad (6.1)$$

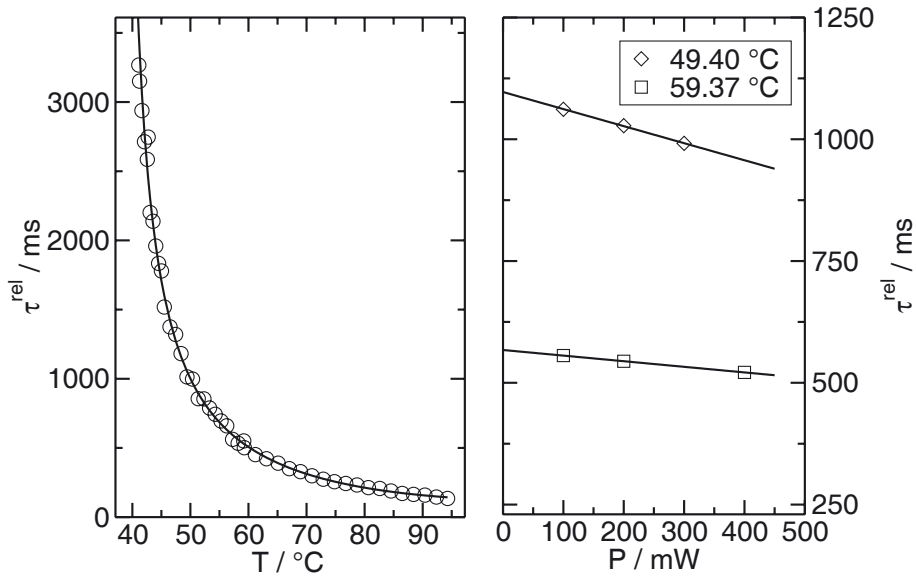


Abbildung 6.1: Der linke Graph stellt die Relaxationszeiten als Funktion der Temperatur dar und der rechte Graph die Relaxationszeiten bei zwei verschiedenen Temperaturen als Funktion der verwendeten Laserleistung. Die Kurve im linken Graph wurde mit Hilfe von Gleichung 6.1 parametrisiert: $a_0 = 14049$ ms, $a_1 = 37.17$ K, $a_2 = -5.23$ ms/K, $a_3 = 0.035$ ms/K², $a_4 = 78.10$ ms. Im rechten Graph können durch eine Ausgleichsgerade die Werte $d\tau^{\text{rel}}/dP = 0.350$ ms/mW bei $T_1 = 49.40$ °C und $d\tau^{\text{rel}}/dP = 0.115$ ms/mW bei $T_2 = 59.37$ °C bestimmt werden.

parametrisiert. θ entspricht der Temperatur in °C. Die gefitteten Parameter sind in der Bildunterschrift von Abbildung 6.1 nachzulesen. Aus der Ableitung der parametrisierten Kurve nach der Temperatur

$$\frac{d\tau^{\text{rel}}}{d\theta}(\theta) = \frac{-a_0}{(\theta - a_1)^2} + a_2 + 2a_3\theta \quad (6.2)$$

kann in linearer Näherung die Veränderung der Relaxationszeit τ^{rel} pro °C berechnet werden. Aus dem rechten Graph kann durch den Fit einer Geraden

$$\tau^{\text{rel}}(P, \theta) = \tau_0^{\text{rel}} + \frac{d\tau^{\text{rel}}(\theta)}{dP}P \quad (6.3)$$

in die Meßpunkte die Größe $d\tau^{\text{rel}}/dP$ bestimmt werden. Die beiden Werte bei den Temperaturen $T_1 = 49.40$ °C und $T_2 = 59.37$ °C sind in der Bildunterschrift von Abbildung 6.1 zu finden.

Mit dem Produkt aus $d\tau^{\text{rel}}/d\theta$ und $dP/d\tau^{\text{rel}}$ kann die Größe $d\theta/dP = (dP/d\tau^{\text{rel}} \cdot d\tau^{\text{rel}}/d\theta)^{-1}$ bestimmt werden und näherungsweise die Temperaturerhöhung im beleuchteten Fleck abgeschätzt werden. Für die zwei Temperaturen $T_1 = 49.40$ °C und $T_2 = 59.37$ °C

ergeben sich nahezu die gleichen Werte $d\theta/dP(T_1) = 0.0037 \text{ }^\circ\text{C/mW}$ und $d\theta/dP(T_2) = 0.0039 \text{ }^\circ\text{C/mW}$. Mit diesem Ergebnis kann die Temperaturzuordnung der gemessenen Relaxationszeiten bei bekannter Laserleistung korrigiert werden.

Der Gesamtfehler bei der Temperaturangabe setzt sich aus dem Regelfehler bei der Temperatursteuerung, dem Fehler, der bei der Korrektur der Temperaturerhöhung im beleuchteten Fleck gemacht wurde und dem Fehler bei der Bestimmung der kritischen Temperatur zusammen. Als obere Schranke kann für die Summe dieser Fehler ein Wert von 0.07 K angegeben werden. Dieser Fehler ist nur für Meßpunkte in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs interessant.

Barodiffusion in Nähe des Phasenübergangs

1971 wurde von MISTURA angemerkt, daß in binären Mischungen nahe dem Phasenübergang in einem Gravitationsfeld ein Konzentrationsgradient längs dieses Feldes entstehen kann [146]. Die Kopplung eines Massenstroms an einen Druckgradienten ist im Theorieteil als Barodiffusion beschrieben worden.

Der vertikale Strom entlang des Gravitationsfeldes aufgrund der Barodiffusion ist nach Gleichung 2.79 durch

$$\vec{j}_{\text{baro}} = -\rho D \frac{k_p}{p} \nabla p = -\rho D \frac{(\partial(V/m_{\text{ges}})/\partial c)_{p,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} \nabla p = -\rho D \frac{(\partial(1/\rho)/\partial c)_{p,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} \nabla p \quad (6.4)$$

$$= \rho D \frac{1}{\rho^2} \frac{(\partial\rho/\partial c)_{p,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} (-\rho g) = -D \frac{(\partial\rho/\partial c)_{p,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} g \quad (6.5)$$

$$(6.6)$$

gegeben, wobei die Druckänderung einer Flüssigkeit im Schwerfeld $\nabla p = -\rho g$ beträgt. Die Barodiffusion wird im Laufe der Zeit durch einen Konzentrationsstrom $\vec{j}_{\text{konz}} = -\rho D \nabla c$ kompensiert, bis sich im stationären Zustand ein Gleichgewicht zwischen beiden Strömen gebildet hat und daraus ein Konzentrationsgradient zwischen oberem und unterem Rand der Probe resultiert:

$$\nabla c = \frac{g}{\rho} \frac{(\partial\rho/\partial c)_{p,T}}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} \quad (6.7)$$

Die Größe im Nenner ist proportional zum inversen Strukturfaktor $(\partial\mu'/\partial c)_{p,T} \propto 1/S(q=0) \propto \tau^\gamma$, weshalb der Konzentrationsgradient in vertikaler Richtung bei Annäherung an den Phasenübergang extrem ansteigt. Dieses Phänomen wurde in der Literatur in niedermolekularen Lösungen [20, 75, 79], Polymerlösungen [145] und verdünnten Polymermischungen [218] untersucht. In niedermolekularen Systemen wurde auch der Einfluß des Heizens auf die Barodiffusion experimentell [90, 91] und theoretisch [204] verifiziert.

Der zeitliche Verlauf des gesamten Massenstroms berechnet sich aus der Summe beider Ströme, wobei die zeitliche Änderung des Gesamtstromes nur durch den Konzentrationsstrom verursacht wird. Die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustandes ist deshalb wie bei der Thermodiffusion auf den Diffusionskoeffizienten zurückzuführen. Die Konzentration verändert sich zu Beginn nur an den Rändern der Küvette, was durch Messungen

in [192] bestätigt werden kann und nachfolgende Überlegung verständlich wird. Betrachtet man die erweiterte Diffusionsgleichung mit Barodiffusion

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D\Delta c + \frac{Dk_p}{p}\Delta p, \quad (6.8)$$

wobei angenommen wurde, daß zu Beginn die Änderungen klein sind und der Nabla-Operator auf die Größe $\frac{Dk_p}{p} = \tilde{\alpha}$ nicht angewendet wurde. Bei einem linearem Druckgradienten wird $\Delta p = 0$, weshalb die Konzentration in den mittleren Teilen der Küvette konstant bleibt. Am oberen und unteren Rand der Küvette führen die zusätzlichen Randbedingungen zu einer Änderung der Konzentration. Die Konzentration ändert sich deshalb zuerst an den Rändern und erst zum Schluß in der Mitte der Probe.

Im Experiment treten also zwei Massenströme auf, der Thermodiffusionsstrom in horizontaler und der Barodiffusionsstrom in vertikaler Richtung. Der Massenstrom in horizontaler Richtung befindet sich bei einer 1 cm hohen Küvette und 2 K Abstand zum kritischen Punkt nach

$$\tau^{\text{steady-state}} \approx \frac{(1\text{cm})^2}{\pi^2 D} = \frac{1\text{ cm}^2}{\pi^2 2.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} = 13.4 \text{ Jahren} \quad (6.9)$$

im Gleichgewicht. Auf der Zeitskala der durchgeführten Experimente kann deshalb die Konzentrationsänderung durch die Barodiffusion vernachlässigt werden. Der maximale Konzentrationsgradient infolge der Barodiffusion kann für das kritische System PDMS 16398 / PEMS 21970 mit $(\partial\rho/\partial c)_{p,T}/\rho \approx \Delta\rho/\rho \approx 0.01$ und $S(q=0) = 26\tau^{-\gamma}$ zu

$$\begin{aligned} \nabla c &= 9.81 \text{ m s}^{-2} \times 0.01 \times \frac{1}{(\partial\mu'/\partial c)_{p,T}} \approx 0.1 \text{ m s}^{-2} \times \frac{S(q=0)}{kT} \frac{m_A^2 m_B^2}{M^3} \\ &\approx 0.1 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \frac{C^+}{kT} \frac{M}{\bar{v}_m} \tau^{-\gamma} = 0.1 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \frac{C^+}{kT} \rho \tau^{-\gamma} \approx 8.4 \times 10^{-7} \frac{1}{\text{cm}} \tau^{-\gamma} \end{aligned} \quad (6.10)$$

abgeschätzt werden. $\bar{v}_m$ ist das mittlere Segmentvolumen. Dabei wurde die Näherung $m_a \approx m_b \approx M$ angenommen. Die Größe $S(q=0) = (C^+/\bar{v}_m)\tau^{-\gamma}$ wurde mit den Werten der Polymermischung PDMS ($M_w = 20.7 \text{ kg/mol}$) / PEMS ($M_w = 33.8 \text{ kg/mol}$) berechnet, deren kritische Amplitude $C^+ = 2180 \text{ cm}^3/\text{mol}$ betrug [179]. Für Temperaturabstände von 0.2 K und 2 K ergeben sich damit Gradienten von $9 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{cm}}$ und $5 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{cm}}$, was eine prozentuale Konzentrationsänderung von 2 % und 0.1 % bewirkt.

Der Barodiffusionsstrom, der senkrecht zum Thermodiffusionsstrom verläuft, hat keinen Einfluß auf das gemessene Konzentrationsgitter, denn durch die unterschiedlich großen Laserstrahldurchmesser (Schreibstrahl ca. 1 cm und Lesestrahls ca. 3 mm) wird das Konzentrationsgitter über eine größere Fläche eingeschrieben als über die es ausgelesen wird. Flüssigkeitselemente, die am oberen Rand des Lesestrahls herausdiffundieren werden aufgrund des größeren Schreibstrahldurchmessers durch Flüssigkeitselemente mit dem gleichen Konzentrationsgitter am unteren Rand ersetzt.

Gültigkeit der Diffusionsgleichung

Bei der Herleitung der Diffusionsgleichung wurde stets angenommen, daß während der Messung nur kleine Konzentrationsgradienten verwendet werden und somit die Konzentrationsabhängigkeit der Transportkoeffizienten vernachlässigt werden kann. Am Phasenübergang müssen diese Annahmen noch einmal überprüft werden, da der Soretkoeffizient große Werte annehmen kann. In Anhang B wurde versucht, den durch diese Annahmen hervorgerufenen Fehler mit einfachen Mitteln abzuschätzen. Dabei stellte sich heraus, daß für den Meßpunkt mit 0.2 K Abstand zum kritischen Punkt dieser Fehler für typische Meßparameter unter 1 % liegt. Die Arbeitsgleichungen können deshalb in ihrer hergeleiteten Form verwendet werden.

6.1.3 Kritisches Verhalten der Transportkoeffizienten

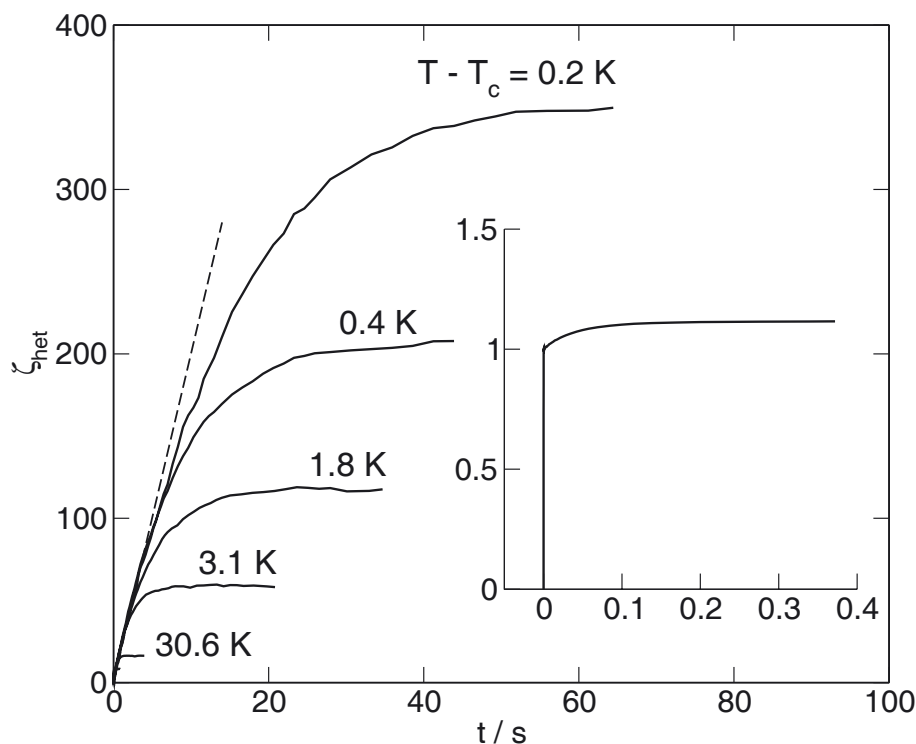


Abbildung 6.2: Die auf das thermische Signal normierte heterodyne zeitabhängige Beugungseffizienz $\zeta_{\text{het}}(t)$ bei Annäherung an den Phasenübergang für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 bei der kritischen Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Kurven sind mit dem Abstand zum kritischen Punkt beschriftet. Zum Vergleich ist das Signal einer nichtkritischen Mischung aus PDMS 860 / PEMS 980 bei einer Konzentration von $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ und bei einer Temperatur von $T = 24.1^\circ\text{C}$ eingetragen.

In Abbildung 6.2 sind typische Meßkurven, die auf die thermische Mode der heterody-

nen Beugungseffizienz normiert sind, als Funktion des Temperaturabstandes $T - T_c$ zum kritischen Punkt zu sehen. Man erkennt anhand dieser Abbildung bereits das wesentliche Verhalten der Transportkoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang. Die Dynamik des Systems verlangsamt sich, und es können größere Konzentrationsänderungen induziert werden, was einem betragsmäßigen Anstieg des Soretkoeffizienten S_T entspricht. Im stationären Zustand $\partial c / \partial t = 0$ kann der Soretkoeffizient bei kleinen Konzentrationsänderungen über die Gleichungen 2.83 und 2.85 auf Seite 31 berechnet werden:

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{-1}{c_{\text{PDMS}}(1 - c_{\text{PDMS}})} \frac{|\nabla c_{\text{PDMS}}|}{|\nabla T|} \frac{\nabla T \cdot \nabla c_{\text{PDMS}}}{|\nabla T \cdot \nabla c_{\text{PDMS}}|} \quad (6.11)$$

Der Term $[(\nabla T \cdot \nabla c_{\text{PDMS}}) / (|\nabla T \cdot \nabla c_{\text{PDMS}}|)]$ drückt aus, daß sich in isotropen Flüssigkeiten der Konzentrationsgradient parallel oder antiparallel entlang des Temperaturgradienten ausbildet.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ s ist die Konzentration c_{PDMS} zunächst überall in der Probe noch homogen ($c_{\text{PDMS}} = c_0$), und es gilt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c_{\text{PDMS}} + \nabla D_{\text{T}c_{\text{PDMS}}}(1 - c_{\text{PDMS}}) \nabla T \rightarrow D_{\text{T}c_0}(1 - c_0) \Delta T \quad (6.12)$$

Die näherungsweise konstanten Anfangssteigung zeigt, daß der Thermodiffusionskoeffizient nur schwach mit der Temperatur variiert. Auf das quantitative Verhalten der Transportkoeffizienten wird in den nächsten Kapiteln eingegangen.

Es folgt eine Überlegung zum Vorzeichen der Thermodiffusions- und der Soretkoeffizienten. Die Konzentrationsangaben beziehen sich bei der Mischung aus PDMS und PEMS immer auf PDMS, so daß die Thermodiffusions- und die Soretkoeffizienten auf PDMS bezogen werden müssen. Beim Betrachten der Abbildung 6.2 stellt man fest, daß die Amplitude des thermischen Signals das gleiche Vorzeichen wie die Amplitude des Konzentrationssignals hat. Der Brechungsindex nimmt mit steigender Temperatur ab, wie man aus Tabelle 4.4 auf Seite 73 ablesen kann, und ist für die Mischung aus PDMS und PEMS eine linear fallende Funktion der Konzentration von PDMS (Abschnitt 4.4). Damit das thermische Signal und das Konzentrationssignal das gleiche Vorzeichen haben, muß die Substanz mit dem niedrigeren Brechungsindex in den beleuchteten Bereich, der eine höhere Temperatur hat, diffundieren. Das Vorzeichen von ∇c_{PDMS} und ∇T ist somit im beleuchteten Bereich beide Male positiv, so daß die Thermodiffusions- und die Soretkoeffizienten bezogen auf PDMS nach Gleichung 6.11 negativ sind.

6.1.4 Kritisches Verhalten des Diffusionskoeffizienten D

Das Phasendiagramm hat eine untere Mischungslücke, so daß die Messungen bei 100 °C mit der kritischen Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ gestartet wurden, und der Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit der Temperatur T bis in die Nähe des kritischen Punktes gemessen wurde. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur τ in Abbildung 6.3 zu sehen. Einige normierte Meßkurven, aus denen der Diffusionskoeffizient

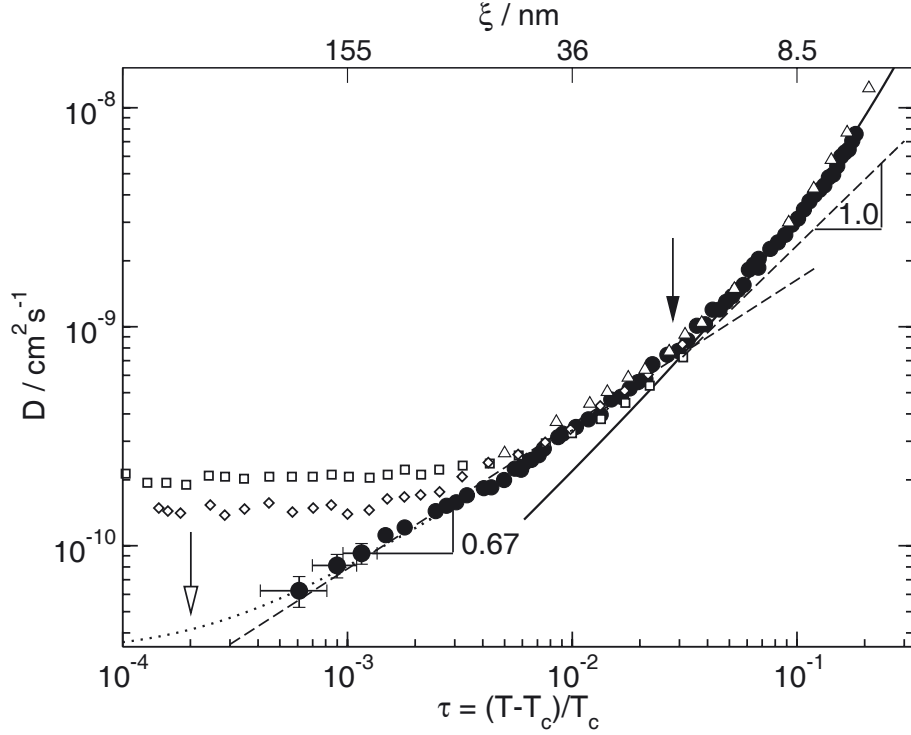


Abbildung 6.3: Der Diffusionskoeffizient D als Funktion der reduzierten Temperatur τ für die kritische Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 bei einer Konzentration von $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die obere x -Achse ist mit der Korrelationslänge ξ beschriftet. Der gefüllte Pfeil bei $\xi \approx N^{1/2}R_g$ kennzeichnet den Übergang von Mean-Field (großes τ) zu Ising (kleines τ), wie er in [143] beschrieben wird. Der Übergang von diffusivem (q^2) zu nicht-diffusivem Verhalten (q^3) bei $q\xi \approx 1$ ist mit einem offenen Pfeil markiert. Die gepunktete Linie zeigt den erwarteten Verlauf von D nach der Kawasaki-Funktion 2.135. Im Bild sind außerdem Lichtstreudaten für höhere q -Werte von MEIER et al. ($\triangle$) für das System PDMS 20700 / PEMS 33800 und von SATO et al. für das System PDMS 19100 / PEMS 14000 bei Streuwinkel von 60° ($\diamond$) und 130° ($\square$) eingetragen.

bestimmt worden ist, sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Diese Meßkurven wurden zur Auswertung der Zeitkonstanten mit dem Computerprogramm CONTIN [166, 167] analysiert, das eine inverse Laplace-Transformation durchführt. Desweiteren wurde an die Kurve ein monoexponentieller Fit angepaßt, was die gleichen Ergebnisse lieferte. Die Kurven zeigen über den gesamten Temperaturbereich nur einen Relaxationsprozeß, dessen Zeitkonstante bei Annäherung an den Phasenübergang anwächst.

Der Diffusionskoeffizient verläuft weit ab vom Phasenübergang steiler als in dessen Nähe. Im Theorieteil dieser Arbeit wurde ausführlich erklärt, daß für große Temperaturabstände das Mean-Field-Modell für den Diffusionskoeffizienten, $D = L^b/S(q=0) \propto \tau^\gamma$, $\gamma = 1$ (Gl. 2.127, S. 46), gilt. Bei Annäherung an den Phasenübergang führen die stärker

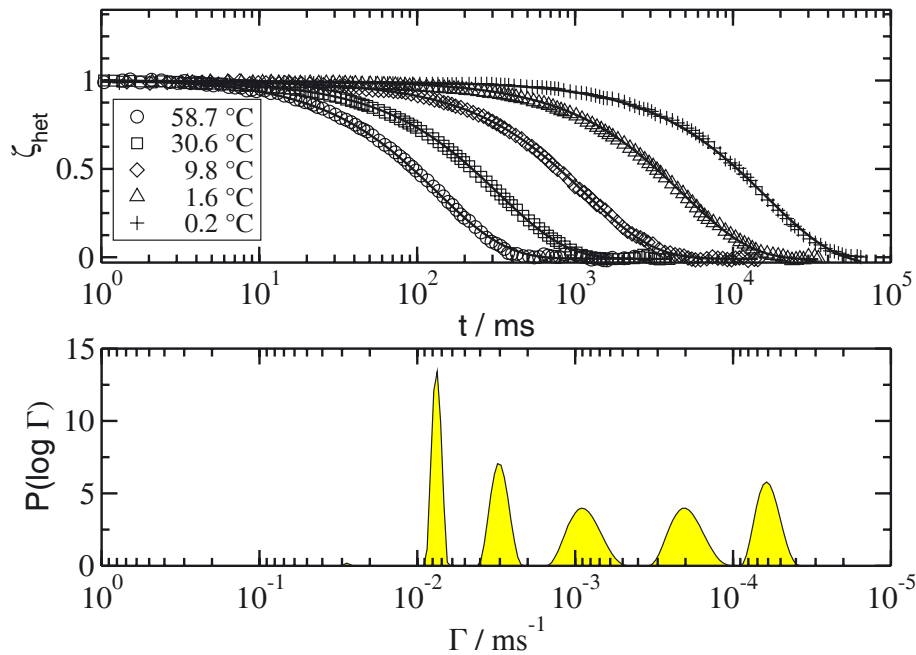


Abbildung 6.4: Darstellung der normierten Relaxationsfunktionen (oben) und der Ratenverteilungen (unten) für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 bei der kritischen Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Relaxationszeit steigt bei einem Streifenabstand von $2 \mu\text{m}$ innerhalb des abgebildeten Temperaturbereichs von 135 ms auf 16.5 s an. Eine Analyse der Ratenverteilung mit Hilfe des Computerprogramms CONTIN ergibt die gleichen Relaxationszeiten wie ein monoexponentieller Fit.

werdenden Konzentrationsfluktuationen zu einem Übergang der kritischen Exponenten von Mean-Field zu Ising (Kapitel 2.5), und der kinetische Koeffizient L^b erfährt eine Renormierung aufgrund der Kopplung zwischen Konzentration und transversalem Geschwindigkeitsfeld (Kapitel 2.6). Unmittelbar am Phasenübergang wird der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 2.142 auf Seite 51 durch $D \propto \Delta D \propto \tau^{0.67}$ beschrieben. In Abbildung 6.3 sind zwei gestrichelte Linien mit den Steigungen 0.67 und 1.0 für die beiden angesprochenen Grenzfälle eingezeichnet.

Bei hohen Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten deutlich höher als die Gerade mit der Steigung 1.0. Bei dieser Analyse vernachlässigt man das Temperaturverhalten von Größen, die kein kritisches Verhalten haben. In diesem Falle beträgt der Temperaturabstand zum Phasenübergang bereits 57 °C , weshalb man das thermisch aktivierte Verhalten des kinetischen Koeffizienten auf der absoluten Temperaturskala berücksichtigen muß, $L^b \propto \exp(-T_A/T)$. Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.3 schließt die thermische Aktivierung des kinetischen Koeffizienten und das kritische Verhalten des Strukturfaktors ein:

$$D = L_0 \exp(-T_A/T) \tau^\gamma \quad (6.13)$$

Die Aktivierungsenergie $T_A = 1460$ K wurde aus dem temperaturabhängigen Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten gewonnen (Abschnitt 6.1.5). Der einzige freie Fitparameter ist die Amplitude $L_0 = 2.2 \times 10^{-6}$ cm²/s. Dieser Fitparameter bestimmt nur die Position auf der y -Achse und nicht die Form der Kurve.

Die Datenpunkte unmittelbar am Phasenübergang werden durch die Gerade mit der Steigung 0.67 sehr gut wiedergegeben. Allerdings sieht man auch, daß die letzten drei Datenpunkte zunehmend von dieser Geraden abweichen und dem Verlauf der gepunkteten Linie folgen, deren Steigung gegen Null geht. Dieses Verhalten tritt bei den Lichtstreudaten von SATO et al. [173] und MEIER et al. [143] schon bei einer größeren reduzierten Temperatur τ ein. Die Lichtstreudaten stammen von einer Mischung aus PDMS / PEMS mit recht ähnlichen Molekulargewichten (Bildunterschrift Abb. 6.3). Bei höheren reduzierten Temperaturen stimmen die Diffusionskoeffizienten aller Messungen sehr gut überein.

Die Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen ξ geht bei kritischen Phänomenen am Phasenübergang gegen unendlich und kann somit die typische Längenskala des Meßaufbaus $1/q$ überschreiten. Der Diffusionskoeffizient wird in diesem Fall eine Funktion von q , und der Prozeß ist nicht mehr diffusiv. Für den kritischen Anteil des Diffusionskoeffizienten, der aus Relaxationszeit und eingestellten q -Wert, $D = 1/(\tau^{\text{rel}} q^2)$, berechnet wird, gilt ein Stokes-Einstein-Verhalten $\Delta D = 1/(\tau^{\text{rel}} q^2) = kT/(6\pi\eta\xi)$. Überschreitet die Korrelationslänge ξ die Längenskala $1/q$, so kann der weitere Anstieg der Konzentrationsfluktuationen nicht erkannt werden. Der quantitative Verlauf des Diffusionskoeffizienten von diffusivem (q^2) zu nicht-diffusivem (q^3) Verhalten wird durch die Kawasaki-Funktion beschrieben $D(q\xi) = D(q \rightarrow 0)K(q\xi)$ (Gl. 2.135, S. 49).

Für Lichtstreuexperimente überschreitet bei den betrachteten Messungen die Korrelationslänge ξ die Längenskala $1/q$ früher als für die TDFRS-Messung. Für Streuwinkel von 60° und 130° beträgt der inverse q -Wert 71 nm und 39 nm, so daß für einen Winkel von 130° die Bedingung $q\xi \approx 1$ als erstes erfüllt wird. Der Diffusionskoeffizient wurde bei den TDFRS-Messungen in dieser Arbeit bei einem Gitterabstand von 2 μ m ermittelt, was einem inversen q -Wert von 319 nm entspricht. Damit das Übergangsverhalten von q^2 zu q^3 für diesen q -Wert $1/(319 \text{ nm})$ abgeschätzt werden kann, wurde die Amplitude $\xi_0 = 1.5$ nm für das Skalenverhalten der Korrelationslänge $\xi = \xi_0 \tau^{-\nu}$ aus den Daten von MEIER et al. [143] entnommen. ECKERT hat für eine kritische Zusammensetzung der Polymermischung PDMS 17531 / PEMS 22821 ebenfalls $\xi_0 = 1.5$ gemessen [53]. Mit dieser Korrelationslänge wurde die Form der Kawasaki-Funktion (Gl. 2.135, S. 49) berechnet und in Abbildung 6.3 als gepunktete Linie eingezeichnet, was die Abweichung der Datenpunkte von der Geraden mit der Steigung 0.67 erklären kann. Bei dieser Berechnung wurde das kritische Übergangsverhalten der Viskosität vernachlässigt (Gl. 2.140, S. 50).

Das Übergangsverhalten im mittleren Temperaturbereich von Mean-Field zu Ising und der Beginn der Modenkopplung ist ebenfalls durch den Anstieg der Korrelationslänge gekennzeichnet. Zu diesem Sachverhalt kann man in [194] von STEPANEK et al. fälschlicherweise nachlesen, daß bei Annäherung an den Phasenübergang zuerst der Übergang Mean-Field zu Ising einsetzt und bei noch kleineren Temperaturdistanzen das kritische Verhalten des kinetischen Koeffizienten (Beginn der Modenkopplung) beobachtet wird. BINDER stellte in [17] klar, daß beide Übergänge Mean-Field zu Ising und *non mode coupled* zu *mode*

Kurve	T_A [K]	x_η	$1/Q$ [nm]	$2/\pi \arctan(x)$	η_0 [Pa·s]	$1/q_D$ [nm]
1	1460	0	/	ja	2.3×10^{-3}	4.9
2	1460	0	/	nein	2.7×10^{-3}	4.1
3	1460	0.065	25.6	ja	2.3×10^{-3}	4.9
4	1460	0.065	25.6	nein	2.7×10^{-3}	4.3
5	1460	0.065	$\exp(4/3) 1/q_D$	ja	2.3×10^{-3}	5.0
6	1460	0.065	$\exp(4/3) 1/q_D$	nein	2.8×10^{-3}	4.4
7	2285	0	/	ja	1.6×10^{-4}	1.4

Tabelle 6.2: Die Fitparameter und die Eingangsdaten für den Diffusionskoeffizienten in Gleichung 6.14. Die erste Spalte gibt die Kurvenbezeichnung für Abbildung 6.5 an. Fitparameter sind die Amplitude der Viskosität η_0 und die charakteristische Längenskala $1/q_D$. Eingangsdaten sind die Aktivierungsenergie T_A und der kritische Exponent der Viskosität x_η . Die Spalte $2/\pi \arctan(x)$ gibt an, ob die Übergangsfunktion im Fit verwendet wurde. Der systemabhängige Parameter Q in der Viskosität ist nur sinnvoll, wenn $x_\eta \neq 0$. Q wird entweder auf 25.6 nm gesetzt oder wird durch den Fitparameter q_D ausgedrückt: $Q = \exp(4/3) q_D$

coupled im selben Temperaturbereich stattfinden. Das Ginzburg-Kriterium $\tau > 1/N$ (Abschnitt 2.5.1) kann durch die Korrelationslänge ξ ausgedrückt werden, $\xi > N^{1/2} R_g$ [16]. MEIER et al. [143] beobachteten den Übergang für $\xi = 3.8 R_g = 3.8(Na^2/6)^{1/2}$ mit $a = 0.6$ nm für die ähnliche Polymermischung PDMS 20700 / PEMS 33800. Für die in dieser Arbeit untersuchte Mischung beträgt der durchschnittliche Polymerisationsgrad $N = 238$, so daß das Übergangsverhalten bei $\tau = 2.8 \times 10^{-2}$ erwartet wird. Dieses τ ist in der Abbildung 6.3 mit einem Pfeil markiert und liegt in der Nähe des Schnittpunkts der zwei Asymptoten.

Aufteilung in kritischen und nichtkritischen Anteil

Der experimentell gemessene Diffusionskoeffizient kann mittels verschiedener Verfahren in den kritischen und nichtkritischen Anteil separiert werden. FOLK et al. haben dies mit Hilfe der dynamischen Renormierungsgruppenrechnung an einer kritischen Mischung aus Anilin und Cyclohexan durchgeführt [65, 66, 67]. Aus dem kritischen Verhalten der separat gemessenen Viskosität konnten FOLK et al. den Verlauf des Diffusionskoeffizienten bis in den Übergangsbereich berechnen. Die Bezeichnung Übergangsbereich bezieht sich in diesem Fall nur auf das kritische Verhalten des kinetischen Koeffizienten. Für die Korrelationslänge wurde im betrachteten Temperaturbereich Ising-Verhalten angenommen. Viskositätsdaten stehen im Falle dieser Arbeit speziell für die kritische Mischung nicht zur Verfügung, so daß dieses Verfahren nicht angewendet werden kann.

JAKOB et al. [96] und KOSTKO et al. [122] haben das Übergangsverhalten des Diffusionskoeffizienten für eine kritische Polymerlösung aus Polystyrol und Cyclohexan untersucht. Zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten haben KOSTKO et al. eine analytische

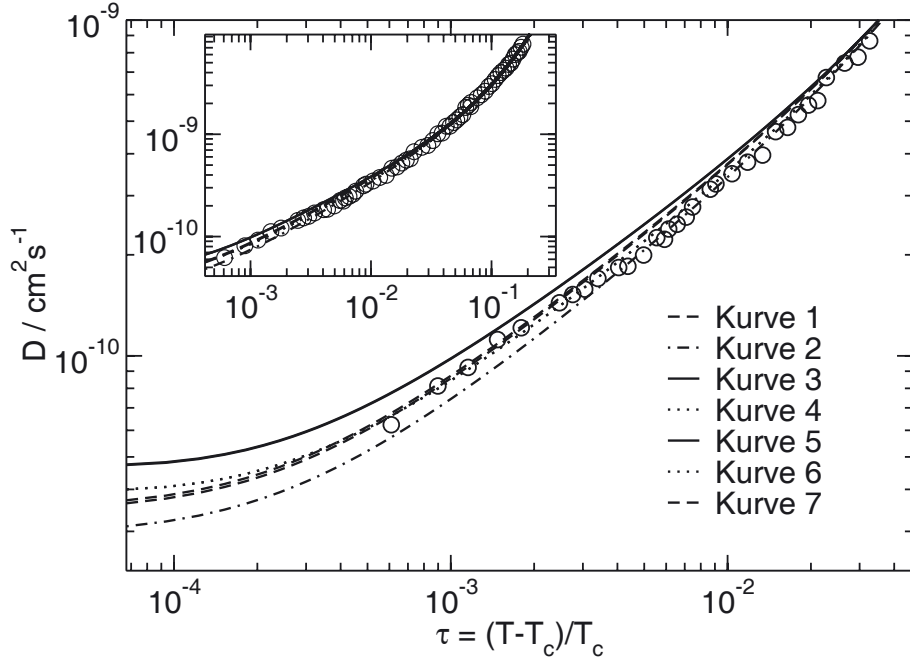


Abbildung 6.5: Darstellung der Fitfunktionen für den Diffusionskoeffizienten D als Funktion der reduzierten Temperatur τ für verschiedene Eingangsdaten aus Tabelle 6.2. Es fallen jeweils die Kurven 1, 7, die Kurven 3, 5 und die Kurven 4, 6 aufeinander. Die experimentellen Daten werden am besten durch die Kurven 1, 4, 6 und 7 wiedergegeben. Der Inset zeigt die Fits über den ganzen Meßbereich.

Funktion verwendet:

$$D = \Delta D + D^b = \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}\xi} \left(1 + \frac{q\xi}{2}\right)^{x_\eta/2} K(q\xi) \Omega(q_D\xi) + \frac{1}{q_D} \frac{kT}{6\pi\tilde{\eta}_b\xi^2} (1 + q\xi)^2 \quad (6.14)$$

Der Diffusionskoeffizient D wird in einen Hintergrundanteil D^b und einen kritischen Anteil ΔD mit Stokes-Einstein-Verhalten aufgeteilt (Gl. 2.134 und 2.150, S. 52). $\Omega(x) = 2/\pi \arctan(x)$ ist eine zusätzliche dynamische Übergangsfunktion, die den kritischen Anteil bei hohen reduzierten Temperaturen unterdrückt. Die Übergangsfunktion $\Omega(x)$ stammt aus einer erweiterten Modenkopplungstheorie, die das kritische Verhalten von Transportkoeffizienten zu ihren Hintergrundwerten beschreibt [140, 154]. Der Parameter $1/q_D$ ist eine charakteristische Länge, ab der eine Kopplung verschiedener kritischer Moden nicht mehr sinnvoll ist [122, 143]. Im Theorieteil wurde bereits beschrieben, daß diese Längenskala durch die Ausdehnung eines Teilchens gegeben ist. Der Term $(1 + (q\xi)/2)^{x_\eta/2}$ berücksichtigt das kritische Skalenverhalten der Viskosität (Gl. 2.150, S. 52) und der Term $(1 + q\xi)^2$ steht für das Ornstein-Zernike-Verhalten des Strukturfaktors (Gl. 2.50, S. 25). In diesem Fall setzt man den kritischen Exponenten $\eta = 0$. Im Nenner des letzten Terms sorgt $\xi^2 \propto \tau^{-2\nu} \approx \tau^{-\gamma}$ für das korrekte Skalenverhalten des Strukturfaktors. Bei dieser Beschreibung der experimentellen Daten kann das Übergangsverhalten der kritischen Exponenten

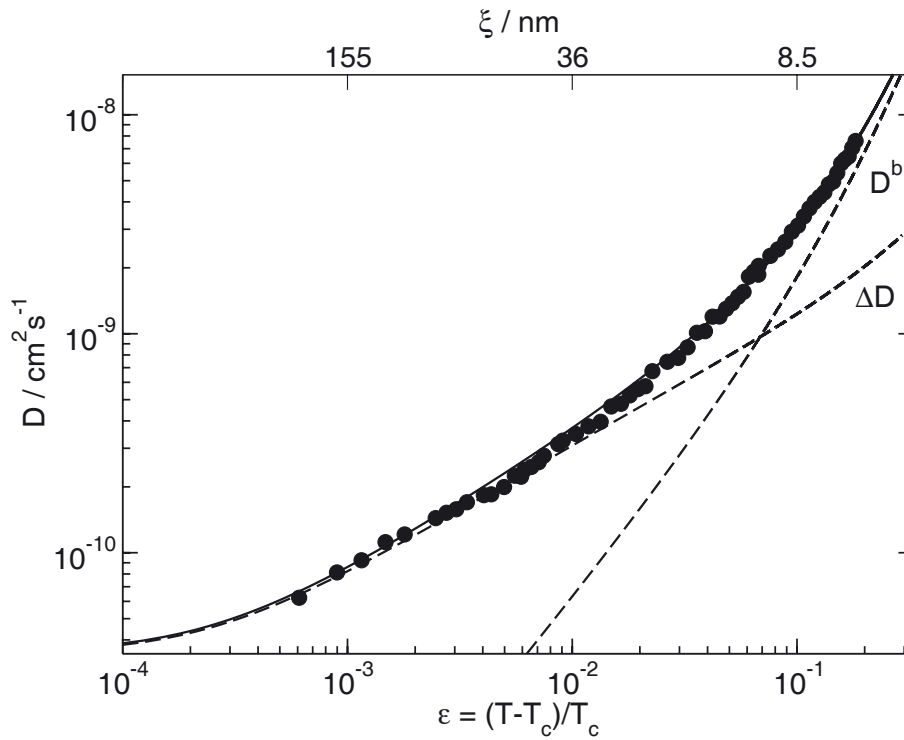


Abbildung 6.6: Analytische Beschreibung des Diffusionskoeffizienten D als Funktion der reduzierten Temperatur τ für die kritische Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800. Der Hintergrundanteil und der kritische Anteil sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die obere Achse ist mit der Korrelationslänge ξ beschriftet.

von den Mean-Field-Werten zu den Ising-Werten nicht berücksichtigt werden. Setzt man für ν den Ising-Wert 0.63 ein, so hat der Strukturfaktor im Mean-Field-Bereich das falsche Skalenverhalten $\gamma \approx 2\nu = 1.26$ und nicht $\gamma = 1.0$. Trotzdem soll mit Hilfe der Gleichung 6.14 eine Abschätzung für die charakteristische Länge $1/q_D$ gewonnen werden. Das kritische Verhalten der Viskosität ist durch $\tilde{\eta} = \tilde{\eta}^b(Q\xi)^{\eta/2}$ (Gl. 2.140, S. 50) gegeben. Für den Hintergrundanteil der Viskosität $\tilde{\eta}^b$ wird thermisch aktiviertes Arrheniusverhalten angesetzt, $\tilde{\eta}^b = \tilde{\eta}_0 \exp(T_A/T)$. Der systemabhängige Parameter Q setzt sich aus q_D und q_c zusammen, $Q^{-1} = 1/2 \exp(4/3) (1/q_c + 1/q_D)$ [28, 205]. q_c gewichtet die Größe des Hintergrundanteils D^b relativ zum kritischen Anteil ΔD [14, 205]. Für das weitere Vorgehen muß $q_c = q_D$ wie in [28, 173] gesetzt werden, ansonsten müßte im zweiten Summanden von Gleichung 6.14 $1/q_c$ anstatt $1/q_D$ stehen. In [173] wurde für PDMS 19100 / PEMS 14000 der Wert $1/Q = 25.6$ nm aus Viskositätsmessungen bestimmt. In Tabelle 6.2 sind verschiedene Eingangsdaten für die Gleichung 6.14 und die resultierenden Fitparameter verzeichnet. Für die Aktivierungsenergie der Viskosität wurde das Ergebnis $T_A = 2285$ K aus [173] oder die Aktivierungsenergie $T_A = 1460$ K aus dem thermischen aktivierten Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten verwendet (vergleiche Abschnitt 6.1.5). In Abbildung 6.5 sieht

man das Ergebnis der unterschiedlichen Fits. Im Hochtemperaturbereich beschreiben alle Fitkurven die Daten gut, Abweichungen ergeben sich erst bei kleinen reduzierten Temperaturen. Am besten werden die Daten durch die Kurven 1, 4, 6 und 7 beschrieben. In Abbildung 6.6 wurde für Kurve 1 der Hintergrundanteil D^b und der kritische Anteil ΔD getrennt dargestellt.

Aus der angefitteten Viskositätsamplitude $\tilde{\eta}_0$ kann die Viskosität bei der Temperatur $T = 40^\circ\text{C}$ für die beiden angesetzten Aktivierungsenergien $T_A = 1460\text{ K}$ und $T_A = 2285\text{ K}$ bestimmt werden. Bei einer Aktivierungsenergie von $T_A = 1460\text{ K}$ kann aus Tabelle 6.2 eine mittlere Viskositätsamplitude von $2.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ entnommen werden und für $T_A = 2285\text{ K}$ ein Wert von $1.6 \times 10^{-4}\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Aus diesen Amplituden ergibt sich für die Aktivierungsenergie $T_A = 1460\text{ K}$ eine Viskosität von $\tilde{\eta}^b(40^\circ\text{C}) = 2.7 \times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und $\tilde{\eta}^b(40^\circ\text{C}) = 2.4 \times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ für die Aktivierungsenergie $T_A = 2285\text{ K}$. SATO et al. [173] hatten bei $T = 40^\circ\text{C}$ eine Viskosität von $\tilde{\eta}^b(40^\circ\text{C}) = 3.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ gemessen. In [143] und [150] wurde für die untersuchte Polymermischung PDMS / PEMS eine empirische Mischungsregel zur Bestimmung der Viskosität gefunden. Benützt man die Viskositätsdaten für die Reinsubstanzen PDMS und PEMS aus [150], kann man mit dieser Mischungsregel die Viskosität für die hier verwendete Mischung PDMS 16938 / PEMS 22800, $\tilde{\eta}^b(40^\circ\text{C}) = 2.1 \times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$, abgeschätzt werden. Die Viskositätswerte $\tilde{\eta}^b(40^\circ\text{C}) = 2.7 \times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und $\tilde{\eta}^b(40^\circ\text{C}) = 2.4 \times 10^{-1}\text{ Pa}\cdot\text{s}$, die aus dem Fit des Diffusionskoeffizienten bei den zwei Aktivierungsenergie $T_A = 1460\text{ K}$ und $T_A = 2285\text{ K}$ resultieren, sind physikalisch realistisch, wenn man sie mit diesen Literaturwerten vergleicht.

Für alle Kurven mit der Aktivierungsenergie $T_A = 1460\text{ K}$ hat die Längenskala $1/q_D$ einen Wert zwischen 4 und 5 nm, was ziemlich genau dem mittleren Gyrationradius der beiden Polymere entspricht. Für die Aktivierungsenergie $T_A = 2285\text{ K}$ liegt der Wert bei 1.4 nm, was wesentlich kleiner als der Gyrationradius ist. SATO et al. [173] und MEIER et al. [143] erhielten bei ihrer Abschätzung vergleichbare Werte, $1/q_D \approx 6.8\text{ nm}$ und $1/q_D \approx 7.5\text{ nm}$. Der physikalisch sinnvollere Wert $1/q_D \approx R_g$ ergibt sich, wenn die Aktivierungsenergie $T_A = 1460\text{ K}$ verwendet wird. Dies deckt sich mit der Beschreibung des Diffusionskoeffizienten im vorherigen Abschnitt, in dem der Diffusionskoeffizient $D = L_0 \exp(-1460\text{ K}/T) \tau^\gamma$ im Hochtemperaturbereich mit der Aktivierungsenergie $T_A = 1460\text{ K}$ und mit dem korrekten Mean-Field Exponenten $\gamma = 1$ dargestellt werden konnte.

Insgesamt kann man feststellen, daß alle Fitkurven für die Viskosität physikalisch plausible Ergebnisse liefern. Die Verwendung unterschiedlicher Aktivierungsenergien hat Abweichungen bei der Bestimmung des Parameters q_D zur Folge. Bei einer Aktivierungsenergie von $T_A = 1460\text{ K}$ ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten ein physikalisch konsistenteres Bild. Diese Schlußfolgerung kann mit der Beschreibung des Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten im nächsten Abschnitt weiter verstärkt werden.

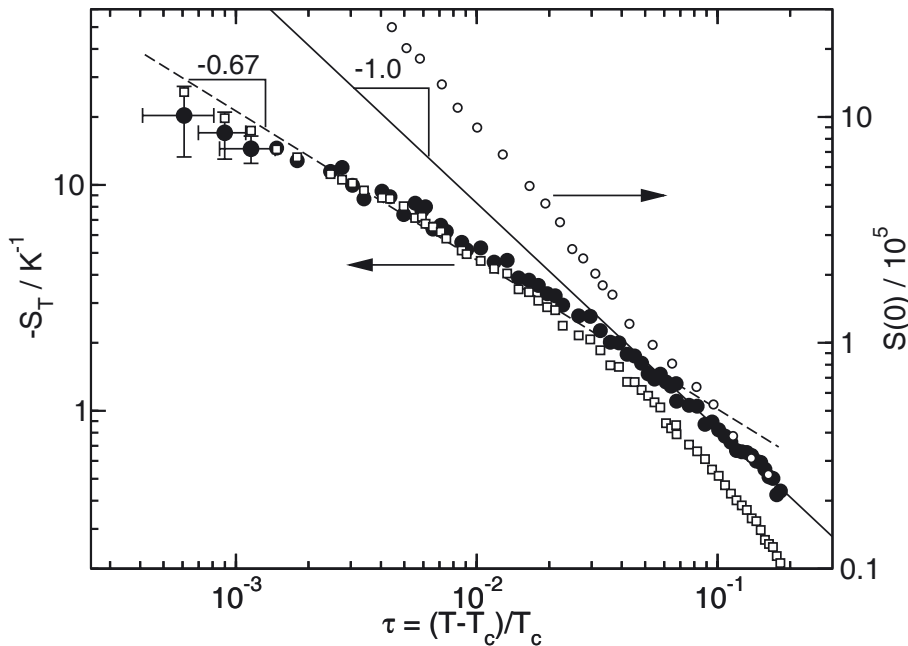


Abbildung 6.7: Der Soretkoeffizient S_T und der Diffusionskoeffizient D als Funktion der reduzierten Temperatur τ für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 bei der kritischen Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ bei Annäherung an den Phasenübergang. Die offenen Vierecke ($\square$) gehören zu D mit einem geeigneten multiplikativen Faktor. Die Kreise ($\bullet$) zeigen den Strukturfaktor $S(q=0)$ (rechte x-Achse) für eine vergleichbare Polymermischung PDMS / PEMS aus [143]. Die linke und die rechte Achse haben den gleichen dynamischen Bereich. Der Soretkoeffizient zeigt im Gegensatz zum Diffusionskoeffizienten das korrekte Mean-Field-Verhalten im Hochtemperaturbereich. Im Tieftemperaturbereich wird für beide Koeffizienten Ising-Verhalten beobachtet.

6.1.5 Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten D_T und des Soretkoeffizienten S_T

Der Thermodiffusionskoeffizient wurde im selben Temperaturbereich $38.8 - 100^\circ\text{C}$ wie der Diffusionskoeffizient bis 0.2 K oberhalb des kritischen Punktes untersucht. Nach theoretischen Vorhersagen aus Abschnitt 2.6.3 bleibt der Thermodiffusionskoeffizient bei Annäherung an den Phasenübergang konstant. In der Literatur konnte dies bis jetzt nur einmal quantitativ am Beispiel der niedermolekularen Mischung aus Cyclohexan und Anilin gezeigt werden [76, 208]. In Abbildung 6.8 ist der Thermodiffusionskoeffizient als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen. Abgesehen von den drei letzten Datenpunkten (offene Symbole) unmittelbar am Phasenübergang nimmt der Thermodiffusionskoeffizient einen konstanten Wert an. Bei den letzten drei Datenpunkten wird die Normierung auf das thermische Signal durch meßtechnische Umstände erschwert, so daß die exakte Bestimmung des Thermodiffusionskoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs mit größeren Fehlern

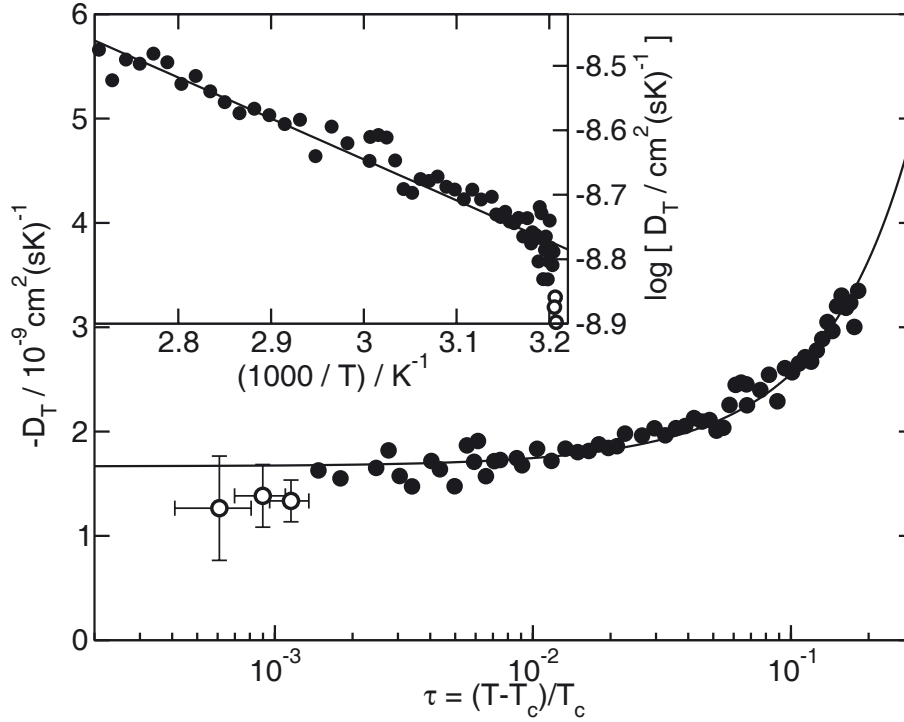


Abbildung 6.8: Der Thermodiffusionskoeffizient D_T als Funktion der reduzierten Temperatur τ für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 bei der kritischen Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ bei Annäherung an den Phasenübergang. Im Inset ist D_T in Arrheniusauftragung zu sehen. Das Temperaturverhalten des Thermodiffusionskoeffizienten kann mit einer Arrheniusfunktion $D_T = D_T^0 \exp(-T_A/T)$ beschrieben werden und entspricht den durchgezogenen Linien. Die offenen Kreise wurden von der Analyse ausgenommen. Die Aktivierungsenergie beträgt $T_A = 1460$ K. Der Thermodiffusionskoeffizient bleibt vom Phasenübergang unbeeinflusst.

behaftet ist¹. Die theoretische Vorhersage der Isomorphismustheorie [4, 8, 139] (Gl. 2.157, S. 54) und der dynamischen RNG [185], daß der Thermodiffusionskoeffizient durch den Phasenübergang unbeeinflusst bleibt, kann erstmals auch für Polymermischungen belegt werden [57].

Das normale temperaturabhängige Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten unabhängig vom Phasenübergang ist in der Literatur selten untersucht worden [74, 113, 119, 220]. Die wenigen Untersuchungen in Polymerlösungen und niedermolekularen Lösungen zeigen, daß der Thermodiffusionskoeffizient in den meisten Fällen mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Aussage trifft auch auf die experimentellen Daten dieser Arbeit für die Polymermischung PDMS / PEMS zu. Für das temperaturabhängige Verhalten des

¹Im Gegensatz zur Amplitude des Konzentrationssignal bleibt die Amplitude des thermischen Signals im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant.

Thermodiffusionskoeffizienten wurde ein Arrheniusverhalten angesetzt:

$$D_T = D_T^0 \exp(-T_A/T) \quad (6.15)$$

Ein Fit der Daten mit Gleichung 6.15 ist in Abbildung 6.8 mit der durchgezogenen Linie durch die Datenpunkte zu sehen. Die resultierende Aktivierungstemperatur dieses Fits beträgt $T_A = 1460$ K, was einer Aktivierungsenergie von 11.8 kJ/mol entspricht. Für den kinetischen Koeffizienten L^b im Diffusionskoeffizienten wurde in Abschnitt 6.1.4 das selbe Arrheniusverhalten angesetzt. Motiviert wurde dieses Vorgehen durch die Ergebnisse in binären Glasbildern [169, 170], bei denen Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizient in gleicher Weise vom lokalen Reibungskoeffizienten abhängen. Berechnet man mit diesem theoretischen Ansatz das Verhalten des Soretkoeffizienten im Mean-Field-Bereich, erhält man:

$$S_T = \frac{D_T^0 \exp(-T_A/T)}{L_0^b \exp(-T_A/T) \tau^\gamma} \propto \tau^{-\gamma}, \quad \gamma = 1.0 \quad (6.16)$$

Dieses Skalenverhalten des Soretkoeffizienten $S_T \propto \tau^{-\gamma}$ kann durch experimentelle Daten in Abbildung 6.7 bestätigt werden. Der Soretkoeffizient S_T skaliert wie der Strukturfaktor $S(q = 0)$, der ebenfalls in Abbildung 6.7 zu sehen ist und aus [143] entnommen wurde. Die mikroskopischen Details der beiden kinetischen Koeffizienten in Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizient heben sich wie in den Untersuchungen zu binären Glasbildern weg [168, 169, 170]. Damit führt der Ansatz, für Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizient die gleiche Aktivierungsenergie zu benützen, zu einem konsistenten Gesamtergebnis.

In der Nähe des Phasenübergangs zeigt der Thermodiffusionskoeffizient kein kritisches Verhalten, so daß der Soretkoeffizient dem kritischen Verhalten des Diffusionskoeffizienten folgt. S_T skaliert wie der inverse Diffusionskoeffizient im Ising-Bereich, $S_T \propto \Delta D^{-1} \propto \tau^{-0.67}$ (Abb. 6.7). Die drei Datenpunkte direkt am Phasenübergang haben aufgrund der Normierungsprobleme auf das thermische Signal wieder die größten Fehler.

Der Thermodiffusionskoeffizient einer kritischen Polymermischung wurde in dieser Arbeit erstmals über einen weiten Temperaturbereich untersucht. Dieser Temperaturbereich erstreckte sich von Temperaturen in der Nähe des Phasenübergangs bis zu Temperaturen, die 57 K oberhalb des kritischen Punktes lagen. Die Notwendigkeit solcher Daten hatten schon FOLK et al. [67] gefordert.

6.2 Variation des Molekulargewichts

Der Temperaturabstand zum Phasenübergang läßt sich durch eine Reduzierung der Kettenlänge und einer damit verbundenen Absenkung der Entmischungstemperatur weiter vergrößern. Für das Polymer PDMS standen die Molekulargewichte 860 g/mol, 10100 g/mol, 16398 g/mol und für das Polymer PEMS die Molekulargewichte 979 g/mol, 9161 g/mol, 21970 g/mol zur Verfügung. Es wurden alle neun möglichen Molekulargewichtskombinationen untersucht. Für die Mischung mit den höchsten Molekulargewichten wurden die Ergebnisse aus Abschnitt 6.1.4 verwendet. Alle Mischungen wurden mit einer Konzentration von $c_{\text{PDMS}} = 0.5$ angesetzt. Die Entmischungstemperatur lag damit bei allen Systemen

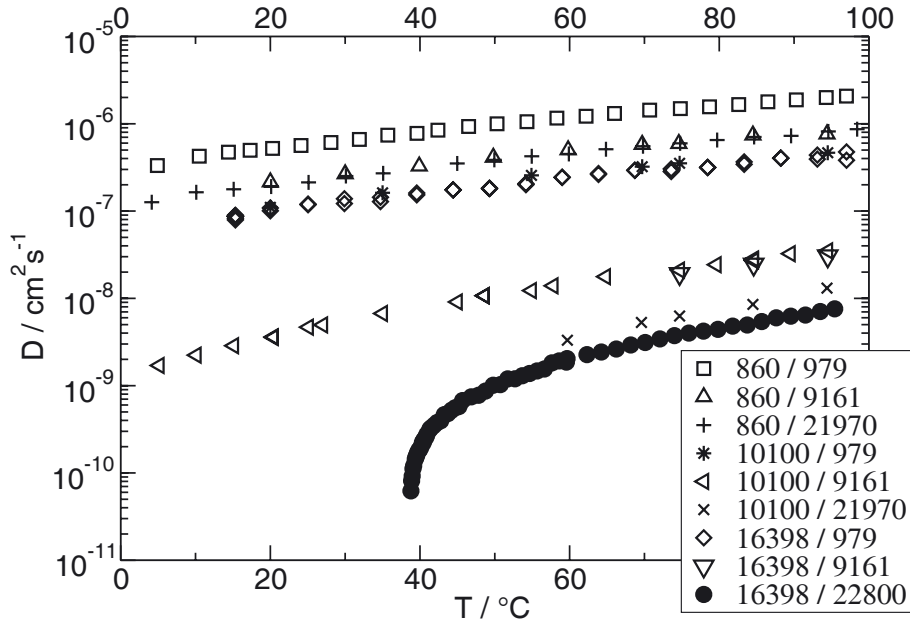


Abbildung 6.9: Die Diffusionskoeffizienten D bei verschiedenen Molekulargewichten als Funktion der Temperatur T bei einer Konzentration von $c_{\text{PDMS}} = 0.50$. Bei der kritischen Mischung (●) betrug die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Zahlen in der Legende geben das Molekulargewicht der Mischungspartner (PDMS / PEMS) in g/mol an.

unter 0 °C und damit außerhalb des zugänglichen Meßbereichs. Nur für das zuvor beschriebene System PDMS 16398 / PEMS 22800 lag die Entmischungstemperatur innerhalb des Meßfensters und die Konzentration betrug $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Diffusionskoeffizienten bzw. die Thermodiffusionskoeffizienten sind als Funktion der Temperatur für die verschiedenen Molekulargewichtskombinationen in Abbildung 6.9 bzw. 6.10 zu sehen.

Während der Diffusionskoeffizient bei den untersuchten Systemen 4,5 Größenordnungen abdeckt, variiert der Thermodiffusionskoeffizient nur um eine Größenordnung. Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten ist die kritische Anomalie des thermodynamischen Faktors $S(q=0) \propto \tau^{-\gamma}$ im Diffusionskoeffizienten und die damit verbundene starke Temperaturabhängigkeit. Der Thermodiffusionskoeffizient zeigt nach Abschnitt 6.1.5 kein kritisches Verhalten. Im folgenden soll die Temperaturabhängigkeit und die Molekulargewichtsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten in Abbildung 6.10 näher analysiert werden.

6.2.1 Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten

In Abschnitt 6.1.5 wurde in Gleichung 6.15 für die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten thermisch aktiviertes Verhalten angesetzt. Dieser Ansatz $D_T = D_T^0 \exp(-T_A/T)$ wurde auf die 9 möglichen Molekulargewichtskombinationen ausgedehnt. Zuerst wurden beide Parameter T_A und D_T^0 als Fitparameter verwendet. Die Fitwerte

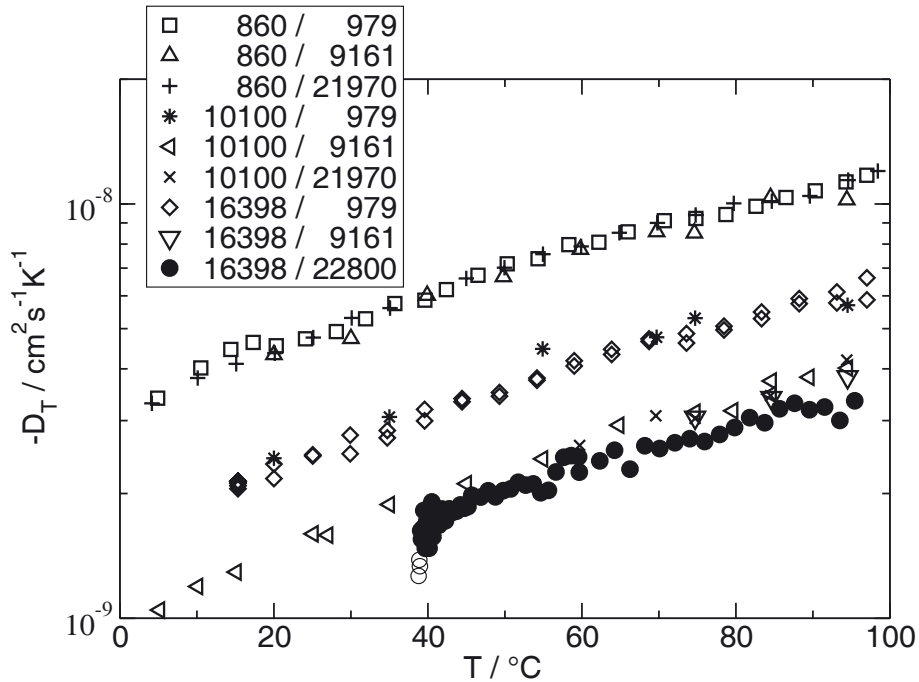


Abbildung 6.10: Die Thermoeffusionskoeffizienten D_T bei verschiedenen Molekulargewichten als Funktion der Temperatur T bei einer Konzentration von $c_{\text{PDMS}} = 0.50$. Bei der kritischen Mischung (●) betrug die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Zahlen in der Legende geben das Molekulargewicht der Mischungspartner (PDMS / PEMS) in g/mol an.

der Parameter T_A und D_T^0 sind für die 9 Molekulargewichtskombinationen in Tabelle 6.3 verzeichnet. Dabei zeigte sich, daß die Aktivierungsenergie innerhalb der experimentellen Auflösung übereinstimmt. Aus diesen Aktivierungsenergien wurde deshalb ein Mittelwert berechnet, mit dem die Daten bei festgehaltener Aktivierungsenergie noch einmal angefitet wurden. In diesem Falle ist D_T^0 der einzige Fitparameter (Tabelle 6.3). In Abbildung 6.11 wurden die gemessenen Daten auf den gefitteten Koeffizienten D_T^0 normiert. Die durchgezogene Linie entspricht der Aktivierungsenergie von $T_A = 1415$ K. Alle aufgenommenen Meßdaten werden durch dieses Vorgehen sehr gut wiedergegeben. Die Aktivierungsenergie T_A ist damit im Rahmen der experimentellen Auflösung molekulargewichtsunabhängig, wohingegen der Vorfaktor D_T^0 eine Funktion des Molekulargewichts ist. D_T^0 ist für die gemeinsame Aktivierungsenergie $T_A = 1415$ K und für die neun verschiedenen Molekulargewichtskombinationen in Abbildung 6.14 auf Seite 112 zu sehen. Diese Aktivierungsenergie stimmt mit der Aktivierungsenergie der kritischen Probe PDMS 16398 / PEMS 22800 aus Abschnitt 6.1.5 überein, was ein weiterer Hinweis darauf ist, daß das Verhalten des Thermoeffusionskoeffizienten für größere Temperaturabstände vom Phasenübergang unbeeinflußt bleibt.

Allgemein sieht man, daß mit zunehmendem Molekulargewicht der beiden Mischungspartner eine Abnahme des Thermoeffusionskoeffizienten erfolgt. Die größten Thermoeffu-

sionskoeffizienten werden jeweils für die Mischungen mit den niedermolekularen Mischungspartnern PDMS 860 und PEMS 979 beobachtet. Bei den Mischungen mit PDMS 860 ist der Thermodiffusionskoeffizient unabhängig vom Molekulargewicht des verwendeten Mischungspartners. Im Gegensatz dazu nimmt der Thermodiffusionskoeffizient bei den Mischungen mit PEMS 979 bei einer Erhöhung des Molekulargewichts ab. Im folgenden wird untersucht, ob diese Molekulargewichtsabhängigkeit auch beim Diffusionskoeffizienten vorhanden ist.

PDMS [g/mol]	PEMS [g/mol]	T_A [K]	D_T^0 [cm ² / 10 ⁻⁷ sK]	D_T^0 [cm ² / 10 ⁻⁷ sK] bei $T_A = 1415$ K
860	979	1315	-4.06	-5.4
10100	979	1290	-2.06	-3.0
16398	979	1431	-3.00	-2.9
860	9161	1334	-4.10	-5.2
10100	9161	1500	-2.37	-1.9
16398	9161	1454	-1.99	-1.8
860	21970	1381	-4.96	-5.5
10100	21970	1568	-2.88	-1.9
16398	22800	1465	-1.84	-1.6
Mittelwert		1415 K		

Tabelle 6.3: Aktivierungsenergie T_A und Amplitude D_T^0 des Thermodiffusionskoeffizienten für verschiedene Molekulargewichtskombinationen für die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.50$. Bei der Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 betrug die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Fitkurve $D_T/D_T^0 = \exp(1415 \text{ K}/T)$ ist in Abbildung 6.11 zu sehen.

6.2.2 Korrelation zwischen Diffusions- (D) und Thermodiffusionskoeffizient (D_T)

Zur Untersuchung der Korrelation zwischen Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten eignen sich besonders die Mischungen PDMS 860 / PEMS 9161, PDMS 860 / PEMS 21970, PDMS 10100 / PEMS 979 und PDMS 16398 / PEMS 979. Der Flory-Huggins-Parameter χ ist für diese Polymermischung PDMS / PEMS nahezu molekulargewichtsunabhängig wie in [150] gezeigt wurde. Der Strukturfaktor ist durch Gleichung 2.49 auf Seite 25 zu $S(q = 0) = (1/\Phi_A N_A + 1/\Phi_B N_B - 2\chi)^{-1}$ gegeben und vereinfacht sich für den Fall $N_B \gg N_A$ zu

$$S(q = 0) = \left(\frac{1}{\Phi_A N_A} - 2\chi \right)^{-1}. \quad (6.17)$$

Die Kettenlänge von PDMS 860 und PEMS 979 ist nach Tabelle 4.3 beide Male $N = 9$, so daß für PEMS 9161 ($N = 102$), PEMS 21970 ($N = 248$), PDMS 10100 ($N = 134$) und PDMS 16398 ($N = 219$) die Näherung für Gleichung 6.17 gut erfüllt ist. Für alle

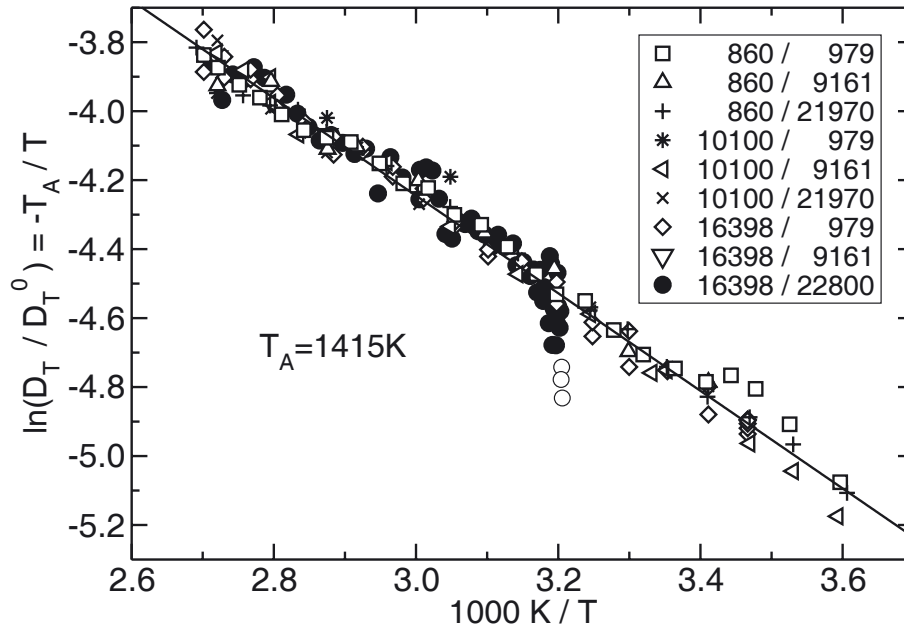


Abbildung 6.11: Der normierte Thermoeffusionskoeffizient D_T/D_T^0 bei verschiedenen Molekulargewichten als Funktion des Kehrwertes der Temperatur $1/T$ bei einer Konzentration von $c_{\text{PDMS}} = 0.50$. Bei der kritischen Mischung ($\bullet$) betrug die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. Die Zahlen in der Legende geben das Molekulargewicht der Mischungs-partner (PDMS / PEMS) in g/mol an. Alle Datenpunkte werden gut durch die mittlere Aktivierungsenergie $T_A = 1415$ K beschrieben, die der durchgezogenen Linie entspricht. Die offenen Kreise ($\circ$) wurden von der Analyse ausgeschlossen.

vier Mischungen liefert Gleichung 6.17 nach dem Einsetzen der Parameter die gleichen Ergebnisse, somit ist der Strukturfaktor $S(q=0)$ für die betrachteten Mischungen gleich.

Eine Änderung des Diffusionskoeffizienten (Gl. 2.94, S. 34)

$$D = \frac{\Phi_A \Phi_B D^0}{S(q=0)}$$

kann deshalb auf eine Änderung des kinetischen Koeffizienten $L = \Phi_A \Phi_B D^0$ zurückgeführt werden. In Abbildung 6.12 sieht man, daß die Diffusionskoeffizienten der Mischungen mit PEMS 979 beide Male kleiner als bei den Mischungen mit PDMS 860 ist. Die gleiche Aufspaltung kann für den Thermoeffusionskoeffizienten beobachtet werden, so daß sich im Soretkoeffizienten $S_T = D_T/D$ die Änderung des Diffusions- und des Thermoeffusionskoeffizienten herauskürzen und der Soretkoeffizient für alle vier Mischungen gleich ist. Dieses Verhalten konnte bereits an der kritischen Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 in Abschnitt 6.1.5 festgestellt werden.

Der kinetische Koeffizient L im Diffusionskoeffizienten D und der Thermoeffusionskoeffizient D_T sind also proportional zueinander, so daß man D_T durch eine Proportio-

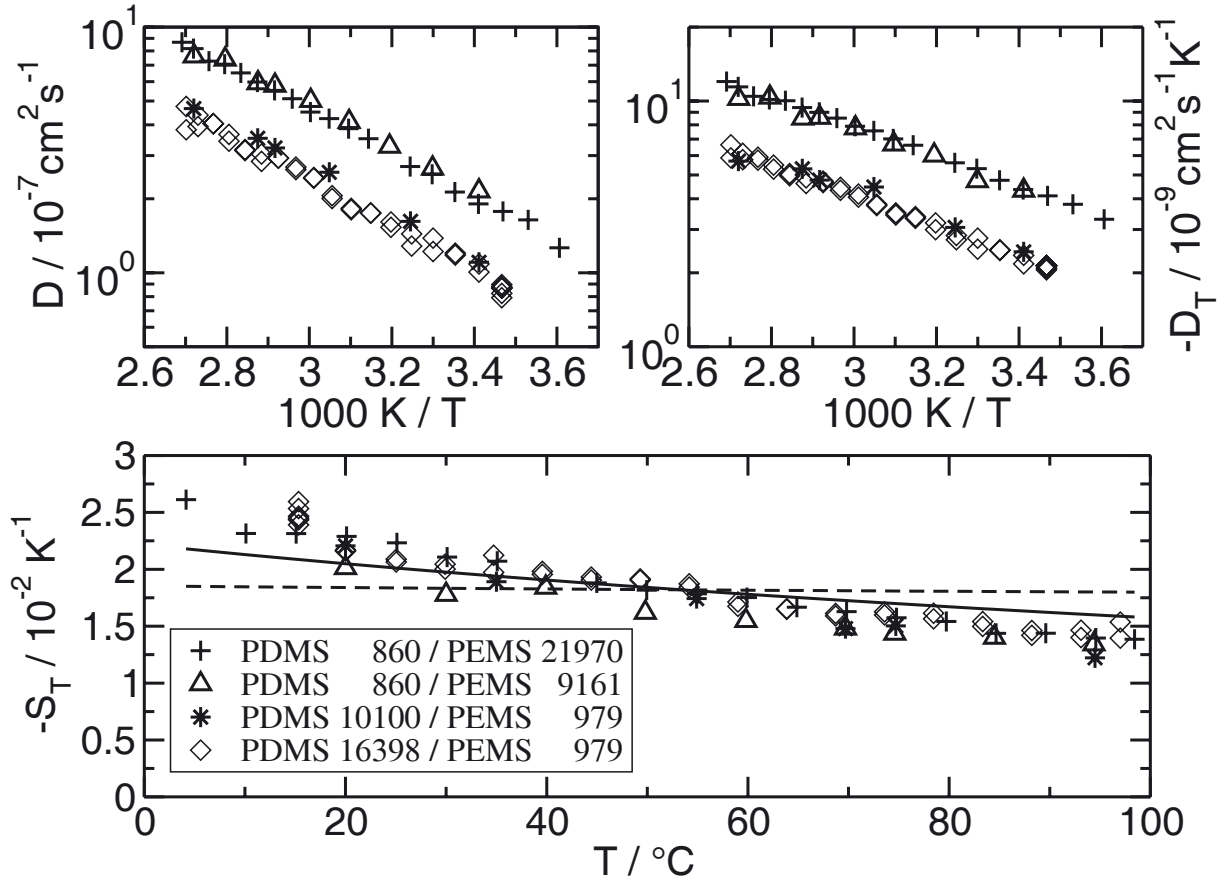


Abbildung 6.12: Vergleich der Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretcoeffizienten als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ und der Temperatur T bei verschiedenen Molekulargewichtskombinationen. Bei allen vier Mischungen betrug die Konzentration $c = 0.50$. Die Zahlen in der Legende geben das Molekulargewicht in g/mol an. Der Soretcoeffizient wurde mit den Gleichungen 6.18 (gestrichelte Linie) und 6.19 (durchgezogene Linie) gefittet.

nalitätskonstante K ausdrücken kann, $D_T = KL$. Desweiteren wird durch diesen Ansatz wie in Abschnitt 6.1.5 für $D_T = D_T^0 \exp(T_A/T)$ und für den kinetischen Koeffizienten $L = L^0 \exp(T_A/T)$ das gleiche Arrheniusverhalten angesetzt. Der Soretcoeffizient S_T berechnet sich mit diesen Annahmen zu:

$$\begin{aligned}
 S_T &= \frac{D_T}{D} = \frac{D_T^0 \exp(T_A/T)}{L^0 \exp(T_A/T) [S(q=0)]^{-1}} = \frac{KL^0 \exp(T_A/T)}{L^0 \exp(T_A/T) [S(q=0)]^{-1}} \\
 &= KS(q=0)
 \end{aligned} \tag{6.18}$$

Der Flory-Huggins-Parameter χ ist in [143, 150] für die Polymermischung PDMS 20700 / PEMS 33800 zu $\chi = 3.22/T - 2.9 \times 10^{-3}$ (Gl. 2.23) bestimmt worden. Die Proportionalitätskonstante K läßt sich aus den Meßdaten der vier Mischungen PDMS 860 /

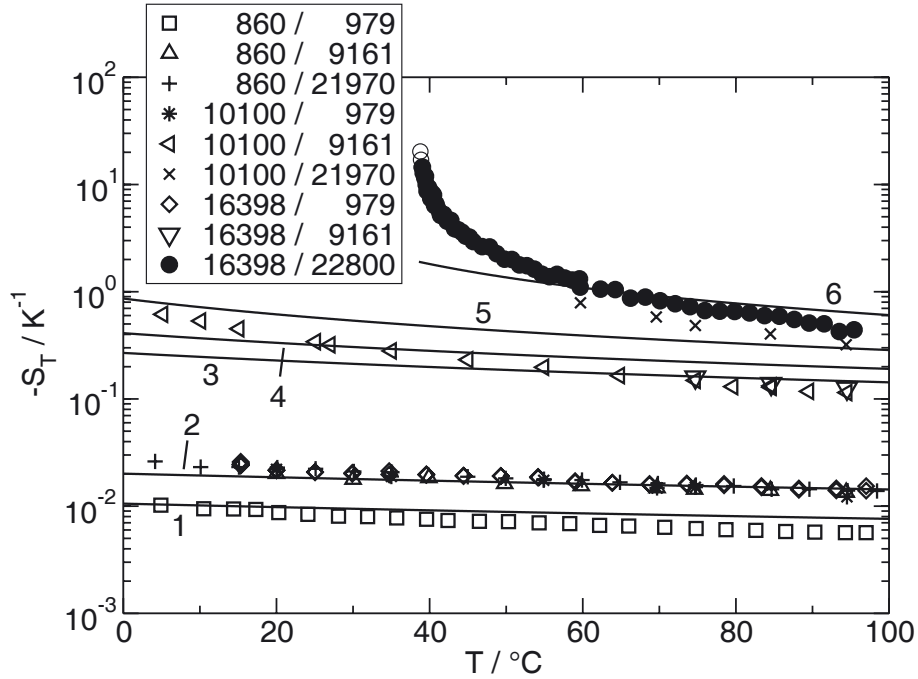


Abbildung 6.13: Soretcoeffizienten S_T als Funktion der Temperatur T bei verschiedenen Molekulargewichtskombinationen. Bei der kritischen Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 betrug die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$, ansonsten $c_{\text{PDMS}} = 0.50$. Die durchgezogenen Linien wurden mit Hilfe von Gleichung 6.19 berechnet. Die Parameter der verschiedenen Kurven für die verschiedenen Molekulargewichtskombinationen sind: $N_A = 9$ und $N_B = 9$ für Kurve 1 (□), $N_A = 9$ und $N_B = 102, 134, 219, 248$ für Kurve 2 (Δ, +, *, ◇), $N_A = 134$ und $N_B = 102$ für Kurve 3 (◁), $N_A = 219$ und $N_B = 102$ für Kurve 4 (▽), $N_A = 134$ und $N_B = 248$ für Kurve 5 (x), $N_A = 219$ und $N_B = 257$ für Kurve 6 (●).

PEMS 9161, PDMS 860 / PEMS 21970, PDMS 10100 / PEMS 979 und PDMS 979 / PEMS 16398 in Abbildung 6.12 mit Hilfe der Gleichungen 6.17 und 6.18 bestimmen und ergibt $K = 3.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Allerdings sieht man anhand der gestrichelten Linie in Abbildung 6.12, daß der Temperaturverlauf des Soretcoeffizienten steiler ist als der Temperaturverlauf, der durch die Gleichung 6.17 zugelassen wird. Die Proportionalitätskonstante K aus Gleichung 6.18 wird deshalb in einem erweiterten Ansatz durch $\tilde{K}/T$ ersetzt:

$$S_T = \frac{\tilde{K}}{T} S(q=0) \quad (6.19)$$

Somit ist die Konstante $\tilde{K}$ einheitenlos und der Temperaturverlauf des Soretcoeffizienten wird in Abbildung 6.12 mit der durchgezogenen Linie besser wiedergegeben. Bei diesem Fit ergibt sich für die Proportionalitätskonstante $\tilde{K} = 1.24$.

Mit diesem recht einfachen Ansatz kann der Soretcoeffizient S_T über den Strukturfaktor $S(q=0)$ mit den Gleichungen 2.49 und 6.19 für die restlichen untersuchten Molekularge-

wichte größenordnungsmäßig berechnet werden. Die berechneten Soretkoeffizienten (durchgezogene Linien) und die gemessenen Soretkoeffizienten sind in Abbildung 6.13 zu sehen. Die Meßdaten und die theoretischen Vorhersagen zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß zur Vorhersage der Daten nur ein freier Parameter $\hat{K}$ angepaßt werden mußte.

Das eben beschriebene Modell ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der Diffusions- und der Thermodiffusionskoeffizient durch den gleichen Reibungskoeffizienten bestimmt werden. Der Soretkoeffizient ist zur rein statischen Größe $S(q = 0)$ proportional.

6.2.3 Abhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten D_T vom Molekulargewicht

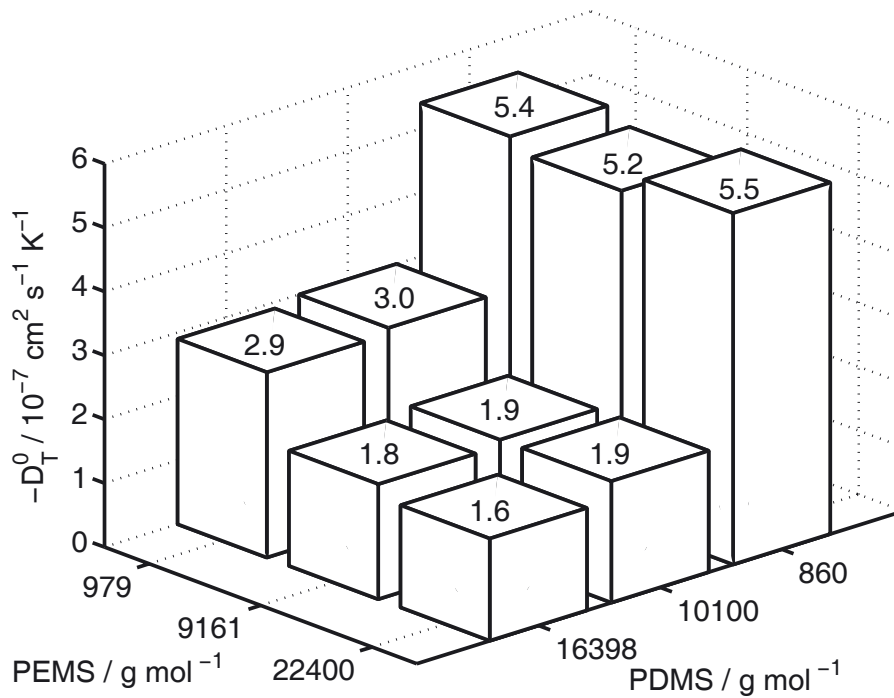


Abbildung 6.14: Die Amplitude des Thermodiffusionskoeffizienten D_T^0 aus der Arrheniusgleichung in Abhängigkeit des Molekulargewichts M_w der Mischungspartner PDMS und PEMS.

Für die vier Mischungen mit großem Molekulargewicht ($M_w > 9000 \text{ g/mol}$) ändert sich der Thermodiffusionskoeffizient nur sehr schwach und ist kleiner als bei den Mischungen mit den niedermolekularen Mischungspartnern PDMS 860 und PEMS 979. In Polymerlösungen ist nach einer Theorie von DE GENNES der Thermodiffusionskoeffizient D_T unabhängig von der verwendeten Molekularmasse [23]. Diese Aussage kann mit Hilfe von thermischen Feldflußfraktionierungsmessungen (ThFFF) [175], TDFRS [168, 169, 170] und anderen Meß-

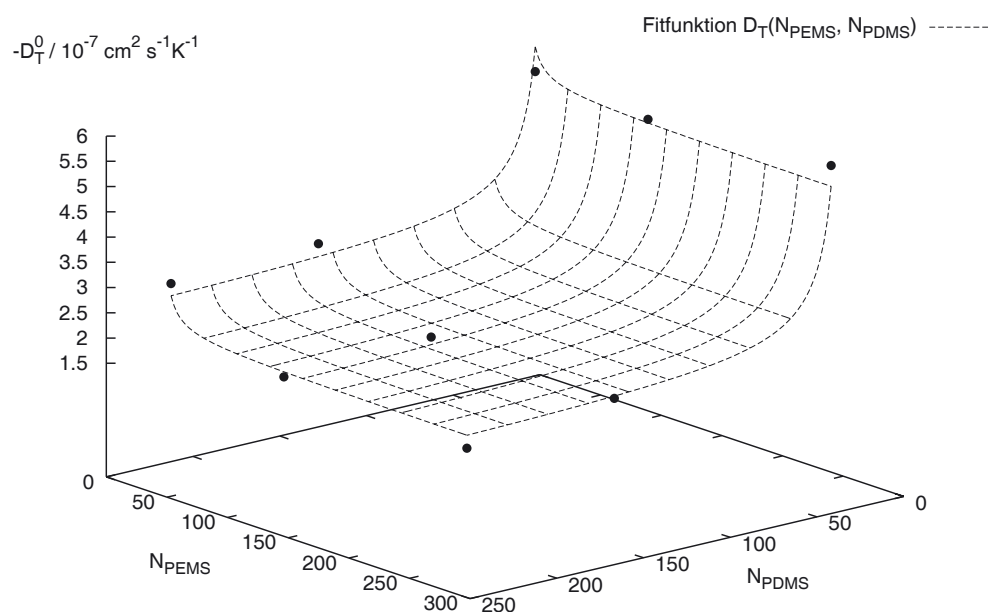


Abbildung 6.15: *Fit der massenabhängigen Amplitude D_T^0 des Thermodiffusionskoeffizienten. Die resultierenden Fitergebnisse sind in Tabelle 6.4 verzeichnet.*

$\downarrow N_{\text{PEMS}} / N_{\text{PDMS}} \rightarrow$	9	134	219	Fitparameter	
9	-5.89 -5.4	-2.75 -3.0	-2.66 -2.9	D_T^{unabh}	-1.69
102	-5.13 -5.2	-1.99 -1.9	-1.90 -1.8	D_T^{PEMS}	-7.48
248/257	-5.09 -5.5	-1.94 -1.9	-1.86 -1.6	D_T^{PDMS}	-30.3

Tabelle 6.4: *Fitwerte und Fitparameter der massenabhängigen Amplitude D_T^0 des Thermodiffusionskoeffizienten. Im linken Teil der Tabelle sind die Fitwerte (oben) und die gemessenen Werte (unten) für die verschiedenen Polymerisationsgrade von N_{PEMS} und N_{PDMS} verzeichnet. Im rechten Teil der Tabelle befinden sich die Fitparameter aus Gleichung 6.20.*

methoden [51, 221] an verschiedenen Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt werden. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen von Polymerlösungen stimmen mit den hier erzielten Ergebnissen für Polymermischungen mit hohem Molekulargewicht überein, bei denen der Thermodiffusionskoeffizient nur schwach variiert. Für die kurzkettigen Polymermischungen treten erstmals Abweichungen von diesem Verhalten auf [58].

Zur Erklärung dieser Beobachtungen wird im folgenden angenommen, daß der segmentale Reibungskoeffizient in der Polymerkette und an den Polymerenden unterschiedlich ist. Der Thermoeffusionskoeffizient, den man messen würde, wenn keine Endgruppen vorhanden wären, wird mit D_T^∞ bezeichnet. Dieser Thermoeffusionskoeffizient D_T^∞ ist mit dem segmentalen Reibungskoeffizient in der Polymerkette verknüpft und ist deshalb unabhängig vom Molekulargewicht der verwendeten Mischungspartner. Zur Berücksichtigung des Einflusses der Endgruppen wird folgender Ansatz für die Amplitude D_T^0 des Thermoeffusionskoeffizienten aufgestellt:

$$D_T^0 = D_T^\infty + \frac{D_T^{\text{PDMS}}}{N_{\text{PDMS}}} + \frac{D_T^{\text{PEMS}}}{N_{\text{PEMS}}} \quad (6.20)$$

Die konstanten Koeffizienten D_T^{PDMS} und D_T^{PEMS} sind Korrekturterme und stehen für die Änderung des Thermoeffusionskoeffizienten durch die Endgruppen. Je länger die Polymerketten sind, desto geringer ist der Einfluß der Polymerenden. Bei diesem Ansatz wird deshalb angenommen, daß der Einfluß der Korrekturterme linear mit dem Polymerisationsgrad abnimmt. In Abbildung 6.15 ist ein Fit des Thermoeffusionskoeffizienten mit der Gleichung 6.20 zu sehen. Fitparameter sind die Koeffizienten D_T^∞ , D_T^{PDMS} und D_T^{PEMS} , die zusammen mit den Fitwerten in Tabelle 6.4 verzeichnet sind. Der Verlauf der Daten wird durch diesen einfachen Ansatz gut wiedergegeben. Für eine genaue Überprüfung des vorgestellten Modells müssen vor allem sehr kurzkettige Polymermischungen untersucht werden.

In den Abschnitten 6.1.5 und 6.2.2 wurde gezeigt, daß der Thermoeffusionskoeffizient mit dem Verhalten des kinetischen Koeffizienten im Diffusionskoeffizienten verknüpft ist. MOMPER et al. haben die Molekulargewichtsabhängigkeit des kinetischen Koeffizienten für die Mischung PDMS ($N = 100$) / PEMS bei variierenden Molekulargewicht von PEMS ($N = 47, 90, 180, 340$) bei einer Volumenkonzentration von $\Phi_{\text{PEMS}} = 0.67$ untersucht. Dabei stellten sie fest, daß der kinetische Koeffizient unabhängig vom Molekulargewicht ist. Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 1 in [151] erkennt man allerdings eine leichte Abnahme des kinetischen Koeffizienten, so daß diese Ergebnisse mit den hier vorgestellten Daten übereinstimmen. Für einen Polymerisationsgrad von $N_{\text{PDMS}} = 100$ sieht man in Abbildung 6.15 eine schwache Abnahme des Thermoeffusionskoeffizienten für den in [151] untersuchten Molekulargewichtsbereich 5 kg/mol – 30 kg/mol ($N_{\text{PEMS}} = 50\text{--}300$).

Die Molekulargewichtsabhängigkeit des Thermoeffusionskoeffizienten resultiert nach diesem Modell aus dem Einfluß der Endgruppen, die möglicherweise aufgrund ihrer höheren Beweglichkeit den Reibungskoeffizienten reduzieren und einen höheren Thermoeffusionskoeffizienten zur Folge haben.

6.3 Variation der Konzentration c_{PDMS}

Eine andere Möglichkeit den Temperaturabstand zum Phasenübergang zu erhöhen, ist eine Variation der Konzentration. In Abbildung 6.16 ist dazu das Verhalten des Diffusi-

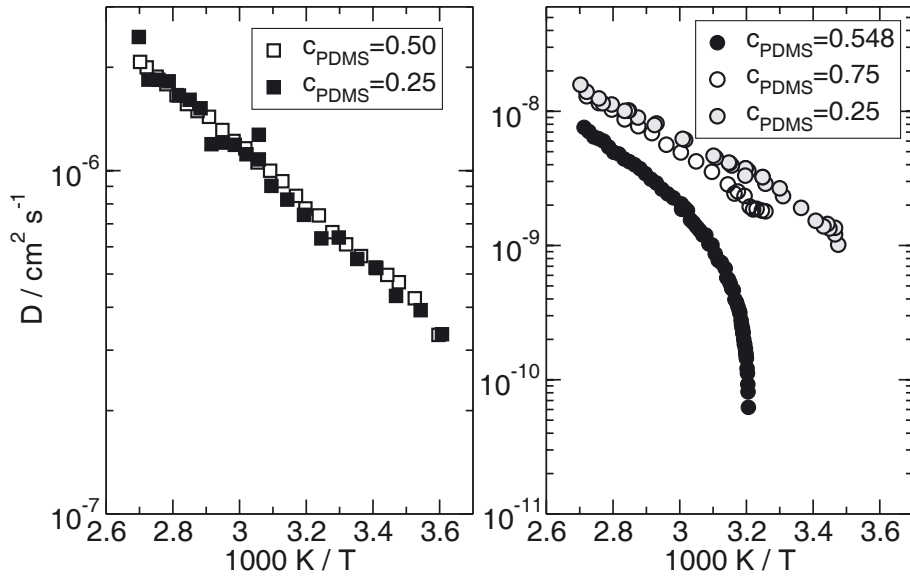


Abbildung 6.16: Der Diffusionskoeffizient D für die Mischungen PDMS 860 / PEMS 979 (links) und PDMS 16398 / PEMS 21970 (rechts) als Funktion der inversen Temperatur $1/T$ bei verschiedenen Konzentrationen. Der Diffusionskoeffizient D der kritischen Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 mit $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ (•) ist ebenfalls im rechten Graph eingezeichnet.

onskoeffizienten für die Mischungen PDMS 16398 / PEMS 21970, 22800 und PDMS 860 / PEMS 979 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen zu sehen.

Die Diffusionskoeffizienten der Mischung PDMS 860 / PEMS 979 liegen für beide Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.5$ nahezu aufeinander. Der Diffusionskoeffizient ist für diese symmetrische Polymermischung ($N_{\text{PDMS}} = N_{\text{PEMS}} = 9$) nach den Gleichungen 2.49 (S. 25) und 2.94 (S. 34) durch

$$D = \frac{\Phi_A \Phi_B D^0}{S(q=0)} = \frac{\Phi_A \Phi_B D^0}{(1/(\Phi_A N) + 1/(\Phi_B N) - 2\chi)^{-1}} \quad (6.21)$$

gegeben. Der Strukturfaktor besteht nach Gleichung 2.33 auf Seite 22 aus dem nichtwechselwirkenden Anteil der Einzelketten $S_{\text{nw}}(q=0) = (1/(\Phi_A N) + 1/(\Phi_B N))^{-1}$ (Gl. 2.36, S. 23) und dem Wechselwirkungsanteil $V(q=0) = 2\chi$ (Gl. 2.45, S. 24). MOMPÉR hat für die Polymermischung PDMS / PEMS die Konzentrationsabhängigkeit des Flory-Huggins-Parameters $\chi = a_{\text{fh}} + b_{\text{fh}}/T$ untersucht [150]. Seine Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 verzeichnet. Aus diesen Parametern wurde in Abbildung 6.17 der inverse Strukturfaktor, sein nichtwechselwirkender Anteil und sein Wechselwirkungsanteil im untersuchten Temperaturbereich (0–100 °C) für eine Kettenlänge von $N_A = N_B = 9$ berechnet. An der Spinodalen sind der nichtwechselwirkende Anteil und der Wechselwirkungsanteil gleich groß, wie es bereits mit Gleichung 2.17 auf Seite 19 demonstriert wurde. Für hohe Temperaturen geht bei Systemen mit unterer Mischungslücke der Wechselwirkungsanteil gegen Null, $\chi \rightarrow 0$, was

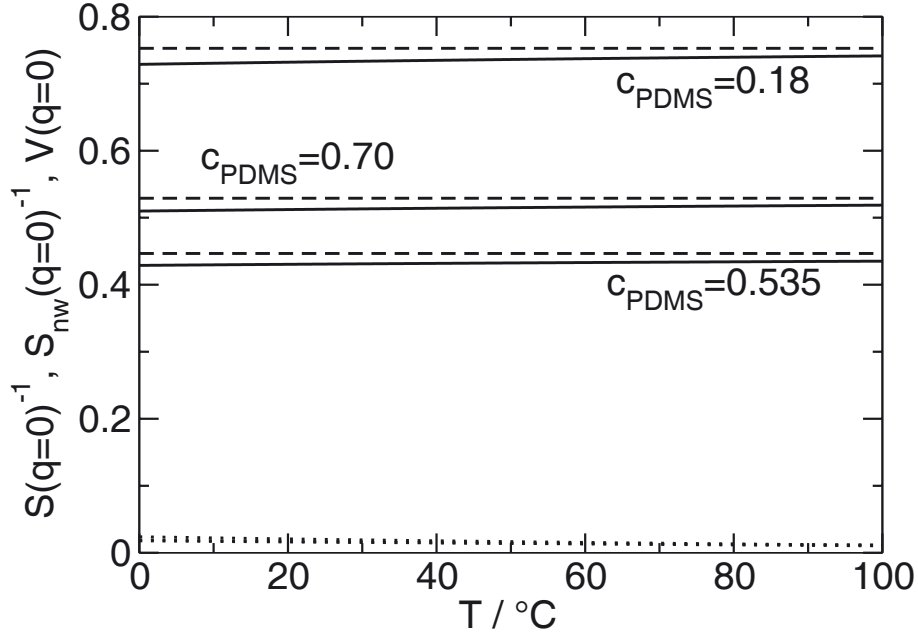


Abbildung 6.17: Berechneter inverser Strukturfaktor $[S(q=0)]^{-1}$ für verschiedene Konzentrationen c_{PDMS} als Funktion der Temperatur T . Der inverse Strukturfaktor ist nach Gleichung 2.49 für $N = 9$ und die Parameter aus Tabelle 6.5 als durchgezogene Linie dargestellt. Der inverse Strukturfaktor wurde zudem in den nichtwechselwirkenden Anteil $[S_{\text{nw}}(q=0)]^{-1}$ der Einzelketten (gestrichelte Linie) und den Wechselwirkungsanteil $V(q=0)$ (gepunktete Linie) aufgespalten. Der Wechselwirkungsanteil liegt für alle drei Konzentrationen im unteren Teil des Bildes.

man anhand der Tabelle 6.5 für diese Polymermischung nachvollziehen kann. Bei großen Temperaturabständen zur Spinodalen kann deshalb der Wechselwirkungsanteil gegenüber dem nichtwechselwirkenden Anteil vernachlässigt werden.

c_{PDMS}	a_{fh}	b_{fh} [K]
30.0 %	-6.95×10^{-3}	4.52
53.5 %	-2.90×10^{-3}	3.22
82.0 %	-11.54×10^{-3}	6.42

Tabelle 6.5: Werte für den konzentrationsabhängigen und molekulargewichtsunabhängigen Flory-Huggins-Parameter $\chi = a_{\text{fh}} + b_{\text{fh}}/T$ für die Polymermischung PDMS / PEMS [150].

Damit vereinfacht sich Gleichung 6.21 für symmetrische Polymermischungen weit weg von der Spinodalen zu:

$$D = \Phi_A \Phi_B D^0 \left(\frac{1}{(\Phi_A N)} + \frac{1}{(\Phi_B N)} \right) = \frac{D^0}{N} \quad (6.22)$$

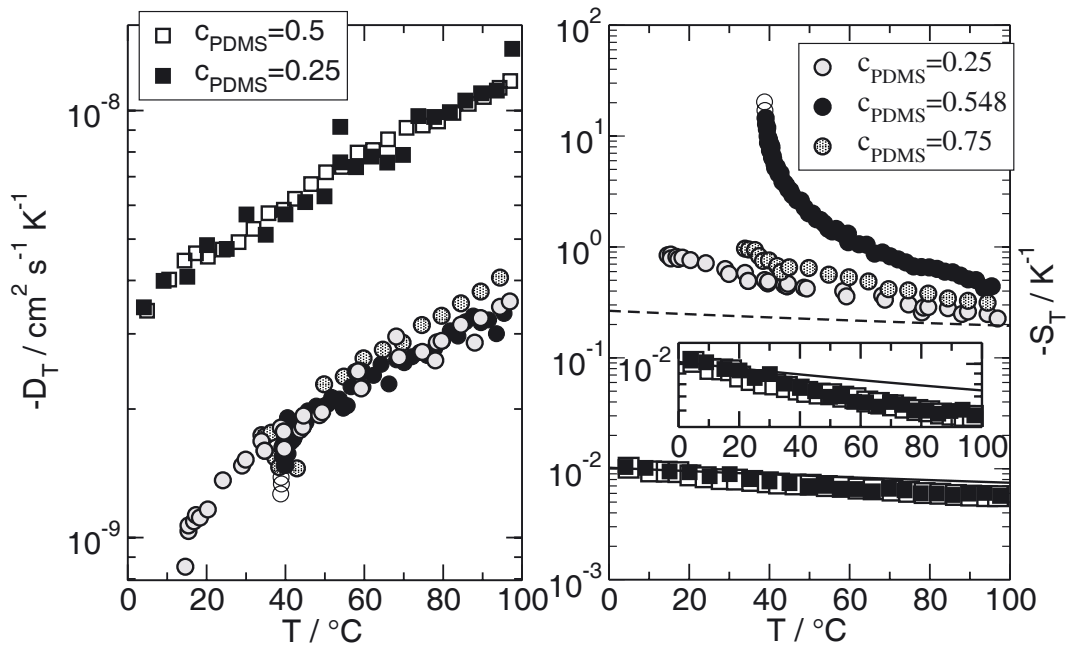


Abbildung 6.18: Der Thermoeffusionskoeffizient D_T und der Soretkoeffizient S_T für die Mischungen PDMS 16398 / PEMS 21970, 22800 (links) und PDMS 860 / PEMS 979 (rechts) als Funktion der Temperatur T bei verschiedenen Konzentrationen. Der Soretkoeffizient wurde mit den durchgezogenen Linien für die Mischung PDMS 860 / PEMS 979 mit Gleichung 6.23 vorherberechnet, was im Inset noch einmal vergrößert dargestellt ist. Im Falle der Mischung PDMS 16398 / PEMS 21970 liegen aufgrund des geringeren Abstandes zur Spinodalen die berechneten Werte zu tief (gestrichelte Linie).

Der Koeffizient D^0 ist damit im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.5$ konstant. In Abschnitt 6.2.2 wurde gezeigt, daß zwischen dem kinetischen Koeffizienten und dem Thermoeffusionskoeffizient eine Proportionalität besteht. Aus diesem Grunde ist auch der Thermoeffusionskoeffizient für diese zwei Konzentrationen konstant, wie im linken Graph von Abbildung 6.18 evident wird. Bei den Mischungen PDMS 16398 / PEMS 22800 ($c_{\text{PDMS}} = 0.548$) und PDMS 16398 / PEMS 21970 kann das gleiche konzentrationsabhängige Verhalten des Thermoeffusionskoeffizienten beobachtet werden. Man sieht auch, daß der Thermoeffusionskoeffizient bei einer Erhöhung der Konzentration von PDMS, $c_{\text{PDMS}} = 0.75$, nicht konstant bleibt und ansteigt.

Für die Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.75$ der Mischung PDMS 16398 / PEMS 21970 kann im Vergleich zur kritischen Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 nur ein sehr schwaches Absinken des Diffusionskoeffizienten direkt am Phasenübergang in Abbildung 6.16 beobachtet werden. Für die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ ist die inverse Entmischungstemperatur $(3.49 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und für $c_{\text{PDMS}} = 0.75$ ist sie $(3.27 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Der Phasenübergang liegt bei diesen Konzentrationen oberhalb der Spinodalen (Abb. 2.4(b), S. 12), bei der die rücktreibenden Kräfte verschwinden und

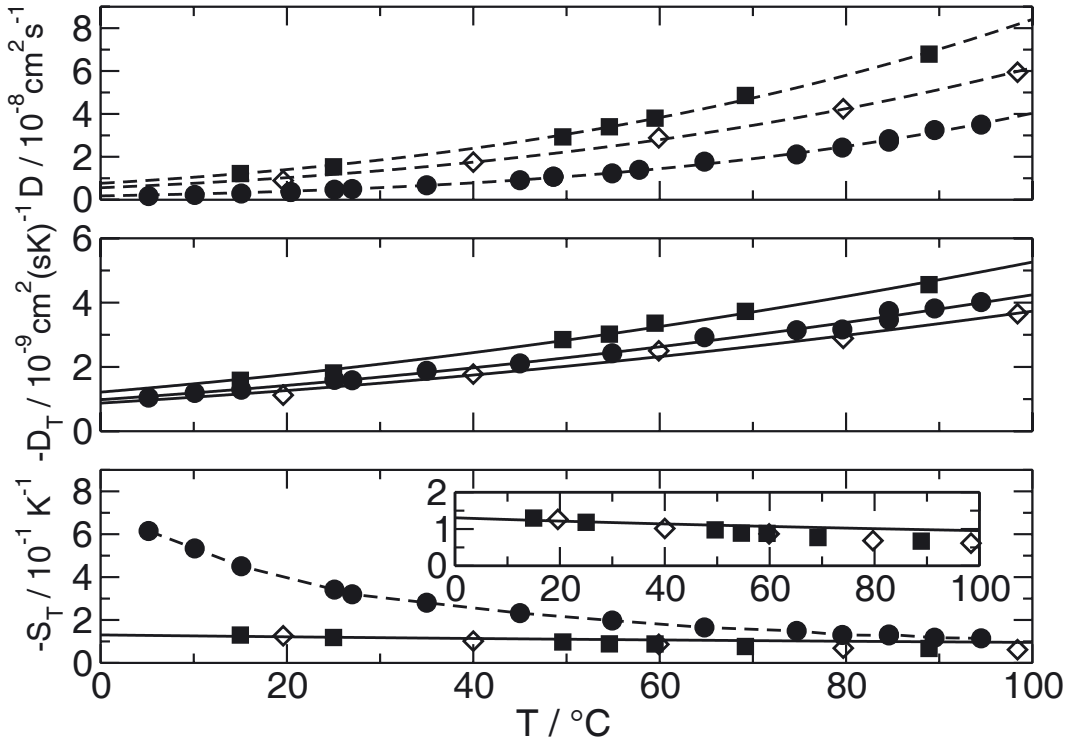


Abbildung 6.19: Der Diffusions-, Thermoeffusions- und Soret-Koeffizienten für die Mischung PDMS 10100 / PEMS 9161 als Funktion der Temperatur T für verschiedene Konzentrationen c_{PDMS} : 8.0 % ($\diamond$), 50.0 % ($\bullet$), 91.4 % ($\blacksquare$). Die durchgezogenen Kurven sind im Falle des Thermoeffusionskoeffizienten Fits mit der Arrheniusgleichung 6.15. Die Fitparameter sind in Tabelle 6.6 verzeichnet. Beim Soret-Koeffizienten wurden die durchgezogenen Kurven für die Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.08$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.914$ mit Gleichung 6.23 vorherberechnet. Im Inset ist dies noch einmal vergrößert dargestellt. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe.

der Diffusionskoeffizient gegen Null geht. Am kritischen Punkt fallen die Trübungskurve und die Spinodale aufeinander. Die Probe entmischt bei Temperaturen, die oberhalb der Spinodalen liegen, durch einen Keimwachstumsmechanismus, so daß es schwieriger ist, die genaue Entmischungstemperatur zu bestimmen. Es ist deshalb möglich, daß einige Datenpunkte der Mischung PDMS 16398 / PEMS 21970 in den Abbildungen 6.16 und 6.18 bereits im Zweiphasengebiet liegen. Bei der Polymermischung PDMS 16398 / PEMS 21970 sind die Kettenlängen mit $N > 200$ im Vergleich zu PDMS 860 / PEMS 969 bereits sehr groß, so daß der nichtwechselwirkende Anteil der Einzelketten kleiner wird und in der Größenordnung des Wechselwirkungsanteils liegt. Damit darf der Wechselwirkungsanteil nicht mehr vernachlässigt werden. Der Diffusionskoeffizient wird bei diesen Kettenlängen durch die Differenz des Termes $[S_{\text{nw}}(q=0)]^{-1} - 2\chi$ bestimmt und die Variation des kinetischen Koeffizienten spielt eine kleinere Rolle. Im Soret-Koeffizienten kürzt sich nach den

Ergebnissen aus den Abschnitten 6.1.5 und 6.2.2 der Einfluß des kinetischen Koeffizienten heraus, weshalb der Soretkoeffizient die inverse Aufspaltung des Diffusionskoeffizienten zeigt, wie man bei Vergleich der Abbildungen 6.16 und 6.18 feststellt.

c_{PDMS}	T_A [K]	D_T^0
8.0 %	1477	-2.0
50.0 %	1500	-2.3
91.4 %	1492	-2.9

Tabelle 6.6: Aktivierungsenergie T_A und Amplitude D_T^0 des Thermodiffusionskoeffizienten für die Mischung PDMS 10100 / PEMS 9161 für verschiedene Konzentrationen c_{PDMS} . Die Fitkurven $D_T = D_T^0 \exp(T_A/T)$ sind in Abbildung 6.19 zu sehen.

In Abbildung 6.19 sind Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizient der Mischung PDMS 10100 / PEMS 9161 für die Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.08$, $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.914$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Im Falle des Thermodiffusionskoeffizienten wurden die durchgezogenen Linien durch das Anfiten der Arrheniusgleichung 6.15 erhalten. Die Koeffizienten dieser Fits sind in Tabelle 6.6 verzeichnet. Für den Thermodiffusionskoeffizienten beobachtet man das gleiche konzentrationsabhängige Verhalten wie bei den Mischungen zuvor in Abbildung 6.18. Der Thermodiffusionskoeffizient variiert nur sehr schwach mit der Konzentration und steigt um so schneller an, je größer die Konzentration von PDMS wird. Dieses Verhalten ist mit den segmentalen Reibungskoeffizienten für die Reinsubstanzen korreliert, die MOMPER et al. aus den Viskositätswerten der Einzelmischungen PDMS und PEMS berechnet hat [142, 150]. Der segmentale Reibungskoeffizient von PEMS ist höher als von PDMS, so daß ein niedrigerer Reibungskoeffizient einen höheren Thermodiffusionskoeffizienten zur Folge hat. Dieses Verhalten wurde bereits in den Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 verifiziert. Beide segmentale Reibungskoeffizienten haben aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Viskositäten ein unterschiedliches Temperaturverhalten. Aus diesem Grunde müßte man deshalb eine Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergien beim Thermodiffusionskoeffizienten erwarten, die wie man in Tabelle 6.6 vergleichen kann, jedoch nicht beobachtet wird. Die Aktivierungsenergien sind über den ganzen Konzentrationsbereich konstant. Diese Fragestellung kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht beantwortet werden.

Für die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ ist der Diffusionskoeffizient D am kleinsten, da der Strukturfaktor $S(q = 0)$ aufgrund des geringeren Temperaturabstandes zur Spinodalen viel kleiner ist als beiden den Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.08$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.914$. Aus diesem Grunde ist auch der Soretkoeffizient für die Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ am größten.

Der Soretkoeffizient kann für sehr kleine bzw. sehr große Konzentrationen berechnet werden, wenn der Temperaturabstand zur Spinodalen groß genug ist. Es wurde bereits erklärt, daß dann der Wechselwirkungsanteil im Strukturfaktor vernachlässigt werden kann. In Abschnitt 6.2 wurde gezeigt, daß der Thermodiffusionskoeffizient durch den kinetischen Koeffizienten im Diffusionskoeffizienten ausgedrückt werden kann ($\Phi_A = 1/2$), $D_T =$

$\tilde{K}L/T = \tilde{K}\Phi_A\Phi_B D^0(\Phi_A)/T = \tilde{K}D^0(\Phi_A)/4T$. Unter Verwendung von Gleichung 6.22 kann der Soretkoeffizient berechnet werden:

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{\tilde{K}D^0(\Phi_A)/4T}{D^0(\Phi_A)/N} = \frac{\tilde{K}}{4T}N \quad (6.23)$$

Der berechnete Soretkoeffizient wurde in Abbildung 6.19 für die Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.08$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.914$ als durchgezogene Linie eingezeichnet. Im Inset dieser Abbildung ist der gleiche Sachverhalt noch einmal vergrößert dargestellt. Zur Berechnung des Soretkoeffizienten wurde für N ein Mittelwert aus den Kettenlängen beider Polymere $N_{\text{PDMS}} = 134$ und $N_{\text{PEMS}} = 102$ eingesetzt. Das entwickelte Verfahren kann den Soretkoeffizienten größenordnungsmäßig vorhersagen, doch ist die Temperaturabhängigkeit im Experiment stärker. Diese Tendenz kann anhand von Abbildung 6.18 noch einmal bestätigt werden. Hier wurde mit Hilfe der Gleichung 6.23 der Soretkoeffizient der Mischung PDMS 860 / PEMS 969 für die Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ vorherberechnet und als durchgezogene Linie dargestellt. Für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 21970 treten bei der Vorhersage des Soretkoeffizienten für die Konzentrationen $c_{\text{PDMS}} = 0.25$ und $c_{\text{PDMS}} = 0.75$ größere Abweichungen auf, weil hier der Temperaturabstand zur Spinodalen zu gering ist. Der Wechselwirkungsanteil im Strukturfaktor kann nicht mehr vernachlässigt werden, so daß die Näherungen für die Gleichung 6.23 nicht mehr gültig sind. Für N wurde wieder ein Mittelwert der beiden Kettenlängen $N_{\text{PDMS}} = 219$ und $N_{\text{PEMS}} = 248$ verwendet. Abschließend kann man feststellen, daß die Berechnung des Soretkoeffizienten über Gleichung 6.23 sehr gute Ergebnisse liefert, wenn man bedenkt, daß sämtliche Vorhersagen aus der Anpassung des Parameters $\tilde{K}$ in Abschnitt 6.2.2 resultieren. Zudem zeigt die Übereinstimmung zwischen theoretischen Vorhersagen und Experiment noch einmal, daß der Diffusions- und der Thermodiffusionskoeffizient vom gleichen Reibungskoeffizient bestimmt wird, der sich bei der Berechnung des Soretkoeffizienten herauskürzt.

Der Soretkoeffizient ist bei symmetrischen Polymermischungen nach Gleichung 6.23 proportional zur Kettenlänge N , wenn der Temperaturabstand zur Spinodalen groß genug ist. Der Thermodiffusionskoeffizient ist eine schwach variierende Funktion der Konzentration. Der Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten ist deshalb größtenteils durch die Veränderung des thermodynamischen Faktors gegeben und hängt damit von der Nähe zur Spinodalen ab.

Kapitel 7

Untersuchungen im Zweiphasengebiet

Für die Polymermischung aus PDMS 16398 und PEMS 22800 konnte 0.2 K oberhalb des kritischen Punktes ein Soretkoeffizient von $S_T \approx 20 \text{ K}^{-1}$ gemessen werden. Das bedeutet, ein Temperaturgradient von 0.2 K kann in dieser Polymermischung eine nahezu vollständige Separation der Probe in die Reinsubstanzen bewirken. Aufgrund dieses Ergebnisses soll das spontan entstehende spinodale Entmischungsmuster durch äußere Temperaturgradienten gestört werden. Für alle Proben in diesem Kapitel beträgt der Absorptionskoeffizient $\alpha = 7 \text{ cm}^{-1}$.

7.1 Oberflächeninduzierte Entmischung bei den Glykolen

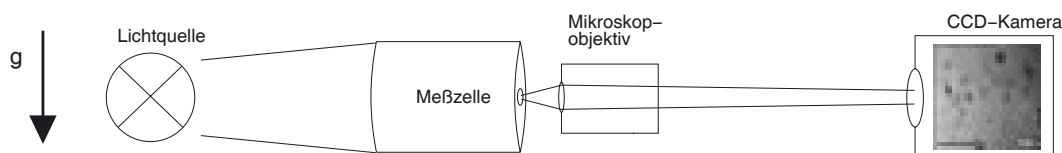


Abbildung 7.1: *Direkte Beobachtung des Entmischungsmusters mit Hilfe einer Lichtquelle und eines Mikroskopobjektivs. Die Aufnahme erfolgt über eine CCD-Kamera.*

Zur Detektion der spinodalen Entmischung stehen standardmäßig zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Einmal die direkte Beobachtung im Ortsraum und die indirekte Beobachtung im q -Raum durch Streumethoden. Beide Methoden sind in der Literatur im Falle der spinodalen Entmischung bereits sehr ausführlich dokumentiert [83]. Die spinodale Entmischung an den Glykolen wurde mit dem Aufbau aus Abbildung 7.1 im Ortsraum studiert. Die Probe wird mit einer Kaltlichtquelle durchleuchtet, wobei das transmittierte Licht mit einem Mikroskopobjektiv vergrößert auf eine CCD-Kamera abgebildet wird.

Die kritische Mischung aus PEG 600 und PPG 1000 mit einer Konzentration von $c_{\text{PEG}} = 0.54$ wurde wegen der leichten Verfügbarkeit als erstes untersucht. Die Proben

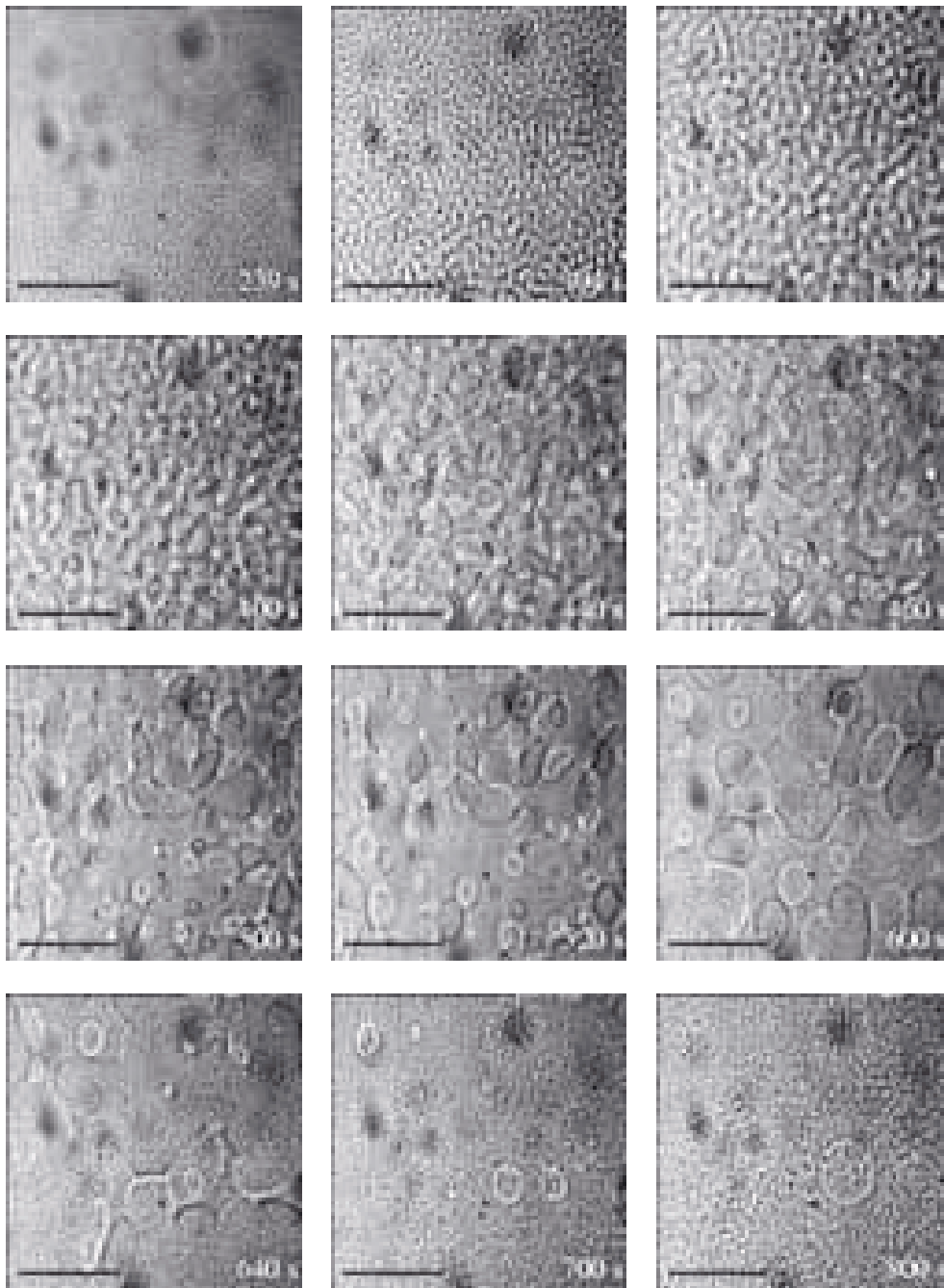


Abbildung 7.2: Benetzung der Fensteroberflächen während der spinodalen Entmischung von PEG 600 / PPG 1000. Die Probe wurde zur Zeit $t = 0$ s aus dem Einphasengebiet in das Zweiphasengebiet auf 53°C abgekühlt. Der schwarze Balken entspricht einer Strecke von $100\ \mu\text{m}$ in der Probe.

wurden in selbstgebaute Zellen mit Saphirfenstern und Teflonspacern abgefüllt [168], deren Schichtdicke ca. 250 μm betragen hat. Aufgrund der in Abschnitt 5.1.1 geschilderten Probleme kann der Temperaturabstand zum kritischen Punkt mit 1–2 K nur sehr ungenau angegeben werden.

Die Probe mit homogener Konzentrationsverteilung im Einphasengebiet wurde zur Untersuchung des spinodalen Entmischungsmusters innerhalb weniger Sekunden von 80 °C auf eine Temperatur von 53 °C gequenchet, die ungefähr 1–2 K unterhalb des kritischen Punktes im Zweiphasengebiet lag. Die Mischung ist im Zweiphasengebiet nicht mehr stabil und spaltet in die stabilen Phasen 1 und 2 auf. In allen Entmischungsexperimenten war, wie in den ersten Bildern der Abbildung 7.2, eine bikontinuierliche Struktur mit charakteristischer Längenskala zu beobachten. Diese Bilder sind typisch für die spinodale Entmischung [83]. Die Längenskala entspricht dem Maximum des Strukturfaktors $S(q)$ bei q_m (siehe Abschnitt 2.7). Diese Struktur ist anfangs nur sehr schwach sichtbar und nimmt an Kontrast zu, wenn die Konzentrationsunterschiede ansteigen. Nach ca. 370 s konnte jedoch ein sehr schneller Anstieg der typischen Längenskala beobachtet werden. Den Grund hierfür kann man nach ca. 500 s erkennen, denn eine der beiden koexistierenden Phasen benetzt die Fensteroberfläche innerhalb der Meßzelle. Der Benetzungsvorgang an der Fensteroberfläche verhindert einen Einblick in den mittleren Teil der Meßzelle und erst nach 700 s, wenn die Fensteroberflächen vollständig benetzt sind, sieht man, daß das spinodale Entmischungsmuster in der Probe weiterhin vorhanden ist.

Eine der beiden koexistierenden Phasen hat also die Präferenz, die beiden Deckgläser zu benetzen. Erste Beobachtungen dieses Phänomens stammen aus Untersuchungen von niedermolekularen Mischungen [127, 149], für das CAHN bereits 1977 eine Erklärung lieferte [35], die im folgenden näher erläutert wird. In Abbildung 7.3 ist ein zweiphasiges Gemisch in Kontakt zur Oberfläche eines Feststoffes abgebildet. 1805 hat bereits YOUNG [219] festgestellt, daß bei einem Winkel von $\theta = 0^\circ$ (Abb. 7.3) eine Flüssigkeitskomponente vollständig die Feststoffoberfläche bedeckt und die andere Flüssigkeitskomponente sich darüber anordnet. Wenn der Winkel θ ungleich Null ist, muß folgende Gleichung zwischen den drei Grenzflächenspannungen (Abb. 7.3) gelten [73, 129]:

$$\sigma_{12} \cos \theta = \sigma_{13} - \sigma_{23} \quad (7.1)$$

Für den Fall $\sigma_{12} < |\sigma_{13} - \sigma_{23}|$ kann die Gleichung für keinen Winkel θ erfüllt werden und eine Komponente benetzt vollständig die Oberfläche des Feststoffes. Dieser Zustand $\sigma_{12} < |\sigma_{13} - \sigma_{23}|$ wird immer in der Nähe eines Phasenübergangs erreicht. Direkt am kritischen Punkt spaltet sich das Gemisch in zwei identische Phasen auf, woraus unmittelbar $\sigma_{12} = 0$ und $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_c$ folgt, wobei σ_c ein beliebiger Wert ist. Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt [55, 149], daß die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen mit dem Potenzgesetz

$$\sigma_{12} \propto (T - T_c)^\mu, \quad \mu \approx 1.3 \quad (7.2)$$

beschrieben werden kann. Die Änderung der Größen σ_{13} und σ_{23} ist eng mit der Änderung der Konzentration der beiden Phasen 1 und 2 verknüpft. Ein plausibler Ansatz ist deshalb

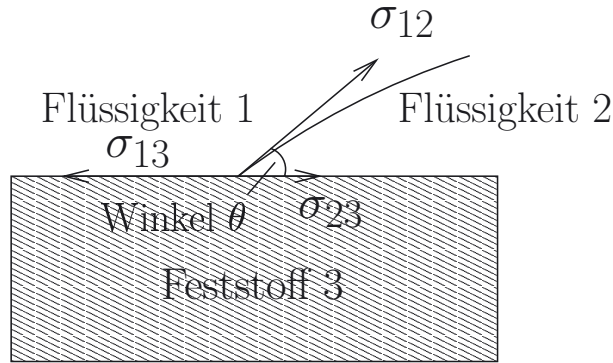


Abbildung 7.3: Zwei koexistierende Phasen 1 und 2 im Kontakt zu einem Feststoff 3 mit ihren jeweiligen Grenzflächenspannungen σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} . Der Kontaktwinkel zwischen beiden flüssigen Phasen 1 und 2 ist durch den Winkel θ gegeben.

die Annahme, daß die Differenz der beiden Grenzflächenspannungen $\sigma_{13} - \sigma_{23}$ zur Oberfläche des Feststoffes proportional zur Differenz der Konzentrationen der koexistierenden Phasen ist, $(\Phi_1 - \Phi_2) \propto (\sigma_{13} - \sigma_{23})$ [35, 176]. Daraus resultiert mit Gleichung 2.111

$$(\sigma_{13} - \sigma_{23})^\beta \propto (T - T_c)^\beta, \quad \beta = 0.33. \quad (7.3)$$

Selbst wenn für genügend große Temperaturabstände $(T - T_c)$ im Zweiphasengebiet $\sigma_{12} > |\sigma_{13} - \sigma_{23}|$ erfüllt wird und beide Phasen die Fensteroberflächen benetzen, tritt bei kleineren Temperaturabständen irgendwann der Fall $\sigma_{12} < |\sigma_{13} - \sigma_{23}|$ ein, da σ_{12} wegen $\mu > \beta$ schneller kleiner wird als die Differenz $(\sigma_{13} - \sigma_{23})^\beta$. Eine der koexistierenden Phasen benetzt somit immer die Fensteroberflächen, wenn der Temperaturabstand zum kritischen Punkt klein genug ist.

Dieses Benetzungsphänomen in der hier untersuchten Glykol-Mischung wurde bereits von STEINHOFF et al. mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung studiert [193]. Dabei stellten sie fest, daß der Strukturfaktor $S(q)$ zwei ausgeprägte Maxima bei den q -Werten q_{m1} und q_{m2} besitzt. Aus dem Skalenverhalten der gestreuten Intensitäten $I_{m1} \propto t^{2.12}$ und $I_{m2} \propto t^{1.54}$ und dem dazu entsprechenden Skalenverhalten der q -Werte $q_{m1} \propto t^{0.96}$ und $q_{m2} \propto t^{0.46}$ konnte die Dimensionalität der beteiligten Prozesse durch das Verhältnis der Exponenten berechnet werden. Für das Verhältnis beim 1. Prozeß ergibt sich $2.12/0.96 \approx 2.2$, was auf einen 2-dimensionalen Prozeß hindeutet. Beim 2. Prozeß erhält man $1.54/0.46 \approx 3.3$, was einem 3-dimensionalen Prozeß und der spinodalen Entmischung im Bulk entspricht. Den 2-dimensionalen Prozeß erklärten STEINHOFF et al. mit der Benetzung der Fensteroberflächen, der aufgrund der starken Polarität der Glykole ausgeprägter als der 3-dimensionale Prozeß ist [193].

Die Benetzung der Fensteroberflächen konnte mit der Beobachtung im Ortsraum direkt gezeigt werden. Nach der Benetzung der Fensteroberflächen können in der Probe sehr starke Flüssigkeitsströmungen beobachtet werden, die das Einschreiben eines Konzentrationsgitters mit Hilfe der Thermodiffusion verhindern.

7.2 Spinodale Entmischung bei den Siloxanen

7.2.1 Horizontaler Aufbau

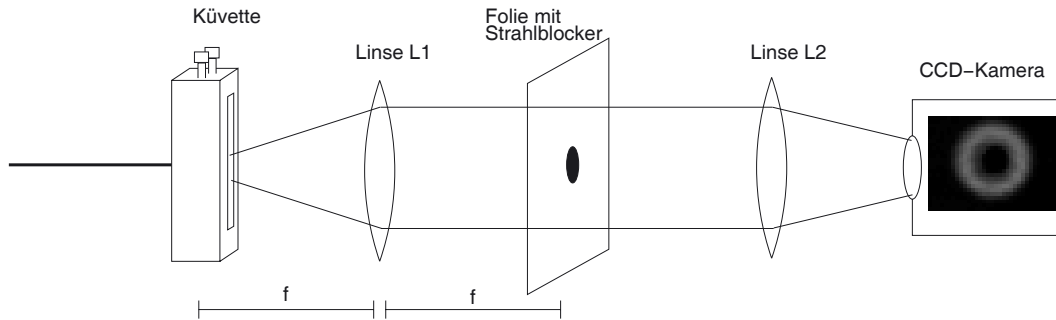
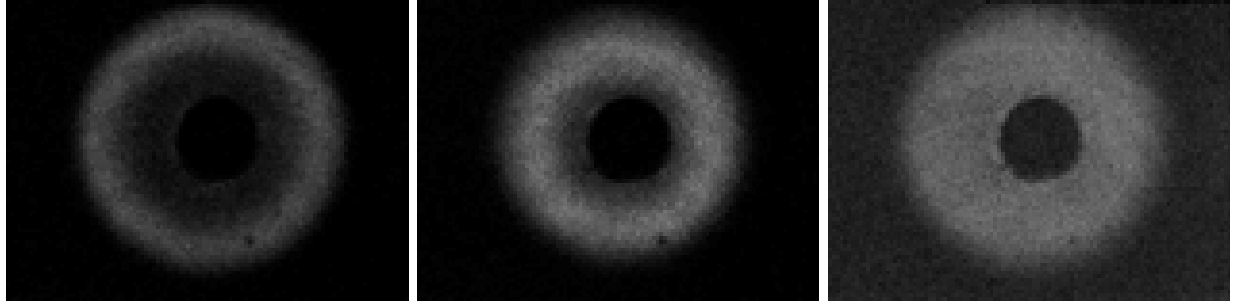


Abbildung 7.4: Aufbau des Kleinwinkelstreuexperimentes. Die Brennweite f der beiden Linsen L1 und L2 beträgt 65 mm. Die Probe steht genau im gegenstandsseitigen Brennpunkt der ersten Linse. Die zweite Linse bildet den Strahl auf die CCD-Kamera ab. In der Mitte des Aufbaus befindet sich eine durchsichtige Folie mit schwarzem Punkt, der den Primärstrahl abblockt.

Der spinodale Entmischungsprozeß bei den Siloxanen wurde zu Beginn mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung ohne zusätzliche Temperaturfelder untersucht. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 7.4 zu sehen. Die Laserstrahlen verlaufen parallel zur horizontalen Tischoberfläche und damit senkrecht zum Gravitationsfeld der Erde. Als Lichtquelle dient ein HeNe-Laser, dessen Wellenlänge $\lambda_{\text{streu}} = 632.8 \text{ nm}$ beträgt. Das gestreute Licht wird mit Hilfe einer Linse ($f = 65 \text{ mm}$) ins Unendliche abgebildet. Der Lichtstrahl durchläuft danach eine Folie mit aufgeklebtem schwarzem Punkt, der den Primärstrahl abblockt. Nach dem Durchlaufen der Folie wird der Strahl mit einer zweiten Linse auf eine CCD-Kamera abgebildet. Die Untersuchung wurde mit der selben Küvette und mit der selben kritischen Probe PDMS 16398 / PEMS 21970 wie in Kapitel 6 durchgeführt. Die Konzentration beträgt $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ und die kritische Entmischungstemperatur $T_c = 38.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Küvette hat eine Schichtdicke von $200 \text{ }\mu\text{m}$.

Die Probe mit zunächst homogener Konzentrationsverteilung im Einphasengebiet wurde zur Untersuchung des spinodalen Entmischungsmusters innerhalb weniger Sekunden von $64.1 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine Temperatur von $38.0 \text{ }^\circ\text{C}$ gequenchet. Nach ca. 800 s ist der spinodale Entmischungsring wie in Abbildung 7.5(a) zu sehen. Im Laufe der Zeit wird mit dem Anstieg der typischen Längenskala des Entmischungsmusters der spinodale Ring kleiner (Abb. 7.5(b)) und verschwindet schließlich in der Strahlfalle. Der mittlere Kreisradius wird mit der Gleichung 2.32 auf Seite 22 in den Streuvektor q_m umgerechnet, der einem Maximum im Strukturfaktor $S(q)$ entspricht. Für die rund 1500 Bilder wurde die Auswertung des mittleren Kreisradius automatisiert. Der Zeitverlauf des Streuvektors q_m ist in Abbildung 7.6 aufgetragen. Der genaue Entmischungszeitpunkt kann nur auf 100 s genau angegeben werden, so daß in Abbildung 7.6 der Zeitverlauf des Streuvektors zweimal



(a) Der spinodale Ring 800 s nach dem Quench bei ausgeschaltetem Schreiblaser.

(b) Der spinodale Ring 1310 s nach dem Quench bei ausgeschaltetem Schreiblaser.

(c) Das Streubild bei eingeschaltetem Schreiblaser und 1310 s nach dem Quench. Dieses Bild wurde im Kontrast angepaßt.

Abbildung 7.5: Kleinwinkelstreubilder bei ein- und ausgeschaltetem Schreiblaser zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Quench in das Zweiphasengebiet auf die Temperatur von 38.0 °C.

dargestellt ist, um diese Unsicherheit auszudrücken. Der Fitbereich wurde auf den Mittelteil der Kurven begrenzt, weil zu Beginn des Experiments ein Teil des spinodalen Rings durch den endlichen Öffnungswinkel der Linse abgeschnitten wird. In der Endphase des dargestellten Kurvenverlaufs verschwindet ein Teil des spinodalen Ringes bereits in der Strahlfalle, so daß ein zu großer Kreisradius bestimmt wird, und der Verlauf von q_m flacher wird. Im Theorieteil dieser Arbeit wurde in Abschnitt 2.7.2 auf Seite 58 bereits beschrieben, daß der zeitliche Verlauf des Streuvektors $q_m \propto t^{\tilde{n}(t)}$ keinem eindeutigen Potenzgesetz mit konstantem Exponenten folgt, sondern dieser stattdessen zeitabhängig ist. Für beide Kurven ist die Geradensteigung jedoch kleiner als 1/3, so daß der Entmischungsprozeß im Untersuchungszeitraum durch rein diffusiven Materialtransport gekennzeichnet ist.

Bei einer Wiederholung des Experiments wurde mit zwei Schreibstrahlen ein sinusförmiges Temperaturgitter in die Probe eingeschrieben. Die zwei Schreibstrahlen bei $\lambda_{\text{schreib}} = 488 \text{ nm}$ mit einer Gesamtleistung von 200 mW und rund 1 cm Strahldurchmesser wurden dazu auf den Punkt ausgerichtet, bei dem der HeNe-Laser mit $\lambda_{\text{streu}} = 632.8 \text{ nm}$ unter einem Winkel von 0° in die Probe eintritt. Der Streifenabstand des holographischen Gitters betrug $2 \mu\text{m}$. Das Einrasten des Entmischungsmusters auf das aufgeprägte Temperaturgitter sollte durch eine Veränderung des spinodalen Entmischungsrings erkennbar sein. Nach 800 s ist auch im Gegensatz zum vorherigen Experiment kein spinodaler Ring mehr erkennbar. Das Licht wird nach 1310 s gleichmäßig über eine Kreisfläche, wie in Abbildung 7.5(c) zu sehen ist, gestreut. Das Entmischungsmuster ist also nicht auf das holographisch aufgeprägte Temperaturgitter eingerastet. Eine Erklärung für diese Beobachtungen ist, daß bei Zuschalten des Laserstrahls ein langsamer Konvektionsstrom in der Probe angeworfen wird, der die Ausbildung der charakteristischen Längenskala beeinflusst. Die TDFRS-Messungen

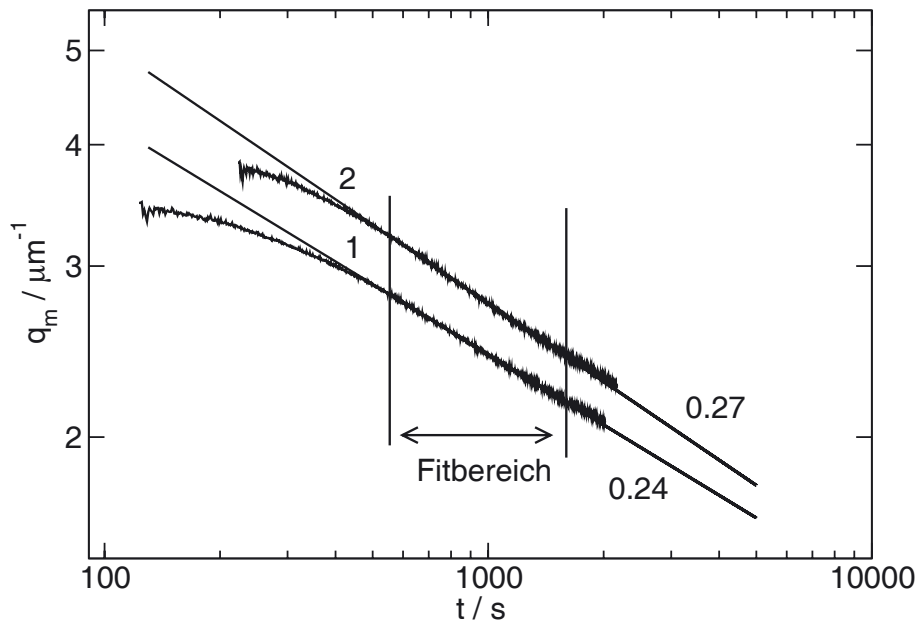


Abbildung 7.6: Zeitliche Entwicklung t des Streuvektors q_m . q_m entspricht der Position des Maximums im Strukturfaktor $S(q_m)$. Kurve 2 wurde aus Kurve 1 erhalten, indem Kurve 1 um 100 s nach rechts verschoben wurde, da der genaue Entmischungszeitpunkt nur auf 100 s genau spezifiziert werden kann. Zur besseren Darstellung wurde Kurve 2 zusätzlich mit 1.1 multipliziert. Beide Geradensteigungen sind kleiner als $1/3$.

werden durch diese Beobachtung jedoch nicht in Frage gestellt, da die typische Meßzeit bei den TDFRS-Messungen viel geringer ist und somit der langsame Konvektionsstrom keinen Einfluß darauf hat.

Das Experiment wurde in ähnlicher Weise bei Beobachtung im Ortsraum wiederholt, um die Vermutung mit der Konvektion zu bestätigen. Diesmal wurde die Probe jedoch in die Zelle aus Saphirfenstern und Teflonspace (Schichtdicke $250 \mu\text{m}$) abgefüllt. Der Präparationsprozeß bei diesen Proben bringt es leider mit sich, daß beim Abfüllen der Probe größere Verunreinigungen in die Probe eindringen können. Diese Verunreinigungen können im ersten Bild von Abbildung 7.7 erkannt werden, bei dem sich die Probe noch im Einphasengebiet befindet. Die Probe PDMS 16398 / PEMS 22800 mit der kritischen Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ stand jedoch nicht mehr zur Verfügung, so daß eine Probe mit recht ähnlichem Molekulargewicht PDMS 16398 / PEMS 21970 und $c_{\text{PDMS}} = 0.55$ angemischt wurde. Dabei wird angenommen, daß die kritische Konzentration der Probe PDMS 16398 / PEMS 21970 ähnlich wie bei der Probe PDMS 16398 / PEMS 22800 ist. Anstatt eines holographischen Gitters wurde ein einfacher Laserstrahl, dessen Leistung 2 mW betrug, mit einer langbrennweitigen Linse ($f = 300 \text{ mm}$) auf die Probe fokussiert. Auf diese Weise lassen sich höhere Temperaturgradienten erzielen. Die Ergebnisse dieses Experiments können in Abbildung 7.7 betrachtet werden. Nach dem Quench aus der ho-

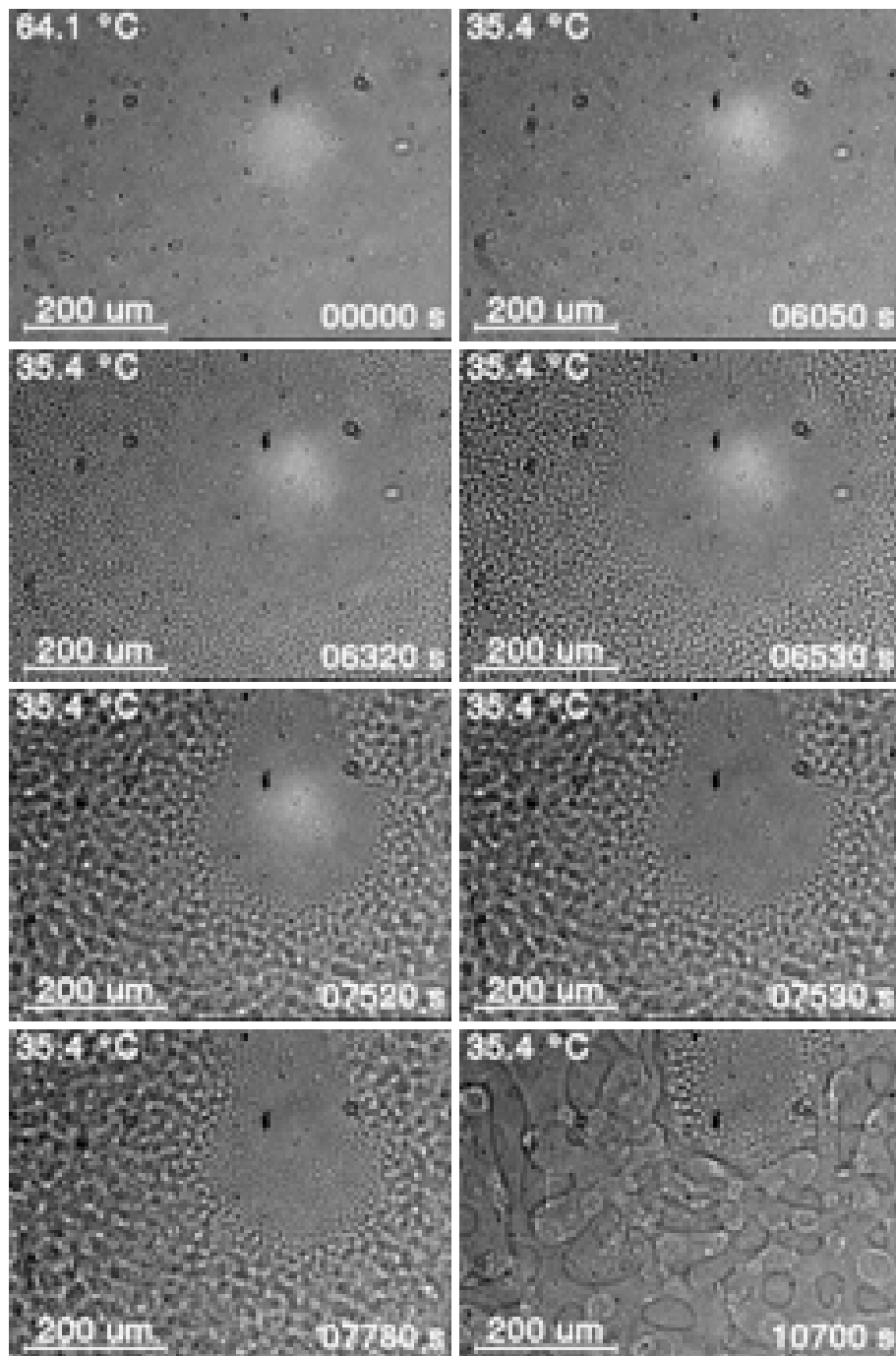


Abbildung 7.7: *Einschreiben eines Ringes bei horizontalem Aufbau.*

mogenen Phase von der Temperatur 64.1 °C auf die Temperatur 36.4 °C wird die Probe in zwei Stufen nach 4000 s auf 35.9 °C und nach 5600 s auf die endgültige Temperatur von 35.4 °C abgekühlt, weil die Entmischungstemperatur dieser neuen Probe noch unbekannt

war. Der großflächige weiße Bereich rechts oben in den Bildern von Abbildung 7.7 stammt vom fluoreszierenden Farbstoff. Nach 6050 s entmischt die Probe in den Bereichen, die weiter entfernt vom fokussierten Laserstrahl sind. In unmittelbarer Nähe des fokussierten Strahls ist die Temperatur durch die Heizleistung des Laserstrahls erhöht und der Bereich befindet sich noch im Einphasengebiet. Nach 7520 s ist rund um den Laserstrahl bis auf den Bereich, der sich direkt darüber befindet, das spinodale Entmischungsmuster zu erkennen. Das spinodale Entmischungsmuster kann sich direkt oberhalb des Strahls nicht ausbilden, da ein langsamer Konvektionsstrom die Ausbildung des Musters verhindert. Nach 7520 s wird der Laserstrahl ausgeschaltet und die Probe entmischt nun auch in unmittelbarer Nähe der beleuchteten Stelle, wie man in Abbildung 7.7 nach 7780 s sehen kann. Die Probe bleibt jedoch direkt an der Stelle homogen, wo der Laserstrahl auf die Probe gerichtet wurde. Die lokale Konzentration kann sich an dieser Stelle durch den Effekt der Thermodiffusion verändert haben, so daß die Entmischungstemperatur hier viel tiefer liegt. Damit diese Vermutung bestätigt werden kann, muß der Einfluß des Konvektionsstroms reduziert werden, was durch einen vertikalen Aufbau mit horizontaler Andordnung der Probe möglich ist.

In diesem Experiment konnte der Einfluß des Konvektionsstroms auf das spinodale Entmischungsmuster direkt sichtbar gemacht werden.

7.2.2 Vertikaler Aufbau

Der vertikale Aufbau zum Einschreiben eines zylindersymmetrischen Temperaturgradienten ist in Abbildung 7.8 skizziert. Der Schreiblaser verläuft diesmal parallel zum Gravitationsfeld der Erde und senkrecht zur horizontalen Ebene des Tisches, so daß der Einfluß der Konvektion minimiert wird. Als Schreiblaser dient wieder der Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge $\lambda_{\text{schreib}} = 488 \text{ nm}$. Der Schreiblaser wird über zwei Umlenkspiegel auf eine Höhe von ca. 60 cm gebracht. Dort durchläuft er eine Linse mit einer Brennweite von 65 mm. Ein Teil des Schreibstrahles wird durch den Strahlteiler auf die Probe umgelenkt und der Fokus der Linse wird mit dem Mikroskopobjektiv verkleinert in die Probe abgebildet. Gleichzeitig wird die Probe von unten mit weißem Licht über einen Filter beleuchtet. Diese Lichtstrahlen können mit Hilfe des Mikroskopobjektivs vergrößert von der CCD-Kamera erfaßt werden. Beide Filter lassen nur Licht mit $\lambda > 690 \text{ nm}$ hindurch. In diesem Bereich ist die Probe transparent, so daß keine zusätzliche thermische Belastung von der Beleuchtungsquelle ausgeht.

Es wurde die Probe PDMS 16398 / PEMS 21970 aus vorangehendem Abschnitt in den selbstgebauten Zellen verwendet. Die homogene Probe befindet sich zunächst wieder im Einphasengebiet bei einer Temperatur von 64.1°C , wie im ersten Bild der Abbildung 7.9 zu sehen ist. Aufgrund des Präparationsprozesses zeigt die Probe wieder große Verunreinigungen. Die Probe wird dann innerhalb weniger Sekunden in das Zweiphasengebiet auf 34.9°C abgekühlt, wobei die Probe gleichzeitig mit dem leicht fokussierten Laserstrahl, dessen Leistung 20 mW beträgt, beleuchtet wird. Der Laserstrahldurchmesser beträgt ca. $100 \mu\text{m}$. Nach 1510 s wird der Laserstrahl abgeschaltet und das resultierende Entmischungsmuster kann beobachtet werden. Ähnlich wie beim horizontalen Aufbau entmischt die Probe in

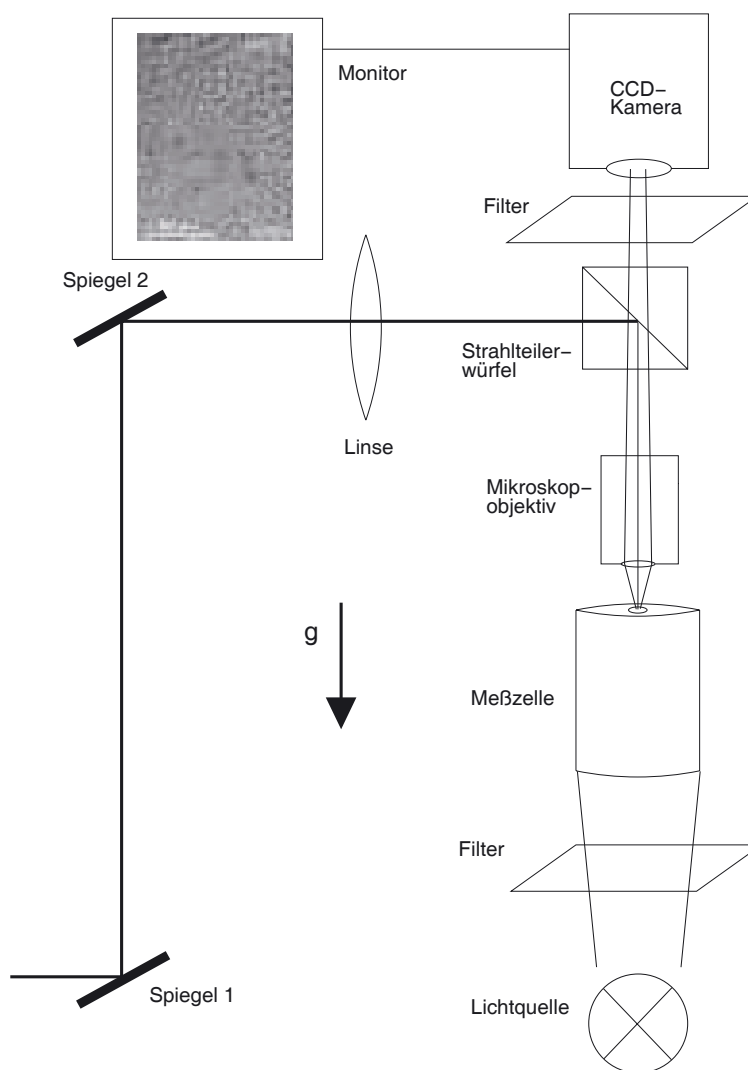


Abbildung 7.8: Vertikaler Aufbau zum Einschreiben eines zylindersymmetrischen Temperaturgradienten.

größeren Distanzen rund um den fokussierten Laserstrahl. Nur in unmittelbarer Nähe des Strahls ist die Temperatur noch erhöht und befindet sich im Einphasengebiet. Im Gegensatz zum horizontalen Aufbau ist das Entmischungsmuster diesmal jedoch kreisrund. Zusätzlich sieht man, daß sich innerhalb des Bereichs, der noch im Einphasengebiet ist, eine kreisförmige Struktur gebildet hat. Aufgrund der erhöhten Temperatur im Laserstrahl ändert sich die Konzentration im beleuchteten Bereich durch den Effekt der Thermodiffusion. Im Laserstrahl reichert sich PDMS an, da der auf PDMS bezogene Soretkoeffizient negativ ist (siehe Kapitel 6). Der Soretkoeffizient wird nach den Ergebnissen aus Abschnitt 6.3 größtenteils nur durch das kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten bestimmt, der sehr stark vom Temperaturabstand zur spinodalen Kurve abhängt. Bei Veränderung der lokalen Konzen-

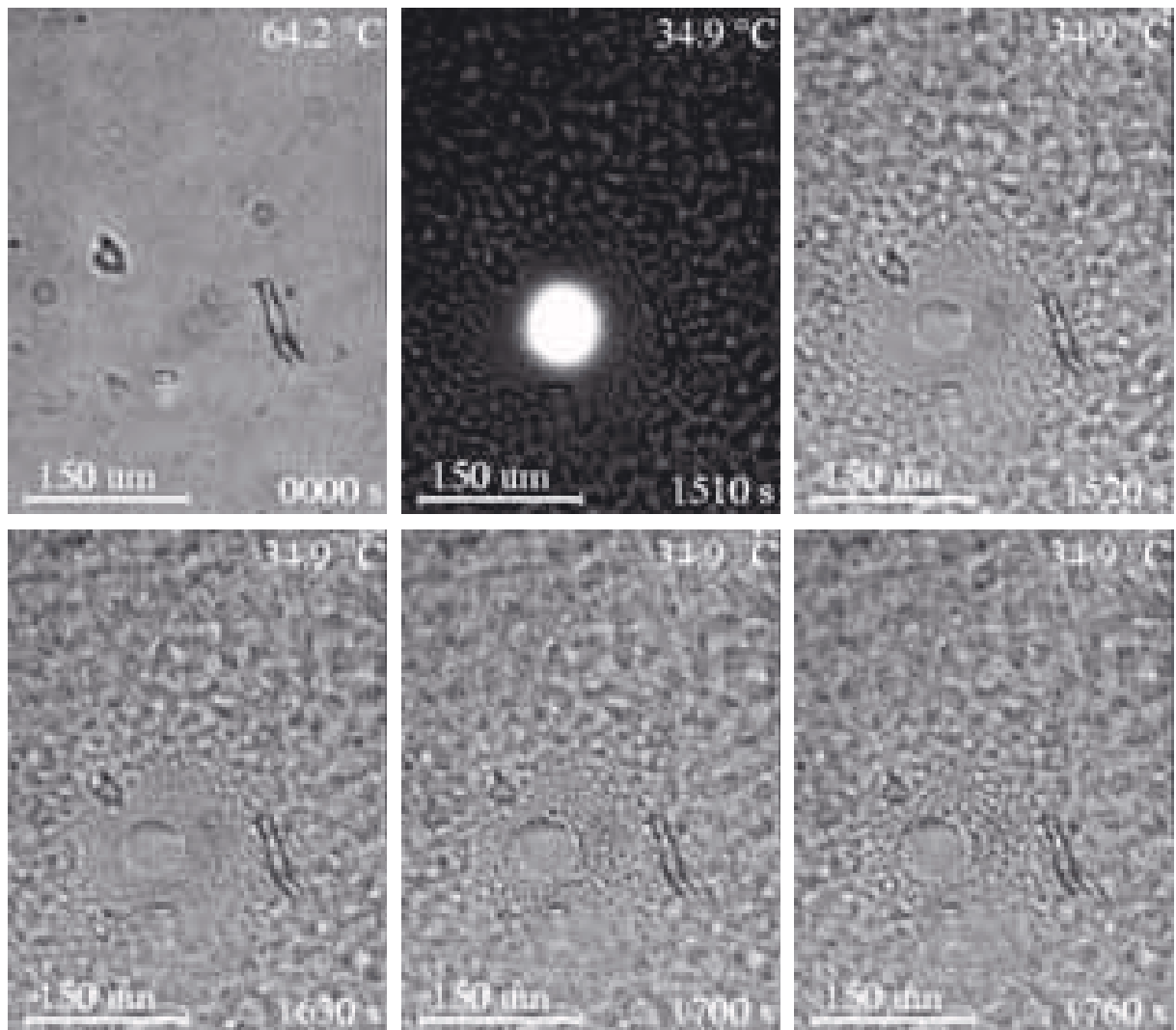


Abbildung 7.9: *Einschreiben eines Ringes bei vertikalem Aufbau. Der eingeschriebene Ring bleibt nach Ausschalten des Lasers erhalten.*

tration erhöht sich bei einer zunächst kritischen Probe der Abstand zur spinodalen Kurve, und der Diffusionskoeffizient steigt an. Der Effekt der Thermodiffusion wird somit kleiner. Aufgrund dieser sensiblen Konzentrationsabhängigkeit des Soretkoeffizienten ist es sehr schwierig genaue Vorhersagen über die entstehende Konzentrationsverteilung zu treffen. Es soll trotzdem das Entmischungsmuster qualitativ gedeutet werden.

Innerhalb des beleuchteten Flecks verändert sich die Konzentration lokal stärker als außerhalb, weil außerhalb des Fokus die Konzentrationsänderung über eine größere Fläche geschieht. Diese Aussage kann mit Abbildung 7.9 in Kombination mit folgender Erklärung belegt werden: Nach Abschalten des Laserstrahl gleicht sich innerhalb weniger Sekunden die Temperatur im bestrahlten Fleck und in dessen Umgebung der Temperatur im restli-

chen Teil der Probe an. Die noch homogene Probe in der Umgebung der beleuchteten Stelle entmischt, wohingegen sich die Konzentration innerhalb des Laserspots so stark verschoben hat, daß die Entmischungstemperatur bei diesem System mit unterer Mischungslücke viel tiefer liegt. Die Probe entmischt deshalb in diesem Bereich nicht. Man kann also festhalten, daß in der näheren Umgebung außerhalb und innerhalb der beleuchteten Stelle keine kritische Konzentration mehr vorliegt. Im Inneren des Schreibstrahles hat sich die Konzentration von PDMS erhöht, in den angrenzenden Gebieten ist sie gefallen. Aus Gründen der Konzentrationserhaltung muß jedoch zwischen diesen beiden Gebieten unterschiedlicher Konzentration ein schmaler Kreistreifen vorliegen, in dem noch die ursprüngliche kritische Konzentration vorhanden ist. In diesem Streifen verändert sich aufgrund des großen Soretkoeffizienten die Konzentration am stärksten und ein steiler Konzentrationsgradient entsteht. Dieser steile kreisförmige Konzentrationsgradient ist durch die starke Änderung des Brechungsindex in Abbildung 7.9 direkt sichtbar. In der weiteren Umgebung dieses schmalen Kreistreifens hat sich die Konzentration so weit verändert, daß der Effekt der Thermodiffusion dort kleiner ist. Für genaue quantitative Aussagen muß das konzentrationsabhängige Verhalten des Diffusionskoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs und die Temperaturerhöhung im beleuchteten Bereich bekannt sein. Diese Informationen stehen zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht zur Verfügung. Ein holographisches Gitter konnte mit diesem horizontalen Aufbau aufgrund der eingeschränkten Stabilität nicht eingeschrieben werden. Ein Vergleich mit Computerexperimenten, die von KREKHOV in der Arbeitsgruppe von KRAMER in Bayreuth durchgeführt wurden, ist deshalb nur bedingt möglich. Experiment und Theorie stimmen jedoch darin überein, daß der Effekt der Thermodiffusion das spinodale Entmischungsmuster beeinflussen kann.

Zum Schluß muß noch angemerkt werden, daß 400 s nach Abschalten des Schreiblasers ein Benetzungsvorgang der Fensteroberflächen stattfindet. Dieser Benetzungsvorgang ist in den ersten zwei Bildern von Abbildung 7.10 zu sehen und ca. 6100 s nach Abschalten des Schreiblasers abgeschlossen. Die Konzentration an den Fensteroberflächen ist somit anders als in der Mitte der Probe. Kühlt man die Probe nach 9200 s kurzzeitig auf 30.9 °C ab, so entmischt dieser dünne Konzentrationfilm an den Fensteroberflächen und verhindert den Einblick in den Mittelteil (Bulk) der Probe. Bei einem Hochheizen der Probe zurück auf 34.9 °C wird der dünne Konzentrationsfilm wieder homogen. Es ist jedoch noch ungeklärt, ob dieser Benetzungsvorgang mit dem Ausschalten des Lasers in Verbindung steht. Eine mögliche Deutung ist zum Beispiel, daß die Flüssigkeit im beleuchteten Fleck aufgrund der veränderten Konzentration bei Unterschreiten einer gewissen Grenztemperatur eine höhere Präferenz hat, die Fensteroberflächen zu benetzen. Diese Grenztemperatur wird nach Abschalten des Lasers erreicht, so daß erst dann der Benetzungsvorgang stattfinden kann. Inwieweit diese Benetzungsphänomene die spinodale Entmischung im Bulk der Probe beeinflussen, und wie groß die Grenzschicht an den Fensteroberflächen ist, ist noch Gegenstand experimenteller Untersuchungen [99].

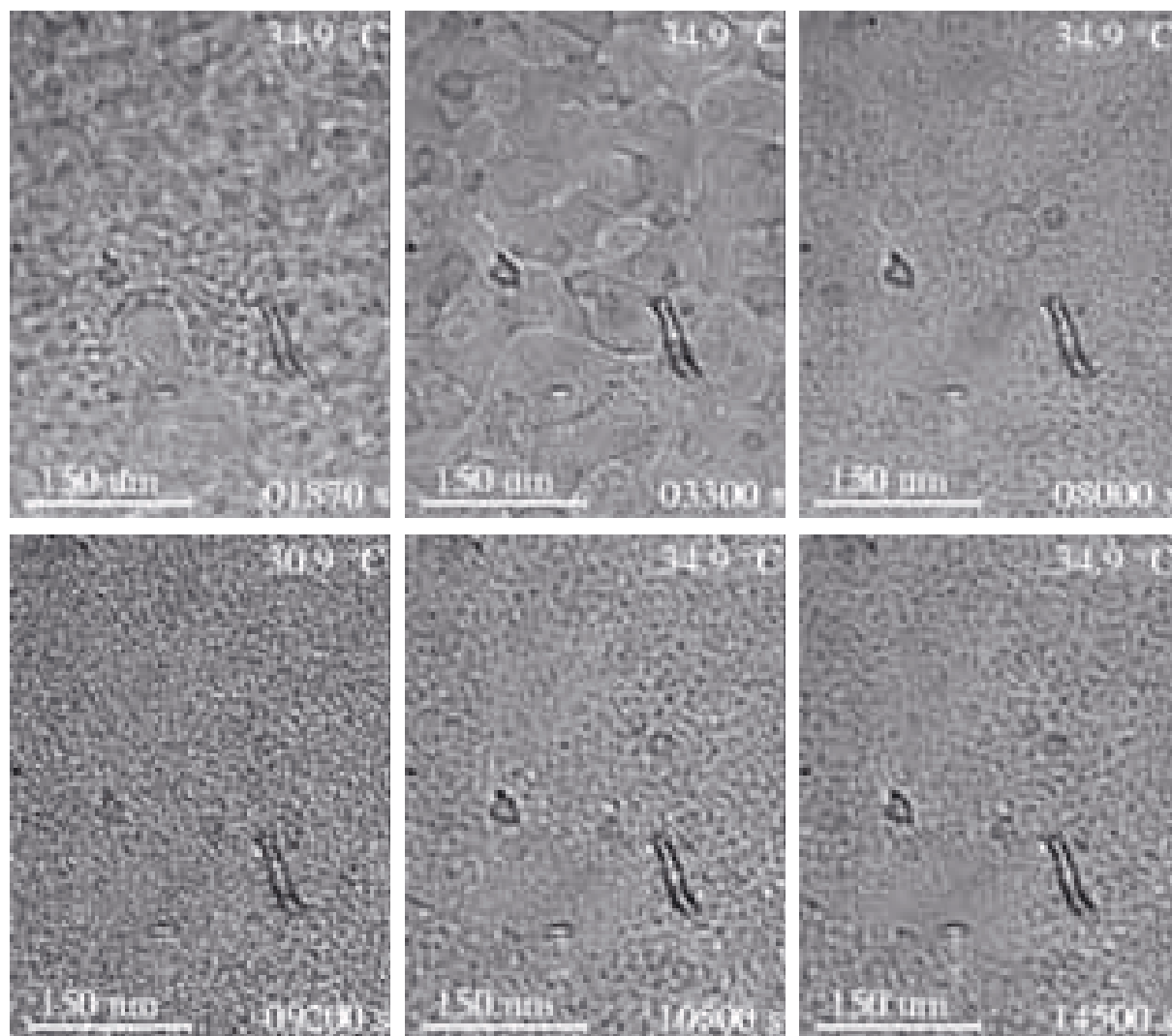


Abbildung 7.10: Benetzung der Fensteroberflächen nach Abschalten des Schreiblasers. Bei einem weiteren Abkühlprozeß nach 9200 s entmischt der dünne Flüssigkeitsfilm, der eine andere Zusammensetzung als der Bulk der Probe hat, an den Fensteroberflächen und verhindert den Einblick in den Mittelteil der Probe. Bei erneutem Erhitzen wird der Flüssigkeitsfilm wieder homogen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals der Effekt der Thermodiffusion in Polymermischungen untersucht. Mit Hilfe der holographischen Gittermethode TDFRS wurden die Diffusions- (D), die Thermodiffusions- (D_T) und die Soretcoeffizienten (S_T) verschiedener Polymermischungen bestimmt. In der Probe wird durch Absorption eines holographischen Interferenzgitters ein thermisches Gitter erzeugt, das seinerseits ein Konzentrationsgitter hervorruft. Der Thermodiffusionskoeffizient charakterisiert die Kopplung des Massenflusses an einen Temperaturgradienten in mehrkomponentigen Systemen. Der Soretcoeffizient ist zum erreichbaren Konzentrationsgradienten proportional.

Aufgrund der reduzierten Mischungsentropie von Polymeren sind in der Literatur nur wenige Polymermischungen bekannt, die bei Temperaturen unter 100 °C mischbar sind. Bei den Mischungen aus Polyethylenglykol (PEG) / Polypropylenglykol (PPG), Polydimethylsiloxan mit Aminopropylseitengruppen (PDMS-A11) / Polyisopren (PIP) und Polydimethylsiloxan (PDMS) / Polyethylmethylsiloxan (PEMS) erfüllt die Entmischungstemperatur diese Voraussetzung. In der Nähe des Phasenübergangs, bei Annäherung an die kritische Entmischungstemperatur, beobachtet man Anomalien der Transportkoeffizienten, die aus der Divergenz der Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen resultieren. Besonderes Augenmerk lag deshalb auf dem kritischen Verhalten der Transportkoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs und dem Übergangsverhalten bei größeren Temperaturabständen zur Entmischungstemperatur.

Für die Siloxanmischung PDMS / PEMS war eine quantitative Bestimmung der Größen D , D_T und S_T möglich. Zudem konnte an diesem System die Molekulargewichts- und die Konzentrationsabhängigkeit der drei Koeffizienten studiert werden.

An der Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 bei der Konzentration $c_{\text{PDMS}} = 0.548$ wurde das kritische Verhalten und das Übergangsverhalten der Transportkoeffizienten in der Nähe des Phasenübergangs bestimmt. Im Falle des Diffusionskoeffizienten zeigen die experimentell ermittelten Werte eine gute Übereinstimmung mit bereits bestehenden Literaturdaten, die mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt wurden (Abb. 6.3, S. 96). Der

Diffusionskoeffizient setzt sich aus dem kinetischen Koeffizienten (Onsagerkoeffizient) und dem Strukturfaktor zusammen (Gl. 2.94, S. 34). Das Verhalten des Diffusionskoeffizienten kann für größere Temperaturabstände vom Phasenübergang durch das Skalenverhalten des Strukturfaktors mit Mean-Field-Exponenten und durch das thermisch aktivierte Verhalten des kinetischen Koeffizienten erklärt werden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus dem temperaturabhängigen Verhalten des Thermodiffusionskoeffizienten, der im untersuchten Temperaturbereich, wie von der dynamischen Renormierungsgruppenrechnung und der Isomorphismustheorie prognostiziert, kein kritisches Verhalten zeigt (Abb. 6.8, S. 104). Die experimentellen Daten des Thermodiffusionskoeffizienten wurden in einem breiten Temperaturbereich bis 60 °C oberhalb der kritischen Temperatur bestimmt. Die Notwendigkeit solcher Daten in der Nähe des kritischen Punktes bis zu Temperaturen weit ab vom Phasenübergang wurde bereits von FOLK und MOSER [67] gefordert. In der Nähe des kritischen Punktes tritt eine Renormierung (Modenkopplung) des kinetischen Koeffizienten und ein Übergangsverhalten des Strukturfaktors von Mean-Field zu Ising ein. Diese Effekte sind für das kritische Verhalten des Diffusionskoeffizienten verantwortlich. Der Soretkoeffizient zeigt für kleine kritische Temperaturen das gleiche kritische Verhalten wie der inverse kritische Anteil des Diffusionskoeffizienten ΔD^{-1} (Abb. 6.7, S. 103). Bei der Glykalmischung und bei PDMS-A11 / PIP war diese Beobachtung nur qualitativ möglich (Abb. 5.6, S. 83 und Abb. 5.7(b), S. 84). Im Mean-Field-Bereich kürzt sich bei der Siloxanmischung der thermisch aktivierte Anteil des Diffusions- und des Thermodiffusionskoeffizienten im Soretkoeffizienten heraus, und S_T skaliert nicht mehr wie ΔD^{-1} sondern wie der Strukturfaktor $S(q = 0)$. Ein ähnliches Herauskürzen des Reibungsbeitrages wurde bei halbverdünnten und konzentrierten Polymerlösungen in der Nähe des Glasübergangs beobachtet.

Im Gegensatz zu den Polymerlösungen ist der Thermodiffusionskoeffizient der Polymermischung PDMS / PEMS molekulargewichtsabhängig. D_T nimmt mit abnehmendem Molekulargewicht zu (Abb. 6.14, S. 112). Diese Massenabhängigkeit wird auf den Einfluß der Endgruppen des Polymers zurückgeführt. Die Endgruppen haben eine höhere Mobilität, so daß der Thermodiffusionskoeffizient aufgrund der niedrigeren Reibung größer ist. Die Daten können gut mit einer Modellgleichung beschrieben werden (Abb. 6.15, S. 113). Die Aktivierungsenergie des Thermodiffusionskoeffizienten ist molekulargewichtsunabhängig und nahezu identisch mit der Aktivierungsenergie der kritischen Probe. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der Thermodiffusionskoeffizient nicht vom Phasenübergang beeinflusst wird (Abb. 6.11, S. 109).

Die vier binären Mischungen PDMS 860 / PEMS 9161, PDMS 860 / PEMS 21970, PDMS 10100 / PEMS 979 und PDMS 16398 / PEMS 979 bestehen aus einem hochmolekularen ($N_A \approx 100\text{--}250$) und einem niedermolekularen ($N_B = 9$) Polymer mit einem Massenverhältnis von 1:1. Die Diffusions- und die Thermodiffusionskoeffizienten der Mischungen mit PDMS 860 sind beide Male größer als die der Mischungen mit PEMS 979. Diese Aufspaltung kann jedoch beim Soretkoeffizienten nicht mehr beobachtet werden, so daß sich wie bei der Untersuchung der kritischen Probe die Reibungsanteile im Soretkoeffizienten herauskürzen (Abb. 6.12, S. 110). S_T ist somit proportional zum Strukturfaktor, der in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen für alle Mischungen gleich ist. $S(q = 0)$ kann mit Hilfe der RPA (random phase approximation) für verschiedene Molekulargewichte

berechnet werden. Aus den Messungen der Mischungen mit identischem Soretkoeffizienten kann die Proportionalitätskonstante zwischen dem Soretkoeffizienten und dem Strukturfaktor ermittelt werden. Damit war eine Vorhersage des Soretkoeffizienten für Mischungen mit anderen Molekulargewichtskombinationen möglich (Abb. 6.13, S. 111).

Die Transportkoeffizienten der Mischungen PDMS 860 / PEMS 979, PDMS 16398 / PEMS 21970 und PDMS 10100 / PEMS 9161 wurden als Funktion der Konzentration untersucht. Der Thermodiffusionskoeffizient aller drei Mischungen ist eine langsam variierende Funktion der Konzentration und steigt um so stärker an, je größer die Konzentration von PDMS wird. Der Thermodiffusionskoeffizient verhält sich damit umgekehrt wie die Viskositätswerte der Mischung. Bei großen Temperaturabständen zur Spinodalen kann man den Wechselwirkungsterm im Strukturfaktor vernachlässigen (Abb. 6.17, S. 116). Der Diffusionskoeffizient ist als Folge dieser Vereinfachung bei symmetrischen Polymermischungen ($N = N_A = N_B$) nur von der Kettenlänge N und dem kinetischen Koeffizienten abhängig (Gl. 6.22, S. 116). Im Soretkoeffizienten kürzt sich nach den bisherigen Ergebnissen der konzentrationsabhängige Reibungsanteil heraus, so daß S_T keine Funktion der Konzentration, sondern nur proportional zur Kettenlänge ist. Aus der ermittelten Proportionalitätskonstante der massenabhängigen Messungen der Transportkoeffizienten kann somit der konzentrationsunabhängige Soretkoeffizient über die RPA berechnet werden. Für die Mischungen PDMS 860 / PEMS 979 und PDMS 10100 / PEMS 9161 war eine zufriedenstellende Vorhersage des Soretkoeffizienten möglich (Abb. 6.19, S. 118 und Abb. 6.18, S. 117). Die Soretkoeffizienten sind unabhängig von der Konzentration. Bei länger-kettigen Polymeren kann der Wechselwirkungsterm im Strukturfaktor aufgrund der Nähe zur Spinodalen nicht mehr für alle Konzentrationen vernachlässigt werden. Der Soretkoeffizient wird somit bei diesen Mischungen konzentrationsabhängig (Abb. 6.19, S. 118 und Abb. 6.18, S. 117). Für eine korrekte Berechnung muß die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters, und damit die Konzentrationsabhängigkeit des Flory-Huggins-Parameters, bekannt sein. Für den Fall $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ ist der Flory-Huggins-Parameter für die Mischung PDMS 16398 / PEMS 22800 und PDMS 10100 / PEMS 9161 bekannt, so daß wie bereits bei den massenabhängigen Messungen gezeigt wurde, der Soretkoeffizient berechnet werden kann (Abb. 6.13, S. 111).

Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist, daß bei der Mischung PDMS / PEMS die lokale Reibung im Soretkoeffizienten nicht mehr auftritt. Diese experimentelle Erkenntnis konnte sowohl aus den massen- und konzentrationsabhängigen Messungen als auch aus den Messungen an der kritischen Probe im Mean-Field-Gebiet herausgearbeitet werden. Mit Hilfe der RPA kann deshalb der Soretkoeffizient als rein statische Größe berechnet werden. Die Massenabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten kann durch Endgruppeneffekte der Polymere erklärt werden. Der Thermodiffusionskoeffizient ist eine schwach variierende Funktion der Konzentration, und seine Aktivierungsenergie ist unabhängig von der Molekularmasse der Mischungspartner. Im Gegensatz zum Diffusions- und zum Soretkoeffizienten zeigt der Thermodiffusionskoeffizient kein kritisches Verhalten.

Die Experimente im Zweiphasengebiet zeigen, daß es möglich ist, in die Probe ein Temperaturgitter einzuschreiben und daß das Entmischungsmuster während der spinodalen Entmischung auf Mikrometerebene beeinflusst werden kann. Polymermischungen sind zu

diesem Zweck sehr gut geeignet, weil, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, der Soretkoeffizient mit ansteigender Molekularmasse zunimmt und am kritischen Punkt divergiert. Ein fokussierter Laserstrahl wurde zum lokalen Erhitzen der Probe verwendet. Bei Küvetten, die einer Ebene senkrecht zum Gravitationsfeld ausgerichtet sind, werden Konvektionseinflüsse vermieden und eine ringförmige Struktur kann über den Effekt der Thermodiffusion eingeschrieben werden (Abb.7.9, S.131). Die Experimente im Zweiphasengebiet sind noch rein qualitativer Natur. Zum Vergleich der Experimente mit theoretischen Modellrechnungen von KREKHOV und KRAMER ist in Zukunft eine quantitative Untersuchung notwendig.

8.2 Ausblick

Diese Arbeit hat erste Einblicke in das komplexe Thema der Thermodiffusion in Polymermischungen geliefert. Für ein tiefergehendes Verständnis der Korrelation zwischen Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizient wäre eine Untersuchung der Selbstdiffusionskoeffizienten von PDMS und PEMS für verschiedene Molekulargewichte interessant. Aufgrund der gefundenen Korrelation stellt sich die Frage, ob die Mischungsregeln für den Diffusionskoeffizienten mit *slow mode*- und *fast mode*-Theorie auf den Thermodiffusionskoeffizienten übertragen werden können. Dazu sind umfangreichere Experimente zur Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten nötig. Zur weiteren Untersuchung der Molekulargewichtsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten müssen Experimente an sehr kurzkettigen Polymermischungen durchgeführt werden. Damit ist ein Test der vorgeschlagenen Modellgleichung, die den Effekt der Endgruppen berücksichtigt, möglich. Desweiteren kann diese Arbeit als Startpunkt für völlig neuartige Experimente dienen, z.B. kann man die Polymermischung PDMS / PEMS mit einem niedermolekularen Lösungsmittel versetzen und ein Verständnis für mehrkomponentige Mischungen erwerben. Erste Testmessungen sind im Anhang D dieser Arbeit zu finden. Diese Testmessungen zeigen, daß die beiden Konzentrationsprozesse auf der Zeitachse wohl separiert sind, so daß sich die Relaxationszeiten eindeutig zuordnen lassen. Bei einer Mischung aus Polystyrol und Polymethylphenylsiloxan liegt der spinodale Entmischungspunkt in der Nähe des Glasübergangs, so daß eingeschriebene Entmischungsmuster durch weiteres Abkühlen der Probe durch den Glasübergang eingefroren werden können.

Kapitel 9

Summary

English title: Thermal diffusion in polymer blends

This work presents the first study of thermal diffusion in a polymer blend. The diffusion (D), the thermal diffusion (D_T) and the Soret (S_T) coefficients have been measured for various polymer blends by means of the holographic grating technique TDFRS. A thermal grating is written into the sample by optical absorption of a holographic interference grating, which in turn gives rise to a concentration grating. The thermal diffusion coefficient characterises the coupling of the mass flow to a temperature gradient in a multicomponent mixture. The Soret coefficient is proportional to the attainable concentration gradient.

Due to the reduced mixing entropy of polymers very few blends are known which are miscible below a temperature of 100 °C. The demixing temperatures of poly(ethylene glycol) (PEG) / poly(propylene glycol) (PPG), poly(dimethyl siloxane) with aminopropyl sidechains (PDMS-A11) / poly(isoprene) (PIP) and poly(dimethyl siloxane) (PDMS) / poly(ethyl methyl siloxane) (PEMS) fulfill this condition. Near the phase transition, on approach of the critical demixing temperature, the correlation length of the composition fluctuations diverges leading to anomalous behaviour of the transport coefficients. Because of this, both the transport coefficients near the phase transition and the crossover behaviour far away from the phase transition have been studied.

For the siloxane mixture PDMS / PEMS a quantitative determination of D , D_T and S_T was possible. In addition, the molar mass and concentration dependence of these three coefficients could be studied. The critical behaviour and the crossover behaviour of the transport coefficients near a phase transition was investigated for a mixture of PDMS 16398 / PEMS 22800 at a concentration of $c_{\text{PDMS}} = 0.548$. The diffusion coefficient consists of the kinetic coefficient (Onsager coefficient) and the structure factor. The behaviour of the diffusion coefficient for large temperature distances from the phase transition is explained by the scaling of the structure factor with mean field exponents and the thermal activation of the kinetic coefficient. The thermal activation energy is extracted from the temperature dependence of the thermal diffusion coefficient which shows no critical behaviour in the entire temperature range investigated, as predicted by dynamic renormalization group calculations and the isomorphism theory. The experimental data for the thermal diffusion

coefficient extend over a broad temperature range up to almost 60 K above T_c . The need for such data of D_T from the critical regime far out to the background had already been formulated by Folk and Moser [67]. Close to the critical temperature a renormalization of the kinetic coefficient (mode coupling) and a crossover from mean field to Ising takes place. Both effects are responsible for the critical behaviour of the diffusion coefficient. The Soret coefficient shows the same critical behaviour as the inverse critical part of the diffusion coefficient ΔD^{-1} for small reduced temperatures. In the mean field regime the thermal activation of the diffusion and the thermal diffusion coefficient cancels out in the Soret coefficient and S_T scales rather like the structure factor $S(q=0)$ than ΔD^{-1} . The cancellation of thermal activation resembles the cancellation of local friction effects which has been observed in similar experiments on semidilute to concentrated polymer solutions in the vicinity of the glass transition.

In contrast to polymer solutions the thermal diffusion coefficient of the polymer mixture PDMS / PEMS shows a molar mass dependence: D_T increases with decreasing molar mass. This mass dependence is attributed to the end groups of the polymers. The end groups have a higher mobility which leads to a reduced friction and an increase of the thermal diffusion coefficient. The data can be well fitted with a proposed model equation. The activation energy is independent of molar mass and almost identical to the one of the sample with critical concentration. This is yet another hint that the thermal diffusion coefficient is not affected by the phase transition.

The mixtures PDMS 860 / PEMS 9161, PDMS 860 / PEMS 21970, PDMS 10100 / PEMS 979 and PDMS 16398 / PEMS 979 consist of a high ($N_A \approx 100-250$) and a low molar mass ($N_B = 9$) polymer with a mass ratio of 1:1. Both the diffusion and thermal diffusion coefficient of the mixture with PDMS 860 exceed the respective coefficients of the mixture with PEMS 979. This discrepancy is no longer observed for the Soret coefficient so that local friction effects cancel out similar to the situation for the critical sample. As a consequence, S_T is proportional to the structure factor, which, according to theoretical predictions, is identical for all mixtures. $S(q=0)$ can be calculated with the help of RPA (random phase approximation) for various molecular weights. The constant of proportionality between the Soret coefficient and the structure factor can be extracted from the measurements at which the Soret coefficients are identical. From this a prediction of the Soret coefficient for mixtures with other combinations of molar mass is possible.

The mixtures PDMS 860 / PEMS 979, PDMS 16398 / PEMS 21970 and PDMS 10100 / PEMS 9161 were studied as a function of concentration. The thermal diffusion coefficient for all three mixtures is a slowly varying function of the concentration and increases stronger with increasing concentration of PDMS. Thus, the thermal diffusion coefficient behaves opposite to the viscosity of the mixture. The interaction term in the structure factor can be neglected for large temperature distances to the spinodal. As a result of this simplification the diffusion coefficient for symmetric polymer mixtures depends only on the chain length and on the kinetic coefficient. The concentration dependent kinetic coefficient vanishes in the Soret coefficient and S_T is not a function of concentration and only proportional to the chain length. With the constant of proportionality as obtained from the mass dependent measurements the concentration independent Soret coefficient can be calculated within the

random phase approximation. For the mixtures PDMS 860 / PEMS 979 and PDMS 10100 / PEMS 9161 a good agreement between theory and experiment data can be obtained. The Soret coefficients are independent of concentration. For long-chain polymers the interaction term in the structure factor can no longer be omitted for all concentrations due to the closeness to the spinodal. For a correct calculation the concentration dependence of the interaction parameter has to be known and with that the concentration dependence of the Flory Huggins parameter. In case of $c_{\text{PDMS}} = 0.50$ the Flory Huggins parameter for the mixtures PDMS 10100 / PEMS 9161 and PDMS 16398 / PEMS 22800 is known so that the Soret coefficient can be calculated as shown before by the molar mass dependent measurements.

A main result of this thesis is that local friction effects cancel out in the Soret coefficient in the mixture of PDMS / PEMS. This experimental result could be worked out both from the mass and concentration dependent measurements and from the measurements on the critical sample in the mean field regime. The Soret coefficient can be calculated with the help of RPA as a pure static quantity. The molar mass dependence of the thermal diffusion coefficient can be attributed to the end groups. The thermal diffusion coefficient is a slowly varying function of concentration and the activation energy is independent of the molar mass of the components. In contrast to the diffusion and to the Soret coefficient the thermal diffusion coefficient shows no critical behaviour.

The experiments in the two phase region show that a composition pattern can be written into the sample and that the decomposition pattern during spinodal decomposition can be manipulated on a micrometer lengthscale. Polymer blends are well suited for such experiments because their Soret coefficient increases with molar mass and diverges at a phase transition. A focused laser beam has been used for local heating of the sample. For Cuvettes which are oriented in a plane perpendicular to gravity the influence of convection can be omitted and a rim-like structure can be observed. The experiments were conducted in a qualitative manner. In the future a more quantitative investigation is necessary to compare the experiments with model calculations by KREKHOV and KRAMER.

Anhang A

Ergänzungen zur Theorie

A.1 Berechnung der chemischen Potentiale

An dieser Stelle soll im Besonderen noch einmal auf die Ableitungen der freien Mischungsenthalpie ΔG_m (normiert auf die dazu entsprechende Größe) nach Teilchenzahl n_A , Teilchenzahlbrüchen $x = x_A = n_A/(n_A + n_B)$, Massenbrüchen $c = c_A = n_A N_A m_A / (n_A N_A m_A + n_B N_B m_B)$ und Volumenbrüchen $\Phi = \Phi_A = n_A N_A / (n_A N_A + n_B N_B)$ eingegangen werden. Die freie Mischungsenthalpie ΔG_m enthält als unabhängige Variablen den Druck p , die Temperatur T und die Teilchenzahlen n_A, n_B der beiden Komponenten A und B . Das Differential berechnet sich deshalb zu

$$d\Delta G_m = \dots + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B, \quad (\text{A.1})$$

woraus man die Berechnung des chemischen Potentials der Komponente A zu

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \mu_A \quad (\text{A.2})$$

folgt. Das chemische Potential eines Polymers μ_A^{poly} kann aus der Flory-Huggins-Gleichung (Gleichung 2.4)

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \bar{n} k T \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \right) \\ &= k T (n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B + \bar{n} \chi \Phi_A \Phi_B) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

erhalten werden, wobei die Gesamtteilchenzahl an Monomeren durch $\bar{n} = n_A N_A + n_B N_B$ gegeben ist. Bei der Berechnung des chemischen Potentials μ_A^{poly} muß man jedoch berücksichtigen, daß Φ_A, Φ_B und $\bar{n}$ von n_A abhängen. Die Ableitungen dieser drei Größen nach n_A sollen deshalb im folgenden berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \frac{\bar{n} N_A - n_A N_A n_A}{\bar{n}^2} = \frac{n_B N_B N_A}{\bar{n}^2} = \frac{\Phi_B N_A}{\bar{n}}, \quad (\text{A.4})$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = \left(\frac{\partial(1-\Phi_A)}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = -\frac{\Phi_B N_A}{\bar{n}}, \quad (\text{A.5})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = N_A. \quad (\text{A.6})$$

Mit diesen Hilfsrechnungen kann das chemische Potential des Polymers $\mu_A^{\text{poly}} = \mu_A$ berechnet werden

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} &= kT \left[\ln \Phi_A + n_A \frac{1}{\Phi_A} \frac{\Phi_B N_A}{\bar{n}} - n_B \frac{1}{\Phi_B} \frac{\Phi_B N_A}{\bar{n}} \right. \\ &\quad \left. + \chi \left(N_A \Phi_A \Phi_B + \bar{n} \frac{\Phi_B N_A}{\bar{n}} \Phi_B - \bar{n} \Phi_A \frac{\Phi_B N_A}{\bar{n}} \right) \right] \\ \mu_A^{\text{poly}} &= kT \left(\ln \Phi_A + \Phi_B \left(1 - \frac{N_A}{N_B} \right) + \chi N_A \Phi_B^2 \right). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Das chemische Potential des Monomers μ_A^{mono} ergibt sich, indem man durch den Polymerisationsgrad N_A des Polymers dividiert:

$$\frac{\mu_A^{\text{poly}}}{N} = \mu_A^{\text{mono}} = kT \left(\frac{\ln \Phi_A}{N_A} + \frac{\Phi_B}{N_A} - \frac{\Phi_B}{N_B} + \chi \Phi_B^2 \right) \quad (\text{A.8})$$

Das chemische Potential des Polymers B erhält man durch Austausch von N_A in N_B , Φ_A in Φ_B und Φ_B in Φ_A :

$$\mu_B^{\text{poly}} = kT \left(\ln \Phi_B + \Phi_A \left(1 - \frac{N_B}{N_A} \right) + \chi N_B \Phi_A^2 \right) \quad (\text{A.9})$$

A.1.1 Überprüfung der Gibbs-Duhem-Relation

Nachdem im Abschnitt zuvor die chemischen Potentiale der beiden Polymere A und B berechnet worden sind, ist allerdings noch nicht gesichert, daß bei Anwendung der Gibbs-Duhem-Relation

$$\Delta G_m = n_A \mu_A^{\text{poly}} + n_B \mu_B^{\text{poly}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (\text{A.10})$$

tatsächlich wieder die freie Mischungsenthalpie ΔG_m erhalten wird. Dies soll im folgenden überprüft werden:

$$\begin{aligned} n_A \mu_A + n_B \mu_B &= kT \left(n_A \ln \Phi_A + n_A \Phi_B - n_A \Phi_B \frac{N_A}{N_B} + n_A \chi N_A \Phi_B^2 \right. \\ &\quad \left. + n_B \ln \Phi_B + n_B \Phi_A - n_B \Phi_A \frac{N_B}{N_A} + n_B \chi N_B \Phi_A^2 \right) \\ &= kT \left(n_A \ln \Phi_A + n_A \Phi_B \frac{N_A \bar{n}}{N_A \bar{n}} - n_A \Phi_B \frac{N_A}{N_B} \frac{\bar{n}}{\bar{n}} + n_A \chi N_A \Phi_B \frac{n_B N_B}{\bar{n}} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + n_B \ln \Phi_B + n_B \Phi_A \frac{N_B \bar{n}}{N_B \bar{n}} - n_B \Phi_A \frac{N_B}{N_A} \frac{\bar{n}}{\bar{n}} + n_B \chi N_B \Phi_A \frac{n_A N_A}{\bar{n}} \Big) \\
& = kT \left(n_A \ln \Phi_A + \Phi_A \Phi_B \frac{\bar{n}}{N_A} - \Phi_A \Phi_B \frac{\bar{n}}{N_B} + \chi \Phi_A \Phi_B n_B N_B \right. \\
& + n_B \ln \Phi_B + \Phi_B \Phi_A \frac{\bar{n}}{N_B} - \Phi_B \Phi_A \frac{\bar{n}}{N_A} + \chi \Phi_B \Phi_A n_A N_A \Big) \\
& = kT (n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \bar{n})
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Dieses Ergebnis stimmt mit A.3 überein, so daß die Flory-Huggins-Theorie die Gibbs-Duhem-Relation erfüllt.

A.1.2 Ableitung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m nach Molbruch x , Volumenbruch Φ und Massenbruch c

Zur Berechnung der Ableitung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m nach dem Teilchenzahlbruch $x = n_A/n^{\text{poly}}$ dividiert man die Gibbs-Duhem-Relation A.10 durch die Gesamtteilchenzahl $n^{\text{poly}} = n_A + n_B$ an Polymeren und differenziert dies nach dem Teilchenzahlbruch x :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m / n^{\text{poly}}}{\partial x} \right)_{\bar{n}, p, T} = \left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial x} \right)_{\bar{n}, p, T} = \mu_A^{\text{poly}} - \mu_B^{\text{poly}} = \mu_A - \mu_B = \mu \tag{A.12}$$

Auf ähnliche Art lassen sich die anderen Ableitungen berechnen. Nur dividiert man hier die freie Mischungsenthalpie ΔG_m durch die Gesamtteilchenzahl an Monomeren $\bar{n} = n_A N_A + n_B N_B$ bzw. durch die Gesamtmasse $m_{\text{ges}} = n_A N_A m_A + n_B N_B m_B$ und leitet den Quotienten nach Volumenbruch $\Phi = n_A N_A / \bar{n}$ bzw. Massenbruch $c = n_A N_A m_A / m_{\text{ges}}$ ab. Damit ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m / \bar{n}}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n}, p, T} = \left(\frac{\partial \Delta \hat{g}_m}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n}, p, T} = \mu_A^{\text{mono}} - \mu_B^{\text{mono}} = \hat{\mu} \quad \text{bzw.} \tag{A.13}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m / m_{\text{ges}}}{\partial c} \right)_{\bar{n}, p, T} = \left(\frac{\partial \Delta g'_m}{\partial c} \right)_{\bar{n}, p, T} = \frac{\mu_A}{N_A m_A} - \frac{\mu_B}{N_B m_B} = \mu' \tag{A.14}$$

Die Gleichung A.14 wurde bereits in Abschnitt 2.4.2 unter Verwendung der Gleichungen 2.68 und 2.69 hergeleitet. Damit sind die drei chemischen Potentiale μ , $\hat{\mu}$ und μ' bezüglich Teilchenzahlbruch x , Volumenbruch Φ und Massenbruch c definiert. Interessant ist nun noch, wie die chemischen Potentiale ineinander umgerechnet werden. Dies wird explizit anhand der Umrechnung von $\hat{\mu}$ in μ' im folgenden Abschnitt gezeigt.

A.1.3 Umrechnung des chemischen Potentials μ' in $\hat{\mu}$

Ausgangspunkt für diese Umrechnung bildet eine Veröffentlichung von M. A. Anisimov et al. [5], der im Anhang dieser Veröffentlichung Beziehungen zwischen thermodynamischen

Größen und Transportkoeffizienten binärer Mischungen bezogen auf Einheitsmasse und auf Teilchenzahl analysiert. Die Umrechnung zwischen freier Mischungsenthalpie pro Masseneinheit $\Delta g'_m$ und freier Mischungsenthalpie pro Monomer bzw. Gitterplatz $\Delta \hat{g}_m$ ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta g'_m = \Delta \hat{g}_m \frac{\bar{n}}{m_{\text{ges}}} = \Delta \hat{g}_m \frac{1}{M} \quad (\text{A.15})$$

Die neue Größe $M = m_{\text{ges}}/\bar{n}$ ist als die mittlere Masse der Mischung pro Gitterplatz definiert. Das chemische Potential μ' berechnet sich aus Gleichung A.15 als Ableitung nach dem Massenbruch c :

$$\mu' = \left(\frac{\partial \Delta g'_m}{\partial c} \right)_{\bar{n},p,T} = \left(\frac{\partial \Delta \hat{g}_m}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right)_{\bar{n},p,T} \frac{1}{M} - \Delta \hat{g}_m \frac{1}{M^2} \left(\frac{\partial M}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right)_{\bar{n},p,T} \quad (\text{A.16})$$

Die Ableitung $(\partial M/\partial \Phi)_{\bar{n},p,T}$ kann aus $M = \Phi m_A + (1 - \Phi)m_B$ zu

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n},p,T} = m_A - m_B \quad (\text{A.17})$$

kombiniert werden. Ausgangspunkt zur Berechnung der Ableitung $(\partial \Phi/\partial c)_{\bar{n},p,T}$ ist die Verknüpfung zwischen Volumenbruch und Massenbruch:

$$c = \frac{m_A}{M} \Phi \quad (\text{A.18})$$

Damit kann nun die Ableitung $(\partial c/\partial \Phi)_{\bar{n},p,T}$ gefolgert werden:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n},p,T} &= \frac{m_A}{M} - m_A \Phi \frac{1}{M^2} \left(\frac{\partial M}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n},p,T} \\ &= \frac{m_A}{M} - \frac{m_A}{M^2} (\Phi m_A - \Phi m_B) \\ &= \frac{m_A}{M} - \frac{m_A}{M^2} (M - m_B) \\ &= \frac{m_A m_B}{M^2} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Diese Zwischenergebnisse setzt man in A.16 ein und erhält eine Beziehung zur Berechnung des chemischen Potentials μ' aus der freien Mischungsenthalpie pro Gitterzelle $\Delta \hat{g}_m$ und dem chemischen Potential $\hat{\mu}$:

$$\mu' = \frac{M}{m_A m_B} \hat{\mu} - \frac{m_A - m_B}{m_A m_B} \Delta \hat{g}_m \quad (\text{A.20})$$

Für den Diffusionskoeffizienten D ist auch die Umrechnung der Größen $(\partial \mu'/\partial c)_{\bar{n},p,T}$ und $(\partial \hat{\mu}/\partial \Phi)_{\bar{n},p,T}$ ineinander interessant. Dazu muß Gleichung A.20 noch einmal nach c differenziert werden:

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{\bar{n},p,T} = \frac{\hat{\mu}}{m_A m_B} \left(\frac{\partial M}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right)_{\bar{n},p,T} + \frac{M}{m_A m_B} \left(\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right)_{\bar{n},p,T}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{m_A - m_B}{m_A m_B} \left(\frac{\partial \Delta \hat{g}_m}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial c} \right)_{\bar{n}, p, T} \\
& = \frac{M^2 \hat{\mu}}{m_A^2 m_B^2} (m_A - m_B) + \frac{M^3}{m_A^2 m_B^2} \left(\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n}, p, T} \\
& - \frac{M^2 \hat{\mu}}{m_A^2 m_B^2} (m_A - m_B) = \\
& \left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{\bar{n}, p, T} = \frac{M^3}{m_A^2 m_B^2} \left(\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial \Phi} \right)_{\bar{n}, p, T} \quad (A.21)
\end{aligned}$$

A.2 Graphische Bestimmung der koexistierenden Phasen

In Abschnitt 2.2.1 dieser Arbeit wurde bereits festgestellt, daß für unsymmetrische Kurvenverläufe der Mischungsenthalpie ΔG_m die koexistierenden Phasen nicht in den lokalen Minima der Kurve liegen. Deshalb soll im folgenden ein allgemeines graphisches Verfahren zur Bestimmung dieser koexistierenden Phasen vorgestellt werden. Dazu stellt man Gleichung A.3 noch einmal allgemeiner als

$$\Delta G_m = \bar{n} k T f(\Phi_A) \quad (A.22)$$

dar. Die Berechnung des chemischen Potentials erfolgt mit Hilfe der Gleichungen A.2, A.4 und A.6 zu

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} & = \mu_A = k T f(\Phi_A) \left(\frac{\partial \bar{n}}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} + k T \bar{n} \left(\frac{\partial f}{\partial \Phi_A} \frac{\partial \Phi_A}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \\
& = N_A \left(k T f(\Phi_A) + k T \Phi_B \left(\frac{\partial f}{\partial \Phi_A} \right)_{T, p, n_B} \right). \quad (A.23)
\end{aligned}$$

Mit dieser Gleichung ist μ_A/N_A durch

$$\frac{\mu_A}{N_A} = \frac{\Delta G_m}{\bar{n}} - \Phi_B \left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})}{\partial \Phi_B} \right)_{T, p, n_B} \quad (A.24)$$

gegeben, wodurch man auch

$$\frac{\mu_B}{N_B} = \frac{\Delta G_m}{\bar{n}} - \Phi_A \left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})}{\partial \Phi_A} \right)_{T, p, n_A} = \frac{\Delta G_m}{\bar{n}} + (1 - \Phi_B) \left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})}{\partial \Phi_B} \right)_{T, p, n_A} \quad (A.25)$$

folgern kann. Die beiden Ableitungen in den Gleichungen A.24 und A.25 sind gleich,

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})}{\partial \Phi_B} \right)_{T, p, n_B} = \left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})}{\partial \Phi_B} \right)_{T, p, n_A}, \quad (A.26)$$

da der Quotient $\Delta G_m/\bar{n}$ nicht explizit von den Teilchenzahlen n_A und n_B abhängt, was anhand von Gleichung A.3 nachgeprüft werden kann. Nun bildet man die Differenz der Gleichungen A.24 und A.25 und bekommt folgende Gleichung

$$\frac{\mu_A}{N_A} - \frac{\mu_B}{N_B} = \left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})}{\partial \Phi_A} \right)_{T,p} . \quad (\text{A.27})$$

Es wird ein zweiphasiges System mit den koexistierenden Phasen α und β betrachtet. Damit zwei koexistierende Phasen α und β im Gleichgewicht sind, müssen die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten gleich sein [129]:

$$(\mu_A)^\alpha = (\mu_A)^\beta, \quad (\mu_B)^\alpha = (\mu_B)^\beta \quad (\text{A.28})$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann man mit Hilfe von A.27 schließen, daß die Ableitung der Kurve $(\Delta G_m/\bar{n})$ nach Φ_A in den Punkten Φ_A^α und Φ_A^β gleich ist:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_m(\Phi_A^\alpha)/\bar{n})}{\partial \Phi_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial(\Delta G_m(\Phi_A^\beta)/\bar{n})}{\partial \Phi_A} \right)_{T,p} \quad (\text{A.29})$$

Dieses Ergebnis setzt man letztendlich in Gleichung A.25 ein und nützt noch einmal die Gleichheit der chemischen Potentiale in beiden Gleichgewichtsphasen aus, woraus sich die zwei Gleichungen

$$\frac{\Delta G_m(\Phi_A^\alpha)/\bar{n} - \Delta G_m(\Phi_A^\beta)/\bar{n}}{\Phi_A^\alpha - \Phi_A^\beta} = \left(\frac{\partial(\Delta G_m(\Phi_A^\alpha)/\bar{n})}{\partial \Phi_A} \right)_{T,p} \quad (\text{A.30})$$

und

$$\frac{\Delta G_m(\Phi_A^\alpha)/\bar{n} - \Delta G_m(\Phi_A^\beta)/\bar{n}}{\Phi_A^\alpha - \Phi_A^\beta} = \left(\frac{\partial(\Delta G_m(\Phi_A^\beta)/\bar{n})}{\partial \Phi_A} \right)_{T,p} . \quad (\text{A.31})$$

ergeben. Die graphische Lösung dieser Gleichung ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die gemeinsame Tangente an die Kurve $(\Delta G_m/\bar{n})$ bestimmt die beiden Gleichgewichtsphasen Φ_A^α und Φ_A^β . Nur wenn $\Delta G_m(\Phi_A^\alpha)/\bar{n} = \Delta G_m(\Phi_A^\beta)/\bar{n}$ ist, fallen die Gleichgewichtsphasen mit dem Extremum von $\Delta G_m/\bar{n}$ zusammen.

Zum Schluß formt man Gleichung A.25 zur Bestimmung der Achsenabschnitte in

$$\frac{\Delta G_m(\Phi_A^\alpha)}{\bar{n}} = \Phi_A^\alpha \left(\frac{\partial(\Delta G_m/\bar{n})(\Phi_A^\alpha)}{\partial \Phi_A} \right)_{T,p,n_A} + \frac{\mu_B}{N_B} \quad (\text{A.32})$$

um, was die Geradengleichung der gemeinsamen Tangente im Punkt $(\Phi_A^\alpha, \Delta G_m(\Phi_A^\alpha)/\bar{n})$ darstellt. Der letzte Term in dieser Gleichung ist der Achsenabschnitt μ_B/N_B bei $\Phi_A = 0$. Analoges gilt für Gleichung A.24, womit der Achsenabschnitt bei $\Phi_A = 1$ durch μ_A/N_A gegeben ist. Dies ist zur Veranschaulichung ebenfalls in Abbildung A.1 zu sehen.

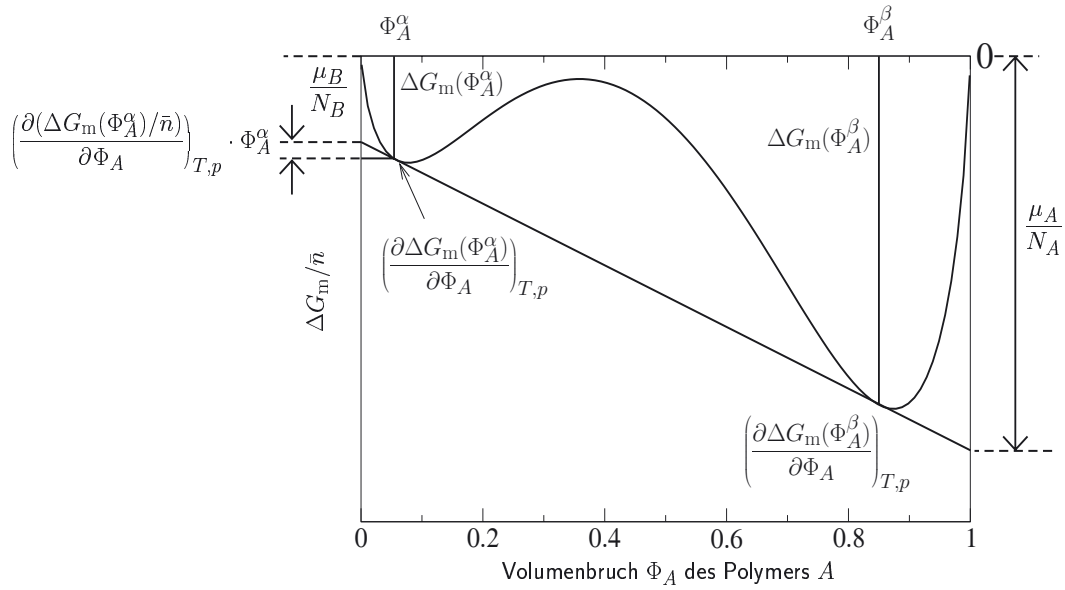


Abbildung A.1: Die koexistierenden Phasen Φ_A^α und Φ_A^β bestimmen sich aus den Schnittpunkten der gemeinsamen Tangente, die an die freie Mischungsenthalpie, normiert auf die Gesamtzahl der Monomere, $\Delta G_m(\Phi_A)/\bar{n}$ angelegt werden kann. Die Achsenabschnitte dieser Tangente sind durch die chemischen Potentiale μ_A/N_A und μ_B/N_B der Monomere gegeben.

A.3 Verallgemeinerte homogene Funktionen

Eine homogene Funktion des Grades p mit zwei Variablen u, v wird durch folgendes Verhalten für alle λ definiert [50]

$$g(\lambda u, \lambda v) = \lambda^p g(u, v). \quad (\text{A.33})$$

Diese Gleichung ergibt mit $\lambda = 1/u$:

$$g(u, v) = u^p g(1, v/u) = u^p G(v/u), \quad (\text{A.34})$$

so daß eine homogene Funktion mit zwei Variablen zu einer Funktion mit einer Variablen skaliert. Hankey und Stanley [88] führten das Konzept einer verallgemeinerten homogenen Funktion ein, die die Relation

$$g(\lambda^a u, \lambda^b v) = \lambda g(u, v) \quad (\text{A.35})$$

erfüllt. Wählt man für $\lambda = u^{-1/a}$, findet man die Verallgemeinerung von Gleichung A.35 zu

$$g(u, v) = u^{1/a} g(1, v/u^{b/a}) = u^{1/a} G(v/u^{b/a}). \quad (\text{A.36})$$

Ein Beispiel dieser Beziehung ist die Gleichung 2.129.

A.4 Ergänzungen zur spinodalen Entmischung

A.4.1 Fouriertransformation von $\nabla \vec{j}_v(r)$

In Gleichung 2.160 ist der Diffusionsstrom gegeben:

$$\vec{j}_v(r) = -\frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r}' L(r-r') \nabla' \frac{\hat{\mu}(r')}{kT}$$

Im folgenden soll die Fouriertransformation von $\nabla \vec{j}_v(r)$ berechnet werden. Die Divergenz des Diffusionsstromes läßt sich durch Verschiebung der Ableitung von r auf r' und mittels partieller Integration (das Oberflächenintegral verschwindet im Unendlichen) umformen:

$$\begin{aligned} \nabla \vec{j}_v(r) &= -\frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r}' \nabla L(r-r') \nabla' \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \\ &= \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r}' \nabla' L(r-r') \nabla' \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \\ &= -\frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r}' L(r-r') \nabla'^2 \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

Die Fouriertransformation wird so definiert, daß die Größe im Realraum $\nabla \vec{j}_v(r)$ und die transformierte Größe $\nabla \vec{j}_v(q)$ die gleichen physikalischen Einheiten haben:

$$\nabla \vec{j}_v(q) = \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \nabla \vec{j}_v(r) \quad (\text{A.38})$$

Die Rücktransformation ist folglich:

$$\nabla \vec{j}_v(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_V d^3\vec{q} \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \nabla \vec{j}_v(q) \quad (\text{A.39})$$

Damit kann die Fouriertransformation von $\nabla \vec{j}_v(q)$ berechnet werden:

$$\begin{aligned} \nabla \vec{j}_v(q) &= -\frac{1}{V^2} \iint_{V^2} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \exp(i\vec{q}\vec{r}) L(r-r') \nabla'^2 \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \\ &= -\frac{1}{V^2} \iint_{V^2} d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}' \exp(i\vec{q}(\vec{r}' + \vec{r}'')) L(r'') \nabla'^2 \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \\ &= -\frac{L(q)}{V} \int_V d^3\vec{r}' \frac{\hat{\mu}(r')}{kT} \nabla'^2 \exp(i\vec{q}\vec{r}') \\ &= L(q) q^2 \frac{\hat{\mu}(q)}{kT} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

$\vec{r}$ wurde durch $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}''$ substituiert.

A.4.2 Zusammenhang zwischen Strukturfaktor $S(q)$ und $\langle |\phi(q)|^2 \rangle$

Die Fouriertransformationen zwischen $\phi(r)$ und $\phi(q)$ sind wie im Abschnitt zuvor definiert:

$$\phi(q) = \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \phi(r) \quad (\text{A.41})$$

$$\phi(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_V d^3\vec{q} \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \phi(q) \quad (\text{A.42})$$

Damit sind die Größen $\phi(q)$ und $\phi(r)$ einheitenlos. Mit diesen Definitionen kann $\langle |\phi(q)|^2 \rangle = \langle \phi(q)\phi(-q) \rangle$ berechnet werden:

$$\langle \phi(q)\phi(-q) \rangle = \left\langle \frac{1}{V^2} \iint_{V^2} d^3\vec{r}' d^3\vec{r}'' \exp(i\vec{q}(\vec{r}' - \vec{r}'')) \phi(r')\phi(r'') \right\rangle \quad (\text{A.43})$$

Die thermische Mittelung von $\langle \phi(r')\phi(r'') \rangle$ berechnet sich zu:

$$\begin{aligned} \langle \phi(r')\phi(r'') \rangle &= \langle (\Phi_A(r') - \Phi_A)(\Phi_A(r'') - \Phi_A) \rangle \\ &= \langle \Phi_A(r')\Phi_A(r'') \rangle - \langle \Phi_A(r') \rangle \langle \Phi_A \rangle - \langle \Phi_A(r'') \rangle \langle \Phi_A \rangle + \langle \Phi_A \rangle^2 \\ &= \langle \Phi_A(r')\Phi_A(r'') \rangle - \langle \Phi_A \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

Für ein homogenes System gilt:

$$\langle \Phi_A(r')\Phi_A(r'') \rangle = \langle \Phi_A(r' - r'')\Phi_A(0) \rangle \quad (\text{A.45})$$

Substituiert man in Gleichung A.43 $r' - r''$ durch r , erhält man:

$$\begin{aligned} \langle \phi(q)\phi(-q) \rangle &= \frac{1}{V^2} \iint_{V^2} d^3\vec{r}' d^3\vec{r}'' \exp(i\vec{q}(\vec{r}' - \vec{r}'')) \langle \phi(r')\phi(r'') \rangle \\ &= \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) (\langle \Phi_A(r)\Phi_A(0) \rangle - \langle \Phi_A \rangle^2) \\ &= \frac{1}{V} \int_V d^3\vec{r} \exp(i\vec{q}\vec{r}) G^{(2)}(r) \\ &= \frac{a^3}{V} S(q) \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

Der Strukturfaktor $S(q=0)$ wurde in Gleichung 2.31 definiert. Damit ergibt sich folgendes Endergebnis:

$$S(q) = \frac{V}{a^3} \langle |\phi(q)|^2 \rangle = \bar{n} \langle |\phi(q)|^2 \rangle \quad (\text{A.47})$$

$\bar{n}$ war die Gesamtzahl der Gitterplätze.

A.4.3 Anmerkung zur Definition des Strukturfaktors bei Strobl

Strobl [195] definiert seinen Strukturfaktor $S_c(q)$ in Gleichung A.126 in binären Mischungen als ($\mathcal{N}_c$ wurde durch $\bar{n}$ ersetzt):

$$\begin{aligned}
 S_c(q) &\equiv \frac{1}{\bar{n}} \langle |C(q)|^2 \rangle \\
 &= \frac{V}{\bar{n}} \int_V d^3r \exp(i\vec{q}\vec{r}) (\langle c_m(r)c_m(0) \rangle - \langle c_m \rangle^2) \\
 &= a^3 \int_V d^3r \exp(i\vec{q}\vec{r}) (\langle c_m(r)c_m(0) \rangle - \langle c_m \rangle^2) \tag{A.48}
 \end{aligned}$$

c_m ist bei Strobl die lokale Monomerdichte einer Komponente. c_m kann durch $c_m(r) = \Phi_A(r)/a^3$ ausgedrückt werden. Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung A.48 ein, ergibt sich:

$$S_c(q) = \frac{1}{a^3} \int_V d^3r \exp(i\vec{q}\vec{r}) (\langle \Phi_A(r)\Phi_A(0) \rangle - \langle \Phi_A \rangle^2) \tag{A.49}$$

Beide Definitionen $S_c(q)$ und $S(q)$ sind also äquivalent.

Anhang B

Überprüfung der Gültigkeit der vereinfachten Diffusionsgleichung

Zur Auswertung von Meßkurven, die mit der Meßmethode TDFRS aufgenommen worden sind, wird die vereinfachte Diffusionsgleichung verwendet. Das bedeutet, daß der Nablaoperator in Gleichung 2.81 an den Transportkoeffizienten vorbeigeschoben wird und eine Konzentrationsabhängigkeit der Transportkoeffizienten nicht berücksichtigt wird. Es soll deshalb abgeschätzt werden, ob bei der Größe der Soretkoeffizienten in dieser Arbeit diese Näherung noch erlaubt ist. Ausgehend von Gleichung 2.81 und 2.85 schreibt sich diese Gleichung zu

$$\begin{aligned}(\partial c/\partial t) &= (\nabla D)(\nabla c) + D(\Delta c) + ((\nabla c) - 2c(\nabla c))D_T(\nabla T) \\ &+ c(1-c)(\nabla D_T)(\nabla T) + c(1-c)D_T(\Delta T),\end{aligned}\tag{B.1}$$

wenn die Ortsabhängigkeit und die damit verbundene Konzentrationsabhängigkeit jeder Größe in Betracht gezogen werden soll. Die Terme ∇D und ∇D_T können durch $(\partial D/\partial c)\nabla c$ und $(\partial D_T/\partial c)\nabla c$ ersetzt werden:

$$\begin{aligned}(\partial c/\partial t) &= (\partial D/\partial c)(\nabla c)^2 + D(\Delta c) + ((\nabla c) - 2c(\nabla c))D_T(\nabla T) \\ &+ c(1-c)(\partial D_T/\partial c)(\nabla c)(\nabla T) + c(1-c)D_T(\Delta T)\end{aligned}\tag{B.2}$$

Betrachtet man nur lineare Terme in den Gradienten (∇T) , (∇c) und vernachlässigt Terme wie $(\nabla T)(\nabla c)$ und $(\nabla c)^2$, gelangt man zu

$$(\partial c/\partial t) = D(\Delta c) + c(1-c)D_T(\Delta T)\tag{B.3}$$

Dabei hat man vorausgesetzt, daß nur kleine Variationen in Konzentration $c = c_0 + \delta c$ und Temperatur $T = T_0 + \delta T$ auftreten. Der Term $c(1-c)$ wird dadurch zu

$$c(1-c) = c_0(1-c_0) + \delta c(1-2c_0-\delta c).\tag{B.4}$$

Setzt man die Terme $c = c_0 + \delta c$ und $T = T_0 + \delta T$ in Gleichung B.3 ein und läßt Terme wie $(\Delta T)\delta c$ und $(\nabla T)(\nabla c)$ weg, resultiert daraus die Arbeitsgleichung wie sie in den

Experimenten verwendet worden ist:

$$(\partial\delta c/\partial t) = D(\Delta\delta c) + c_0(1 - c_0)D_T(\Delta\delta T) \quad (\text{B.5})$$

Der stationäre Zustand dieser Gleichung $(\partial c/\partial t) = 0$ ist durch

$$\delta c = -S_T c_0(1 - c_0)\delta T \quad (\text{B.6})$$

gegeben.

Zur Fehlerabschätzung, die mit diesen Näherungen gemacht werden, werden die Terme $c = c_0 + \delta c$ und $T = T_0 + \delta T$ in die Gleichung B.1 eingesetzt:

$$\begin{aligned} \underline{(\partial\delta c/\partial t)} &= \underline{(\partial D/\partial c)(\nabla\delta c)^2} + \underline{D(\Delta\delta c)} + ((\nabla\delta c) - 2c(\nabla\delta c))D_T(\vec{\nabla}\delta T) \\ &+ c(1 - c)(\partial D_T/\partial c)(\nabla\delta c)(\nabla\delta T) + \underline{c_0(1 - c_0)D_T(\Delta\delta T)} \\ &+ \delta c(1 - 2c_0 - \delta c)D_T(\Delta\delta T) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Terme, die bereits in der Arbeitsgleichung enthalten sind, wurden unterstrichen. Um die Größenordnung der neu aufgetretenen Terme abzuschätzen, wird die Gleichung auf $c_0(1 - c_0)D_T\delta T$ normiert und für δc die Lösung der genäherten Diffusionsgleichung $\delta c = -S_T c_0(1 - c_0)\delta T$ verwendet. Die Ausdrücke $(\nabla^n c)$ und $(\nabla^n T)$ werden durch $(\nabla^n c) = (\nabla^n \delta c) = \delta c * \vec{q}^n$ und $(\nabla^n T) = (\nabla^n \delta T) = \delta T * \vec{q}^n$ abgeschätzt. Auf diese Weise werden nur die Amplituden addiert, und eine Verschiebung der Phasenlagen wird nicht beachtet.

Nach Ausführen dieser Schritte bleibt folgende Gleichung

$$\begin{aligned} \underline{(\partial\delta c/\partial t)} &= (\partial D/\partial c)S_T^2 c_0(1 - c_0)\delta T/D_T - \underline{1} + (\delta c - 2c\delta c)/(c_0(1 - c_0)) \\ &- c(1 - c)(\partial D_T/\partial c)/D_T S_T \delta T + \underline{1} \\ &+ \delta c(1 - 2c_0 - \delta c)/(c_0(1 - c_0)) \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

stehen. Es gilt nun die Größenordnung der nicht unterstrichenen Terme abzuschätzen, doch zuerst kann man die Gleichung weiter zusammenfassen

$$\begin{aligned} \underline{(\partial\delta c/\partial t)} &= (\partial D/\partial c)S_T^2 c_0(1 - c_0)\delta T/D_T \\ &+ c_0(1 - c_0)(\partial D_T/\partial c)/D_T S_T \delta T - \delta c(1 - 2c_0 - \delta c)(\partial D_T/\partial c)/D_T S_T \delta T \\ &+ 2\delta c(1 - 2c_0 - \delta c)/(c_0(1 - c_0)). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Zur Abschätzung der Terme erster Ordnung streicht man Terme der Ordnung δc^2 und $\delta c\delta T$ weg:

$$\begin{aligned} \underline{(\partial\delta c/\partial t)} &= (\partial D/\partial c)S_T^2 c_0(1 - c_0)\delta T/D_T \\ &+ c_0(1 - c_0)(\partial D_T/\partial c)/D_T S_T \delta T \\ &+ 2S_T \delta T(1 - 2c_0) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Damit kann die Größenordnung der einzelnen Terme berechnet werden. Man kann folgende Werte aus Experimententeil und Literatur entnehmen $S_T = 20 \text{ K}^{-1}$, $c_0 = 0.54$ und

$\delta T = 1 \times 10^{-5} K$ [116]. Nimmt man an, daß der Thermodiffusionskoeffizient sich bei einer Konzentrationsänderung um $\delta c = 0.1$ verdoppelt und der Diffusionskoeffizient aufgrund der Nähe zum Phasenübergang sich um eine Größenordnung ändert, gelangt man zu

$$c_0(1 - c_0)(\partial D_T / \partial c) / D_T S_T \delta T \approx \frac{1}{4} \times \frac{2D_T}{0.1D_T} \times 20 K^{-1} \times 10^{-5} K \approx 10^{-3}, \quad (B.11)$$

$$2S_T \delta T (1 - 2c_0) = 2 \times 20 K^{-1} \times 10^{-5} K \times 0.08 = 3.2 \times 10^{-5} \quad (B.12)$$

und

$$\begin{aligned} (\partial D / \partial c) S_T^2 c_0 (1 - c_0) \delta T / D_T &\approx \frac{10D}{0.1D} S_T c_0 (1 - c_0) \delta T \\ &\approx 100 \times 20 K^{-1} \times \frac{1}{4} \times 10^{-5} K = 5 \times 10^{-3}. \end{aligned} \quad (B.13)$$

Die Gesamtsumme dieser Terme beträgt damit ca. 0.6 % der Näherungslösung und kann damit vernachlässigt werden.

Anhang C

Projektion des Gitters durch das Mikroskopobjektiv

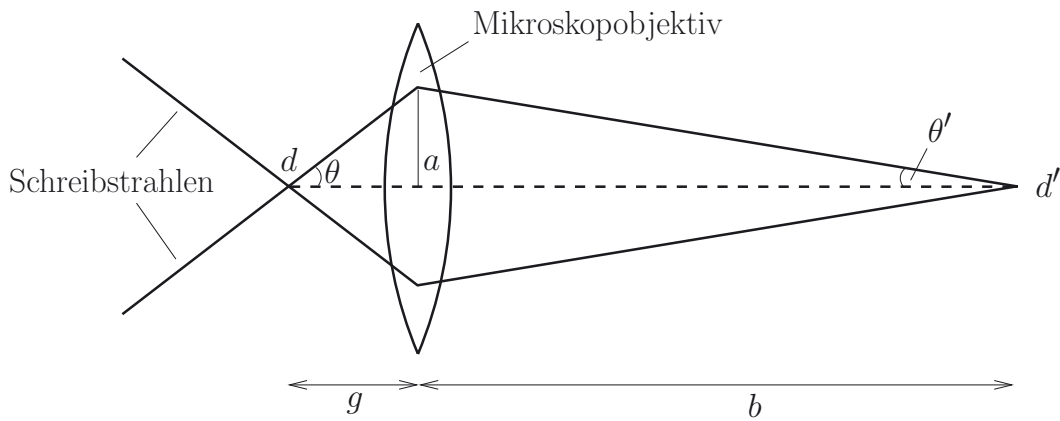


Abbildung C.1: Geometrische Abbildung des Gitters mit Streifenabstand d durch ein Mikroskopobjektiv. Nach der Abbildung beträgt der Streifenabstand d' .

Die zwei Schreibradien schneiden sich unter einem Winkel 2θ und bilden ein holographisches Gitter, dessen Streifenabstand

$$d = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (\text{C.1})$$

beträgt. Dieses Gitter wird durch ein Mikroskopobjektiv abgebildet und hat danach einen Streifenabstand d' . Diese Abbildung wird mit der Abbildung einer Strichskala verglichen, deren Strichabstand vor der Linse l und nach der Linse l' ist. Die Vergrößerung der Strichskala läßt sich dabei einfach durch

$$V = \frac{b}{g} = \frac{b/a}{g/a} = \frac{\tan \theta}{\tan \theta'} \quad (\text{C.2})$$

zu

$$l' = l \cdot V \quad (\text{C.3})$$

angeben. Beim holographischen Gitter findet keine Abbildung im eigentlichen Sinne statt, sondern das Gitter wird durch die beiden Schreibstrahlen nach der Linse erzeugt, die sich jetzt unter einem Winkel θ' schneiden. Der Streifenabstand des holographischen Gitters wird also abweichend zu Gleichung C.3 von d auf

$$d' = d \cdot V' \quad (\text{C.4})$$

vergrößert, wobei die Größe V' noch berechnet werden muß. Mit Hilfe der Gleichungen C.1 und C.2 kann V' zu

$$V' = \frac{d'}{d} = \frac{\sin \theta}{\sin \theta'} = \frac{\sin \theta \cos \theta' \cos \theta}{\cos \theta \sin \theta' \cos \theta'} = V \frac{\cos \theta}{\cos \theta'} \quad (\text{C.5})$$

umgeformt werden. θ' kann aufgrund der vergrößernden Abbildung durch die Ungleichung $\theta > \theta' > 0$ abgeschätzt werden, so daß die maximale Abweichung zwischen V und V' bei festem Winkel θ durch

$$V' = V \cos \theta \quad (\text{C.6})$$

gegeben ist. Für den kleinsten verwendeten Streifenabstand von $2 \mu\text{m}$ muß ein Winkel von $\theta = 7^\circ$ eingestellt werden. Das Verhältnis V'/V beträgt für diesen Streifenabstand 0.993 und nähert sich für größere Streifenabstände eins an, so daß diese Korrekturen verworfen wurden.

Anhang D

Messung an einem dreikomponentigen System

Erste Testmessungen an einem dreikomponentigen System aus PDMS ($M_w = 10.1$ kg/mol), PEMS ($M_w = 9.2$ kg/mol) und Toluol bei einer Meßtemperatur von $T = 22.3$ °C zeigen, daß diese Systeme hervorragend dafür geeignet sind, den Effekt der Thermodiffusion darin zu studieren (siehe Abbildung D.1).

Die Theorie sagt für ein dreikomponentiges System zwei unabhängige Diffusionskoeffizienten vorher [81]. Diese Vorhersage kann durch die experimentellen Untersuchungen bestätigt werden (siehe Abbildung D.1). Dieses dreikomponentige System bietet sich für weitere Untersuchungen an, weil die beiden Konzentrationsprozesse sehr stark in der Zeit separieren und zusätzlich entgegengesetzte Amplituden haben. Das Auswerten der Daten mittels triexponentiellen Fits an die Meßkurve gewinnt dadurch an zusätzlicher Stabilität.

Desweiteren hat man bei der Interpretation der Daten den Vorteil, daß bereits ein großer Datensatz für die das binäre System PDMS / Toluol zur Verfügung steht [174]. Die zusätzlich erforderlichen Messungen an PEMS / Toluol sollten nach den Erfahrungen des Autors kein experimentelles Hindernis darstellen und ohne Probleme durchzuführen seien.

	Amplitude	Relaxat.zeit	D [10^{-7} cm ² /s]
thermisches Signal	$A_{th} = 1.00$	$\tau_{th}^{rel} = 30 \mu s$	
1. Konzentrationssignal	$A_1 = -0.22$	$\tau_1^{rel} = 4.9$ ms	45.7
2. Konzentrationssignal	$A_2 = 0.32$	$\tau_2^{rel} = 218$ ms	1.03

Tabelle D.1: Die Amplituden A_{th} , A_1 und A_2 sowie die Relaxationszeiten τ_{th}^{rel} , τ_1^{rel} und τ_2^{rel} des dreikomponentigen Systems aus PDMS, PEMS und Toluol. Der Massenanteil jeder einzelnen Substanz beträgt 33.3 %. Die Diffusionskoeffizienten wurden für den Gitterabstand von $9.4 \mu m$ berechnet. Die Meßtemperatur war $T = 22.3$ °C.

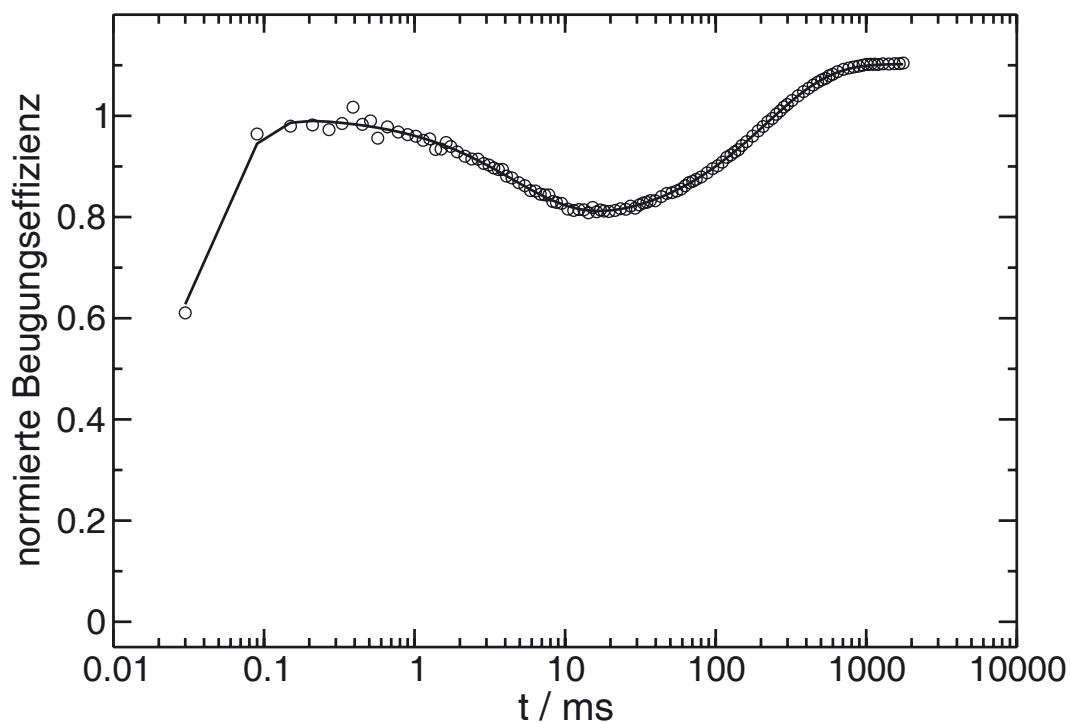


Abbildung D.1: Das TDFRS-Signal einer dreikomponentigen Mischung aus PDMS, PEMS und Toluol, wobei der Massenanteil jeder einzelnen Substanz 33.3 % beträgt. Die Zeit $\tau_{\text{th}}^{\text{rel}}$ und die Amplitude des thermischen Signals A_{th} sowie die Zeiten τ_1^{rel} , τ_2^{rel} und die Amplituden A_1 , A_2 der zwei Konzentrationsprozesse, die mittels eines triexponentiellen Fits gewonnen wurden, können der Tabelle D.1 entnommen werden. Der Gitterabstand betrug $9.4 \mu\text{m}$. Die Meßtemperatur war $T = 22.3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Literaturverzeichnis

- [1] AKCASU, A. Z.: *The “fast” and “slow” mode theories of interdiffusion in polymer mixtures: resolution of a controversy.* Macromol. Theory Simul., 6:679–702, 1997.
- [2] AKCASU, A. Z., G. NÄGELE und R. KLEIN: *Identification of modes in dynamic scattering from ternary polymer mixtures and interdiffusion.* Macromol., 24:4408–4422, 1991.
- [3] AKCASU, A. Z., G. NÄGELE und R. KLEIN: *Remarks on the “Fast” and “Slow” mode theories of interdiffusion.* Macromol., 28:6680–6683, 1995.
- [4] ANISIMOV, M. A.: *Critical phenomena in liquids and liquid crystals.* Gordon and Breach Science Publishers, 1. Auflage, 1991.
- [5] ANISIMOV, M. A., V. A. AGAYAN, A. A. POVODYREV und J. V. SENGERS: *Two-exponential decay of dynamic light scattering in near-critical fluid mixtures.* Phys. Rev. E, 57(2):1946–1961, 1998.
- [6] ANISIMOV, M. A., E. E. GORODETSKII, V. D. KULIKOV, A. A. POVODYREV und J. V. SENGERS: *A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points.* Physica A, 220:277–324, 1995.
- [7] ANISIMOV, M. A., S. B. KISELEV, J. V. SENGERS und S. TANG: *Crossover approach to global critical phenomena in fluids.* Physica A, 188:487–525, 1992.
- [8] ANISIMOV, M. A., A. V. VORONEL und E. E. GORODETSKII: *Isomorphism of critical phenomena.* Sov. Phys. JETP, 33(3):605–612, 1971.
- [9] BALL, R. C. und R. L. H. ESSERY: *Spinodal decomposition and pattern formation near surfaces.* J. Phys.: Condens. Matter, 2:10303–10320, 1990.
- [10] BECKER, A., W. KÖHLER und B. MÜLLER: *A scanning michelson interferometer for the measurement of the concentration and temperature derivative of the refractive index of liquids.* Ber. Bunsen-Gesellsch., 99(4):600–608, 1995.
- [11] BELYAKOV, M. Y. und S. B. KISELEV: *Crossover behavior of the susceptibility and the specific heat near a second-order phase transition.* Physica A, 190:75–94, 1992.

- [12] BEYSENS, D., P. GUENOUN und F. PERROT: *Phase separation of critical binary fluids under microgravity: Comparison with matched-density conditions*. Phys. Rev. A, 38(8):4173–4185, 1988.
- [13] BHATTACHARJEE, J. K. und R. A. FERRELL: *Critical viscosity exponent for a classical fluid*. Phys. Rev. A, 28(4):2363–2369, 1983.
- [14] BHATTACHARJEE, J. K., R. A. FERRELL, R. S. BASU und J. V. SENGERS: *Crossover function for the critical viscosity of a classical fluid*. Phys. Rev. A, 24(3):1469–1475, 1981.
- [15] BINDER, K.: *Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures*. J. Chem. Phys., 79(12):6387–6409, 1983.
- [16] BINDER, K.: *Dynamics of phase separation and critical phenomena in polymer mixtures*. Colloid Polym. Sci., 265(3):273–288, 1987.
- [17] BINDER, K.: *Phase transitions in polymer blends and block copolymer melts: some recent developments*. Adv. Polym. Sci., 112:181–299, 1994.
- [18] BINDER, K. und D. STAUFFER: *Theory for the slowing down of the relaxation and spinodal decomposition of binary mixtures*. Phys. Rev. Lett., 33(17):1006–1009, 1974.
- [19] BINNEY, J. J., N. J. DOWRICK, A. J. FISHER und M. E. J. NEWMAN: *The theory of critical phenomena*. Oxford Science Publications, 1. Auflage, 1992.
- [20] BLOCK, T. E., E. DICKINSON, C. M. KNOBLER, V. N. SCHUMAKER und R. L. SCOTT: *Sedimentation and density gradients near the liquid-liquid critical solution point in high gravitational fields*. J. Chem. Phys., 66(8):3786–3802, 1977.
- [21] BRAY, A. J.: *Theory of phase-ordering kinetics*. Adv. Phys., 43(3):357–459, 1994.
- [22] BRERETON, M. G.: *Application of scattering methods to the dynamics of polymer systems*, Band 91, Kapitel The dynamic of polymer blends: interdiffusion and the glass transition, Seiten 8–12. Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer-Verlag New York, 1993.
- [23] BROCHARD, F. und P. G. DE GENNES: *Effet Soret des macromolécules flexibles*. C. R. Acad. Sc. Paris, 293:1025–1027, 1981.
- [24] BROCHARD, F. und P. G. DE GENNES: *Dynamics of compatible polymer mixtures*. Physica A, 118:289–299, 1983.
- [25] BRUSH, S. G.: *History of the Lenz-Ising-Model*. Rev. Mod. Phys., 39(4):883–893, 1967.

- [26] BUIL, S., J. P. DELVILLE, E. FREYSZ und A. DUCASSE: *Induced transient gratings as a probe of the early-stage kinetics of phase-separating liquid mixtures*. Opt. Lett., 23(17):1334–1336, 1998.
- [27] BUNKIN, N. F., A. V. LOBEEV und G. A. LYAKHOV: *Studies of spinodal decomposition in stratified solutions using laser methods*. Uspekhi, 40(10):1019–1034, 1997.
- [28] BURSTYN, H. C., J. V. SENGERS, J. K. BHATTACHARJEE und R. A. FERELL: *Dynamic scaling function for critical fluctuations in a classical fluids*. Phys. Rev. A, 28(3):1567–1578, 1983.
- [29] BUTERA, P. und M. COMI: *Critical universality and hyperscaling revisited for Ising models of general spin using extended high-temperatures series*. Phys. Rev. B, 65:144431, 2002.
- [30] BUTERA, P., M. COMI und A. J. GUTTMANN: *Critical parameters and universal amplitude ratios of two-dimensional spin-S Ising models using high- and low-temperature expansions*. Phys. Rev. B, 67(5):054402, 2003.
- [31] CAHN, J. W.: *Free energy of a nonuniform system. II. Thermodynamic Basis*. J. Chem. Phys., 39(5):1121–1124, 1959.
- [32] CAHN, J. W.: *On spinodal decomposition*. Acta Metallurgica, 9:795–801, 1961.
- [33] CAHN, J. W.: *Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems*. J. Chem. Phys., 42(1):93–99, 1965.
- [34] CAHN, J. W.: *Spinodal decomposition*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242:166–180, 1968.
- [35] CAHN, J. W.: *Critical point wetting*. J. Chem. Phys., 66(8):3667–3672, 1977.
- [36] CAHN, J. W. und J. E. HILLIARD: *Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy*. J. Chem. Phys., 28(2):258–267, 1958.
- [37] CAHN, J. W. und J. E. HILLIARD: *Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid*. J. Chem. Phys., 31(3):688–699, 1959.
- [38] CHEN, H. und A. CHAKRABARTI: *Hydrodynamic effects on domain growth in off-critical polymer blends*. J. Chem. Phys., 108(14):6006–6013, 1998.
- [39] CHEN, S.-H., C.-C. LAI, J. ROUCH und P. TARTAGLIA: *Critical phenomena in a binary mixture of n-hexane and nitrobenzene. Analysis of viscosity and light-scattering data*. Phys. Rev. A, 27(2):1086–1095, 1983.
- [40] CLAESSION, S. und L.-O. SUNDELOF: *Diffusion libre au voisinage de la température critique de miscibilité*. J. Chim. Physique, 54:914–919, 1957.

- [41] COMPOSTO, R. J., E. J. KRAMER und D. M. WHITE: *Mutual diffusion in the miscible polymer blend polystyrene/poly(xylenyl ether)*. Macromol., 21:2580–2588, 1988.
- [42] COOK, H. E.: *Brownian motion in spinodal decomposition*. Act. Metall., 18:297–306, 1970.
- [43] CUMMING, A., P. WILTZIUS und F. S. BATES: *Nucleation and Growth of Monodisperse Droplets in a binary-fluid-system*. Phys. Rev. Lett., 65(7):863–866, 1990.
- [44] DAS, P. und J. K. BHATTACHARJEE: *Critical viscosity exponent for fluids: Effect of the higher loops*. Phys. Rev. E, 67:036103–1–036103–4, 2003.
- [45] DEBUSCHEWITZ, C. und W. KÖHLER: *Molecular Origin of thermal diffusion in benzene + cyclohexane mixtures*. Phys. Rev. Lett., 87(5):055901–1–4, 2001.
- [46] DELVILLE, J. P., C. LALAUE und A. DUCASSE: *Kinetics of laser-driven phase separation induced by a tightly focused wave in binary liquid mixtures*. Physica A, 262:40–68, 1999.
- [47] DEUTSCH, H. P. und K. BINDER: *The mean field to Ising crossover in the critical behavior of polymer mixtures: a finite size scaling analysis of Monte Carlo simulations*. J. Phys. II, 3(7):1049–1073, 1993.
- [48] DOI, M. und A. ONUKI: *Dynamic coupling between stress and composition in polymer solutions and blends*. J. Phys. II France, 2:1631–1656, 1992.
- [49] DOMB, C.: *Phase transitions and critical phenomena*, Band 3. Series Expansions for lattice models, Kapitel 6. Ising Model, Seiten 357–484. Academic Press Inc. (London) LTD., 1. Auflage, 1974.
- [50] DOMB, C.: *The critical point*. Taylor & Francis, 1996.
- [51] ECENARRO, O., J. A. MADARIAGA, J. L. NAVARRO und C. M. SANTAMARÍA: *Thermogravitational Thermal Diffusion in Liquid Polymer Solutions*. Macromol., 27:4968–4971, 1994.
- [52] ECKERT-KASTNER, S., G. MEIER und I. ALIG: *Phase behaviour of mixtures of polyethylene glycol and polypropylene glycol: Influence of hydrogen bond clusters on critical composition fluctuations*. Phys. Chem. Chem. Phys., 5:3202–3211, 2003.
- [53] ECKERT, S.: *Untersuchung kritischer Fluktuationen in Polymermischungen mittels Lichtstreuung und Ultraschall*. Doktorarbeit, Universität Darmstadt, 2002.
- [54] ECKERT, S., G. MEIER und I. ALIG: *Phase behaviour of mixtures of polyethylene glycol and polypropylene glycol: Influence of hydrogen bond clusters on the phase diagram*. Phys. Chem. Chem. Phys., 4:3743–3749, 2002.

- [55] ENDERS, S., A. HUBER und B. A. WOLF: *Interfacial tension and interaction parameters*. Polym., 35(26):5743–5747, 1994.
- [56] ENDERS, S., A. STAMMER und B. A. WOLF: *Phase separation of blends of polydisperse polymers: Comparison between experiment and theory for the system poly(dimethylsiloxane)/poly(ethylmethylsiloxane)*. Macromol. Chem. Phys., 197:2961–2972, 1996.
- [57] ENGE, W. und W. KÖHLER: *Temperature-induced composition changes in a critical polymer blend*. ChemPhysChem, 5:395–399, 2004.
- [58] ENGE, W. und W. KÖHLER: *Thermal diffusion in a critical polymer blend*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6:2373–2378, 2004.
- [59] FENG, Y., C. C. HAN, M. TAKENAKA und T. HASHIMOTO: *Molecular weight dependence of mobility in polymer blends*. Polym., 33(13):2729–2739, 1991.
- [60] FISHER, M. E.: *Correlation functions and the critical region of simple fluids*. J. Math. Phys., 5(7):944–962, 1964.
- [61] FISHER, M. E. und P. E. SCESNEY: *Visibility of critical-exponent renormalization*. Phys. Rev. A, 2(3):825–835, 1970.
- [62] FIXMAN, M.: *Viscosity of critical mixtures*. J. Chem. Phys., 36(2):310–318, 1961.
- [63] FLORY, P. J.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 7. Auflage, 1969.
- [64] FLOSSMANN, G. und R. FOLK: *Critical light scattering in liquids*. Phys. Rev. E, 62(2):2460–2470, 2000.
- [65] FOLK, R. und G. MOSER: *Nonuniversal dynamical crossover in pure and binary fluids near a critical point*. Phys. Rev. Lett., 75(14):2706–2709, 1995.
- [66] FOLK, R. und G. MOSER: *Transport Coefficients in pure fluids and mixtures near a critical point: comparison of the one loop order results with experiment*. Cond. Matt. Phys., (7):27–52, 1996.
- [67] FOLK, R. und G. MOSER: *Critical dynamics in mixtures*. Phys. Rev. E, 58(5):6246–6274, 1998.
- [68] FURUKAWA, H.: *Self-consistent treatment of cluster size in the phase separation of critical-concentration fluid mixtures*. Phys. Lett. A, 98:28–30, 1983.
- [69] FYTAS, G.: *Mutual diffusion in a compatible binary polymer mixture. Variation with composition*. Macrom., 20:1430–1431, 1987.

- [70] GARISTO, F. und R. KAPRAL: *Vertex corrections to the shear viscosity critical exponent*. Phys. Rev. A, 14(2):884–885, 1976.
- [71] GENNES, P. G. DE: *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, 1. Auflage, 1979.
- [72] GENNES, P. G. DE: *Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends*. J. Chem. Phys., 72(9):4756–4763, 1980.
- [73] GENNES, P. G. DE: *Wetting: statics and dynamics*. Rev. Mod. Phys., 57(3), 1985.
- [74] GIDDINGS, J. C., K. D. CALDWELL und M. N. MYERS: *Thermal diffusion of polystyrene in eight solvents by an improved thermal field-flow fractionation*. Macromol., 9(1):106–112, 1976.
- [75] GIGLIO, M. und A. VENDRAMINI: *Optical measurements of gravitationally induced concentration gradients near a liquid-liquid critical point*. Phys. Rev. Lett., 35(3):168–170, 1975.
- [76] GIGLIO, M. und A. VENDRAMINI: *Thermal-diffusion measurements near a consolute critical point*. Phys. Rev. Lett., 34(10):561–564, 1975.
- [77] GITERMAN, M. S. und E. E. GORODETSKII: *Kinetic phenomena near the critical point of binary mixtures*. Sov. Phys. JETP, 30(2):348–355, 1970.
- [78] GLOTZER, S. C.: *Computer Simulations of spinodal decomposition in polymer blends*. In: STAUFFER, D. (Herausgeber): *Annual review of computational physics*, Band 2, Seiten 1–46. World Scientific, 1995.
- [79] GREER, S. C., T. E. BLOCK und C. M. KNOBLER: *Concentrations gradients in nitroethane+3methylpentane near the liquid-liquid critical solution point*. Phys. Rev. Lett., 34(5), 1975.
- [80] GRIFFITHS, R. B. und J. C. WHEELER: *Critical points in multicomponent systems*. Phys. Rev. A, 2(3):1047–1064, 1970.
- [81] GROOT, S. R. DE und P. MAZUR: *Non-equilibrium thermodynamics*. North-Holland Publishing Company, 3. Auflage, 1969.
- [82] GUALTIERI, J. A., J. M. KINCAID und G. MORRISON: *Phase equilibria in polydisperse fluids*. J. Chem. Phys., 77(1):521–536, 1982.
- [83] GUENOUN, P., R. GASTAUD, F. PERROT und D. BEYSENS: *Spinodal decomposition patterns in an isodensity critical binary fluid: direct-visualization and light-scattering analyses*. Phys. Rev. A, 36(10):4876–4890, 1987.
- [84] GUIDA, R. und J. ZINN-JUSTIN: *Critical exponents of the N-vector model*. J. Phys. A, 31:8103–8121, 1998.

- [85] HAASE, R. und B. K. BIENERT: *Thermodiffusion im kritischen Entmischungsgebiet binärer flüssiger Systeme*. Ber. d. Bunsengesellschaft, 71(4):392–397, 1967.
- [86] HALPERIN, B. I. und P. C. HOHENBERG: *Scaling laws for dynamic critical phenomena*. Phys. Rev., 177(2):952–971, 1969.
- [87] HALPERIN, B. I., P. C. HOHENBERG und E. D. SIGGIA: *Renormalization-group calculations of divergent transport coefficients at critical points*. Phys. Rev. Lett., 32(23):1289–1292, 1974.
- [88] HANKEY, A. und H. E. STANLEY: *Systematic application of generalized homogeneous functions to static scaling, dynamic scaling and universality*. Phys. Rev. B, 6(9):3515–3542, 1972.
- [89] HASHIMOTO, T., M. ITAKURA und N. SHIMIDZU: *Late stage spinodal decomposition of a binary polymer mixture. II. Scaling analyses on $Q_m(\tau)$ and $I_m(\tau)$* . J. Chem. Phys., 11(1):6773–6786, 1986.
- [90] HICKS, F. B. und C. FRANCK: *Low-power laser driving of a binary liquid*. Phys. Rev. E, 58(4):4582–4586, 1998.
- [91] HICKS, F. B., T. C. VAN VECHTEN und C. FRANCK: *Thermally perturbed barodiffusion in a binary liquid mixture*. Phys. Rev. E, 55(4):4158–4164, 1997.
- [92] HOHENBERG, P. C. und B. I. HALPERIN: *Theory of dynamic critical phenomena*. Rev. Mod. Phys., 49(3):435–479, 1977.
- [93] HOUËSSOU, C., P. GUENOUN, R. GASTAUD, F. PERROT und D. BEYSENS: *Critical behavior of the binary fluids: cyclohexane-methanol, deuterated cyclohexane-methanol and of their isodensity mixture: Application to microgravity simulations and wetting phenomena*. Phys. Rev. A, 32(3):1818–1833, 1985.
- [94] HOVE, L. VAN: *Time-dependent correlations between spins and neutron scattering in ferromagnetic crystals*. Phys. Rev., 95(6), 1374–1384 1954.
- [95] HUANG, J. S., W. I. GOLDBURG und A. W. BJERKAAS: *Study of phase separation in a critical binary liquid mixture: spinodal decomposition*. Phys. Rev. Lett., 32(17):921–923, 1974.
- [96] JAKOB, J., M. A. ANISIMOV, J. V. SENGERS, V. DECHABO, I. K. YUDIN und R. W. GAMMON: *Light scattering and crossover critical phenomena in polymer solutions*. Appl. Opt., 40(24):4160–4169, 2001.
- [97] JANSSEN, S., D. SCHWAHN und T. SPRINGER: *Mean-field ising crossover and the critical exponents γ , ν and η for a polymer blend: d-PB/PS studied by small-angle neutron scattering*. Phys. Rev. Lett., 68(21):3180–3183, 1992.

- [98] JASNOW, D. und J. VIÑALS: *Coarse-grained description of thermo-capillary flow*. Phys. Fluids, 8(3):660–669, 1996.
- [99] JINNAI, H., H. KITAGISHI, K. HAMANO, Y. NISHIKAWA und M. TAKAHASHU: *Effect of confinement on phase-separation processes in a polymer blend observed by laser scanning confocal microscopy*. Phys. Rev. E, 67:021801–1–7, 2003.
- [100] KADANOFF, L. P. und J. SWIFT: *Transport coefficients near the liquid-gas critical point*. Phys. Rev., 166(1):89–101, 1968.
- [101] KANETAKIS, J. und G. FYTAS: *Mutual diffusion in compatible polymer blends*. Macromol., 22:3452–3458, 1989.
- [102] KARIM, A., J. F. DOUGLAS, G. NISATO, D.-W. LIU und E. J. AMIS: *Transient target patterns in phase separating filled polymer blends*. Macromol., 32:5917–5924, 1999.
- [103] KAWASAKI, K.: *Correlation-function approach to the transport coefficients near the critical point. I*. Phys. Rev., 150(1):291–306, 1966.
- [104] KAWASAKI, K.: *Kinetic equations and time correlations functions of critical fluctuations*. Ann. Phys., 61:1–56, 1970.
- [105] KAWASAKI, K.: *Phase transitions and critical phenomena*, Band 5a., Kapitel 4. Mode coupling and critical dynamics, Seiten 166–403. Academic Press Inc. (London) LTD., 1. Auflage, 1976.
- [106] KAWASAKI, K. und J. D. GUNTON: *Progress in liquid physics*, Kapitel 5. Critical dynamics, Seiten 175–211. John Wiley & Sons, 1. Auflage, 1978.
- [107] KAWASAKI, K. und S.-M. LO: *Nonlocal shear viscosity and order-parameter dynamics near the critical point of fluids*. Phys. Rev. Lett., 29(1):48–51, 1972.
- [108] KAWASAKI, K. und T. OHTA: *Theory of early stage spinodal decomposition in fluids near the critical point. II*. Prog. Theor. Phys., 59(2):362–374, 1978.
- [109] KEHR, K.: *Physik der Polymere*, Kapitel Mittlere Feld-Theorie der Polymerlösungen, Schmelzen und Mischungen; Random Phase Approximation, Seiten 5.1–5.48. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
- [110] KÖHLER, W.: *Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering*. J. Chem. Phys., 98(1):660–668, 1993.
- [111] KIM, Y. C., M. A. ANISIMOV, J. V. SENGERS und E. LUIJTEN: *Crossover critical behavior in the three-dimensional Ising model*. J. Stat. Phys., 110(3–6):591–609, 2003.
- [112] KOGELNIK, H.: *Coupled wave theory for thick hologram gratings*. Bell system tech. J., 48(9):2909–2947, 1969.

- [113] KO, G-H., R. RICHARDS und M. E. SCHIMPF: *Enhanced mass selectivity in thermal field-flow fractionation due to the temperature dependence of the transport coefficients*. Separation science and technology, 31(8):1035–1044, 1996.
- [114] KÖHLER, W.: *Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced rayleigh scattering*. J. Chem. Phys., 98(1):660–668, 1993.
- [115] KÖHLER, W.: *Untersuchungen zur Diffusion und Thermodiffusion von Polymeren in Lösung mit Hilfe transienter holographischer Gitter*. Habilitationsschrift, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 1996.
- [116] KÖHLER, W. und P. ROSSMANITH: *Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: Heterodyne Detection, Active Phase Tracking, and Experimental Constraints*. J. Phys. Chem., 99(16):5838–5847, 1995.
- [117] KÖHLER, W. und R. SCHÄFER: *Polymer analysis by thermal-diffusion forced rayleigh scattering*. Adv. Polym. Sc., 151:2–59, 2000.
- [118] KÖHLER, W. und S. WIEGAND: *Measurement of transport coefficients by an optical grating technique*. In: KÖHLER, W. und S. WIEGAND (Herausgeber): *Thermal nonequilibrium phenomena in fluid mixtures*, Seiten 193–214, Heidelberg, 2002. Springer.
- [119] KOLODNER, P., H. WILLIAMS und C. MOE: *Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol water solutions*. J. Chem. Phys., 88(10):6512–6524, 1988.
- [120] KONINGSVELD, R. und A. J. STAVERMAN: *Liquid - liquid phase separation in multicomponent polymer solutions*. Kolloid - Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, 218(2):114–124, 1967.
- [121] KONINGSVELD, R., W. H. STOCKMAYER und E. NIES: *Polymer Phase Diagrams*. Oxford University Press, 1. Auflage, 2001.
- [122] KOSTKO, A. F., M. A. ANISIMOV und J. V. SENGERS: *Dynamic crossover to tricriticality and anomalous slowdown of critical fluctuations by entanglements in polymer solutions*. Phys. Rev. E, 66(020803):020803–1–020803–4, 2002.
- [123] KRAMER, E. J., P. GREEN und C. J. PALMSTRØM: *Interdiffusion and marker movements in concentrated polymer-polymer diffusion couples*. Polym., 25:473–480, 1984.
- [124] KUMAKI, J., T. HASHIMOTO und S. GRANICK: *Temperature gradients induce phase separation in a miscible polymer solution*. Phys. Rev. Lett., 77(10):1990–1993, 1996.
- [125] KUMAR, A., H. R. KRISHNAMURTHY und E. S. R. GOPAL: *Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixtures*. Phys. Rep., 98(2):58–139, 1983.

- [126] KUWAHARA, N., H. SATO und K. KUBOTA: *Coexistence curve of poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylmethylsiloxane) mixture*. Phys. Rev. Lett., 75(8):1534–1537, 1995.
- [127] KWON, O'D., D. BEAGLEHOLE, W. W. WEBB, B. WIDOM, J. W. SCHMIDT, J. W. CAHN, M. R. MOLDOVER und B. STEPHENSON: *Thickness of the liquid-vapor wetting layer*. Phys. Rev. Lett., 48(3):185–188, 1982.
- [128] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band 6 „Hydrodynamik“. Akademie-Verlag, 3. Auflage, 1974.
- [129] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band 5 „Statistische Physik“. Akademie-Verlag, 5. Auflage, 1979.
- [130] LANGER, J. S.: *New computational method in the theory of spinodal decomposition*. Phys. Rev. A, 11(4):1417–1429, 1975.
- [131] LEE, B. P., J. F. DOUGLAS und S. C. GLOTZER: *Filler-induced composition waves in phase-separating polymer blends*. Phys. Rev. E, 60(5):5812–5822, 1999.
- [132] LEE, K-W. D., P. K. CHAN und X. FENG: *A computational study into thermally induced phase separation in polymer solutions under a temperature gradient*. Macromol. Theory Simul., 11:996–1005, 2002.
- [133] LEE, K-W. D., P. K. CHAN und X. FENG: *A computational study of the polymerization-induced phase separation phenomenon in polymer solutions under a temperature gradient*. Macromol. Theory Simul., 12:413–424, 2003.
- [134] LEE, M. H., C. A. FLEISCHER, A. R. MORALES, J. T. KOBERSTEIN und R. KONINGSVELD: *The effect of end groups on thermodynamics of immiscible polymer blends. 2. Cloud point curves*. Polym., 42:9163–9172, 2001.
- [135] LIFSCHITZ, I. M. und V. V. SLYOZOV: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. J. Phys. Chem. Solids, 19(1/2):35–50, 1961.
- [136] LO, S.-M. und K. KAWASAKI: *Frequency-dependence correction to the order-parameter decay rates near the critical point of fluids*. Phys. Rev. A, 8(4):2176–2177, 1973.
- [137] LUDWIG, C.: *Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen*. Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss. Kl., 20:539, 1856.
- [138] LUETTMER-STRATHMANN, J.: *persönliche Mitteilung auf der Konferenz „Fifth International Meeting on Thermodiffusion“*. Stabilisatoren in Polymeren, 2002.
- [139] LUETTMER-STRATHMANN, J.: *Thermodiffusion in the critical region*. In: KÖHLER, W. und S. WIEGAND (Herausgeber): *Thermal nonequilibrium phenomena in fluid mixtures*, Seiten 24–37, Heidelberg, 2002. Springer.

- [140] LUETTNER-STRATHMANN, J., J. V. SENGERS und G. A. OLCHOWY: *Non-asymptotic critical behavior of the transport properties of fluids*. J. Chem. Phys., 103(17):7482–7501, 1995.
- [141] MAYER, W., S. HOFFMANN, G. MEIER und I. ALIG: *Critical fluctuations in a binary mixture of polyethylene glycol and polypropylene glycol studied by ultrasonic and light scattering experiments*. Phys. Rev. E, 55(3):3102–3110, 1997.
- [142] MEIER, G., G. FYTAS, B. MOMPER und G. FLEISCHER: *Interdiffusion in a homogeneous polymer blend far above its glass transition temperature*. Macromol., 26:5310–5315, 1993.
- [143] MEIER, G., B. MOMPER und E. E. FISCHER: *Critical behaviour in a binary polymer blend as studied by static and dynamic light scattering*. J. Chem. Phys., 97(8):5884–5897, 1992.
- [144] MEIER, G., D. SCHWAHN, K. MORTENSEN und S. JANSSEN: *On the crossover from Ising to Mean-Field behaviour in compatible binary-polymer blends*. Europhys. Lett., 22(8):577–583, 1993.
- [145] MEL'NICHENKO, Y. B., V. V. KLEPKO und V. V. SHILOV: *Critical phenomena in a polymer-solvent system: slow neutron transmission technique*. Polymer, 29:1010–1015, 1988.
- [146] MISTURA, L.: *Effect of gravity near a critical point in binary mixtures*. J. Chem. Phys., 55(5):2375–2476, 1971.
- [147] MISTURA, L.: *Transport coefficients near a critical point in multicomponent fluid systems*. Nuovo Cimento, 12 B:35–42, 1972.
- [148] MISTURA, L.: *Critical behavior of transport coefficients in multicomponent fluid mixtures*. J. Chem. Phys., 62(11):4571–4572, 1975.
- [149] MOLDOVER, M. R. und J. W. CAHN: *An interface phase transition: complete to partial wetting*. Science, 207:1073–1075, 1980.
- [150] MOMPER, B.: *Untersuchung der Interdiffusion und des kritischen Verhaltens von Polymermischungen mit Hilfe der Lichtstreuung*. Doktorarbeit, Universität Mainz, 1989.
- [151] MOMPER, B., G. MEIER und E. W. FISCHER: *Composition and molecular weight dependence of the interdiffusion coefficient and critical behavior in a binary polymer blend as measured by quasi-elastic light scattering*. J. Non-Cryst. Solids, 131–133:624–629, 1991.
- [152] MOUNTAIN, R. M. und J. M. DEUTCH: *Light scattering from binary solutions*. J. Chem. Phys., 50(3):1103–1108, 1969.

- [153] MÜLLER-KRUMBHAAR, H.: *Physik der Polymer*, Kapitel Entmischungskinetik eines Polymer-Gemisches, Seiten 18.1–18.29. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
- [154] OLCHOWY, G. A. und J. V. SENGERS: *Crossover from singular to regular behavior of the transport properties of fluids in the critical region*. Phys. Rev. Lett., 61:15–18, 1988.
- [155] ONSAGER, L.: *Crystal Statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition*. Phys. Rev., 65:117–149, 1944.
- [156] OXTOBY, D. W. und M. GELBART: *Shear viscosity and order parameter dynamics of fluids near the critical point*. J. Chem. Phys., 61(7):2957–2963, 1974.
- [157] PALADIN, G. und L. PELITI: *Fixed dimensional computation of critical transport properties*. J. Phys. (France) Lett., 43:L–15–L–20, 1982.
- [158] PALADIN, G. und L. PELITI: *ERRATUM–Fixed dimensional computation of critical transport properties of fluids*. J. Phys. (France) Lett., 45:L–289, 1984.
- [159] PAPOULAR, M.: *Critical behavior of cross-transport coefficients*. J. Chem. Phys., 60(1):86–88, 1974.
- [160] PELISSETTO, A. und E. VICARI: *Critical phenomena and renormalization-group theory*. Physics Rep., 368:549–727, 2002.
- [161] PERL, R. und R. A. FERRELL: *Critical viscosity and diffusion in the binary-liquid phase transition*. Phys. Rev. Lett., 29(1):51–54, 1972.
- [162] PERL, R. und R. A. FERREL: *Decoupled-mode theory of critical viscosity and diffusion in the binary-liquid phase transition*. Phys. Rev. A, 6(6):2358–2369, 1972.
- [163] PINCUS, P.: *Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends. II*. J. Chem. Phys., 75(4):1996–2000, 1981.
- [164] PLATTEN, J. K. und G. CHAVEPEYER: *Phase separation in nonequilibrium conditions*. Phys. Lett. A, 174:325–328, 1993.
- [165] POHL, D. W.: *First stage of spinodal decomposition observed by forced rayleigh scattering*. Phys. Lett., 77A(1):53–54, 1980.
- [166] PROVENCHER, S. W.: *A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral-equations*. Computer Phys. Comm., 27(3):213–227, 1982.
- [167] PROVENCHER, S. W.: *CONTIN - A general-purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic integral-equations*. Computer Phys. Comm., 27(3):229–242, 1982.

- [168] RAUCH, J.: *Gekoppelter Wärme- und Massentransport in dem binären Glasbildner Polystyrol/Toluol*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2001.
- [169] RAUCH, J. und W. KÖHLER: *Diffusion and thermal diffusion of semidilute to concentrated solutions of polystyrene in toluol in the vicinity of the glass transition*. Phys. Rev. Lett., 88(18):185901, 2002.
- [170] RAUCH, J. und W. KÖHLER: *Collective and thermal diffusion in dilute, semidilute, and concentrated solutions of polystyrene in toluene*. J. Chem. Phys., 119(22):11977–11988, 2003.
- [171] ROSSMANITH, P. und W. KÖHLER: *Polymer polydispersity analysis by thermal diffusion forced rayleigh scattering*. Macromol., 29:3203–3211, 1996.
- [172] SALACUSE, J. J. und G. STELL: *Polydisperse systems: Statistical thermodynamics, with applications to several models including hard and permeable spheres*. J. Chem. Phys., 77(7):3714–3725, 1982.
- [173] SATO, H., N. KUWAHARA und K. KUBOTA: *Critical behavior in a polymer blend*. Phys. Rev. E, 53(4):3854–3863, 1996.
- [174] SCHÄFER, R.: *Stochastische breitbandmodulierte transiente holographische Gitter zur Untersuchung des Ludwigs-Soret-Effekts in mehrkomponentigen Flüssigkeiten*. Doktorarbeit, Universität Mainz, 1997.
- [175] SCHIMPF, M. E. und J. C. GIDDINGS: *Characterization of thermal diffusion in polymer solutions by thermal field-flow fractionation: dependence on polymer and solvent parameters*. J. Polym. Sc. B, Polym. Phys., 27:1317–1332, 1989.
- [176] SCHMIDT, J. W. und M. R. MOLDOVER: *First-order wetting transition at a liquid-vapor interface*. J. Chem. Phys., 79(1):379–387, 1983.
- [177] SCHWAHN, D.: *Physik der Polymere*, Kapitel Polymere in Lösung, in Schmelze und in Mischungen: Experimente mit Streumethoden, Seiten 7.1–7.44. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
- [178] SCHWAHN, D., S. JANSSEN und T. SPRINGER: *Early state of spinodal decomposition studied with small angle neutron scattering in the blend deuteropolystyrene and polyvinylmethylether: A comparison with the Cahn-Hilliard-Cook theory*. J. Chem. Phys., 97(11):8775–8788, 1992.
- [179] SCHWAHN, D., G. MEIER, K. MORTENSEN und S. JANSSEN: *On the N -scaling of the Ginzburg number and the critical amplitudes in various compatible polymer blends*. J. Phys. II France, 4(837):837–848, 1994.

- [180] SCHWAHN, D., K. MORTENSEN und S. JANSSEN: *Critical Neutron Scattering in a polymer blend above and below the critical point of demixing: critical exponents and amplitude ratios*. Phys. Rev. Lett., 73(10):1452–1455, 1994.
- [181] SENGERS, J. V.: *Transport processes near the critical point of gases and binary liquids in the hydrodynamic regime*. Ber. Bunsen-Gesellsch., 76(3/4):234–249, 1972.
- [182] SENGERS, J. V.: *Supercritical fluids*, Kapitel Effects of critical fluctuations on the thermodynamic and transport properties of supercritical fluids, Seiten 231–271. Kluwer Academic Publishers, 1. Auflage, 1994.
- [183] SENGERS, J. V. und P. H. KEYES: *Scaling of the thermal conductivity near the gas-liquid critical point*. Phys. Rev. Lett., 26(2):70–73, 1971.
- [184] SENGERS, J. V. und J. LUETTMER-STRATHMANN: *Transport properties of fluids*, Kapitel 6. The critical enhancements, Seiten 113–137. Cambridge University Press, 1. Auflage, 1996.
- [185] SIGGIA, E. D.: *Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures*. Phys. Rev. A, 20(2):595–605, 1979.
- [186] SIGGIA, E. D., B. I. HALPERIN und P. C. HOHENBERG: *Renormalization-group treatment of the critical dynamics of the binary-fluid and gas-liquid transitions*. Phys. Rev. B, 13(5):2110–2123, 1976.
- [187] SILLESCU, H.: *Relation of interdiffusion and self-diffusion in polymer mixtures*. Makromol. Chem., Rapid Commun., 5(1984):519–523, 1984.
- [188] SILLESCU, H.: *Relation of interdiffusion and tracer diffusion in polymer blends*. Makromol. Chem., Rapid Commun., 8:393–399, 1987.
- [189] SOLLICH, P.: *Predicting phase equilibria in polydisperse systems*. J. Phys.: Condens. Matter, 14:R79–R117, 2002.
- [190] SORET, C. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, 3:48, 1879.
- [191] SPILL, R.: *Holographische Untersuchungen des Ludwig-Soret-Effekts in wässrigen Polymerlösungen und kolloidalen Dispersionen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2000.
- [192] STAROBINETS, S., V. YAKHOT und L. ESTERMAN: *Critical dynamics of a binary fluid mixture in a centrifugal field*. Phys. Rev. A, 20(6):2582–2589, 1979.
- [193] STEINHOFF, B., M. RÜLLMANN, L. KÜHNE und I. ALIG: *Phase separation kinetics in a binary mixture of polyethylene glycol and polypropylene glycol studied by light scattering after a pressure jump: Pinning of domain growth by hydrogen bond structures*. J. Chem. Phys., 107(13):5217–5226, 1997.

- [194] STEPANEK, P., T. P. LODGE, C. KEDROWSKI und F. S. BATES: *Critical dynamics of polymer blends*. J. Chem. Phys., 94(12):8289–8300, 1991.
- [195] STROBL, G.: *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1997.
- [196] SWIFT, J.: *Transport coefficients near the consolute temperature of a binary liquid mixture*. Phys. Rev., 173:257–260, 1968.
- [197] SWINNEY, H. L. und D. L. HENRY: *Dynamics of fluids near the critical point: decay rate of order-parameter fluctuations*. Phys. Rev. A, 8(5):2586–2617, 1973.
- [198] THEOBALD, W. und G. MEIER: *Static and dynamic critical behaviour of a binary polymer blend in the strong fluctuation limit: A light scattering study*. Phys. Rev. E, 51(6):5776–5787, 1995.
- [199] THOMAES, G.: *Thermal Diffusion near the Critical Solution Point*. J. Chem. Phys., 22(1):32–33, 1956.
- [200] TICHACEK, T. und H. G. DRICKAMER: *Thermal Diffusion near the critical solution temperature*. J. Phys. Chem., 60:820–821, 1956.
- [201] TILLEY, D. R. und J. TILLEY: *Superfluidity and Superconductivity*. Adam Hilger Ltd., 2. Auflage, 1986.
- [202] TRAN-CONG, Q. und J. OKINAKA: *Polymer blends with spatially graded structures prepared by phase separation under a temperature gradient*. Polym. Eng. Sci., 39(2):365–374, 1999.
- [203] TYRRELL, H. J. V.: *Diffusion and heat flow in liquids*. Butterworth, 1961.
- [204] VECHTEN, T. C. VAN und C. FRANCK: *Relative importance of convection and diffusion in binary liquid systems subject to small horizontal temperature gradients*. Phys. Rev. E, 48(5):3635–3642, 1993.
- [205] WAGNER, M., O. STANGA und W. SCHRÖER: *Critical viscosity near the liquid-liquid phase transition in the solution of the ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate in 1-pentanol*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6:1750–1757, 2004.
- [206] WANG, C. H., X. Q. ZHANG, G. FYTAS und J. KANETAKIS: *Investigation of diffusion processes in poly(ethylene oxide)/poly(methylmethacrylate) blends by laser light scattering spectroscopy*. J. Chem. Phys., 91(5):3160–3167, 1989.
- [207] WEGNER, F. J.: *Corrections to Scaling laws*. Phys. Rev. B, 5(11):4529–4536, 1972.
- [208] WIEGAND, S.: *Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions*. J. Phys.: Cond. Matt., 16:R357–R379, 2004.

- [209] WILSON, K. G.: *Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and the Kadanoff scaling picture*. Phys. Rev. B, 4(9):3174–3181, 1971.
- [210] WILSON, K. G.: *Renormalization group and critical phenomena. II. Phase-Space cell analysis of critical behavior*. Phys. Rev. B, 4(9):3184–3205, 1971.
- [211] WILSON, K. G.: *Critical phenomena in 3.99 dimensions*. Physica, 73:119, 1974.
- [212] WILSON, K. G.: *Phase transitions and critical phenomena*, Band 6., Kapitel 1. The renormalization group - Introduction, Seiten 1–5. Academic Press Inc. (London) LTD., 1. Auflage, 1976.
- [213] WILSON, K. G.: *The renormalization group and critical phenomena*. Rev. Mod. Phys., 55(3):583–600, 1983.
- [214] WILSON, K. G. und J. KOGUT: *The renormalization group and the ϵ expansion*. Phys. Rep., 12:75–199, 1974.
- [215] WILTZIUS, P., F. S. BATES und W. R. HEFFNER: *Spinodal Decomposition in Isotopic Polymer Mixtures*. Phys. Rev. Lett., 60(15):1538–1541, 1988.
- [216] WITTKO, G.: *Präzise Bestimmung der Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten ausgewählter organischer Lösungsmittel mittels transients holographischer Gitter*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2001.
- [217] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique*. Phil. Mag., 83(17–18):1973–1987, 2003.
- [218] YAJIMA, H., D. W. HAIR, A. I. NAKATANI, J. F. DOUGLAS und C. C. HAN: *Dynamic light-scattering study of a diluted polymer blend near its critical point*. Phys. Rev. B, 47(18):12268–12271, 1993.
- [219] YOUNG, T.: *An eassay on the cohesion of fluids*. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 95:65–87, 1805.
- [220] ZHANG, K. J., M. E. BRIGGS, R. W. GAMMON und J. V. SENGERS: *Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures*. J. Chem. Phys., 104:6881–6892, 1996.
- [221] ZHANG, K. J., M. E. BRIGGS, R. W. GAMMON, J. V. SENGERS und J. F. DOUGLAS: *Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution*. J. Chem. Phys., 111(5):2270–2282, 1999.
- [222] ZIELESNY, A., J. SCHMITZ, S. LIMBERG, S. FUSENIG und D. WOERMANN: *Viscosity and diffusivity of a binary liquid mixture of critical composition: Study of the system 2-butoxyethanol/water*. Int. J. Thermophys., 15(1):67–94, 1994.

Danksagung

An erster Stelle will ich mich bei meinen Eltern bedanken. Sie haben mich stets in allen Lebenslagen mit vollen Kräften unterstützt und meine gesamte Ausbildung uneigennützig finanziert. Ich bedanke mich für alles, was ihr für mich getan habt.

Werner ist ein Chef, wie man sich ihn nur wünschen kann. Sein unendlicher Ideenreichtum und sein Führungsstil werden mir in bester Erinnerung bleiben. Ich bedanke mich für die harmonische Zusammenarbeit.

Ein guter Chef zieht natürlich auch am Ende die entsprechenden Mitarbeiter an: Jürgen Rauch, Rüdiger Spill, Robert, Philipp, Björn, Albert, Marianne, Gerhard und Christian. Diese Mitstreiter haben für eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre gesorgt. Ich bedanke mich für Ratschläge, Diskussionen und für eure Unterstützung bei Problemen jeglicher Art.

André hat durch sein 14tägiges Lehrstuhlkinio mein deltaförmiges Filmspektrum erheblich verbreitert. Die Minima des Promotionslebens wurden durch unsere gemeinsamen Kaffeepausen doch noch in Maxima verwandelt. Ich bedanke mich für die vielen erheiternden Ablenkungen während des Promotionsalltags.

Ein Besuch in der Kaffee-Ecke hat immer für die nötige Entspannung gesorgt. Ich bedanke mich für die vielen erheiternden Kaffeerunden während meiner Doktorarbeit bei Werner, André, Christian, Gerhard, Albert, Marianne, Markus, Claus, Richard, Renate, Silke, Carmen, Bettina, Dagmar, Lothar, Erwin, Philipp, Michael H., Herrn Haarer, Jürgen K. und bei allen anderen Teilnehmern.

Ein Lehrstuhl kann nur so gut funktionieren, wie es die festen Mitarbeiter erlauben. Und eines kann man wirklich behaupten: Bei EP IV läuft der Laden. Ich bedanke mich für das gute Funktionieren des Lehrstuhls bei Evelyn, Waltraud, Clarissa, Renate, Karin, Wolfgang, Wörni und Michel.

Die Elektronik- und die Mechanikwerkstatt haben wesentlich zur Funktion des experimentellen Aufbaus beigetragen. Eilige Aufträge konnten immer dazwischengeschoben werden. Ich bedanke mich für die qualitativ hochwertige Arbeit.

Der Einkauf der Universität Bayreuth besorgt einem alles, was man haben will. Ich bedanke mich für die schnelle Abwicklung meiner Bestellungen.

Computer- oder Beamerprobleme werden vom Rechenzentrum auch außerhalb der regulären Dienstzeit zu jedem Zeitpunkt gelöst. Ich bedanke mich für euere Einsatzbereitschaft.

Eine gute Laborausrüstung erleichtert die tägliche Laborarbeit. Ich bedanke mich beim SFB 481 für die finanzielle Unterstützung.

Frau Hollinderbäumer hat es geschafft, daß der Umlauf der Doktorarbeit schnellstmöglich vonstatten ging und die Prüfung noch im Sommersemester stattfinden konnte. Ich bedanke mich für die vielen Auskünfte und vielen Benachrichtigungen während des Studiums und während der Doktorarbeit.

Ich bedanke mich bei Simone für viele hilfreiche Diskussionen.

Ich bedanke mich bei Herrn Rößler für das schnelle Erstellen des Gutachtens über meine Doktorarbeit.

Ich bedanke mich bei Herrn Alig vom Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt für die hilfreichen Ratschläge in der Anfangsphase der Doktorarbeit.

Ich bedanke mich bei Alexei und Herrn Kramer für die Zusammenarbeit im Projekt A8 im Rahmen des SFBs 481.

Ich bedanke mich bei Herrn Meier vom Institut für Festkörperforschung in Jülich für die Beantwortung meiner Fragen und für die Bereitstellung der Polymere.

Ich bedanke mich bei Herrn Wagner vom MPI in Mainz für die Synthese der Polymere.

Ich bedanke mich bei allen, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.