

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
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 $\chi$ . . . . .	20
2.3	Strukturfaktor $S(q)$ und Korrelationslänge $\xi$ . . . . .	21
2.3.1	Strukturfaktor $S(q)$ . . . . .	22
2.3.2	Korrelationslänge $\xi$ . . . . .	25
2.3.3	Potenzgesetze für Strukturfaktor $S(q)$ und Korrelationslänge $\xi$ . . . . .	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

<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>61</b>
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
<b>4</b>	<b>Polymermischungen</b>	<b>69</b>
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
<b>5</b>	<b>Polymermischungen für die TDFRS-Untersuchung</b>	<b>75</b>
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 Polyethylmethylsiloxan . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Siloxanmischung im Einphasengebiet</b>	<b>89</b>
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 $c_{\text{PDMS}}$ . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Untersuchungen im Zweiphasengebiet</b>	<b>121</b>
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
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	135
8.2	Ausblick . . . . .	138
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzungen zur Theorie</b>	<b>143</b>
A.1	Berechnung der chemischen Potentiale . . . . .	143
A.1.1	Überprüfung der Gibbs-Duhem-Relation . . . . .	144
A.1.2	Ableitung der freien Mischungsenthalpie $\Delta G_m$ nach $x$ , $\Phi$ und $c$ . . .	145
A.1.3	Umrechnung des chemischen Potentials $\mu'$ 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>B</b>	<b>Gültigkeit der vereinfachten Diffusionsgleichung</b>	<b>153</b>
<b>C</b>	<b>Projektion des Gitters durch das Mikroskopobjektiv</b>	<b>157</b>
<b>D</b>	<b>Messung an einem dreikomponentigen System</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>