

# Über die Diffusions- und Relaxationsprozesse bei der Trocknung von nanometerskaligen Polymerschichten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

Dissertation

von

**Tobias Börnhorst M. Sc.**

(geb. Tobias Fritzensmeier)  
aus Sulingen

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2021

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel

Zweitgutachter:

Prof. Dr. mont. Dr. rer. nat. Michael  
Fischlschweiger



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons  
Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

# Vorwort

Die Grundlagen dieser Arbeit sind die Forschungsergebnisse, welche in meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand zwischen Juli 2015 und Juni 2020 in der Arbeitsgruppe Thin Film Technology (TFT) des Institutes für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entstanden. Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich in dieser Zeit begleitet haben, und ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Als erstes danke ich meinen Doktorvätern Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel und Herrn Dr.-Ing. Philip Scharfer für die stetige Unterstützung, die fachlichen Diskussionen, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir gewährten Freiheiten bei der Durchführung meiner Forschungsarbeit. Darüber hinaus ermöglichten Sie mir auf zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen, meine wissenschaftlichen Ergebnisse vorzustellen und mit Experten auf dem Gebiet der Beschichtung und Trocknung zu diskutieren. Herrn Prof. Dr. mont. Dr. rer. nat. Michael Fischlschweiger danke ich für die Übernahme des Korreferates dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind, Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel und Herrn Dr.-Ing. Benjamin Dietrich bedanke ich mich für die stets freundliche Unterstützung am Institut. Carolin Klotz, Lilli Schabel und ganz besonders Margit Morvay danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft und administrative Unterstützung aus dem TFT-Sekretariat.

Ohne die zahlreichen Konstruktionen und Verbesserungen meiner Versuchsaufbauten wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich dafür bei den Mitarbeitern der Institutswerkstatt Michael Wachter, Max Renaud, Stephan Fink, Stefan Böttle, Steffen Haury und Andreas Roth.

Meinen Kollegen Andreas Altvater, Susanna Baesch, Michael Baunach, Felix Buss, Ralf Diehm, Jochen Eser, Victor Gracia, Thilo Heckmann, Stefan Jaiser, Julian Klemens, Jana Kumberg, Lisa Merklein, Jonas Mohacsi, Philipp Quarz, Sebastian Raupp, Marcel Schmitt, David Siebel, Sandro Spiegel, Simon Terne, Max Tönsmann und Anna-Lena Walz, die mich teils wenige Monate, teils während meiner gesamten Zeit in der Arbeitsgruppe begleitet haben, danke ich für die gute fachliche Kooperation, die kollegiale und diskussionsfreudige Arbeitsatmosphäre und den starken Gruppenzusammenhalt.

Während meiner Zeit am KIT durfte ich zahlreiche Bachelor- und Masterarbeiten betreuen, was eine große fachliche Bereicherung meiner Arbeit sowie meiner persönlichen Entwicklung darstellte. Für ihr wissenschaftliches Engagement möchte ich mich bei Sebastian Langheck, Thilo Heckmann, Florian Franke, Janina Leiblein, Merve Günes, Lukas Ketterle, Nathalie Tischler, Jonas Bender, Eric Cramer, Teresa Dagenbach, Elke Shenoy, Konstantin Kapfer, Marvin Mink, Waldemar Mehlmann, Sven Heidel, Leon Tempelfeld, Louis Kressibuch, Jakob Gröne, Mirjam Girrba, Luca Dennig, Lisa Frankenhauser und Alexander Diercks bedanken.

Bei meiner Familie und meinen Freunden möchte ich mich für das positive private Umfeld und die hilfreichen und oft notwendigen Ablenkungen neben meiner Arbeit bedanken. Mein Dank gilt meinen Eltern Mariele und Klaus Fritzensmeier sowie meinen Brüdern Jonas und Nicolas Fritzensmeier, die

mich stets mental, durch ihr Interesse an meiner Arbeit und ihr Vertrauen unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Marion Börnhorst. Sie hat mir als fachliche Gesprächspartnerin stets gute Ideen, Ratschläge und Inspiration gegeben. Darüber hinaus hat sie mich unermüdlich unterstützt, mich in schwierigen Phasen aufgebaut und bestärkt und großes Verständnis für meine flexiblen Arbeitszeiten aufgebracht. Nicht zuletzt bedanke ich mich bei unserem Sohn Theo Börnhorst, der mir einen zusätzlichen Ansporn für die Fertigstellung meiner Arbeit gegeben hat.

Karlsruhe, Juni 2021

Tobias Börnhorst



# Kurzfassung

Funktionelle Polymerschichten werden in vielen technischen Anwendungsgebieten eingesetzt. Beispiele sind Korrosionsschutzschichten, Verkapselungsschichten für die Verpackung von Lebensmitteln und Pharmazeutika, Membranen, aber auch Schichten in gedruckten elektronischen Bauteilen oder Biosensoren. Ein wichtiger Schritt bei der Herstellung funktioneller Schichten ist die Trocknung, weil Restlösemittel und Trocknungsbedingungen die resultierende Morphologie und Funktionalität der Schichten beeinflussen. Für die Simulation des Trocknungsprozesses werden Modellparameter für den gasseitigen Stoffübergang, das Phasengleichgewicht sowie die Diffusionskinetik im trocknenden Film benötigt. Letztere steht im Fokus der vorliegenden Arbeit, wobei vorrangig nanometerskalige Schichten betrachtet werden.

Es ist bekannt, dass Lösemitteltransport speziell in Polymeren mit dem Fickschen Gesetz oder der Relaxationskinetik der Polymerketten beschrieben werden kann. Die Relaxationskinetik beschreibt die Verschiebung der Polymerkettensegmente zum Abbau innerer Spannungen im Polymer, die durch die Volumenänderung bei der Lösemittelaufnahme (Quellen) erzeugt werden. Die Unterscheidung, ob Ficksche Diffusionslimitierung oder Relaxationslimitierung vorliegt, erfolgt mit Hilfe der Diffusions-Deborahzahl, welche die Relaxationszeit mit der Diffusionszeit ins Verhältnis setzt.

An nanometerskaligen Polymerschichten wird in der Literatur bei Sorptionsversuchen beobachtet, dass bei Schichtdicken unterhalb von ca. 500 nm die Diffusionskinetik verlangsamt ist. Daraus wird auf einen um

Größenordnungen erniedrigten Diffusionskoeffizienten geschlossen, was auf der Einschränkung der Beweglichkeit von Polymerketten am Substrat beruhe. Demgegenüber stehen Untersuchungen zur Glasübergangstemperatur von nanometerskaligen Polymerschichten, die auf eine Einschränkung der Beweglichkeit von Polymerketten in einem kleinen Bereich in Substratnähe schließen lassen, der deutlich dünner als 10 nm ist. Die Diskrepanz zwischen der Verringerung des Diffusionskoeffizienten unterhalb von ca. 500 nm einerseits und der verringerten Polymerkettenbeweglichkeit unterhalb von 10 nm andererseits wird in der vorliegenden Arbeit untersucht und aufgeklärt.

Es werden drei Hypothesen aufgestellt und mit geeigneten Experimenten und Stofftransportsimulationen überprüft.

(1) Die grundlegenden Mechanismen von Fickscher Diffusion und Relaxation gelten in nanometerskaligen Schichten genauso wie in dicken Schichten. Die Schichtdicke bestimmt dabei, welcher Mechanismus die Trocknungsgeschwindigkeit limitiert, da diese quadratisch in die Diffusions-Deborahzahl eingeht. Ein verringerter Diffusionskoeffizient tritt nur wenige Nanometer vom Substrat entfernt auf.

(2) Bei der Trocknung nanometerskaliger Polymerschichten bewirkt die Relaxationslimitierung anders als bei Sorptionsversuchen keine konstante Trocknungsrate aufgrund einer wandernden Front innerhalb der Schicht. Die Relaxation findet näherungsweise gleichzeitig in der gesamten Schicht statt, sodass ein exponentieller Trocknungsverlauf beobachtet wird, der sich aus dem viskoelastischen Modell des Maxwell-Körpers herleiten lässt.

(3) Im weniger als 10 nm dicken Bereich in Substratnähe lässt sich der Stofftransport mit der Fickschen Kinetik beschreiben, wobei der Diffusionskoeffizient deutlich erniedrigt gegenüber dem für dickere Schichten bekannten Wert ist.

Es wird erstmals eine Messapparatur aufgebaut, die mit einer Quarzkristallmikrowaage Trocknungsverlaufskurven in-situ in einem Strömungskanal aufnimmt. Diese ermöglicht die hochpräzise Messung des Lösemittelgehaltes mit einer Auflösung von bis zu 0,01 % Lösemittelanteil bei Schichtdicken hin zu 10 nm Dicke. Über eine integrierte Beladungszelle, die von einem Gasstrom mit einstellbarer Lösemittelaktivität durchströmt ist, wird der Polymerfilm mit Lösemittel beladen. Während der anschließenden Trocknung bei konstanter Temperatur mit definierten Strömungsbedingungen wird der Massenverlauf über der Zeit gemessen.

Die modellhafte Beschreibung der drei Mechanismen, Ficksche Diffusion, Relaxation und Ficksche Diffusion in Substratnähe erfolgt jeweils separat. Der Verlauf der Trocknungsverlaufskurve bei Fickscher Diffusion wird numerisch simuliert, indem die Schicht über die Dicke diskretisiert wird und in jedem Schichtdickenelement die Differentialgleichung des zweiten Fickschen Gesetzes unter geeigneten Rand- und Anfangsbedingungen gelöst wird. Dabei wird die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Die Funktion des Diffusionskoeffizienten vom Lösemittelanteil wird über einen Exponentialansatz beschrieben, die dafür benötigten Parameter werden so angepasst, dass der simulierte Trocknungsverlauf zur Messung passt. Ist eine verlangsamte Diffusion in Substratnähe zu berücksichtigen, wird der Diffusionskoeffizient abschnittsweise über die Filmdicke definiert (2-Schicht-Modell). Die Relaxationskinetik wird mit einer Two Stage-Kinetik beschrieben,

wobei die Relaxationszeit über die Anpassung der simulierten Trocknungsverlaufskurve an die Messung bestimmt wird.

Die Trocknung von Schichten bestehend aus Kombinationen von vier Polymeren und drei Lösemitteln wird experimentell charakterisiert, indem Trocknungsverlaufskurven bei Variation der Trockenschichtdicke zwischen 11 nm und 7000 nm aufgenommen werden. Die Stoffsysteme werden dabei so gewählt, dass Schichten im glasartigen Zustand, im gummiartigen Zustand und im Übergangsbereich untersucht werden.

Die Trockenschichtdicke geht näherungsweise quadratisch in die charakteristische Diffusionszeit ein. Somit bewirkt eine Verringerung der Schichtdicke die Erhöhung der Diffusions-Deborahzahl und es können mit einem Stoffsystem anhand verschiedener Trockenfilmdicken diffusionslimitierte und relaxationslimitierte Trocknungsverlaufskurven untersucht werden. Die Identifikation eines jeweils dominierenden Mechanismus erfolgt über die mit Hilfe der numerischen Simulation angepassten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Sind diese unabhängig von der Trockenschichtdicke, findet Ficksche Diffusion statt und der angepasste Diffusionskoeffizient ist auf dickere Schichten übertragbar. Nehmen sie mit Verringerung der Trockenschichtdicke ab, handelt es sich um scheinbare Diffusionskoeffizienten, die den Trocknungsverlauf, der von der Relaxationskinetik kontrolliert wird, nur integral und für eine spezielle Schichtdicke beschreiben. Die Trocknungsverlaufskurven bei Relaxationslimitierung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie unabhängig von der Schichtdicke identisch verlaufen. Durch Anpassung des Modells der Two Stage-Kinetik wird die Relaxationszeit bestimmt. Der Übergangsbereich zwischen Schichtdicken mit Diffusions- und Relaxationslimitierung liegt je nach Stoffsystem zwischen ca. 500 nm und 1  $\mu\text{m}$ . Bei Schichtdicken deutlich

unter 100 nm wird für einen kleinen Anteil des trocknenden Lösemittels eine langsame Kinetik beobachtet. Dies wird auf die verringerte Beweglichkeit der Polymerkettensegmente am Substrat zurückgeführt und es wird der Diffusionskoeffizient und die Dicke des substratnahen Bereiches durch Anpassung der 2-Schicht-Simulation an die Messung bestimmt. Es resultieren je nach Stoffsystem Bereiche von 3 nm bis 8 nm, in denen der Diffusionskoeffizient um mehrere Zehnerpotenzen erniedrigt ist.

Die Ergebnisse der hier erstmals betrachteten Trocknungsmessungen an nanometerskaligen Polymerschichten und der angepassten Trocknungssimulationen können die drei aufgestellten Hypothesen für die hier verwendeten Stoffsysteme verifizieren. Es wird eine allgemeine Methodik abgeleitet, um die Trocknungskinetik von beliebigen Stoffsystemen zu charakterisieren, um mit den gewonnenen Daten Trocknungssimulationen mit Schichtdicken im Mikro- und Nanometermaßstab durchzuführen. Entscheidend dabei ist die Variation der Trockenschichtdicke, die eine Identifikation des jeweils entscheidenden stofftransportlimitierenden Mechanismus ermöglicht.



# Abstract

Functional polymer layers are used in many technical applications. Examples are corrosion protection layers, encapsulation layers for the packaging of food and pharmaceuticals, membranes, but also layers in printed electronic devices or biosensors. Drying is an important step in the production of functional coatings because residual solvents and drying conditions influence the resulting morphology and functionality of the coatings. For the simulation of the drying process, model parameters for gas-side mass transfer, phase equilibrium and diffusion kinetics in the drying film are required. The latter is the focus of the present work, whereby nanometer-scale layers are primarily considered.

It is known that solvent diffusion in polymers can be described by Fick's law (Case I) or relaxation limited transport (Case II). Relaxation kinetics describes the movement of the polymer chain segments to reduce internal stress in the polymer, which is generated by the volume change during solvent uptake (swelling). The distinction between Fick's diffusion limitation and relaxation limitation is based on the diffusion Deborah number, which relates the relaxation time to the diffusion time.

It has been observed in the literature in sorption experiments on nanometer-scale polymer layers that the diffusion kinetics is slowed down at layer thicknesses below about 500 nm. From this, a diffusion coefficient reduced by orders of magnitude is deduced, which is based on the restriction of the mobility of the polymer chains due to the substrate. In contrast, studies of the glass transition temperature of polymer layers suggest that the mobility of polymer chains is restricted in a small area near the substrate, which is significantly

thinner than 10 nm. The discrepancy between the reduction of the diffusion coefficient below 500 nm on the one hand and the reduced polymer chain mobility below 10 nm on the other hand is investigated and resolved in the present work.

Three hypotheses are put forward and tested with suitable experiments and mass transport simulations.

(1) The basic mechanisms of Fick's diffusion and relaxation apply in nanometer-scale layers as well as in thick layers. The thickness of the layer determines which mechanism limits the drying rate, as this is quadratically included in the diffusion Deborah number. A reduced diffusion coefficient occurs only a few nanometers away from the substrate.

(2) In contrast to sorption experiments, the relaxation limitation does not result in a constant drying rate due to a migrating front within the layer during the drying of nanometer-scale polymer layers. Relaxation takes place approximately simultaneously throughout the entire layer, so that an exponential drying process is observed, which can be derived from the viscoelastic model of a Maxwell material.

(3) In the region less than 10 nm from the substrate, mass transport can be described by Fick's kinetics, whereby the diffusion coefficient is significantly lower than the value known for thicker layers.

For the first time, a measuring apparatus is set up which records drying curves in-situ in a flow channel using a QCM. This enables high-precision measurement of the solvent content with a resolution of up to 0.01% solvent content for layer thicknesses down to 10 nm. The polymer film is loaded with solvent

via an integrated loading cell through which a gas stream with adjustable solvent activity is flowing. During the subsequent isothermal drying process with defined flow conditions, the mass curve over time is measured.

The three mechanisms, Fick's diffusion, relaxation, and Fick's diffusion near the substrate are described separately. The course of the drying curve at Fick's diffusion is numerically simulated by discretizing the layer over its thickness and solving the differential equation of Fick's second law in each layer thickness element under suitable boundary and initial conditions. The concentration dependence of the diffusion coefficient is considered. The function of the diffusion coefficient from the solvent content is described using an exponential approach. The parameters required for this are adjusted so that the simulated drying process matches the measurement. The relaxation kinetics is described using the two-stage kinetics, whereby the relaxation time is determined by fitting the simulated drying curve to the measurement.

The drying of layers consisting of combinations of four polymers and three solvents is characterized by recording drying curves with variation of the dry film thickness between 11 nm and 7000 nm. The material systems are selected in such a way that layers in the glassy state, in the rubbery state and in the transition region are investigated.

The thickness of the dry film is nearly quadratic to the characteristic diffusion time. Thus, a reduction of the layer thickness causes an increase of the diffusion-Deborah number and both, diffusion-limited and relaxation-limited drying curves can be measured with a single material system. The identification of the respective dominating mechanism is carried out by means of the concentration-dependent diffusion coefficients fitted by numerical simulation. If

these are independent of the dry film thickness, Fick's diffusion takes place and the fitted diffusion coefficient can also be applied to thicker coatings. If they decrease with reduction of the dry film thickness, these are effective diffusion coefficients which describe the drying process only for the respective film thickness, which is actually controlled by the relaxation kinetics. The drying curves with relaxation limitation are characterized by the fact that they are identical regardless of the layer thickness. The relaxation time is determined by adjusting the model of the two stage kinetics. The transition range between layer thicknesses with diffusion and relaxation limitation is between 500 nm and 1000 nm, depending on the material system. At layer thicknesses well below 100 nm, slow kinetics are observed for a small portion of the drying solvent. This is attributed to the reduced mobility of the polymer chain segments on the substrate. The diffusion coefficient and the thickness of the region near the substrate are determined by fitting the simulation to the measurement. Depending on the material system, areas of 3 nm to 8 nm result in which the diffusion coefficient is reduced by several orders of magnitude.

The results of the drying measurements on nanometer-scale polymer layers and the fitted drying simulations can verify the three hypotheses for the material systems used here. A general methodology is derived to characterize the drying kinetics of any material system in order to perform drying simulations with layer thickness on the micro- and nanometer scale with the obtained data. The variation of the dry film thickness is crucial for the identification of the decisive substance transport limiting mechanism.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>iii</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>xvii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Einführung .....	1
1.2 Ausgangspunkt der Arbeit .....	4
1.2.1 Filmtrocknung .....	6
1.2.2 Ficksche Diffusion .....	7
1.2.3 Relaxationslimitierte Diffusion .....	10
1.2.4 Diffusionskinetik in dünnen Schichten .....	18
1.2.5 Messtechnik für Trocknungsverlaufskurven und Bestimmung von Diffusionskoeffizienten .....	28
1.3 Zielsetzung .....	31
<b>2 Experimentelle Bestimmung von Trocknungsverlaufskurven dünner Schichten</b> .....	<b>35</b>
2.1 Gravimetrische Analytik mittels Quarzkristallmikrowaage .....	35
2.1.1 Funktionsprinzip der Quarzkristallmikrowaage .....	36
2.1.2 Genauigkeit, Messbereich und Grenzen der vorgestellten Methode .....	41
2.2 Kontrollierte gaseitige Bedingungen .....	49
2.2.1 Reindampfprinzip .....	49
2.2.2 Filmtrocknung ohne Beladungszelle .....	54
2.2.3 Trocknungsversuche mit Beladungszelle .....	56

---

<b>3</b>	<b>Modellhafte Beschreibung des Stofftransportes in Polymerschichten</b>	<b>61</b>
3.1	Stofftransport in der Gasphase.....	62
3.2	Gleichgewicht an der Phasengrenze .....	64
3.3	Stofftransport im Film .....	66
3.3.1	Diffusion.....	66
3.3.2	Diffusionskinetik in Polymerlösungen .....	69
3.3.3	Trocknungskinetik bei Relaxationslimitierung .....	72
3.3.4	Durch substratnahe Verlangsamung der Diffusion dominierter Trocknungsverlauf .....	75
<b>4</b>	<b>Durchführung der Sorptions- und Trocknungsexperimente.....</b>	<b>79</b>
4.1	Allgemeine Vorgehensweise .....	79
4.2	Verwendete Stoffsysteme .....	82
4.3	Herstellung der Schichten.....	89
4.4	Verwendete Geräte .....	91
4.5	Auswertung und Anpassung der Modellparameter.....	91
4.6	Versuch zur Bestimmung des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten.....	92
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Auswertung .....</b>	<b>95</b>
5.1	Messung des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten.....	95
5.2	Phasengleichgewicht .....	96
5.3	Untersuchung der Trocknungskinetik.....	103
5.3.1	Trocknungsversuche zur Untersuchung der Fickschen Diffusionskinetik .....	104
5.3.2	Trocknungsversuche zur Untersuchung der Diffusion mit Relaxationslimitierung .....	114
5.3.3	Grenzflächeninduzierte Verringerung der Beweglichkeit der Polymerketten.....	127
<b>6</b>	<b>Schluss .....</b>	<b>163</b>
6.1	Diskussion .....	163
6.1.1	Handlungsempfehlung für die Untersuchung der Diffusionskinetik in Polymerschichten .....	163
6.1.2	Kritische Auseinandersetzung mit Literaturdaten .....	165

6.1.3 Nähere Betrachtung der Relaxationskinetik .....	167
6.2 Zusammenfassung .....	174
6.3 Ausblick.....	180
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>183</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>223</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>243</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>245</b>
A Selbstdiffusionskoeffizienten der verwendeten Lösemittel .....	245
B Antoine-Gleichung .....	245
C Berechnung des Gas-Diffusionskoeffizienten nach der Fuller- Gleichung.....	246
D Strukturformeln der verwendeten Polymere .....	247
E Lewis-Gesetz .....	248
F Phasengleichgewicht von PMMA/Toluol.....	249
G Angepasste Kinetikparameter und simulierte Trocknungskurven	250



# Abkürzungsverzeichnis

DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i> )
FH	Flory-Huggins
H <sub>2</sub> O	Wasser
IMRS	Inverse Mikro-Ramanspektroskopie
MeOH	Methanol
PIB	Polyisobutylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVAc	Polyvinylacetat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QCM	Quarzkristallmikrowaage (engl. <i>quartz crystal microbalance</i> )
QCM-D	QCM mit Messung der Dissipation
RMS	Quadratischer Mittelwert (engl. <i>root mean square</i> )
Tol	Toluol



# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

$A, B, C$	Parameter des Exponentialansatzes für die Diffusionskinetik
$A_i, B_i, C_i$	Antoine-Parameter
$a$	Aktivität
$C_S$	Sauerbrey-Konstante
$c$	Konzentration
$D_i$	Diffusionskoeffizient
$D_{0i}$	Vorexponentieller Faktor
$E$	Federkonstant
$f$	Frequenz
$G$	Schubmodul
$h$	Filmdicke
$j$	Flächenspezifischer Stoffstrom
$K$	Konstante zur Beschreibung der Diffusionskinetik
$K_I, K_{II}$	Konstanten für die Freie-Volumen-Theorie
$k$	Relaxationsrate
$L$	Länge
$\tilde{M}$	Molare Masse
$m$	Masse
$n$	Oberton
$\dot{n}$	Stoffstrom
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck
$S_A$	Anfangssteigung
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$\bar{u}$	Mittlere Geschwindigkeit
$\tilde{V}$	Molares Volumen

---

$\hat{V}$	Massenspezifisches Volumen
$\hat{V}^*$	Benötigtes freies spezifisches Lückenvolumen
$\hat{V}_F$	Freies spezifisches Volumen
$\hat{V}_{FH}$	Freies Spezifisches Lückenvolumen
$\hat{V}_{FI}$	Freies spezifisches Zwischenraumvolumen
$\tilde{v}$	Molares Volumen
$v_i$	Diffusionsvolumen
$X$	Massenbeladung
$x$	Massenbruch
$\tilde{x}$	Molenbruch in der Flüssigphase
$\tilde{y}$	Molenbruch in der Gasphase
$z$	Ortskoordinate

## Griechische Buchstaben

$\beta$	Stoffübergangskoeffizient
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\gamma_{ip}$	Überlappungsfaktor
$\nu$	Kinematische Viskosität
$\pi$	Kreiszahl
$\rho$	Massendichte
$\tilde{\rho}$	Molare Dichte
$\tau$	Charakteristische Zeit
$\varphi$	Volumenbruch
$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
$\chi_1, \chi_2, \chi_3$	Parameter für FH-Wechselwirkungsparameter
$\xi$	Verhältnis der molaren Volumina

## Tiefgestellte Indizes

0	Anfangszustand
<i>bulk</i>	substratfern
<i>c</i>	charakteristisch
<i>D</i>	Diffusion
<i>g</i>	Glasübergang
<i>gas</i>	Gasphase
<i>ges</i>	gesamt
<i>i</i>	Lösemittel
<i>j</i>	Komponente
<i>L</i>	Flüssigphase
<i>m</i>	gemittelt
<i>n</i>	Oberton
<i>P</i>	Polymer
<i>p</i>	Beobachtungszeitraum
<i>q</i>	Quarz
<i>R</i>	Relaxation
<i>sub</i>	substratnahe
$\infty$	Nach unendlich langer Zeit (Gleichgewicht)

## Hochgestellte Indizes

<i>Ph</i>	Phasengrenze
$\infty$	Kern
*	Phasengleichgewicht

## Dimensionslose Kennzahlen

<i>De</i>	Deborahzahl
<i>De<sub>D</sub></i>	Diffusions-Deborahzahl
<i>Re</i>	Reynoldszahl
<i>Sc</i>	Schmidtzahl
<i>Sh</i>	Sherwoodzahl

# 1 Einleitung

In der nachfolgenden Einführung wird die vorliegende Arbeit anhand typischer Anwendungsgebiete von nanometerskaligen Schichten sowie Erläuterungen zur Herstellung der Schichten aus der Flüssigphase motiviert. In Abschnitt 1.2 wird der Ausgangspunkt der Arbeit anhand von Vorgängerarbeiten und eines Überblickes über die einschlägige Literatur dargestellt. Es wird benannt, wo Lücken oder Widersprüche existieren, welche hier adressiert werden. In der Zielsetzung werden die Hypothesen dieser Arbeit definiert, sowie die eingesetzten Methoden zur Verifizierung oder Falsifizierung umrissen.

## 1.1 Einführung

Funktionelle Schichten werden in vielen Technologien für unterschiedlichste Zwecke eingesetzt. Grundsätzlich dienen Beschichtungen zum einen der gezielten Manipulation oder Funktionalisierung von Oberflächen, indem ein Werkstoff mit den jeweils benötigten Materialeigenschaften verwendet werden kann, dessen Farbe, mechanische, elektrische, optische oder chemische Eigenschaften an der Oberfläche von dem darauf beschichteten Material bestimmt werden. Der Vorteil hin zu sehr dünnen Schichten ist, dass für die Oberflächeneigenschaften auch geringe Schichtdicken ausreichen und somit wenig funktionelles Material benötigt wird. Beispiele sind Lacke für die Optik und den Korrosionsschutz, Schichten zur Oberflächenhärtung oder -schmierung, Klebstoffe, Isolatoren, Bauteile mit hohen oder niedrigen Emissionsgraden von thermischer Strahlung, heterogene Katalysatoren oder Schichten zur

Verkapselung, welche die Diffusion in das Produkt oder aus dem Produkt hinaus verhindern sollen. Beispiele für Verkapselungsschichten sind Verpackungen von Lebensmitteln und Pharmazeutika, welche das Eindringen von Sauerstoff oder Wasser verhindern sollen, Polymerschichten auf Metallen zum Korrosionsschutz oder die Verkapselung von organischer Elektronik zum Schutz vor Feuchtigkeit.

Zum anderen können Bauteile aus den funktionellen Schichten selbst bestehen und sind dabei gegebenenfalls auf einem Trägermaterial aufgebracht. Es wird ein hohes Verhältnis der Oberfläche zum Volumen erreicht, was für viele Anwendungen benötigt wird. Beispiele dafür sind elektrochemische Energiespeicher, organische Leuchtdioden, neuartige Solarzellen aus Polymeren oder Perowskiten, optische Folien, Membranen oder Biosensoren.

Die Herstellung von funktionellen Schichten aus der Flüssigphase ist vorteilhaft, da Flüssigkeiten aufgrund der Oberflächenspannung die natürliche Eigenschaft haben, glatte Oberflächen und homogene Schichtdicken zu bilden. Flüssigphasen-Beschichtungsverfahren sind vielseitig einsetzbar, energie- und kosteneffizient und leicht skalierbar. Häufig werden bei der Flüssigphasenbeschichtung Lösungen verwendet, sodass ein anschließender Trocknungsschritt notwendig ist. Bei technischen Prozessen mit hohen Durchsätzen hat der Trocknungsschritt einen großen Anteil an den Investitions- und Betriebskosten, es besteht folglich ein hohes Optimierungspotential bei den Trocknungsbedingungen (Schünemann 2015). Randbedingungen für den Trocknungsprozess sind der maximal tolerierte Restlösemittelgehalt oder die thermische Stabilität des Feststoffes. Da während der Trocknung die Struktur des Feststoffes ausgebildet wird, können die Trocknungsbedingungen die Morphologie und die daraus resultierende Funktionalität maßgeblich beeinflussen (Schmidt-

Hansberg 2012; Barrena et al. 2017; Gao et al. 2017; Ternes et al. 2019). Für die Optimierung von Trocknungsprozessen sind Simulationsmodelle und damit einhergehend genaue Kenntnisse der Trocknungskinetik notwendig. Insbesondere müssen das Phasengleichgewicht der verwendeten Lösemittel und die Diffusionskinetik im trocknenden Film experimentell bestimmt werden.

In der gedruckten Elektronik werden Polymere, kleine Moleküle oder partikuläre Systeme mit Schichtdicken zwischen wenigen Nanometern und wenigen hundert Nanometern eingesetzt. Die benötigte Trocknungsdauer hängt stark von der Schichtdicke ab, sodass für die Trocknung von nanometerskaligen Schichten häufig nur kleine Trockner bei milden Trocknungsbedingungen ausreichend sind. Einige Stoffsysteme wie beispielsweise Polymere benötigen aufgrund filmseitiger Stofftransportlimitierungen erheblich längere Trocknungszeiten. Speziell bei Polymeren ist der Diffusionskoeffizient des Lösemittels stark konzentrationsabhängig, sodass so genannte Hautbildung entstehen kann. Dabei bildet sich an der Filmoberfläche ein Bereich mit niedriger Lösemittelkonzentration, in der die Diffusionskinetik der eines Feststoffes entspricht. Das darunter eingeschlossene Lösemittel entweicht nur langsam, sodass selbst bei nanometerskaligen Schichten Trocknungsdauern in der Größenordnung von Minuten oder Stunden nötig sein können, um das Lösemittel vollständig zu entfernen (Krenn et al. 2009; Schmidt-Hansberg et al. 2011b; Börnhorst et al. 2020).

Die Sorptions- bzw. Diffusionskinetik von Lösemitteln ist neben der Trocknung von dünnen Schichten auch für die Alterung von Polymeren, die Verkapselungswirkung oder die Funktionalität von Bedeutung. Beispielsweise werden in der organischen Elektronik Verkapselungsfolien verwendet, welche ein Bauteil vor Wasser oder Sauerstoff schützen, da diese zur Degradation führen.

Die Aufnahme von Wasser oder Sauerstoff aus der Luft oder die Abgabe von Weichmachern oder anderen Additiven wird durch Diffusion im Polymer bestimmt. Wird eine funktionelle Polymerschicht beispielsweise als Feststoffelektrolyt (Gray 1991; Lvov et al. 1993; Pei et al. 1996), als Separatorschicht für Brennstoffzellen (Steele und Heinzel 2001; Qiao und Okada 2008; Büchi et al. 2009), als Flüssigkeitstrennmembran (Sutherland 2008; Ramakrishna et al. 2011), auf medizinischen Analytikchips (Langer und Tirrell 2004; Sun und Kwok 2006; Broz 2010), für Kontaktlinsen (Nicolson und Vogt 2001; Trivedi et al. 2002; Efron 2010) oder als Beschichtung von medizintechnischen Bauteilen (Grube et al. 2003) eingesetzt, existiert eine Fest-Flüssig-Phasengrenze. Auch wenn sich die Polymerschicht nicht in der Flüssigkeit löst, kann Lösemittel in das Polymer diffundieren und die Morphologie und Funktionalität des Polymers verändern (Tanaka et al. 2008; Lee und Ju 2009; Atarashi et al. 2010; Fujii et al. 2010; Jing et al. 2010; Lee et al. 2010; Tateishi et al. 2010; Merklein et al. 2019; Raupp et al. 2019). Auch für dieses Anwendungsfeld ist die Untersuchung der Sorptionskinetik von Lösemitteln in Polymerschichten von hoher Wichtigkeit (Hori et al. 2011).

## 1.2 Ausgangspunkt der Arbeit

Der Trocknungsprozess von dünnen Schichten ist von zentraler Bedeutung für ihre Funktionalität oder die Lebensdauer der daraus hergestellten Bauteile. Um industrielle Trocknungsprozesse präzise auszulegen, sodass Restlösemittel hinreichend entfernt wird und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses gewährleistet ist, wird ein Modell für die Simulation von Trocknungsverläufen von mikrometer- und nanometerskaligen Schichten unter gegebenen Randbedingungen benötigt. Nur für wenige Stoffsysteme sind in der Literatur die benötigten

Modellparameter wie Phasengleichgewichte oder konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten verfügbar.

In der Vorgängerarbeit zur vorliegenden Dissertation führte Buss (2016) Sorptions- und Desorptionsversuche an nanometerskaligen Polymerschichten mit dem Modellstoffsystem Polyvinylacetat/Methanol durch, um Sorptionsisothermen und Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Während keine Schichtdickenabhängigkeit des Phasengleichgewichtes zu beobachten war, zeigte sich eine Schichtdickenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei Trockenschichtdicken unter 500 nm. Die Hypothese von Buss (2016), dass ein substratnaher Bereich von etwa 40 nm mit einem verringerten Diffusionskoeffizienten die Ursache für die Beobachtung ist, steht im Widerspruch zu Studien über die Beweglichkeit von Polymerketten in der Nähe von Substraten (siehe Abschnitt 1.2.4), welche einen solchen substratnahen Bereich mit einer Dicke von deutlich unter 10 nm nahelegen. Mit einer neu konstruierten Versuchsanlage werden in der vorliegenden Arbeit erstmals Trocknungsverlaufskurven von nanometerskaligen Polymerschichten gravimetrisch bestimmt. Im Gegensatz zu der von Buss (2016) verwendeten Sorptionsanlage ermöglicht der für diese Arbeit entwickelte Versuchsaufbau eine hinreichend genaue Kontrolle der gaseitigen Randbedingungen. Diese Arbeit leistet einen Beitrag, die zugrundeliegenden Mechanismen der Lösemitteldiffusion in Polymerschichten zu identifizieren. Die auftretenden Stofftransportlimitierungen während der Trocknung werden für ausgewählte Stoffsysteme systematisch untersucht, qualitativ und quantitativ ausgewertet und modelliert.

Nachfolgend werden Modelle für die Trocknungskinetik allgemein, speziell für Polymere und speziell für Nanoschichten zusammengefasst, sowie die

gängige Messtechnik für Trocknungsanalytik vorgestellt. Die in dieser Arbeit genannten Schichtdicken sind stets als Trockenschichtdicken zu verstehen.

### 1.2.1 **Filmtrocknung**

Die Ausgangssituation bei der Filmtrocknung ist ein Flüssigkeitsfilm, welcher einen gelösten Feststoff oder dispergierte Partikel enthält. Während der Trocknung verdunstet das Lösemittel, sodass sich die Feststoffkonzentration kontinuierlich erhöht. Die grundlegenden physikalischen Mechanismen sind der Stofftransport in der Gasphase, das Phasengleichgewicht des flüssigen Lösemittels mit der Gasphase an der Filmoberfläche sowie Diffusionsvorgänge im Film. Gleichzeitig findet eine Abkühlung des Films oder ein Wärmetransport aus der Gasphase oder dem Substrat in den Film statt, da für die Verdunstung des Lösemittels die Verdunstungsenthalpie aufzuwenden ist. Liegt am Anfang des Trocknungsprozesses der Feststoff in großer Verdünnung vor, ist dessen Einfluss auf die Trocknungskinetik vernachlässigbar und einzig der Stofftransport in der Gasphase ist geschwindigkeitsbestimmend. Dieser erste Trocknungsabschnitt wird als *constant rate period* bezeichnet, weil die Trocknungsrate bei konstanten Randbedingungen über der Zeit konstant ist (z.B. Schabel (2004)). Bei hinreichender Feststoffkonzentration ist der Lösemitteltransport durch den Film so weit verlangsamt, dass dieser zunehmend die Trocknungsrate bestimmt. Dies verstärkt sich im Verlauf der Trocknung, sodass die Trocknungsrate über der Zeit absinkt (*falling rate period*) und von der Lösemitteldiffusion im Film dominiert wird. Bei nanometerskaligen Schichten ist je nach Lösemittel und Nassfilmdicke der erste Trocknungsabschnitt aufgrund der geringen Lösemittelmenge in der Regel vergleichsweise schnell abgeschlossen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher ausschließlich mit der

Filmtrocknung, während diese durch die Diffusion des Lösemittels limitiert wird. Liegen sowohl das Substrat als auch die Gasphase bei gleicher konstanter Temperatur vor, kann die Trocknung von Nanoschichten als isotherm betrachtet werden, weil die Trocknungsrate und damit die für die Verdampfung benötigte Wärme klein ist gegenüber der Wärmezufuhr über Gasphase und Substrat. Nachfolgend wird stets vom isothermen Fall ausgegangen. Die Trocknungskinetik von Nanoschichten wird unter diesen Annahmen folglich vom Diffusionsprozess des Lösemittels im Film kontrolliert, welcher nachfolgend im Detail erläutert wird.

### 1.2.2 Ficksche Diffusion

Diffusion basiert auf der ungerichteten Bewegung von Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie (Brownsche Molekularbewegung). Die zufällige Bewegung führt zu einer vollständigen Durchmischung mehrerer Komponenten, wobei Konzentrationsgradienten ausgeglichen werden. Die etablierte Beschreibung von Diffusionskinetik basiert auf dem Fickschen Gesetz, das besagt, dass Diffusionsströme proportional zur Triebkraft, dem vorliegenden Konzentrationsgradienten, sind (Fick 1855). Der Proportionalitätsfaktor wird als (Fickscher) Diffusionskoeffizient bezeichnet, er ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen und eine stoffspezifische, temperaturabhängige Größe. Bei Polymer/Lösemittel-Systemen ist der Diffusionskoeffizient eine starke Funktion der Zusammensetzung. Je nach Stoffsystem und Temperatur erreicht er für verdünnte Lösungen typische Werte reiner Flüssigkeiten ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) oder bei niedrigen Lösemittelgehalten typische Werte von Diffusionskoeffizienten in Feststoffen ( $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} - 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). Der Diffusionskoeffizient durchschreitet während der Trocknung eines Polymerfilms häufig

mehrere Größenordnungen. Zudem variiert der Diffusionskoeffizient aufgrund von lokalen Konzentrationsgradienten in Richtung der Filmhöhe stark lokal. In der Literatur wird oft ein effektiver mittlerer Diffusionskoeffizient an einen Trocknungs- oder Sorptionsverlauf angepasst, welcher als konzentrationsunabhängig angenommen wird (Hong und Barbari 2001; Vogt et al. 2004; Zettl et al. 2010; Samanta und Mukherjee 2011; Mukherjee et al. 2013). Für diese Vereinfachung existiert eine analytische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes und ermöglicht die direkte Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus den Messdaten. Besonders bei Polymerlösungen beschreibt die Annahme eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten die Realität häufig unzureichend, da aufgrund der starken Zusammensetzungsabhängigkeit so genannte Hautbildung stattfindet (Edwards 1998; Vinjamur und Cairncross 2001). Hautbildung bedeutet, dass ein dünner Bereich nahe der Filmoberfläche so weit trocknet, dass der niedrige Diffusionskoeffizient die weitere Trocknung stark verlangsamt und den bestimmenden Stofftransportwiderstand darstellt. Das kann zu nicht intuitiven Phänomenen führen, bei denen eine Schicht langsamer trocknet, wenn der gasseitige Stoffübergangskoeffizient erhöht wird („Trapped Skinning“) (Edwards 1998; Vinjamur und Cairncross 2002). Im Trocknungsverlauf ist bei Hautbildung der mittlere Lösemittelgehalt über die Schichtdicke deutlich höher als in dem Bereich nahe der Oberfläche, welcher die Geschwindigkeit der Trocknung bestimmt. Die Hautbildung wurde von Schabel (2004) messtechnisch belegt. Dieses Verhalten kann ein effektiver Diffusionskoeffizient nicht abbilden. Das Modell eines konstanten Diffusionskoeffizienten nähert die Realität an, wenn Sorptions- oder Trocknungsversuche durch schrittweise Erhöhung oder Verringerung der Lösemittelaktivität in der Gasphase durchgeführt werden und sich die Beladung im Film bei jedem Schritt in hinreichend geringem Maße ändert (Buss 2016).

In der Literatur existieren verschiedene Modelle für die Diffusion von Lösemitteln in Polymeren (Masaro und Zhu 1999). Eine verbreitete Methode zur modellhaften Beschreibung der Diffusionskinetik in Polymer-Lösemittel-Systemen ist die Freie-Volumen-Theorie, welche von Fujita (1961) vorgeschlagen und von Vrentas und Duda (1977a) ergänzt und etabliert wurde. Die Freie-Volumen-Theorie gilt sowohl oberhalb als auch unterhalb der Glasübergangstemperatur (Vrentas und Duda 1978). Nach dieser Theorie wird im (massen-)spezifischen Volumen der Polymerlösung zwischen besetzten und freien Anteilen unterschieden. Der besetzte Volumenanteil ist das spezifische Volumen der Polymerlösung am absoluten Nullpunkt ( $\hat{V}_0 = \hat{V}(T = 0\text{ K})$ ). Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in einer Volumenerhöhung der Lösung um  $\hat{V}_F$ , welche zum Teil auf die Erhöhung der Amplitude der thermischen Schwingung der Moleküle zurückgeht (freies spezifisches Zwischenraumvolumen,  $\hat{V}_{FI}$ ), und zum Teil auf die Bildung von Lücken oder Leerstellen, welche im Material entstehen (freies spezifisches Lückenvolumen,  $\hat{V}_{FH}$ ). Während das freie Zwischenraumvolumen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie nicht für Platzwechselforgänge zur Verfügung steht, können Fehlstellen durch Platzwechsel von Lösemittelmolekülen oder kleinen Segmenten der Polymerketten („jumping units“) wandern. Lösemitteldiffusion durch das Polymer basiert folglich auf der Existenz von freiem spezifischen Lückenvolumen. Für den Diffusionskoeffizienten bedeutet das eine Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeit, dass neben einem Lösemittelmolekül oder einer „jumping unit“ einer Polymerkette ein hinreichend großes freies Lückenvolumenelement existiert, sodass ein Platzwechsel erfolgen kann. Die Parameter zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Freien-Volumen-Theorie sind die spezifischen Volumina der Lösemittel und „jumping units“ der Polymerketten, der Überlappungsfaktor, sowie drei aus stoffspezifischen physikalischen

Größen zusammengesetzte Konstanten. Die meisten der für die Freie-Volumen-Theorie benötigten Parameter lassen sich mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden und Reinstoffdaten theoretisch vorhersagen (Zielinski und Duda 1992). Da die Vorhersagen oft ungenau oder unbekannt sind, müssen die Parameter durch das Anpassen an Messdaten bestimmt werden (Schabel 2004).

### 1.2.3 Relaxationslimitierte Diffusion

Die Diffusionskinetik verläuft nicht immer nach den in Abschnitt 1.2.2 erläuterten Gesetzmäßigkeiten. In der Literatur wird bei unterschiedlichen Systemen von Nicht-Fickscher Diffusionskinetik berichtet. Crank und Park (1977) beschreiben sechs Mechanismen, welche die Diffusionskinetik bei der Sorption oder Trocknung kontrollieren können. 1: Ficksche Diffusion, wie sie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wird. 2: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Vorgeschichte der Lösemittelbeladung des Polymers. 3: Two Stage-Sorption, bei der sich ein erstes Gleichgewicht einstellt, welches die Gleichgewichtsbeladung des Polymers signifikant erhöht, sodass die Beladung mit einer langsameren Kinetik weiter steigt. 4: Verlangsamte Diffusion durch parallele Orientierung der Polymerketten zur Diffusionsrichtung. 5: Verlangsamung des Stofftransport durch innere Spannungen im Polymer durch Volumenveränderung beim Quellen oder Trocknen. 6: Anomale Diffusion oberhalb der Glasübergangstemperatur. Ein einfaches Unterscheidungskriterium, ob Ficksche oder Nicht-Ficksche Diffusionslimitierung stattfindet, ist die Analyse der entdimensionierten Sorptions- oder Desorptionskurve einer isotropen Schicht. Der Verlauf kann mit Gleichung (1.1) wiedergegeben werden, wobei  $\Delta m(t)/\Delta m_\infty$  in der Literatur häufig mit  $M_t/M_\infty$  bezeichnet wird.  $K$  und  $n$  sind Konstanten (Frisch 1980).

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_{\infty}} = K \cdot t^n \quad (1.1)$$

Ist  $n = \frac{1}{2}$ , entspricht die Kinetik der analytischen Lösung des Fickschen Gesetzes für kurze Zeiten, was in diesem Zusammenhang häufig als Case I-Diffusion bezeichnet wird (Crank 1976)., Bei  $n = 1$  wird ein linearer Massenverlauf erhalten und man spricht man von Case-II-Transport, welcher durch eine wandernde Lösemittelfront charakterisiert ist. Ist  $\frac{1}{2} < n < 1$ , konkurrieren die Mechanismen von Case I und Case II („anomale Diffusion“), und bei  $n > 1$  spricht man von Super-Case II-Diffusion (Crank 1976; Frisch 1980). Im folgenden Abschnitt werden die in der Literatur diskutierten Abweichungen vom Fickschen Gesetz mit einem Fokus auf dem oben genannten Punkt 5, Verlangsamung durch innere Spannungen, vorgestellt und die Folgen im nachfolgenden Abschnitt 1.2.4 speziell für Nanoschichten erörtert.

Alfrey et al. (1966) hat Case II-Transport als erstes benannt. Das Phänomen kann bei Polymeren im glasartigen Zustand auftreten und ist durch eine langsamere Diffusionskinetik gekennzeichnet, als sie nur aufgrund der Lösemittelkonzentrationsabhängigkeit nach der Freie-Volumen-Theorie zu erwarten wäre, wobei die Änderung der Konzentration linear mit der Zeit verläuft. Die Ursache liegt in der Relaxationskinetik der Polymerketten, die langsamer ist, als die Lösemitteldiffusion, wie es bei verschiedenen Autoren erläutert wird (Vrentas et al. 1975; Thomas und Windle 1980; Thomas und Windle 1982; Hansen 2010). Nimmt eine Schicht aus glasartigem Polymer an der Oberfläche Lösemitteldampf auf, erhöht sich im oberen Bereich der Schicht dessen Volumen näherungsweise um das Flüssigkeitsvolumen des aufgenommenen Lösemittels – es quillt. Die dabei entstehenden mechanischen Spannungen im

Material hindern es an der weiteren Aufnahme und der damit einhergehenden Volumenvergrößerung. Die Spannung wird durch Relaxation abgebaut, die Polymerketten müssen sich in der bildlichen Vorstellung anders anordnen und aneinander vorbeigleiten. Folglich wird der Stofftransport nicht von thermodynamischen Eigenschaften bestimmt, sondern aufgrund der mechanischen Eigenschaften des Polymers. Typisch für Polymerlösungen und -schmelzen ist ein viskoelastisches Verhalten (Shenoy 2018). Je nach Stoffsystem, Temperatur und Lösemittelaktivität in der Gasphase geht das Polymer bei der Lösemittelaufnahme vom glasartigen in den gummiartigen Zustand über. Die Folge ist, dass bei Case II-Diffusion eine scharfe Front durch die Schicht wandert, welche glasartiges Polymer im Innern von gummiartigem Polymer an der Oberseite trennt. Da bei der Case II-Diffusion die Relaxationskinetik limitierend für die Geschwindigkeit der wandernden Front ist und nicht die Diffusionskinetik, liegt auf der zur Grenzfläche der Gasphase hin gewandten Seite der Front ein ausgeglichenes Konzentrationsprofil vor. Die wandernden Fronten wurde von Arya et al. (2016) experimentell mittels konfokaler Raman-Spektroskopie beobachtet, von Barr-Howell und Gordon (1991) anhand thermogravimetrischer Messungen sowie von Thomas und Windle (1978) mit einem Mikrodensitometer. Eigene Ergebnisse von Merklein et al. (2021) zeigen die wandernde Front in PMMA ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie.<sup>1</sup> Das ausgeglichene Konzentrationsprofil oberhalb der wandernden Front erklärt, warum die Sorptions- und Desorptionskinetik linear verläuft. Ein Beobachter, der sich mit der wandernden Front mitbewegt, sieht eine stationäre Situation mit konstanten

---

<sup>1</sup> Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Trocknungsverhalten von PMMA sind veröffentlicht in: L. Merklein, J. Eser, T. Börnhorst, N. Könnecke, P. Scharfer, W. Schabel. Different dominating mass transport mechanisms for drying and sorption of toluene-PMMA films – Visualized with Raman spectroscopy. *Polymer* 222, 123640 (2021).

Lösemittelekonzentrationen auf beiden Seiten der Front. Daraus resultiert eine konstante Geschwindigkeit der Front und somit ein konstanter Lösemittelstrom, der von der Schicht aufgenommen wird. Das Prinzip ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

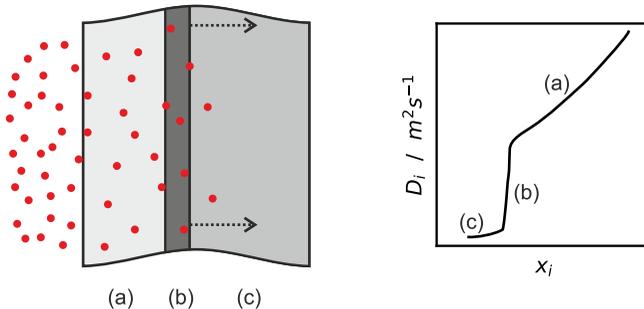


Abbildung 1.1: Graphische Illustration der wandernden Lösemittelfront (links) und schematische Darstellung des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Lösemittelkonzentration nach Frisch et al. (1969). Das Lösemittel  $i$  (rote Punkte) trifft von der linken Seite auf das zu Versuchsbeginn trockene und glasartige Polymer. Der bereits geschwollene Bereich (a) liegt gummiartig vor, der Diffusionskoeffizient ist hoch. In der Front (b) findet die Umwandlung von glasartigem zu gummiartigem Polymer statt. Der glasartige Bereich (c) ist aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten nahezu trocken. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Front wird von der Umwandlungskinetik von glasartig zu gummiartig und somit von der Relaxationszeit des Polymers bestimmt.

Zur genauen Beschreibung und Vorhersage der nicht-Fickschen Diffusionskinetik existieren zahlreiche Ansätze in der Literatur (Thomas und Windle 1980). Frisch et al. (1969) schlagen eine additive Kombination aus Fickscher Diffusion und Case II-Diffusion vor, wobei letztere als Konvektionsstrom

betrachtet wird. Dies konnte von Wang et al. (1969) an zwei Stoffsystemen experimentell gezeigt werden. Aufgrund fehlender physikalischer Grundlage hat sich dieses Modell nicht durchgesetzt (Thomas und Windle 1980). Peterlin (1965) schlägt eine Kombination aus Fickscher Diffusion und Case II-Diffusion vor, bei der vor der Front ein Bereich existiert, in der Lösemittel mit Fickscher Diffusion durch das glasartige Polymer wandert. Im Gegensatz dazu vermuten Kwei et al. (1972) einen Bereich hinter der Front, in der Ficksche Diffusion stattfindet. Einen anderen Ansatz schlägt Peterlin (1977) vor, bei der Case II-Diffusion durch die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten und der Gleichgewichtsbeladung in einer wandernden Front resultiert. Andere Modelle beinhalten eine Unstetigkeitsstelle in der Funktion des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration (Crank 1951), zeitlich abhängige Diffusionskoeffizienten (Crank 1953), Two Stage-Diffusion (Long und Richman 1960) und diverse Modelle, welche die mechanische Spannung durch Volumenerhöhung und anschließende Relaxationskinetik beinhalten (Crank 1953; Hopfenberg 1974; Petropoulos und Roussis 1978). Allgemein durchgesetzt hat sich das Deformationsmodell von Thomas und Windle (1980), nach dem die Relaxation durch einen Kriechmechanismus das Polymervolumen erhöht. Auf diese Weise lässt sich die Kinetik mit Hilfe der viskoelastischen Eigenschaften des Polymers vorhersagen. Bargmann et al. (2011) fassen in einem Review-Artikel Modelle zur Beschreibung von Case II-Diffusion aus neuerer Zeit zusammen, wobei ein Fokus auf Modelle gelegt wird, die thermodynamische und kontinuumsmechanische Aspekte kombinieren.

Die oben genannte Super-Case II-Diffusion mit  $n > 1$  charakterisiert ein Anstieg der Rate der Lösemittelaufnahme während einer Sorptionsmessung. Anfänglich ist der lineare Verlauf der relaxationslimitierten Diffusion

maßgeblich, gegen Ende des Prozesses erhöht sich die Geschwindigkeit der wandernden Front signifikant. Jacques et al. (1974) beschreiben den zugrundeliegenden Mechanismus. Bei der Case II-Diffusion existiert nach dem oben genannten Modell von Peterlin ein Bereich vor der Front, in der eine geringe Menge Lösemittel durch Ficksche Diffusion im glasartigen Polymer diffundiert. Trifft das vor der Front diffundierende Lösemittel auf ein Substrat oder bei zweiseitig zugänglichen Schichten auf das entsprechende Lösemittel von der anderen Seite, erhöht sich die Lösemittelkonzentration vor der Front, was eine Erhöhung der Wanderungsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Eine Vorhersage, ob Case I- oder Case II-Diffusion auftritt, ermöglicht die Diffusions-Deborahzahl  $De_D$ . Die Deborahzahl  $De = \frac{\tau_R}{\tau_P}$  beschreibt die Zeitabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens von Fluiden als Verhältnis der Relaxationszeit  $\tau_R$  zur Beobachtungszeit  $\tau_P$  (Reiner 1964). In der Rheologie wird als Beobachtungszeit die Dauer eines Deformationsprozesses oder der Kehrwert der Scherrate verwendet (Shenoy 2018). Ist  $De < 1$ , dominieren viskose Effekte, bei  $De > 1$  sind elastische Effekte vorherrschend (Shenoy 2018). Diese Vorstellung wurde von Vrentas et al. (1975) auf die Quellung von Polymeren übertragen, wobei die in Gleichung ( 1.2 ) dargestellte Diffusions-Deborahzahl (nachfolgend nur noch Deborahzahl genannt) eingeführt wurde.

$$De_D = \frac{\tau_R}{\tau_D} = \frac{\tau_R \cdot D}{h^2} \quad (1.2)$$

Als Beobachtungszeit wird die charakteristische Diffusionszeit  $\tau_D = \frac{h^2}{D}$  eingesetzt, wobei  $h$  die Schichtdicke und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist (Vrentas et al. 1975). Für die Relaxationszeit  $\tau_R$  skizzieren Vrentas und Duda (1977c) eine Berechnungsmethode, bei der die Viskosität und die stationäre Nachgiebigkeit

des viskoelastischen Materials benötigt werden. Bei einer kleinen Deborahzahl sind viskose Effekte bei der Quellung eines Polymers dominierend, was einer Fickschen Diffusionskinetik entspricht. Ist die Deborahzahl  $0,1 < De < 10$ , laufen Diffusion und Relaxation in der gleichen Zeitskala ab. Dieser Übergangsbereich wird in der Literatur als anomale Diffusion bezeichnet. Eine große Deborahzahl bedeutet, dass elastische Effekte dominieren, sodass von Case II-Diffusion ausgegangen werden muss. Zur Illustration erfolgt mit Abbildung 1.2 ein Vorgriff auf ein in Kapitel 6 entwickeltes Diagramm, welches die charakteristische Diffusionszeit als Funktion der Trockenschichtdicke sowie die daraus bestimmte Deborahzahl darstellt. Aus der quadratischen Abhängigkeit der charakteristischen Diffusionszeit zur Trockenschichtdicke folgt, dass eine Verringerung der Schichtdicke um den Faktor 10 eine Erhöhung der Deborahzahl um den Faktor 100 bewirkt. Somit ist die Betrachtung von Relaxationslimitierung besonders bei nanometerskaligen Schichten von Bedeutung.

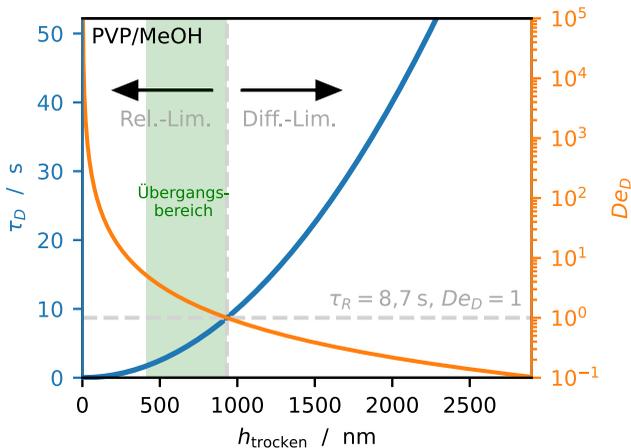


Abbildung 1.2: Charakteristische Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PVP/MeOH unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten  $\bar{D}_{\text{MeOH,PVP}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ein experimentell beobachteter Übergangsbereich zwischen  $De_D = 1$  und  $De_D = 5$  ist hervorgehoben.

Ist die Relaxationszeit so langsam, dass während der Diffusion des Polymers keine signifikante Relaxation stattfindet, erfolgt die Diffusionskinetik wieder nach den Fickschen Gesetzen (Vrentas und Duda 1978). Diese sind jedoch nur gültig, wenn der Beobachtungszeitraum entsprechend kurz ist, sodass das System während der Messung nicht den relaxierten Gleichgewichtszustand erreicht. Die genannten Limitierungen der Quellung oder Trocknung sind in Abbildung 1.3 als Funktion der Diffusions-Deborahzahl dargestellt.

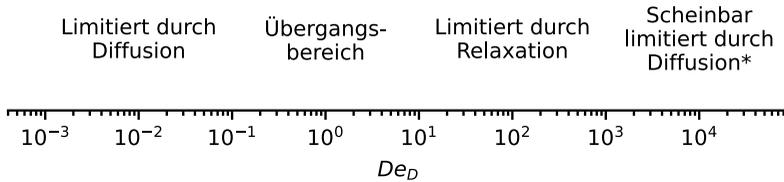


Abbildung 1.3: Charakterisierung der Stofftransportlimitierung anhand der Diffusions-Deborahzahl

\* Abhängig vom Beobachtungszeitraum findet während der Diffusion so geringe Relaxation statt, dass diese vernachlässigt werden kann.

Nach Vrentas et al. (1975) ist die Deborahzahl durch das Stoffsystem (Polymer, Kettenlänge, Lösemittel), die Temperatur, den Druck und die Zusammensetzung festgelegt. Ergänzt werden soll hier für Nanometerschichten die Schichtdicke  $h$ , welche quadratisch in die Berechnung der Diffusionszeit und somit in Deborahzahl eingeht.

## 1.2.4 Diffusionskinetik in dünnen Schichten

Das Ficksche Gesetz zur Verteilung eines Stoffes in einem Medium ist die grundlegende Gleichung, welche für Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe gilt, vorausgesetzt es handelt sich um homogene, isotrope und inerte Medien (Crank 1976). Sind diese Voraussetzungen erfüllt, gilt das Ficksche Gesetz für die Lösemitteldiffusion in Polymerschichten ungeachtet der Schichtdicke. Im

Rahmen dieser Arbeit wurde in einer Publikation im Journal *Polymers*<sup>2</sup> bereits für das Stoffsystem Polyvinylacetat(PVAc)/Toluol gezeigt, dass in mikrometerskaligen Schichten gemessene Diffusionskoeffizienten auch die Trocknungskinetik in nanometerskaligen Schichten beschreiben können (Börnhorst et al. 2020).

Unterschiede des Diffusions- bzw. Trocknungsprozesses bei nanometerskaligen Schichten ergeben sich zunächst dadurch, dass dünnere Schichten grundsätzlich schneller trocknen. Einerseits ist der Diffusionsweg eines Lösemittelmoleküls durch eine dünnere Schicht kürzer, im diffusionslimitierten Regime korreliert die charakteristische Diffusionszeit  $\tau_D$  quadratisch mit der Schichtdicke. Die Kinetik des Abtransportes des Lösemittels in der Gasphase ist dagegen unabhängig von der Schichtdicke. Folgerichtig wäre im Resultat eine stärkere Limitierung durch gasseitige Stofftransportlimitierung, je dünner die Schicht wird. Andererseits hängt die absolute Menge des in der Schicht vorhandenen Lösemittels ebenfalls von der Schichtdicke ab. Durch die gasseitige Stoffübergangskinetik ist die absolute Menge an Lösemittel festgelegt, die bei gegebener Konzentration an der Phasengrenze pro Zeit und Fläche abtransportiert wird. Wird die absolute Menge an vorhandenem Lösemittel durch Verringerung der Schichtdicke geringer, sinkt der Lösemittelanteil im Film umso schneller. Ein geringer Lösemittelanteil bewirkt, dass der stark konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient klein genug wird, sodass ausschließlich eine filmseitige Limitierung des Stofftransportes resultiert. Bei hinreichend niedrigen Schichtdicken tritt dieser Zustand nahezu instantan zu Beginn der

---

<sup>2</sup> T. Börnhorst, L. Frankenhauser, P. Scharfer, W. Schabel. Drying kinetic measurements of polymer nanolayers – Experimental results with a model-based validation and interpretation of solvent diffusion. *Polymer* 200, 122595 (2020).

Trocknung auf, weil nur wenig Lösemittel vorhanden ist, welches zur Oberfläche diffundieren kann und die trockene Oberfläche der Schicht die weitere Trocknung kontrolliert. Infolgedessen ist bei der Trocknung der nanometerskaligen Polymerschichten in dieser Arbeit die gasseitige Stofftransportlimitierung untergeordnet.

Des Weiteren muss bei Nanometerschichten beachtet werden, dass sich die oben genannte Diffusions-Deborah-Zahl reziprok zur charakteristischen Diffusionszeit  $\tau_D$  verhält, sich also beispielsweise bei einer Halbierung der Schichtdicke vervierfacht. Bei nanometerskaligen Schichten muss folglich von erhöhten Deborah-Zahlen und somit einer stärkeren Ausprägung von Case II-Kinetik ausgegangen werden (siehe Abbildung 1.3). Zur Beschreibung der Case II-Kinetik wurden in Abschnitt 1.2.3 unterschiedliche Modelle aufgelistet. Nach Wissen des Autors existiert in der einschlägigen Literatur kein Modell, das für nanometerdicke Schichten entwickelt wurde. Die wandernde Front im Konzentrationsprofil nach dem etablierten Modell von Thomas und Windle (1982) ist je nach Diffusionskoeffizient keine Unstetigkeitsstelle der Konzentration, sondern ein hoher Gradient in einem dünnen Schichtdickenelement. Es werden keine konkreten Zahlenwerte für die Dicke dieses Schichtdickenelements angegeben. Bei Messungen an PMMA/Methanol ist in Lösemittelkonzentrationsprofilen bei 1 mm dicken Schichten in der Front ein Gradient mit einer Steigung  $< \infty$  erkennbar (Thomas und Windle 1978). Der von Merklein et al. (2021) beobachtete Gradient in der Front einer PMMA/Toluol-Schicht erstreckt sich über eine Dicke von 3  $\mu\text{m}$ . In Parameterstudien wurde gezeigt, dass der Gradient an der Front signifikant kleiner wird, wenn ein Parameter variiert wird, der für die Berechnung der beladungsabhängigen Viskosität benötigt wird (Thomas und Windle 1982). Daneben werden von Thomas und

Windle (1980) für das exemplarische Stoffsystem PMMA/Methanol Geschwindigkeiten der wandernden Front von etwa  $2 \text{ nm s}^{-1}$  gemessen. Folglich kann bei Schichten im niedrigen Nanometerbereich keine für die Case II-Diffusion typische lineare Massenab- oder Zunahme erwartet werden ( $n \neq 1$  in Gleichung (1.1)), was von Buss et al. (2015) experimentell bestätigt wurde. Bei nanometerskaligen Schichten ist folglich nicht die Wanderungsgeschwindigkeit der Front, sondern die Kinetik des Relaxationsprozesses innerhalb der Front entscheidend. Ein einfaches rheologisches Modell zur Beschreibung von Relaxationsprozessen von hochkonzentrierten Polymerlösungen ist das Modell des Maxwell-Körpers, welches das Polymer als Reihenschaltung einer Feder (Hookesches Gesetz) und eines Dämpfungszylinders (Newtonsches Fließverhalten) darstellt (Leonov 1976). Wird eine Kraft auf den Körper ausgeübt, wirkt sich dies unmittelbar als elastische Deformation des Körpers aus, wobei die Spannung langsam durch den Dämpfer abgebaut wird (siehe Abbildung 1.4). Eine zur Vereinfachung getroffene Annahme ist, dass die Viskosität trotz Änderung der Lösemittelkonzentration konstant ist.



Abbildung 1.4: Modell des Maxwell-Körpers mit einer Feder (Federkonstante  $E$ ) und einem Dämpfer (dynamische Viskosität  $\eta$ ).

Bei der Lösemittelsorption oder Trocknung wird keine äußere Kraft auf das Polymer ausgeübt. Vielmehr entsteht eine innere Spannung im Material dadurch, dass vom mechanischen Gleichgewichtszustand startend ein Lösemittel in die Schicht eindringt oder ausgetrieben wird, wodurch das Volumen

der Schicht verändert wird. Die Triebkraft für die Relaxation kann analog zum osmotischen Druck des Lösemittels als Differenz zwischen dem chemischen Potential in der Gasphase und im Polymer betrachtet werden. Diese Differenz nimmt proportional mit dem Verlauf des Relaxationsprozesses ab, es ergibt sich folglich ein exponentieller Verlauf über der Zeit (Guedes 2011; Papanicolaou und Zaoutsos 2019). Für den gesamten zeitlichen Verlauf der Lösemittelkonzentration in einem dünnen Polymerfilm, bei dem Case II-Diffusion vorherrscht, kann folglich angenommen werden, dass diese zunächst gemäß des Fickschen Gesetzes ansteigt, wobei dieser Prozess vergleichsweise schnell ist (Modell der Feder: Auslenkung stellt sich instantan mit Krafteinwirkung ein.). Abhängig von der Elastizität des Polymers (Modellanalogon: Federkonstante  $E$ ) stellt sich hier eine Lösemittelkonzentration ein, ab der die Trocknungskinetik nicht mehr von der Diffusionskinetik kontrolliert wird, sondern von der Relaxation, sodass sich die Konzentration mit einem exponentiell abflachenden Verlauf dem Gleichgewichtszustand annähert (Modellanalogon: Viskosität  $\eta$ ). Dies ist in Abbildung 1.5 qualitativ für einen Desorptionssprung dargestellt.

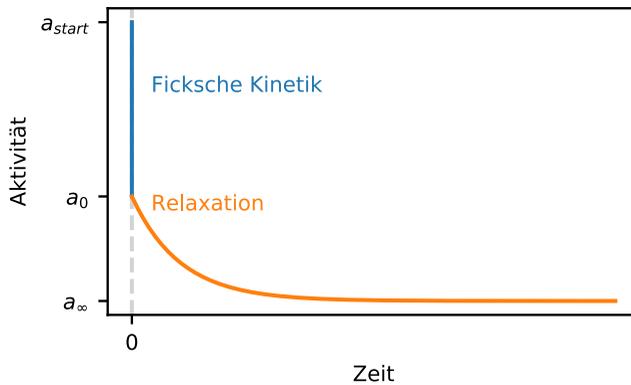


Abbildung 1.5: Darstellung des Aktivitätsverlaufes über der Zeit, welches aus dem rheologischen Modell des Maxwell-Körpers resultiert. Im Vergleich zur Relaxation (orange) ist die Ficksche Diffusion (blau) des Lösemittels im Polymer sehr schnell und wird hier mit einer instantanen Änderung der Lösemittelaktivität angenähert.

Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der Aktivität des Lösemittels und dessen Konzentration entspricht der erhaltene Konzentrationsverlauf dem oben bereits erwähnten Modell der Two Stage-Diffusion von Long und Richman (1960). Der zeitliche Konzentrationsverlauf nach dem Two Stage-Modell ist in Gleichung (1.3) wiedergegeben (Thomas und Windle 1980). Dabei ist  $c_{0R}$  die näherungsweise instantan durch Ficksche Kinetik erreichte Konzentration,  $c_\infty$  die Konzentration im Gleichgewicht und  $k$  eine Konstante.

$$c_i(t) = c_{i,0R} + (c_{i,\infty} - c_{i,0R})(1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1.3)$$

Übertragen auf Sorptions- oder Desorptionsprozesse im Polymer ist  $k$  die Relaxationsrate und  $\tau_R = \frac{1}{k}$  die charakteristische Relaxationszeit.

Bei nanoskaligen Schichten treten potenzielle Grenzflächeneffekte stärker zutage. Sind letztere vorhanden, ist die Konsequenz, dass die Annahme einer homogenen und isotropen Schicht umso schlechter erfüllt ist, je niedriger die Schichtdicke ist. Wird bei der Beschreibung einer Schicht von einem in der Literatur häufig verwendeten Dreischichtmodell ausgegangen (Fukao und Miyamoto 2000; Ellison und Torkelson 2003; Hori et al. 2011), bei dem zwischen dem oberflächennahen Bereich, dem substratnahen Bereich und dem Kern unterschieden wird, so wird der Anteil des Kerns bei Verringerung der Schichtdicke kleiner, Effekte an Oberfläche und Substrat werden entsprechend wirkungsvoller. Dies wird in Abbildung 1.6 illustriert.

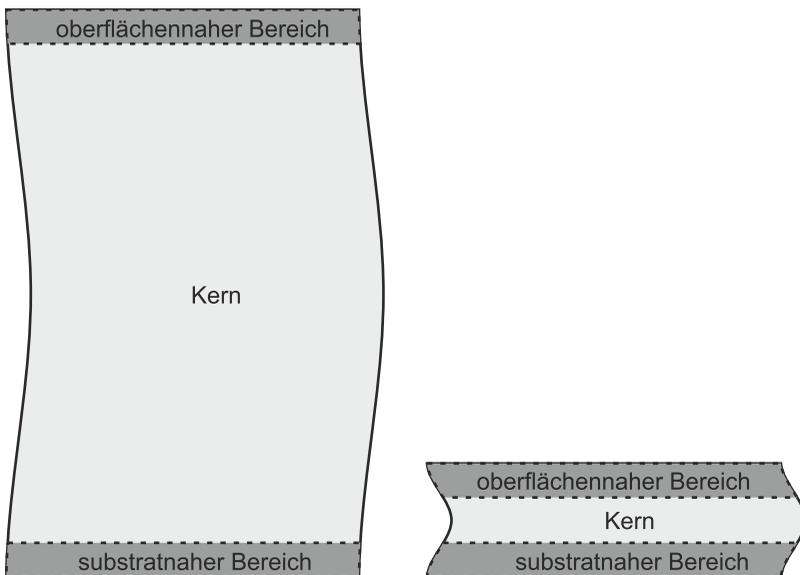


Abbildung 1.6: Dicke (links) und dünne (rechts) Schicht mit Kern, oberflächennahem und substratnahem Bereich. Die beiden Grenzbereiche haben eine konstante Dicke, sodass diese bei einer dünneren Schicht einen größeren Anteil haben.

Bei Polymeren wird der substratnahe Bereich von Fukao und Miyamoto (2000) als „Dead Layer“ bezeichnet, in dem so gut wie keine Beweglichkeit der Polymerkettensegmente mehr vorliegt. Da der lokale Diffusionskoeffizient in Polymerlösungen grundsätzlich von der Beweglichkeit der Polymerketten oder kleinerer Segmente letzterer abhängt, kann erwartet werden, dass im Bereich des Substrates der Diffusionskoeffizient gegenüber dem Kern verringert ist. In der Literatur finden sich zahlreiche weitere Berichte über Polymere, bei denen in Nanometerschichten eine starke Erhöhung der Glasübergangstemperatur oder eine Verringerung der thermischen Ausdehnung beobachtet wurde, welche auf die Beschränkung der Bewegungsfreiheit der Polymerkettensegmente am Substrat zurückgeführt werden (Keddie et al. 1994; Forrest et al. 1996; van Zanten et al. 1996; DeMaggio et al. 1997; Fukao und Miyamoto 2000; Fryer et al. 2001; Ellison et al. 2002; Grohens et al. 2002; Ellison und Torkelson 2003; Park et al. 2004; Alcoutlabi und McKenna 2005; Ellison et al. 2005). DeMaggio et al. (1997) untersuchten die thermische Ausdehnung von Fehlstellen über die Schichtdicke in nanometerskaligen Polystyrolschichten als Maß für die Glasübergangstemperatur. Auf diese Weise wurde festgestellt, dass in einem substratnahen Bereich von 5 nm Dicke die Beweglichkeit der Polymerkettensegmente eingeschränkt ist, wobei keine Abhängigkeit von der molaren Masse des Polymers besteht. Fukao und Miyamoto (2000) bestimmten ebenfalls bei Polystyrol den substratnahen Bereich mittels dielektrischer Messungen auf etwa 10 nm. Häufig wurden erhöhte Glasübergangstemperaturen schon bei Schichtdicken ab 50 nm festgestellt (Forrest et al. 1996; Ellison et al. 2002; Grohens et al. 2002). Bei diesen Publikationen wurde die integral über die gesamte Schichtdicke gemittelte Glasübergangstemperatur gemessen. Es wurde nicht untersucht, wie sich das Profil der Glasübergangstemperatur über die Schichtdicke ausbildet. Messdaten zur thermischen

Ausdehnung und empirische Modelle zur Beschreibung der gemessenen Glasübergangstemperaturen deuten dagegen darauf hin, dass der Bereich, in dem das Substrat eine Auswirkung auf die Bewegungsfreiheit der Polymerketten-segmente hat, nur wenige Nanometer beträgt. Der Wirkungsbereich des Substrates wurde von Keddie et al. (1994) über thermische Expansion bei Polystyrol zu 13 nm bestimmt, van Zanten et al. (1996) kamen auf 20 nm bei Polyvinylpyrrolidon (PVP). Ein empirisches quantitatives Multischichtmodell von Ellison et al. resultiert in Wirkungsbereichen von 1 nm – 4 nm bei Polystyrol und 2,6 nm bei Poly(4-tert-Butylstyrol) (Ellison et al. 2002; Ellison und Torkelson 2003; Ellison et al. 2005). Fryer et al. (2001) bestimmten den Wirkungsbereich bei Polymethylmethacrylat und Polystyrol auf 1 nm – 2 nm, Park et al. (2004) bestimmten mit Hilfe von Ellipsometrie für Polymethylmethacrylat einen Wirkungsbereich von 5 nm – 10 nm.

Folglich lässt sich bei Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer eine veränderte Diffusionskinetik erwarten. Dennoch finden sich in der einschlägigen Literatur Publikationen, in denen – entgegen der Erwartung aufgrund der Studien zur Glasübergangstemperatur – von Anomalien schon bei Schichtdicken von einigen hundert Nanometern berichtet wird. Vogt et al. (2005) bestimmten die Diffusionskinetik anhand von Sorptionsmessungen an PVP und Wasser. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Schichtdicke festgestellt. Bei einer Temperatur von 25 °C und einer Schichtdicke von 160 nm wurde ein effektiver gemittelter Diffusionskoeffizient von  $D_{H_2O,PVP} = 5,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmt, welcher bei Verringerung der Schichtdicke auf 5,5 nm noch weiter absinkt auf  $D_{H_2O,PVP} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Bei dickeren Schichten von 220 nm dagegen haben Rodríguez et al. (2003) bei 35 °C einen konzentrationsabhängigen

Diffusionskoeffizient zwischen  $1,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $6,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  gemessen. Kachel (2018) bestimmte bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Schichtdicke von  $30 \text{ }\mu\text{m}$  Diffusionskoeffizienten zwischen  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Der von Vogt et al. (2005) gemessene Diffusionskoeffizient bei Nanoschichten weicht folglich um den Faktor  $10^5$  bis  $10^7$  von dem für Mikrometerschichten bestimmten Diffusionskoeffizienten ab. Die Abweichung wird mit der eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten bei dünnen Schichten begründet. Buss et al. untersuchten die Sorptionskinetik von Methanol in Nanoschichten aus PVAc (Buss et al. 2015; Buss 2016). Während bei  $500 \text{ nm}$  dicken Schichten der Diffusionskoeffizient mit  $D_{\text{MeOH,PVAc}} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  in Einklang mit den für Mikrometerschichten bestimmten Diffusionskoeffizienten von Schabel et al. (Schabel et al. 2003; Mamaliga et al. 2004; Schabel 2004) steht, weicht er bei Buss et al. (2015) bei Schichtdicken von  $50 \text{ nm}$  um einen Faktor von  $10^3$  davon ab. Buss (2016) vermutet einen substratnahen Bereich von  $40 \text{ nm}$ , in dem die Diffusion verlangsamt ist. Eastman et al. (2012) beobachten für die Diffusion von Wasser durch Nafion-Membranen effektive Diffusionskoeffizienten von  $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei Schichtdicken von  $200 \text{ nm}$ , welche bei  $20 \text{ nm}$  auf  $2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  um den Faktor  $10^2$  absinken, während Scharfer (2009) in  $100 \text{ }\mu\text{m}$ - bis  $200 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Nafion-Schichten Diffusionskoeffizienten von etwa  $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bestimmte. Hall und Torkelson (1998) untersuchten die Diffusion von Decacyclen und Lophin in Polystyrol, Poly(2-vinylpyrrolidon) und Polyisobutylmethacrylat. Unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde dieser jeweils aus der Anfangssteigung der Sorptionskinetik (Erläuterung folgt in Abschnitt 3.3.1) bestimmt. Im Polystyrol konnte eine signifikante Reduzierung des Diffusionskoeffizienten bei Schichtdicken unterhalb von

200 nm festgestellt werden, bei den anderen Polymeren war kein entsprechender Effekt zu beobachten.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in der Literatur Anomalien bei der Diffusion von Lösemitteln in Polymerschichten mit Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern beobachtet werden. Es fehlt an einer schlüssigen Erklärung für eine um Größenordnungen verlangsamte Diffusionskinetik bei Schichtdicken von einigen hundert Nanometern, während Substrateffekte lediglich für Wirklängen von wenigen Nanometern existieren. Letztere sind für die großen beobachteten Unterschiede zwischen der Mikrometerskala und der Nanometerskala nicht ausreichend.

### **1.2.5 Messtechnik für Trocknungsverlaufskurven und Bestimmung von Diffusionskoeffizienten**

In der Literatur werden unterschiedliche Methoden zur Messung von Trocknungsverlaufskurven beschrieben. Bei vielen Stoffsystemen können optische Methoden angewendet werden. Schmidt-Hansberg et al. (2011a) untersuchen den Trocknungsverlauf von Polymer-Fulleren-Filmen lateral aufgelöst mit Laserinterferometrie. Im Rahmen eines gemeinsamen Projektes mit dem Lichttechnischen Institut am KIT wird ein ähnlicher Messaufbau zur Bestimmung der Trocknungsverlaufskurven von Perowskit-Precursorlösung verwendet (Ternes et al. 2019).<sup>3</sup> Laserinterferometrie basiert auf der Bestimmung der

---

<sup>3</sup> Die Ergebnisse der Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Perowskit-Precursorlösung sind veröffentlicht in: S. Ternes, T. Börnhorst, J. Schwenzer, I. Hossain, T. Abzieher, W. Mehlmann, U. Lemmer, P. Scharfer, W. Schabel, U. Paetzold. Drying Dynamics of Solution-Processed Perovskite Thin-Film Photovoltaics. In Situ Characterization, Modeling, and Process Control. *Advanced Energy Materials* 37, 1901581 (2019).

Schichtdickenänderung während der Trocknung und ist auf transparente Filme limitiert. Die minimal auflösbare Filmdicke wird von der Wellenlänge des verwendeten Lasers bestimmt. Bei Verwendung eines Lasers im sichtbaren Spektrum lassen sich Schichtdickenänderungen im Mikrometerbereich messen. Diese nicht-invasive in-situ-Messmethode erlaubt die Kombination mit weiteren in-situ-Messungen, beispielsweise zur Beobachtung der Morphologieausbildung (Schmidt-Hansberg et al. 2012; Güldal et al. 2016). Eine verbreitete Methode zur integralen Messung des Lösemittelgehaltes in trocknenden Filmen ist die Verwendung von Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) (z. B. Saure et al. (1998)). Brasher und Kingsbury (1954) entwickeln eine Methode zur Messung des Lösemittelgehaltes anhand der elektrischen Kapazität, welche für wässrige Systeme mit Schichtdicken auf der Mikrometerskala angewendet wird. Schabel et al. (2004), Schabel (2005) Ludwig et al. (2007), Siebel et al. (2015) und Kachel (2018) verwenden die inverse Mikro-Ramanspektroskopie, um eine Trocknungsverlaufskurve und gleichzeitig Konzentrationsprofile des Lösemittels über der Schichtdicke mit einer Auflösung von 1  $\mu\text{m}$ -Schritten während der Trocknung mikrometerskaliger Schichten zu messen. Bei nanometerskaligen Schichten kann die Trocknungskinetik mittels spektroskopischer Ellipsometrie untersucht werden (Campoy-Quiles et al. 2008; Wang et al. 2010). Den Sorptionsverlauf von Methanol in PMMA messen Hori et al. (2011) mit Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie. Mit hoher Präzision lassen sich mit der Methode Schichtdickenänderungen von 0,5 nm messen, wobei die Gesamtschichtdicke weniger als 70 nm oder mehr als 300 nm betragen muss. Navarri und Andrieu (1993) und Yamamura et al. (2009) bestimmen Trocknungsverlaufskurven von mikrometerskaligen Schichten anhand von Wärmestrommessungen. Optische und thermische Methoden zur Messung von Trocknungsverlaufskurven haben den Nachteil, dass

sie auf bestimmte Schichtdicken oder Materialien beschränkt sind. Beispielsweise ist (Teil-)Transparenz und Ramanaktivität der Materialien die Voraussetzung für Ramanspektroskopie. Zudem ist bei vielen Methoden die Kenntnis von (optischen) materialspezifischen Parametern oder eine begleitende Modellierung notwendig. Im Gegensatz dazu bestehen ähnliche Voraussetzungen für gravimetrische Methoden nicht. Die Genauigkeit von gravimetrischen Messungen ist durch die Präzision der Waage begrenzt. Die Herausforderung bei gravimetrischen in-situ-Messungen besteht darin, dass das Gas, welches die Probe umströmt, das Massensignal beeinflusst und Fluktuationen aufgrund von Wirbelablösungen hervorruft. Gravimetrische ex-situ-Messungen wurden von Kumberg et al. (2019) und Jaiser et al. (2017) an trocknenden Elektroden für Lithiumionenbatterien durchgeführt, indem der Trocknungsprozess zu unterschiedlichen Zeiten für die Massenbestimmung unterbrochen wurde. Gravimetrische in-situ-Messungen an Polyvinylalkohol/Wasser-Schichten mit über 400  $\mu\text{m}$  Nassfilmdicke wurden von Okazaki et al. (1974) mit Hilfe eines Cantilevers und eines Öldämpfers realisiert.

Die Verwendung einer Quarzkristallmikrowaage ist eine gravimetrische Methode, bei der aufgrund der hohen Präzision Trocknungsverlaufskurven von Schichten im Bereich weniger Nanometer bis zu wenigen Mikrometern gemessen werden können. Da das Messprinzip nicht auf dem Gewicht, sondern der trägen Masse der Probe basiert, treten keine vom Gasstrom induzierten Fluktuationen auf. Die Messtechnik hat sich für die Untersuchung von Sorptions- oder Desorptionskinetik und Phasengleichgewichten bei Polymeranioschichten bewährt, siehe zum Beispiel Kennerley (1969), Saeki et al. (1981), Laatikainen und Lindström (1986), Czanderna und Thomas (1987), Domack und Johannsmann (1996), Wong et al. (1997), Bouchard et al. (1998), Vogt et al.

(2004), Vogt et al. (2005), Sugimoto et al. (2000), Buss et al. (2015), (Eser et al. 2019), (Börnhorst et al. 2020). Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund der hohen Präzision, der universellen Eignung für unterschiedliche Materialien sowie der Unempfindlichkeit gegenüber durch Gasströmungen hervorgerufene Fluktuationen des Messsignals die Quarzkristallmikrowaage für die gravimetrische Messung von in-situ Trocknungsverlaufskurven verwendet.

## 1.3 Zielsetzung

In Abschnitt 1.2.4 wird dargelegt, dass in der Literatur kein Modell existiert, welches das Sorptions- und Trocknungsverhalten explizit für nanometerskalige Polymer/Lösemittel-Schichten grundlegend beschreibt und dabei die in verschiedenen Arbeiten beobachteten Phänomene der schichtdickenabhängigen Kinetik erklärt. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, die für nanometerskalige Schichten entscheidenden Mechanismen zu identifizieren und zu quantifizieren. Drei zentrale Hypothesen dienen dabei als Ausgangspunkt dieser Arbeit.

- (1) Die zugrundeliegenden Mechanismen der Lösemittelsorption und Trocknung in nanometerskaligen Schichten sind die gleichen, wie sie auch in Mikrometerschichten oder in Bulk-Materialien auftreten. Die Diffusionskinetik von Lösemitteln lässt sich anhand der Fickschen Gesetze sowie der Relaxationskinetik von Polymeren erklären. Grenzflächeninduzierte Effekte treten nur in substratnahen Bereichen unterhalb von 10 nm auf. Die Hypothese widerspricht Berichten aus der Literatur, wonach bei Polymeren bereits ab Schichtdicken unter 500 nm eine Schichtdickenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

beobachtet wird. Anhand der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methodik soll gezeigt werden, dass sich die Messergebnisse, auf denen letztere beruhen, mit Hilfe des Zusammenspiels von Fickscher Diffusion und Relaxationskinetik erklären lassen.

- (2) Der Mechanismus der Relaxation als Limitierung der Diffusionskinetik in Nanometerschichten ist der gleiche, wie in um Größenordnungen dickeren Schichten. Anders als bei Sorptionsversuchen lässt sich die Kinetik nicht mit der als Case II-Kinetik bekannten wandernden Konzentrationsfront mit konstanter Geschwindigkeit, sondern mit dem Two Stage-Modell in geeigneter Weise erklären. Physikalisch liegt dem nicht die zeitliche Veränderung des thermodynamischen Phasengleichgewichtes, sondern vielmehr ein rheologisches Modell des Polymers zugrunde. Sein viskoelastisches Verhalten wird näherungsweise von einem Maxwell-Körper repräsentiert. Durch das elastische Element wird bei der Trocknung eine initiale Lösemittelmenge aufgenommen oder abgegeben, was eine Volumenänderung und somit eine innere mechanische Spannung erzeugt. Diese wird durch Relaxation abgebaut – das dämpfende Element. Das thermodynamische Phasengleichgewicht und damit der Ausgleich des chemischen Potentials zwischen Gas- und Flüssigphase wird erst erreicht, wenn die inneren Spannungen durch hinreichende Relaxation des Polymers abgebaut sind.
- (3) Bei Polymerschichten ist in einem maximal 10 nm dicken substratnahen Bereich der Transport des Lösemittels aufgrund der grenzflächeninduzierten Verringerung der Beweglichkeit der Polymerketten stark verlangsamt. Die Dicke des grenzflächennahen Bereiches hängt

vom Stoffsystem, nicht aber von der gesamten Schichtdicke ab. Innerhalb des substratnahen Bereiches lässt sich der Stofftransport mit der Fickschen Kinetik beschreiben, wobei der Diffusionskoeffizient niedriger als in der übrigen Schicht ist.

Ziel der Arbeit ist die Verifizierung oder Falsifizierung dieser Hypothesen durch den Vergleich experimenteller Messdaten mit geeigneten Simulationsmodellen. Dazu werden Messungen des zeitlichen Verlaufes der Lösemittelkonzentration in nanoskaligen Polymerschichten während der Trocknung benötigt. Der Messaufbau muss einerseits definierte und kontrollierte Trocknungsbedingungen gewährleisten, andererseits bei Schichten im Nanometermaßstab mit hoher Präzision geringe Mengen an Restlösemittel in-situ detektieren und den Verlauf über der Zeit aufnehmen. Die verwendeten Stoffsysteme und Trockenschichtdicken müssen so gewählt werden, dass jeweils Beispiele für Ficksche Diffusion<sup>4</sup>, Relaxationslimitierung sowie einen ausgeprägten Substrateffekt gezeigt und unterschieden werden können. Die Simulationsmodelle für die drei genannten Mechanismen sollen jeweils in der Lage sein, den zeitlichen Trocknungsverlauf unter den gegebenen Randbedingungen widerzugeben, wobei die entscheidenden und zum Großteil unbekannt Modellparameter durch Anpassung der simulierten Verläufe an die Messdaten bestimmt werden. Diese sind der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient des Lösemittels im Polymer für die Ficksche Diffusion, der Dämpferanteil sowie dessen Zeitkonstante für die relaxationslimitierte Diffusion und die Dicke und Diffusionskinetik des substratnahen Bereiches für

---

<sup>4</sup> Ficksche Diffusion bezeichnet die durch Diffusion limitierte Stofftransportkinetik, die sich mit dem Fickschen Ansatz gut beschreiben lässt.

die grenzflächeninduzierte Verlangsamung des Stofftransportes. Die Validierung der gewonnenen Stoffdaten soll für unterschiedliche Stoffsysteme anhand von in der Literatur veröffentlichten Messergebnissen erfolgen.

Die für die Prüfung der Hypothesen entwickelte Methodik soll es ermöglichen, das Diffusions- und Trocknungsverhalten beliebiger Polymer/Lösemittel-Systeme und Schichtdicken zu charakterisieren und durch die Bestimmung der Modellparameter simulativ zugänglich zu machen.

Die Verwendung von Nanoschichten minimiert den zeitlichen Aufwand sowie die Menge des benötigten Probenmaterials für die benötigten experimentellen Untersuchungen. Die Verifizierung von Hypothese (1) erlaubt die Übertragung der Ergebnisse auf diffusive Vorgänge in dicken Schichten und Bulk-Materialien. Diese können mithilfe numerischer Simulationen für die Auslegung industrieller Filmtrocknungsprozesse, aber auch zur qualitativen und quantitativen Beantwortung von Fragestellungen beispielsweise zur Barrierewirkung von Schichten oder der Alterung von Material durch Wasseraufnahme oder Weichmacherverlust verwendet werden.

## **2 Experimentelle Bestimmung von Trocknungsverlaufskurven dünner Schichten**

Für die experimentelle Trocknungsanalytik sind zwei Voraussetzungen notwendig: Eine Messmethode zur Beobachtung des Trocknungsverlaufes und ein Versuchsaufbau, der kontrollierte gaseitige Bedingungen gewährleistet. Sollen sehr dünne Schichten getrocknet werden, ist eine in-situ-Methode anzustreben, weil in der Regel die Zeitskala von Sekunden entscheidend ist. Gravimetrische Methoden sind vielseitig einsetzbar und setzen wenig Kenntnis von stoffspezifischen Eigenschaften voraus. In der vorliegenden Arbeit wird die Quarzkristallmikrowaage (QCM) als gravimetrische in-situ-Methode eingesetzt und im folgenden Abschnitt erläutert. In Abschnitt 2.2 wird im Detail gezeigt, wie kontrollierte gaseitige Bedingungen für die Trocknung geschaffen werden. Dies ist entscheidend, um die filmseitigen Mechanismen während der Trocknung isoliert untersuchen zu können.

### **2.1 Gravimetrische Analytik mittels Quarzkristallmikrowaage**

In diesem Unterkapitel werden die Eigenschaften der QCM erläutert, durch welche sie sich für die Untersuchung von Trocknung und Sorption bei Nanoschichten besonders eignet. Die Limitierungen werden aufgezeigt und die Funktionsweise erklärt.

### 2.1.1 Funktionsprinzip der Quarzkristallmikrowaage

Quarzkristallresonatoren werden schon seit den 1920er Jahren vor allem zur Zeitmessung eingesetzt (Katzir 2016). Bereits im Jahr 1992 wurden weltweit jährlich 1,5 Milliarden Schwingquarze produziert (Sotier 1992). Sauerbrey (1959) veröffentlichte das Messprinzip der QCM zuerst im Jahr 1959 und es wird seitdem zur gravimetrischen Messung eingesetzt. Die Messtechnik ist universell für Metalle, Nichtleiter, mechanisch, elektrisch oder optisch wirksame Materialien einsetzbar (Sotier 1992). Im Gegensatz zu anderen Methoden der Massen- oder Schichtdickenbestimmung (siehe Abschnitt 1.2.5) sind neben der Dichte des Materials keine spezifischen Materialeigenschaften oder Modellierungen notwendig. Mit der QCM-D (QCM mit Messung der Dissipation) können weitere Informationen gewonnen werden, beispielsweise über die Größe von Partikeln, ihre Form und laterale Verteilung, wie es von Reviakine et al. (2011) zusammengefasst wird. Weitere Beispiele sind rheologische Untersuchungen oder die Bestimmung von viskoelastischen Eigenschaften (Notley et al. 2005; Fogel und Limson 2011). Johannsmann (2015) stellt ein umfassendes Grundlagen- und Nachschlagewerk zur QCM-Technologie zur Verfügung.

Die in diesem Absatz folgenden Ausführungen zur QCM basieren auf Johannsmann (2015). Das Prinzip der QCM beruht auf dem inversen piezoelektrischen Effekt. Durch eine asymmetrische Kristallstruktur entsteht bei piezoelektrisch aktiven Materialien eine elektrische Spannung, wenn diese durch eine mechanische Kraft verformt werden. Dies wird schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

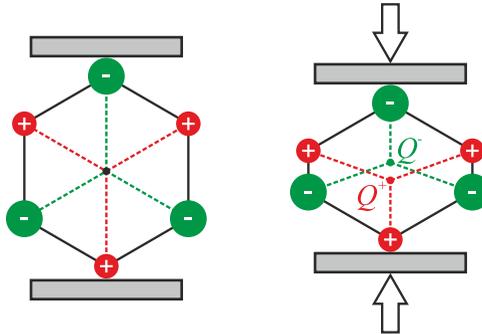


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Piezoelektrischen Effektes. Im entspannten Zustand (links) liegen die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ionen zusammen. Die Verformung durch Krafteinwirkung (rechts) bewirkt eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte, sodass eine elektrische Spannung messbar ist.

Der inverse Effekt ist die Verformung des Kristalls, wenn eine äußere elektrische Spannung angelegt wird. Wird an einem scheibenförmigen Quarzkristall zwischen der Ober- und Unterseite eine elektrische Spannung angelegt, resultiert eine Scherdeformation der Scheibe. Durch das Anlegen einer Wechselspannung wird der Kristall zur Schwingung angeregt, wobei eine Resonanzfrequenz existiert, bei welcher die Schwingungsamplitude verstärkt wird. Diese Verstärkung bei der akustischen Resonanzfrequenz eines Quarzkristalls lässt sich an einem Maximum der benötigten Stromstärke detektieren. Neben dem so genannten Grundton ( $f_1$ ) kommt es bei ungradzahligen Vielfachen dessen, den so genannten Obertönen, ebenfalls zum Resonanzfall ( $f_3, f_5, f_7, \dots$ ). Die Resonanzfrequenz ist neben den Eigenschaften des verwendeten Kristalls von seiner Umgebung (Temperatur, Druck, Eigenschaften des umgebenden

Fluids) abhängig. Werden die Umgebungsbedingungen konstant gehalten, lassen sich Anhand der Resonanzfrequenz Rückschlüsse auf eine Fremdschicht, welche auf den Kristall beschichtet wird, ziehen.

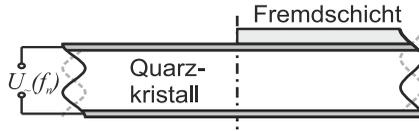


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Quarzkristallsensors, welcher unbeschichtet ist (links) und beschichtet (rechts). Die Resonanzfrequenz  $f_n$  nimmt mit der Masse der Fremdschicht ab.

Durch eine Beschichtung des Quarzkristallsensors sinkt die Resonanzfrequenz aufgrund der erhöhten Trägheit der schwingenden Masse. Dies ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Handelt es sich um eine starre Schicht, welche fest auf die Kristalloberfläche gepinnt ist, ist die flächenbezogene Masse der Schicht  $\Delta m$  proportional zur Änderung der Resonanzfrequenz  $\Delta f_n$  des jeweiligen Obertons  $n$  gegenüber dem unbeschichteten Kristall. Dieser Zusammenhang wird über die Sauerbrey-Gleichung ( 2.1 ) beschrieben.

$$\Delta m = - \frac{\sqrt{\rho_q G_q} \Delta f_n}{2 f_0^2 n} = -C_S \frac{\Delta f_n}{n} \quad ( 2.1 )$$

Dabei ist  $\rho_q$  die Dichte des Quarzkristalls,  $G_q$  ist das Schermodul des Kristalls und  $f_0$  ist die Frequenz des Grundtons des unbeschichteten Quarzkristallsensors. Die Proportionalitätskonstante wird mit der Sauerbrey-Konstante  $C_S$  zusammengefasst. Zur Massenbestimmung wird zunächst die Leerfrequenz der jeweiligen Obertöne gemessen. Anschließend wird der Quarzkristallsensor beschichtet und die Frequenzen der Obertöne werden erneut bestimmt. Die auf

den Grundton normalisierte Frequenzdifferenz wird mit der Sauerbrey-Konstanten multipliziert, sodass die flächenspezifische Masse resultiert. Für Massenverläufe bei Sorptions- oder Trocknungsversuchen wird der Verlauf der Frequenzdifferenz mit der gewünschten Messfrequenz aufgenommen.

Werden mit Hilfe der QCM gravimetrische Messungen an viskoelastischen Schichten aus lösemittelbeladenem Polymer durchgeführt, wird die tatsächliche Masse von der Sauerbrey-Gleichung unterschätzt. Der Fehler kann bei hinreichend dünnen und starren Polymerschichten vernachlässigt werden. Folgende zwei Gültigkeitskriterien für die Sauerbrey-Gleichung kommen in Frage (Reviakine et al. 2011). Mit der QCM-D wird die Dissipation  $D$  gemessen, welche ein Maß für die Dämpfung des Schwingungssystems ist. Je elastischer und je dicker die Polymerschicht ist, desto stärker wird die Schwingung gedämpft und desto größer ist der Fehler aus der Sauerbrey-Gleichung. Nach Reviakine et al. (2011) ist die Sauerbrey-Gleichung gültig, wenn Gleichung ( 2.2 ) erfüllt ist.

$$\frac{\Delta D_n}{-\Delta f_n / n} \ll 4 \cdot 10^{-7} \text{ Hz} \quad ( 2.2 )$$

$\Delta D$  beschreibt hier die Differenz der Dissipation, welche von der Beschichtung des Quarzkristalls resultiert,  $\Delta f_n$  ist die Differenz der Resonanzfrequenz des jeweiligen Obertons  $n$ . Äquivalent dazu kann als Kriterium herangezogen werden, dass bei einer Massenänderung die Änderungen der auf den Grundton umgerechneten gemessenen Obertöne ( $\Delta f_n / n$ ) einen identischen Verlauf beschreiben (Reviakine et al. 2011). Ursache für diesen Zusammenhang ist, dass je höher der Oberton ist, desto sensitiver ist die Messung in der Mitte des Quarzkristallsensors und desto weniger sensitiv an den Rändern. Die lokal unterschiedlichen Beobachtungsbereiche der Obertöne resultieren in

unterschiedliche Frequenz- und Dissipationsdaten, wenn die Schicht nicht hinreichend starr ist. Ist die gemessene Dissipation niedrig (Gleichung ( 3.2 ) wird erfüllt), unterscheiden sich die Frequenzverläufe der Obertöne aber dennoch signifikant, ist dies aufgrund der lokal unterschiedlichen Beobachtungsbereiche der verschiedenen Obertöne ein Hinweis auf eine inhomogene Schichtdicke.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Quarzkristallsensoren (QSensor QSX 301, siehe Abbildung 2.3) beträgt die Sauerbrey-Konstante  $C_S = 17,88 \text{ ng cm}^{-2}\text{Hz}^{-1}$ . Sie sind im AT-Schnitt aus einem Einkristall geschnitten, was einem Winkel von  $35,25^\circ$  zwischen der Schnittebene und der Z-Achse des  $\alpha$ -Quarzkristalls entspricht (Neubig und Briese 1997). Der besondere Vorteil des AT-Schnitts ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz in einem Bereich zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  (Sotier 1992). Die verwendeten Quarzkristallsensoren haben einen Durchmesser von 14 mm und eine Dicke von 0,3 mm. Die oberste Schicht besteht aus Gold mit einer Rauigkeit niedriger als 1 nm RMS (quadratischer Mittelwert, engl. *root mean square*), welche gleichzeitig die Elektrode darstellt. Aufgrund der geringen Rauigkeit können nanometerskalige Schichten homogen auf die Quarzkristallsensoren beschichtet werden.

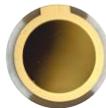


Abbildung 2.3: Quarzkristallsensor (QSensor QXS301) in Originalgröße (14 mm).

### 2.1.2 Genauigkeit, Messbereich und Grenzen der vorgestellten Methode

Die hohe Präzision der für die vorliegende Arbeit sowohl bei Sorptions- als auch bei Trocknungsversuchen eingesetzten QCM erlaubt die Detektion von Massenänderungsraten kleiner als  $0,5 \text{ ng cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , was bei einer beispielhaften Dichte von  $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  (Wasser) einer Schichtdickenänderung während einer Stunde von  $0,05 \text{ nm}$  entspricht, dem halben Durchmesser eines Wasserstoffatoms. Messfrequenzen von 50 Messungen pro Sekunde sind möglich. Das Messprinzip basiert auf Gravimetrie, sodass im Gegensatz zu anderen Methoden der Trocknungsanalytik keine Stoffdaten beispielsweise zu optischen Eigenschaften der Schichten benötigt werden. Da die Massenbestimmung nicht über das Gewicht, sondern über Massenträgheit erfolgt, ist die QCM im Gegensatz zu anderen gravimetrischen Verfahren unempfindlich gegenüber Störungen durch Gasströmungen und kann somit sowohl in einer Sorptionszelle mit Vakuum oder Lösemitteldampf als auch in einem Trocknungskanal für in-situ-Messungen eingesetzt werden. Die Probe lässt sich während der Messung auf Temperaturen von bis zu  $150 \text{ °C}$  temperieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Temperaturänderungen während der Messung nur in einem spezifischen Temperaturbereich möglich sind, weil das Messsignal eine Temperaturabhängigkeit aufweist.

Die Quarzkristallmikrowaage zeichnet sich aufgrund der hohen Genauigkeit bei der Bestimmung von Massendifferenzen als Methode der Wahl für die vorliegende Arbeit aus. Beispielhaft ist die Trocknungsverlaufskurve von PVAc/Toluol mit einer Trockenfilmdicke von  $143 \text{ nm}$  (Abbildung 5.12) dargestellt, wobei nur der Bereich zwischen  $300 \text{ min}$  und  $360 \text{ min}$  abgebildet ist.

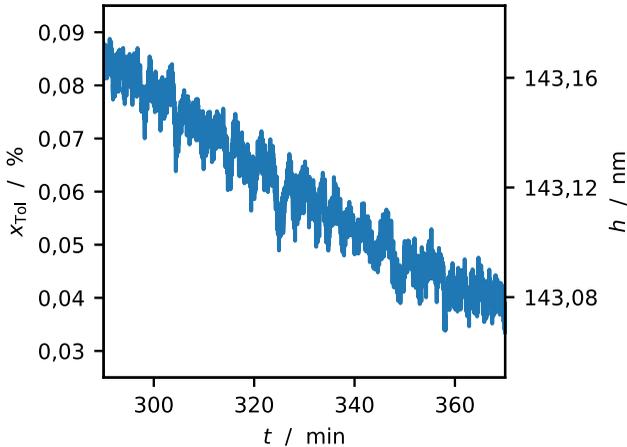


Abbildung 2.4: Trocknungsverlaufskurve von PVAc/Methanol mit der Trockenschichtdicke  $h_{trocken} = 142,9$  nm zwischen 300 min und 360 min. Der Lösemittelmassenbruch nimmt von 0,08 % auf 0,04 % ab, was einer Schichtdickenänderung von  $1 \text{ \AA}$  entspricht.

Trotz des Messrauschens kann während einer Stunde mit hoher Genauigkeit die Änderung des Lösemittelmassenbruches von 0,08 % bis 0,04 % gemessen werden, eine Änderung der Resonanzfrequenz um 0,5 Hz. Unter der Annahme, dass es kein Exzessvolumen gibt, die Schichtdicke sich also additiv aus Lösemittel und Polymer zusammensetzt, entspricht das einer Schichtdickenänderung von weniger als  $0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ . Durch eine Verringerung der Messfrequenz kann das Messrauschen reduziert und die Genauigkeit damit noch weiter erhöht werden. Bei Schichtdickenänderungen im Ängströmbereich muss beachtet werden, dass schon eine Monolage des Lösemittels um ein Vielfaches dicker ist als  $1 \text{ \AA}$ , es sich deswegen um eine theoretische Berechnung und keine direkte Schichtdickenmessung handelt. Die Schichtdicke wird aus der

über der Fläche gemittelten Masse bestimmt, sodass auch Schichtdickenänderungen bestimmt werden, die niedriger sind als die Höhe einer Monolage des Lösemittels. Anders als mit anderen Messverfahren, wie konventionellen Waagen oder Ramanspektroskopie, kann so der Trocknungsverlauf bis zu einem mittleren Lösemittelanteil von 0,01 % mit guter Genauigkeit aufgenommen werden. In Abbildung 2.5 ist der Messbereich der in dieser Arbeit verwendeten Methode mit den Messbereichen aus den Untersuchungen von Siebel (2017) und Schabel (2004) verglichen. Die QCM ermöglicht die Messung bei um Größenordnungen niedrigeren Lösemittelanteilen. Bei hohen Lösemittelanteilen ist die QCM dagegen durch den Gültigkeitsbereich der Sauerbrey-Gleichung begrenzt (siehe Gleichung ( 2.1 ) in Abschnitt 2.1.1), weil mit Erhöhung des Lösemittelanteils die Steifigkeit des Films abnimmt und die Dissipation entsprechend steigt. Mit den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Stoffsystemen sind Lösemittelanteile von  $x_{i,\max} = 10\%$  bis  $x_{i,\max} = 20\%$  möglich. Ist der Verlauf der Trocknungsverlaufskurven bei höheren Lösemittelanteilen von Interesse, kann beispielsweise konfokale Ramanspektroskopie komplementär bei gleichen Bedingungen eingesetzt werden.

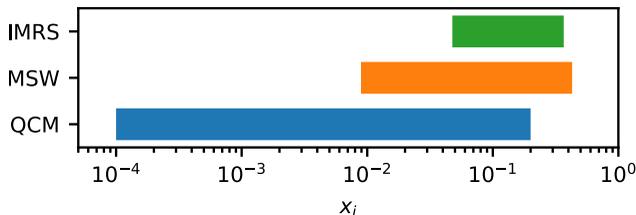


Abbildung 2.5: Messbereiche aus den Arbeiten von Siebel (2017) (IMRS: Inverse Mikro-Ramanspektroskopie), Schabel (2004) (MSW: Magnetschwebewaage) und der vorliegenden Arbeit (QCM-Methode).

Die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten für  $0 < x_i < 100 \%$  ist bei den untersuchten Stoffsystemen allein durch die Trocknung im Bereich  $0 < x_i < 10 \%$  und Interpolation mit hinreichender Genauigkeit möglich. Die drei Gründe dafür sind:

- Es wird der Selbstdiffusionskoeffizient des reinen Lösemittels für  $x_i = 1$  eingesetzt, zum Beispiel mit der Wilke-Chang-Gleichung ( 3.16 ) berechnet. Oberhalb des Messbereiches der QCM wird mit dem Exponentialansatz (Gleichung ( 3.14 )) interpoliert.
- Bei Polymeren ist der Gradient des Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Lösemittelanteilen im Vergleich sehr stark ausgeprägt. Bei hohen Lösemittelanteilen ist der Gradient des Diffusionskoeffizienten und damit das Fehlerpotential durch Interpolation gering.
- Aufgrund von Hautbildung wird die Trocknungskinetik maßgeblich vom Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Lösemittelanteilen bestimmt, sodass hier eine hohe Präzision von höherer Bedeutung für die Trocknungsverlaufskurve ist, als der Diffusionskoeffizient bei hohen Lösemittelanteilen.

Die in Abschnitt 5.3 angepassten Diffusionskoeffizientenverläufe stimmen deswegen gut mit Literaturdaten überein, welche bei höheren Lösemittelanteilen gemessen wurden.

Trocknungsverlaufskurven werden in der vorliegenden Arbeit an Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 11 nm und 6700 nm durchgeführt. Je niedriger die Schichtdicke ist, desto kleiner ist die absolute Menge des vorhandenen Lösemittels, sodass die Genauigkeit der Messung abnimmt. Des Weiteren

sinkt die Diffusionszeit bei niedrigerer Schichtdicke, sodass je nach Stoffsystem die Messfrequenz der QCM begrenzend ist. Die maximal untersuchbare Schichtdicke hängt vom Stoffsystem und der Anfangskonzentration ab. Wird die Schichtdicke erhöht, erhöht sich die Dissipation, welche mit Gleichung ( 2.1 ) begrenzt wird. Der Schichtdickenbereich wird darüber hinaus durch das Beschichtungsverfahren begrenzt. Während eine Verdünnung der Beschichtungslösung grundsätzlich nicht begrenzt ist, erhöht sich die Viskosität der Lösung bei hohen Polymerkonzentrationen. Je nach Stoffsystem existiert eine maximale Konzentration, bei der die Lösung mit dem Spincoater mit hinreichender Homogenität der Schichtdicke beschichtet werden kann.

Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe von gravimetrischen Trocknungsversuchen von Nanoschichten mit der QCM eignet sich gut für die Charakterisierung von Polymer/Lösemittel-Systemen. Die Ergebnisse sind dabei auf dickere Schichten oder Bulk-Material übertragbar. Grundsätzlich ist die Methode nicht auf Polymere beschränkt, es gibt keine intrinsischen Limitierungen auf bestimmte Stoffsysteme oder Eigenschaften, wie sie beispielsweise bei optischen Methoden existieren. Damit gravimetrische Trocknungsversuche durchgeführt werden können, muss das Material sich auf das QCM-Substrat homogen beschichten lassen, es darf keine Entnetzung stattfinden und die Schicht muss fest auf dem Substrat haften. Ist das Material zu weich, muss die Lösemittelkonzentration am Anfang der Trocknung reduziert oder die Schichtdicke verringert werden. Die Schichtdicke ist auch bei starren Materialien dadurch begrenzt, dass die Gültigkeit der Sauerbrey-Gleichung nur bei kleinen Massenänderungen unter 2 % der Masse des Quarzkristallsensors gültig ist. Dies entspricht bei der Dichte von  $1000 \text{ kg m}^{-3}$  einer maximalen Schichtdicke von  $16 \text{ }\mu\text{m}$ . Folglich lassen sich partikuläre Schichten oder Polymer-

Partikel-Komposite nur untersuchen, wenn die Partikelgröße deutlich unterhalb dieser maximalen Schichtdicke liegt. Systeme, in denen der Feststoff in gelöster Form im Lösemittel vorliegt und während der Trocknung kristallisiert, wobei das Lösemittel kaum im Kristall löslich ist, erlauben keine Messung des Trocknungsverlaufes mit der QCM, weil sich während der Trocknung der Aggregatzustand und somit die Starrheit des Filmes stark ändert.

In der vorliegenden Arbeit wird die Anfangskonzentration des Lösemittels „rückwärts“ aus der Trockenmasse und der Massenänderung während der Trocknung bestimmt. Die Trockenmasse wird dabei als die Masse der Schicht definiert, bei der sich über einen hinreichenden Zeitraum keine Änderung mehr beobachten lässt. Stoffsysteme, bei denen das Lösemittel in einer sehr langen Zeitskala trocknet oder eine feste Verbindung (kovalent, Komplex, Solvat, ...) eingeht, müssen deswegen nach dem Versuch sorgfältig auf den Lösemittelgehalt untersucht werden. Eine Möglichkeit ist die Erhitzung der Schicht, nachdem die Trocknung scheinbar abgeschlossen ist, sodass das noch vorhandene Lösemittel entweicht und mit der Massendifferenz vor und nach dem Erhitzen quantifiziert werden kann. Die Erhitzung und anschließende Abkühlung auf die Versuchsbedingungen sollte noch im Trocknungskanal durchgeführt werden, um die Sorption von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Des Weiteren kann sich die gemessene Frequenz signifikant verändern, wenn der Quarzkristallsensor nicht wieder exakt gleich positioniert werden kann. Alternativ können an den vermeintlich trockenen Schichten ex-situ-Messungen (z. B. Röntgendiffraktometrie bei kristallinen Feststoffen) durchgeführt werden, um nachzuweisen, dass kein Lösemittel mehr in der Schicht gebunden ist, oder um Restlösemittel zu quantifizieren.

Da es sich um eine integrale Messmethode handelt, können keine Konzentrationsprofile über die Schichtdicke gemessen werden. Um diese zu erhalten, muss gezeigt werden, dass die Kinetik der Fickschen Diffusion entspricht, so dass die Profile mit Hilfe der numerischen Simulation berechnet werden können.

In Abbildung 2.6 und Abbildung 2.7 sind beispielhaft die aus der numerischen Simulation berechneten Konzentrationsprofile während der Trocknung der Stoffsysteme PVAc/Toluol und PVP/Methanol abgebildet. Aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten von Toluol in trockenem PVAc (Y-Achsenabschnitt in Abbildung 5.11) ist die Hautbildung bei diesem Stoffsystem besonders stark ausgeprägt, was im Konzentrationsprofil den hohen Gradienten nahe der Schichtoberfläche bewirkt. Die Trocknung wird zum größten Teil durch die Diffusion in der Haut limitiert. Bei Methanol in PVP ist dieser Effekt auch vorhanden aber weniger stark ausgeprägt, deswegen sind die Gradienten an der Oberfläche deutlich flacher. Innerhalb der ersten Zehntelsekunde kann an den Konzentrationsprofilen abgelesen werden, dass die Oberfläche noch nicht vollständig trocken ist und somit kurzzeitig eine gasseitige Stofftransportlimitierung vorliegt.

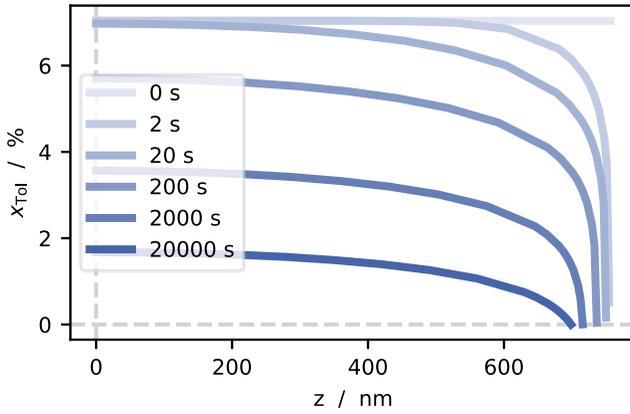


Abbildung 2.6: Simulierte Konzentrationsprofile während der Trocknung von PVAc/Toluol bei einer Trockenschichtdicke von 686 nm.

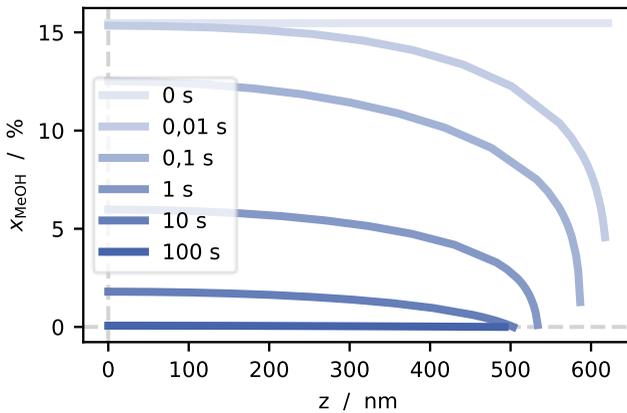


Abbildung 2.7: Simulierte Konzentrationsprofile während der Trocknung von PVP/Methanol bei einer Trockenschichtdicke von 492 nm.

Gravimetrische Methoden können nicht zwischen einzelnen Komponenten differenzieren, sodass bei Systemen mit zwei (oder mehr) Lösemitteln nicht abgebildet werden kann, welches Lösemittel mit welcher Trocknungsrate den Film verlässt. Dennoch ist die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Simulation von Trocknungsprozessen mit der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Methodik möglich, sofern das Polymer in jedem der betrachteten Lösemittel vollständig löslich ist. Dazu werden zunächst die binären konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten bestimmt. Mit dem *ideal additive solvent content model* von Siebel (2017) lassen sich Trocknungsprozesse von ternären und quarternären Systemen mit Hilfe binärer Diffusionskoeffizienten berechnen. Zur Validierung wird der Trocknungsversuch mit allen Lösemitteln durchgeführt und die resultierende Trocknungsverlaufskurve mit der Summe der einzelnen Lösemittelanteile aus der Simulation verglichen.

## 2.2 Kontrollierte gaseitige Bedingungen

Für Trocknungs- oder Sorptionsmessungen werden kontrollierte gaseitige Bedingungen benötigt, um die Mechanismen des filmseitig kontrollierten Stofftransportes isoliert zu untersuchen. Im Detail bedeutet das die Einstellung der Zusammensetzung der Gasphase, der Temperatur und der Strömungsbedingungen. Die Umsetzung für die drei in dieser Arbeit eingesetzten Versuchskonfigurationen wird im Folgenden erläutert.

### 2.2.1 Reindampfprinzip

Bei Sorptions- und Desorptionsmessungen nach dem Reindampfprinzip besteht die Gasphase aus reinem Lösemitteldampf, der Partialdruck des

Lösemittels entspricht folglich dem Gesamtdruck in der Messzelle (Schabel 2004). Dieser wird über die Temperatur des Verdampfers eingestellt, in welchem sich flüssiges Lösemittel befindet, das mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Die Temperatur im Verdampfer ist niedriger als die Temperatur im restlichen System und in der ebenfalls temperierten Messzelle, damit Aktivitäten kleiner als 1 eingestellt werden und das Lösemittel nicht außerhalb des Verdampfers in der Sorptionsanlage kondensiert. In Abbildung 2.8 ist der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten und neu aufgebauten Sorptionsanlage schematisch dargestellt.

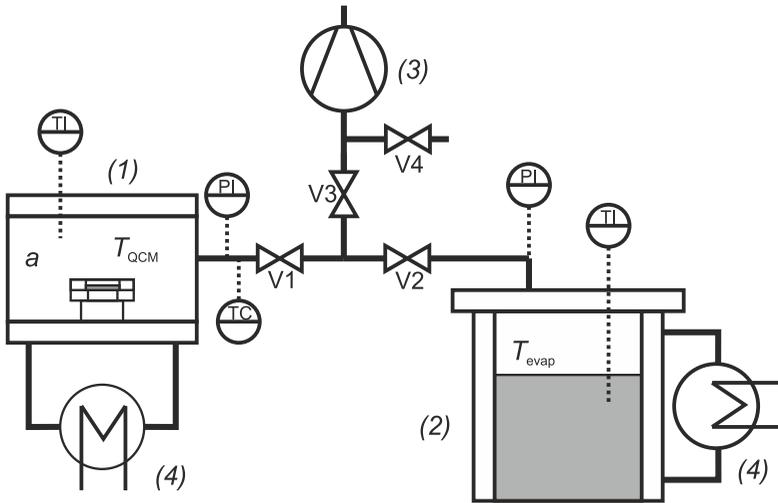


Abbildung 2.8: Aufbau der Sorptionsanlage. (1) Temperierbare Messzelle, (2) Temperierbarer Verdampfer, (3) Vakuumpumpe, (4) Thermostate,  $a$ : Aktivität in der Gasphase der Messzelle,  $T_{QCM}$ : Temperatur in der Messzelle,  $T_{evap}$ : Temperatur im Verdampfer. Die Ventile V1, V2 und V3 sowie die Thermostate und die Vakuumpumpe werden zentral über ein LabView-Programm gesteuert. An den Messstellen TI wird die Temperatur gemessen, PI misst die Drücke, TC ist die Temperaturregelung der Rohrleitungsheizung, die eine Kondensation des Lösemittels verhindert.

Bei der Reindampfmethode befindet sich die Gasphase in Ruhe, es tritt keine erzwungene Konvektion auf. Zur Untersuchung der Sorptions- oder Desorptionskinetik wird die Aktivität in der Messzelle schlagartig verändert (Sprungfunktion), um die Antwortkurve der Massenänderung zu messen. Trocknungsverlaufskurven ohne gaseitige Limitierung können in der Sorptionsanlage gemessen werden, indem in der Messzelle ein Vakuum eingestellt

wird. Die Limitierung dieser Methode ist die Dauer, in der sich das Vakuum einstellt. Bei dem für diese Arbeit verwendeten Versuchsaufbau stellt sich das Vakuum innerhalb weniger Sekunden ein. Ist bei dünnen Schichten und niedrigen Diffusionskoeffizienten eine Trocknungsdauer in der gleichen Größenordnung zu erwarten, wird die Trocknungskinetik durch den sich über die Zeit ändernden Lösemitteldruck verlangsamt.

Die Reindampfmethode eignet sich gut für die Messung von Sorptionsisothermen, also des thermodynamischen Phasengleichgewichtes bei unterschiedlichen Lösemittelaktivitäten. Über die Temperatur im Verdampfer können Aktivitäten mit hoher Präzision eingestellt werden. In Vorversuchen zur Vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass Kinetikmessungen mit der Reindampfmethode, wie sie Buss (2016) durchgeführt hat, bei Nanoschichten fehleranfällig sind. Folgende Ursachen wurden identifiziert:

- Um die Aktivität in der Gasphase schlagartig zu erhöhen, wird die Messzelle mithilfe eines Ventils vom restlichen Aufbau getrennt, bis der Verdampfer die gewünschte Temperatur erreicht und sich ein konstanter Lösemitteldruck eingestellt hat. Durch das Öffnen des Ventils vergrößert sich das Gasvolumen, sodass der Druck sinkt. Diese Druckdifferenz wird durch die Temperaturregelung und eine gesteigerte Wärmezufuhr zum Verdampfer ausgeglichen. Die Geschwindigkeit des Ausgleichs hängt von den Volumenverhältnissen, der Wärmeleitfähigkeit des Lösemittels sowie vom verwendeten Thermostaten ab. Anhand von Druckmessungen über der Zeit während eines Sorptionssprunges konnte gezeigt werden, dass die Zeitskala der Wiedereinstellung des Lösemitteldruckes vergleichbar mit der Zeitskala der Lösemittelaufnahme in nanometerskaligen

Schichten ist, sodass die Kinetik verfälscht wird (siehe exemplarisch Abbildung 2.9).

- Durch unvermeidbare Undichtigkeiten oder adsorbiertes Wasser im Innern der Sorptionsanlage existiert Inertgas in der Gasphase. Ein in Verdampfer und Messzelle konstanter Lösemittelpartialdruck stellt sich nur ein, wenn das Inertgas gleichmäßig über die gesamte Gasphase verteilt ist. Wird von der zu untersuchenden Probe Lösemittel aus der Gasphase aufgenommen, reichert sich das Inertgas in der Gasphase nahe der Oberfläche der Probe an und verringert dort somit den Lösemittelpartialdruck. Geringe Inertgasmengen in der Versuchsanlage sind nicht zu vermeiden, sodass bei schnellen Sorptions- oder Desorptionsprozessen in Nanoschichten der Einfluss auf die Kinetik signifikant wird. Mit Hilfe der Erweiterung der Anlage um eine Luftumwälzung konnte gezeigt werden, dass auch geringe Mengen Inertgas einen messbaren Effekt erzeugen.

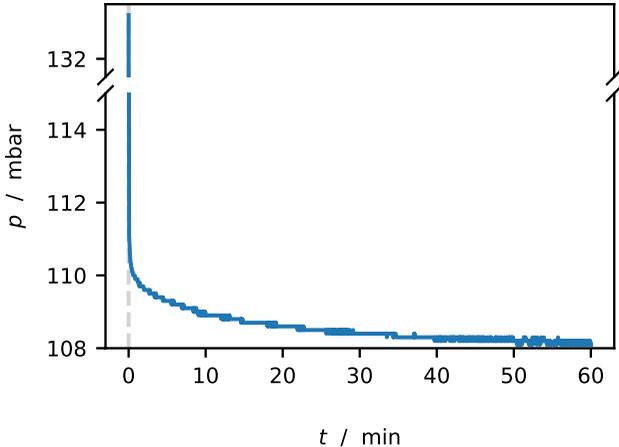


Abbildung 2.9: Druckverlauf in der Messzelle über der Zeit, exemplarisch für Methanol. Die Verdampfertemperatur wird von 20 °C auf 16 °C verringert. Bei  $t = 0$  wird das Ventil zur Messzelle geöffnet. Aufgrund von Luft im System (gaseitiger Stofftransport) und der Reduktion des Gesamtdruckes durch öffnen des Ventils, welche durch die Temperaturregelung des Verdampfers ausgeglichen wird, benötigt das System etwa eine Stunde, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen.

## 2.2.2 Filmtrocknung ohne Beladungszelle

Um Trocknungsverlaufskurven an Nanoschichten unter bekannten, kontrollierten gaseitigen Bedingungen in-situ zu messen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein QCM-Modul für den vorhandenen Trocknungskanal konstruiert. Eine Polymerlösung wird per Spincoating (siehe Abschnitt 4.3) auf ein Substrat beschichtet und noch in feuchtem Zustand in den Trocknungskanal gebracht, siehe Abbildung 2.10. Im Gegensatz zu gravimetrischen Untersuchungen, die auf dem Gewicht der Probe und nicht deren träge Masse basieren, treten trotz

Umströmung durch ein Gas bei der Quarzkristallmikrowaage keine Fluktuationen im Massensignal auf, die auf Turbulenzen oder Wirbelablösungen zurückzuführen sind. Die Präzision der Messung ist im Trocknungskanal folglich gewährleistet. Mithilfe eines Massenstromreglers wird eine definierte laminare Strömung mit trockener Luft oder Stickstoff erzeugt. Durch Temperierung des Substrates und der Luftströmung werden isotherme Bedingungen hergestellt. Dafür kann für nanometerskalige Schichten die Annahme eines so geringen Verdunstungsstromes getroffen werden, dass die Verdunstungsenthalpie aufgrund der hohen thermischen Masse der Schicht und des Substrates sowie der schnellen Wärmeleitung im Substrat vernachlässigbar ist. Mit diesem Versuchsaufbau können erstmals hochpräzise gravimetrische Trocknungsverlaufskurvenmessungen von nanometerskaligen Schichten realisiert werden.

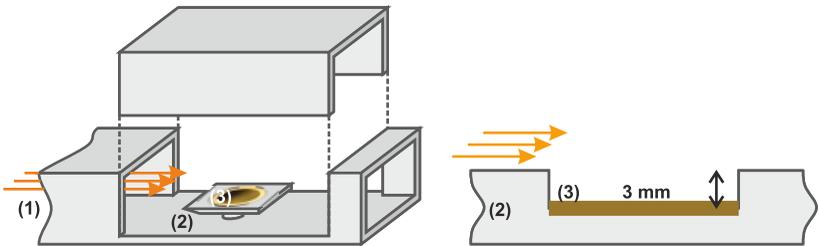


Abbildung 2.10: Die Schemazeichnung auf der linken Seite zeigt den Trocknungskanal mit laminarer Luftströmung (1) bei kontrolliertem Volumenstrom und Temperatur. Die Temperatur des Tisches (2), auf dem der Quarzkristallsensor (3) befestigt ist, ist ebenfalls geregelt. Rechts ist eine Vergrößerung des Tisches abgebildet, um die Position des Quarzkristallsensors in einer Vertiefung von 3 mm darzustellen. Durch die Vertiefung wird der Quarzkristallsensor in der richtigen Position gehalten und von einem Beschwerungsring fixiert.

Die Methode der Aufnahmen von Trocknungsverlaufskurven von nanometerskaligen Schichten, bei denen der Spincoatingprozess nach wenigen Sekunden abgebrochen wird und die somit noch feucht sind, erfordert ein hinreichend langsam diffundierendes Lösemittel. Stoffsysteme mit schneller Diffusionskinetik des Lösemittels im Polymerfilm, aber niedrigem Dampfdruck des Lösemittels lassen sich mit dieser Methode ebenfalls untersuchen, weil auch hier nach dem verkürzten Spincoating noch ausreichend Lösemittel in der Schicht verbleibt. Der Stoffübergangswiderstand liegt für diesen Fall nicht in der Flüssigphase, sodass die Ergebnisse keine Rückschlüsse zur Diffusionskinetik im Film zulassen. Entscheidend ist immer, dass das Lösemittel trotz der geringen Schichtdicken nach der Spincoating und der Verbringung der Probe in den Trocknungskanal noch ausreichend vorhanden ist. Der Lösemittelgehalt zu Beginn der Messung begrenzt den Konzentrationsbereich, in dem der Diffusionskoeffizient gemessen wird und nicht extrapoliert werden muss. Die dargestellte Messmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit in der *Polymer* publiziert (Börnhorst et al. 2020).

### 2.2.3 Trocknungsversuche mit Beladungszelle

Bei leichter flüchtigen Lösemitteln und schneller Diffusion in der Schicht führt die oben dargestellte Methode nicht zum Erfolg, weil die Trocknung während des Beschichtens schnell und zu Beginn der Messung bereits weitgehend abgeschlossen ist. Aus diesem Grund wurde der Trocknungskanal um eine Beladungszelle erweitert, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und konstruiert wurde. Diese ist über dem Quarzkristallsensor angebracht und mit dem Tisch abdichtet. Der Aufbau ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt, die genaue Konstruktion in Abbildung 2.12.

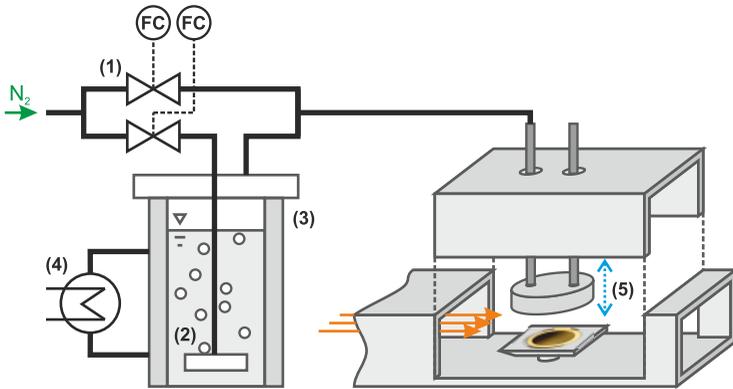


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Trocknungskanals mit Beladungszelle. Ein Luft- oder Stickstoffstrom wird mit Hilfe von zwei Massenstromreglern (1) aufgeteilt in einen lösemittelfreien Strom und einen Strom, der durch eine Fritte (2) in die Sättigungszelle (3) geleitet wird und so mit dem Lösemittel gesättigt ist. In der Sättigungszelle wird mittels Thermostat (4) eine konstante Temperatur unterhalb der Raumtemperatur eingestellt, damit der gesättigte Gasstrom anschließend nicht kondensiert. Dieser wird dem trockenen Gasstrom gemischt, wobei der resultierende Lösemittelanteil über das Mischungsverhältnis mit den Massenstromreglern eingestellt wird. Das Gemisch aus Luft oder Stickstoff mit Lösemittel strömt durch die Beladungszelle (5) und belädt so das Polymer mit einer über das Mischungsverhältnis einstellbaren Lösemittelaktivität. Zum Starten des Trocknungsversuches wird die Beladungszelle schlagartig nach oben gehoben.

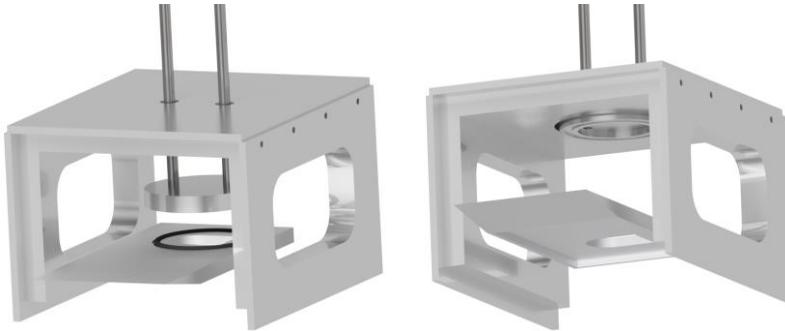


Abbildung 2.12: Aufbau der Beladungszelle im Trocknungskanal. Diese kann vollständig im Deckel versenkt werden und wird dort magnetisch fixiert.

Die Beladungszelle wird von einem lösemittelbeladenen Gasstrom durchströmt, sodass die zu untersuchende Schicht dem thermodynamischen Phasengleichgewicht entsprechend Lösemittel aufnimmt. Die Aktivität des Lösemittels im Gasstrom wird durch die Mischung zweier Gasströme eingestellt, wobei ein Gasstrom trocken ist und der andere in einem Sättigungsaufbau mit Hilfe einer Fritte und flüssigem Lösemittel bei kontrollierter Temperatur mit Lösemittel gesättigt wird. Über zwei Massenstromregler wird das Verhältnis der beiden Gasströme zueinander eingestellt. Zum Start der Aufnahme der Trocknungsverlaufskurve wird die Schicht mit Lösemittel aus dem Gasstrom befeuchtet, bis sich die Masse im Film nicht mehr ändert. Anschließend wird die Beladungszelle nach oben gehoben, im Deckel des Trocknungskanals versenkt und magnetisch befestigt. Die Beladungszelle verfügt über ein kleines Innenvolumen, sodass sich beim Start der Messung nur eine geringe Menge Lösemitteldampf im Trocknungskanal befindet und aufgrund der Strömung

möglichst instantan trockene Luft über der Polymerschicht vorliegt. Die dargestellte Messmethode wurde in *Langmuir* publiziert (Börnhorst et al. 2021).



### **3 Modellhafte Beschreibung des Stofftransportes in Polymerschichten**

Um die Trocknungskinetik von Polymer-Lösemittel-Systemen mathematisch zu beschreiben, Vorhersagen mittels Simulation zu ermöglichen und Stoffdaten durch das Anpassen dieser an Messdaten zu bestimmen, wird ein Modell benötigt, welches den Stofftransport des Lösemittels während der Trocknung beschreibt. Aufgrund der großen lateralen Ausdehnung der untersuchten Filme im Vergleich zur Schichtdicke, wird unter der Annahme einer homogenen Schichtdicke ein 1D-Stofftransportmodell verwendet. Dieses unterteilt den Lösemitteltransport in drei Bereiche: Konvektiver sowie diffusiver Stofftransport in der Gasphase (1), die Ausbildung des thermodynamischen Phasengleichgewichts an der Phasengrenze (2) und den diffusiven Stofftransport im Polymerfilm (3). Dies ist in Abbildung 3.1 für einen trocknenden Polymerfilm schematisch dargestellt. In den folgenden Unterkapiteln werden die drei Bereiche im Detail erläutert.



berücksichtigt, die aufgrund unterschiedlicher mittlerer Relativgeschwindigkeiten von Lösemittel- und Inertgasmolekülen entstehen (Cussler 2009).

$$\dot{n}_i = \beta_{i,gas} \cdot \tilde{\rho}_{gas} \cdot \ln \left( \frac{1 - \tilde{y}_i^\infty}{1 - \tilde{y}_i^{Ph}} \right) \quad (3.1)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{i,g}$  hängt dabei von den Eigenschaften des verwendeten Stoffsystems, den Strömungsbedingungen in der Gasphase sowie der Geometrie der Phasengrenze ab. Für viele Geometrien sind Sherwood-Korrelationen ( $Sh = \frac{\beta_{i,gas} \cdot L_c}{D_{i,gas}} = f(Re, Sc, \text{Geometrie})$ ) tabelliert. Dabei werden die Strömungsbedingungen mit der Reynoldszahl  $Re = \frac{\bar{u} \cdot L_c}{\nu}$  und die Materialeigenschaften des verwendeten Stoffsystems mit der Schmidtzahl  $Sc = \frac{\nu}{D_{i,gas}}$  berücksichtigt. Der Diffusionskoeffizient des Lösemittels in der Gasphase  $D_{i,g}$  wurde mit Hilfe einer Gruppenbeitragsmethode (Fuller-Gleichung) bestimmt wie der nachfolgend erläuterten Fuller-Gleichung bestimmt werden.  $L_c$  bezeichnet eine charakteristische Länge des Systems. Für Geometrien, bei denen keine tabellierten Sherwood-Korrelationen vorliegen, ist eine Messung nötig. Neben Messmethoden, welche die Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung und die Messung eines Wärmeübergangskoeffizienten nutzen, kann der Stoffübergangskoeffizient direkt mithilfe der Sublimation von Naphthalin gemessen werden (Goldstein und Cho 1995; Baunach et al. 2015). Da es sich um einen Reinstoff mit bekanntem Sublimationsgleichgewicht handelt, berechnet sich das über die Fläche gemittelte  $\beta_{\text{Naphthalin},gas}$  aus der Massenabnahme einer Naphthalinprobe über eine definierte Zeit mit Hilfe von Gleichung (3.1). Über die Sherwoodzahl wird der Stoffübergangskoeffizient eines beliebigen Lösemittels zugänglich. Im Allgemeinen ist der Stoffübergangskoeffizient bei seitlich angeströmten Proben nicht konstant über die

Fläche, da lokal unterschiedliche Überströmungsbedingungen und Anlaufefekte einen wichtigen Einfluss haben können (Krenn et al. 2011; Schmidt-Hansberg et al. 2011a; Baunach et al. 2015). Der lokale Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{i,lokal}$  kann anhand einer Sherwood-Korrelation von Brauer und Newes (1971) berechnet werden. Den über eine Kreisfläche gemittelten Stoffübergangskoeffizienten leitet Scharfer (2009) mit Hilfe des Verhältnisses  $\frac{\beta_{i,lokal}}{\beta_{i,m}} = 0,6354$  des lokalen Stoffübergangskoeffizienten in der Mitte einer Kreisscheibe zum gemittelten Stoffübergangskoeffizienten ab.

Für die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten  $D_{i,j}$  in der Gasphase nach Gleichung (C.1)(C.1)(3.2) im Anhang werden die Temperatur  $T$ , der Druck  $p$ , die molaren Massen der Komponenten  $\tilde{M}_i$  sowie deren Diffusionsvolumina  $v_i$  benötigt (Fuller et al. 1966). Die jeweiligen Diffusionsvolumina sind für verschiedene Komponenten tabelliert (VDI Wärmetlas 2013).

## 3.2 Gleichgewicht an der Phasengrenze

In Abbildung 3.1 weisen die Profile der Molenbrüche einen Phasensprung an der Phasengrenze auf. Hier besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Lösemittel an der Filmoberseite (der Film wird als hochviskoser Flüssigkeitsfilm einer Polymerlösung betrachtet) und dem gasförmigen Lösemittel direkt an der Phasengrenze. Allgemein lässt sich das Phasengleichgewicht mit der Raoult-Dalton-Gleichung (3.2) beschreiben (Stephan et al. 2017).

$$\tilde{y}_i^{Ph} = \frac{p_i}{p_{ges}} = \tilde{x}_i^{Ph} \cdot \gamma_i \frac{p_i^*(T^{Ph})}{p_{ges}} = \alpha_i \frac{p_i^*(T^{Ph})}{p_{ges}} \quad (3.2)$$

Dabei ist  $p_i$  der Partialdruck des Lösemittels,  $p_{ges}$  ist der Gesamtdruck in der Gasphase. Für den Aktivitätskoeffizienten gilt für eine ideale Mischung  $\gamma_i = 1$ . Bei realen Systemen beschreibt der Aktivitätskoeffizient die Abweichung vom idealen Verhalten, sodass die Aktivität  $a_i = \tilde{x}_i^{Ph} \cdot \gamma_i$  als der Anteil des Lösemittels  $i$  in der Flüssigphase betrachtet werden kann, welcher bei idealem Verhalten im gleichen Gleichgewichts-Partialdruck resultieren würde. Für  $\gamma_i$  bzw.  $a_i$  stehen je nach Stoffsystem unterschiedliche Modelle zur Verfügung. Für Polymerlösungen besonders geeignet ist der Flory-Huggins-Ansatz (Flory 1942; Huggins 1942). Dieser basiert auf der Vorstellung eines dreidimensionalen Gitters, welches durch gleichgroße kugelförmige Polymersegmente und Lösemittelmoleküle besetzt ist. Aus dieser Vorstellung wird mit Hilfe der statistischen Thermodynamik Gleichung ( 3.3 ) hergeleitet (VDI Wärmeatlas 2013).

$$\ln a_i = \ln \varphi_i + \left(1 - \frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_p}\right) \varphi_p + \chi_{ip} \cdot \varphi_p^2 \quad (3.3)$$

Dabei beschreibt  $\varphi_i$  den Volumenanteil des Lösemittels in der Lösung,  $\varphi_p$  ist der Volumenanteil des Polymers. Die molaren Volumina der Komponenten werden mit  $\tilde{v}_i$  bzw.  $\tilde{v}_p$  bezeichnet und  $\chi_{ip}$  ist der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Während aus der Theorie der gleichgroßen Kugeln im dreidimensionalen Gitter folgt, dass der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter für jedes Stoffsystem vorhersagbar und unabhängig von der Zusammensetzung ist, wird in der Praxis eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung beobachtet. Für deren Bestimmung sind entsprechende Experimente notwendig (Hildebrand und Scott 1962; Tapavicza und Prausnitz 1975; Danner und High 2010; Buss 2016; Siebel 2017; Kachel 2018). Eine gebräuchliche Form zur Beschreibung der Zusammensetzungsabhängigkeit des Flory-Huggins-

Wechselwirkungsparameters ist durch das Polynom 2. Grades in Gleichung ( 3.4 ) gegeben (Flory 1970).

$$\chi_{ip}(\varphi_p) = \chi_1 + \chi_2 \cdot \varphi_p + \chi_3 \cdot \varphi_p^2 \quad (3.4)$$

Zahlenwerte für die Parameter  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  und  $\chi_3$  sind für einzelne Stoffsysteme tabelliert oder werden an Messdaten des Phasengleichgewichtes angepasst (VDI Wärmeatlas 2013).

### 3.3 Stofftransport im Film

Im Film diffundiert das Lösemittel während der Trocknung an die Phasengrenze. In diesem Unterkapitel werden die Gesetzmäßigkeiten und Berechnungsmethoden aufgezeigt. Speziell für nanometerskalige Schichten werden das Modell der Stofftransportlimitierung durch Relaxation des Polymers und das Zwei-Schicht-Modell zusammenfassend erläutert.

#### 3.3.1 Diffusion

Für die in Abschnitt 1.2.2 eingeführte Ficksche Diffusion lässt sich der flächenbezogenen Diffusionsstrom  $j_1$  durch das Ficksche Gesetz mit Gleichung ( 3.5 ) beschreiben (Fick 1855).

$$j_i = -D_{i,j} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (3.5)$$

Dabei ist  $D_{i,j}$  der Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  in der Komponente  $j$ ,  $c_i$  die (Massen-)Konzentration der Komponente  $i$  und  $z$  die Ortskoordinate. Kombiniert mit der Massenerhaltung lässt sich Gleichung ( 3.6 ) herleiten.

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{i,j} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (3.6)$$

Diese partielle Differentialgleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsgradienten. Für verschiedene Anfangs- und Randbedingungen existieren in der Literatur zahlreiche analytische Lösungen von Gleichung ( 3.6 ). Für die Trocknung von dünnen Schichten sowie Lösemittelsorption werden folgende Rand- und Anfangsbedingungen angenommen:

- Anfangsbedingung: Zum Zeitpunkt  $t = 0$  hat der Film über die gesamte Filmhöhe einen konstanten Anfangslösemittelgehalt  $x_i(t = 0, 0 \leq z \leq h) = x_{i0}$ .
- Randbedingung 1: Das Phasengleichgewicht an der Filmoberfläche wird instantan erreicht und bleibt über die Zeit konstant:  $x_i(t > 0, z = h) = x_{i,ph}$
- Randbedingung 2: An der Filmunterseite gilt eine Randbedingung zweiter Art, da aus der Lösemittelundurchlässigkeit des Substrates  $j_i(t \geq 0, z = 0) = 0$  und entsprechend aus dem Fickschen Gesetz  $\frac{\partial x_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0$  folgt.

Werden ein konstanter Parameter als Diffusionskoeffizient und eine zeitlich konstante Schichtdicke angenommen, gibt es eine analytische Lösung von Crank (1976), wie sie in Gleichung ( 3.7 ) gegeben ist.

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \cdot \exp\left\{-D_{i,p} \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{(4h^2)}\right\} \quad (3.7)$$

Viele Autoren verwenden für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten die Vereinfachung von Gleichung (3.7) für kleine Zeiten  $t$  (Schabel 2004; Buss 2016). Es kann gezeigt werden, dass für  $\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty} < \frac{2}{3}$  näherungsweise Gleichung (3.8) gilt, wobei  $S_A$  die Anfangssteigung der Kurve von  $\frac{\Delta m(t)}{\Delta m_\infty}$  über der Wurzel der Zeit  $t^{\frac{1}{2}}$  ist (Crank 1976).

$$D_{i,p} = \frac{\pi}{4} \cdot S_A^2 \cdot h^2 \quad (3.8)$$

Die genannten Annahmen des konstanten Diffusionskoeffizienten und der konstanten Filmhöhe sind bei Polymer/Lösemittel-Systemen näherungsweise nur für kleine Sorptionssprünge gültig. Trocknungsversuche, bei denen sich der Lösemittelgehalt und folglich der Diffusionskoeffizient signifikant ändern, müssen numerisch berechnet werden. Für diese Arbeit wurde dazu das Simulationstool NuSFiD („Numerical Simulation of Film Drying“) verwendet, das in Vorgängerarbeiten entwickelt wurde (Schabel 2004; Scharfer 2009). Mit Hilfe des Solvers D03PPF aus der NAG-Bibliothek („Numerical Algorithm Group“) wird das zweite Ficksche Gesetz unter den gegebenen Randbedingungen und mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten durch Diskretisierung der Schicht in einzelne Schichtdickenelemente gelöst. Dabei wird ein polymermassenbezogenes Koordinatensystem verwendet, welches nicht ortsfest, sondern an die Masse des trockenen Polymers geknüpft ist und mit der Filmschrumpfung mitbewegt wird. Eine ausführliche Herleitung des

polymermassenbezogenen Diffusionskoeffizienten kann unter anderem der Dissertation von Scharfer (2009) entnommen werden.

Speziell bei Nanoschichten entstehen bei niedrigen Diffusionskoeffizienten aufgrund hoher Gradienten in der Haut numerische Probleme, die in Vorgängerarbeiten zu einem Abbruch der Berechnung führten. Dies wird in dieser Arbeit umgangen, indem die Trockenschichtdicke beispielsweise mit einem Faktor  $10^3$  multipliziert wird ( $m \rightarrow mm$ ) und der Diffusionskoeffizient entsprechend mit  $10^6$  ( $m^2s^{-1} \rightarrow mm^2s^{-1}$ ). Die resultierenden Konzentrationsprofile sind nicht abhängig von den absoluten Längeneinheiten und können nach der Simulation wieder mit dem Faktor  $10^{-3}$  skaliert werden. Dies ist nachfolgend anhand einer Substitution in Gleichung (3.6) illustriert.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3.9)$$

mit  $\partial x = 10^{-3} \partial x'$  und  $D = 10^{-6} D'$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{10^{-3} \partial x'} \left( 10^{-6} D' \frac{\partial c}{10^{-3} \partial x'} \right) = \frac{\partial}{\partial x'} \left( D' \frac{\partial c}{\partial x'} \right) \quad (3.10)$$

### 3.3.2 Diffusionskinetik in Polymerlösungen

Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des binären Diffusionskoeffizienten des Lösemittels im Polymer  $D_{i,p}$  kann mit Hilfe der Freien-Volumen-Theorie berechnet werden. Diese basiert auf der Wahrscheinlichkeit, dass neben einem Lösemittelmolekül oder einer „jumping unit“ einer Polymerkette ein hinreichend großes freies Lückenvolumenelement existiert, sodass ein

Platzwechsel erfolgen kann (siehe Gleichung ( 3.11 ) (Vrentas und Duda 1977a).

$$D_{i,p} = D_{0i} \exp \left\{ - \frac{ - \gamma_{ip} (x_i \cdot \hat{V}_i^* + \xi_{ip} \cdot x_p \cdot \hat{V}_p^*) }{ \hat{V}_{FH} } \right\} \quad ( 3.11 )$$

Dabei ist  $D_{0i}$  der vorexponentielle Faktor,  $x_i$  und  $x_p$  sind die Massenbrüche von Lösemittel und Polymer,  $\hat{V}_i^*$  und  $\hat{V}_p^*$  sind die jeweils von einem Lösemittelmolekül oder einer „jumping unit“ des Polymers benötigten spezifischen freien Lückenvolumina für einen Platzwechsel,  $\xi_{ip}$  ist das Verhältnis der molaren Volumina der „jumping units“ und wird nach Gleichung ( 3.12 ) berechnet (Vrentas und Duda 1977a).

$$\xi_{ip} = \frac{ \hat{V}_i^* \cdot \bar{M}_{ji} }{ \hat{V}_p^* \cdot \bar{M}_{jp} } \quad ( 3.12 )$$

Mit  $\gamma_{ip}$  wird der Überlappungsfaktor eingeführt, welcher einen Wert zwischen 0,5 und 1 annimmt und benötigt wird, weil dasselbe freie Lückenvolumen für mehrere benachbarte Moleküle zur Verfügung stehen kann. Das freie spezifische Lückenvolumen  $\hat{V}_{FH}$  berechnet sich nach Gleichung ( 3.13 ) aus der Zusammensetzung der Polymerlösung, der Temperatur  $T$ , den Glasübergangstemperaturen der Komponenten  $T_{g,i}$  und  $T_{g,p}$  sowie den Konstanten  $K_{I,i}$ ,  $K_{I,p}$ ,  $K_{II,i}$  und  $K_{II,p}$ . (Vrentas und Duda 1977b).

$$\begin{aligned} \hat{V}_{FH} &= x_i \cdot \hat{V}_{FH,i} + x_p \cdot \hat{V}_{FH,p} \\ &= x_i \cdot K_{I,i} (K_{II,i} - T_{g,i} + T) \\ &\quad + x_p \cdot K_{I,p} (K_{II,p} - T_{g,p} + T) \end{aligned} \quad ( 3.13 )$$

Weil die Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung der Reinstoffparameter nach Zielinski und Duda (1992) hohe Ungenauigkeiten aufweisen, müssen die

Parameter durch das Anpassen an Messdaten bestimmt werden (Schabel 2004). Für PVAc/Toluol und PVAc/Methanol liegen in der Literatur Daten vor, die mit unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden (Zielinski und Duda 1992; Hong et al. 1996; Danner et al. 1998; Surana et al. 1998; Zielinski und Hanley 1999; Wagner 2000; Schabel et al. 2003; Schabel 2004; Schabel et al. 2007; Siebel et al. 2015; Siebel 2017). Diese werden mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit für Nanoschichten verglichen. Eine Zusammenfassung der Gleichungen der Freien-Volumen-Theorie bei konstanter Temperatur zu einem einfachen Exponentialansatz mit drei Parametern  $A$ ,  $B$ , und  $C$  ist in Gleichung ( 3.14 ) gegeben (Wijlhuizen et al. 1979; Sano und Keey 1982; Räderer 2002; Jeck et al. 2011; Siebel et al. 2015; Buss 2016). Im Gegensatz zu einer hohen Zahl an anzupassenden Parametern bei der Freien-Volumen-Theorie ist der Vorteil des gegebenen Exponentialansatzes die Verhinderung einer Unterbestimmtheit, also einer Vielzahl verschiedener, möglicher Lösungen. Aus diesem Grund wird bei den Modellierungen in dieser Arbeit der Exponentialansatz verwendet

$$D_{i,p} = \exp\left(-\frac{A + B \cdot X_{i,p}}{1 + C \cdot X_{i,p}}\right) \quad (3.14)$$

Die verwendete Massenbeladung des Polymers mit Lösemittel  $X_{i,p}$  berechnet sich aus dem Lösemittelmassenbruch  $x_i = \frac{m_i}{m_i + m_p}$  über Gleichung ( 3.15 ).

$$X_{i,p} = \frac{m_i}{m_p} = \frac{x_i}{1 - x_i} \quad (3.15)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient der Lösemittel ist bekannt oder lässt sich mit Hilfe der Gleichung von Wilke und Chang (1955) berechnen (nachfolgender Absatz). Folglich steht der Grenzfall  $D_i(x_i = 1)$  für die Anpassung des

konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten fest und es müssen zwei Parameter an Messdaten angepasst werden: der Grenzfall für trockenes Polymer  $D_i(x_i = 0)$  und der Parameter  $C$ . Daraus ergibt sich  $A = -\ln(D_i(x_i = 0))$  und  $B = -C \ln(D_i(x_i = 1))$ .

Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_i$  von reinen Lösemitteln lassen sich mit der Gleichung ( 3.16 ) von Wilke und Chang (1955) vorhersagen. Neben der molaren Masse des Lösemittels  $\tilde{M}$ , der Temperatur  $T$ , der Viskosität  $\eta$  und dem molaren Volumen  $\tilde{v}$  geht der Assoziationsfaktor  $\Phi$  in die Gleichung ein. Für unpolare organische Lösemittel wie Toluol beträgt dieser 1, für Methanol 1,9 und für Wasser 2,26 (Hayduk und Laudie 1974; Taylor und Krishna 1993; Doraiswamy 2001). Die eingesetzten Parameter und daraus berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten sind in Tabelle A. 1 im Anhang angegeben.

$$D_i(x_i = 1) = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Phi \cdot \tilde{M})^{\frac{1}{2}} T}{\eta \cdot \tilde{v}^{0,6}} \quad (3.16)$$

### 3.3.3 Trocknungskinetik bei Relaxationslimitierung

Lässt sich die Trocknungskinetik von nanometerskaligen Schichten unter Variation der Trockenschichtdicke nicht mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.2 erläuterten Diffusionskinetik mit einem schichtdickenunabhängigen Diffusionskoeffizienten als Funktion des Lösemittelanteils beschreiben, kann wie in Abschnitt 1.2.4 erläutert eine Limitierung des Stofftransport durch die Relaxation des Polymers oder eine verlangsamte Diffusion durch geringere Beweglichkeit von Polymerketten nahe des Substrates vorliegen. Bei der Relaxationslimitierung des Stofftransportes ist die Diffusionszeit  $\tau_D$  deutlich kleiner als die Relaxationszeit  $\tau_R$  des Polymers, sodass eine hohe Diffusions-Deborahzahl

resultiert. Hier werden die Konzentrationsprofile über die Schichtdicke während der Trocknung als nahezu ausgeglichen angenommen und die Trocknung wird durch die in der gesamten Schicht simultan verlaufenden Relaxationskinetik beschrieben. In dieser Arbeit wird die Relaxation vereinfacht mit einem Maxwell-Element modelliert. Daraus ergibt sich ein nahezu instantan verdampfender Anteil des Lösemittels, und ein Anteil, welcher proportional zum Verlauf der Relaxation trocknet, was mit einer exponentiellen Abnahme des Lösemittelanteils (siehe Gleichung ( 1.3 )) modelliert wird.

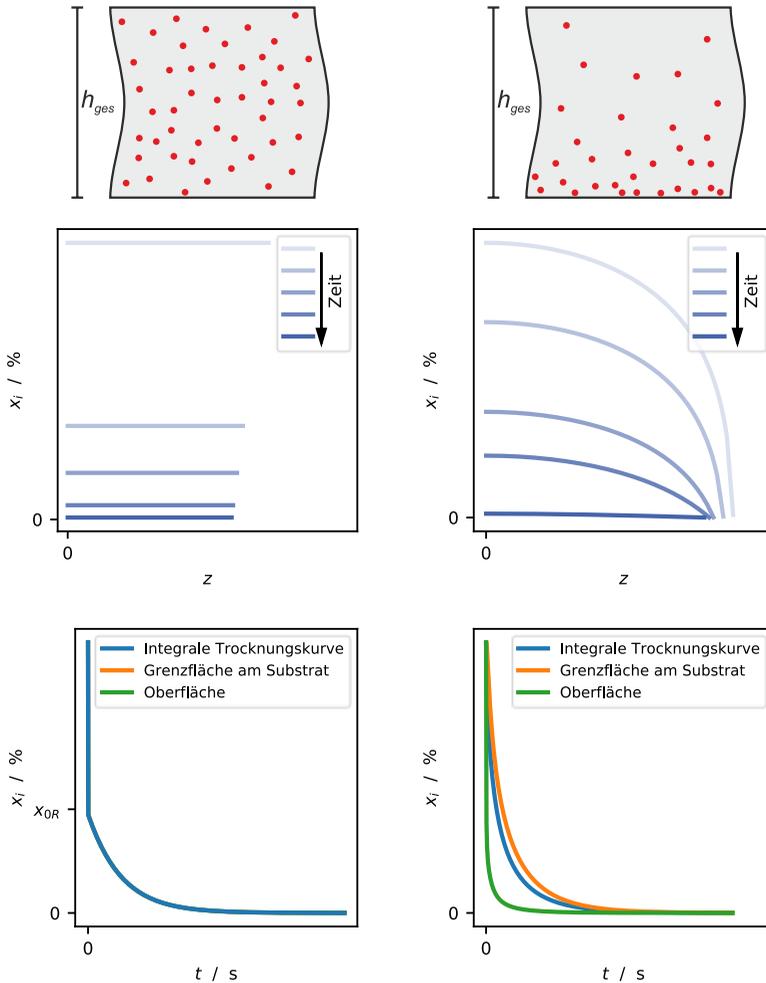


Abbildung 3.2: Qualitative Gegenüberstellung des Modells der Relaxationslimitierung (links) mit dem diffusionslimitierten Modell (rechts) zur Beschreibung der filmseitig kontrollierten Trocknungskinetik. Oben: Schematische Darstellung der Lösemittelverteilung im Film während der Trocknung. Mitte: Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. Unten: Integrale Trocknungskurve, sowie die zeitlichen Konzentrationsverläufe nahe des Substrates und der Oberfläche.

#### **3.3.4 Durch substratnahe Verlangsamung der Diffusion dominierter Trocknungsverlauf**

Einige Stoffsysteme weisen eine Verlangsamung der Diffusion durch Behinderung der Polymerkettenbeweglichkeit am Substrat auf. Es ist zu erwarten, dass der substratnahe Bereich mit einem verlangsamten Trocknungsverlauf unabhängig von der Schichtdicke sowohl im Nano- als auch im Mikrometermaßstab existiert. Anhand integraler Trocknungskurven lässt sich dies aber nur dann beobachten, wenn der substratnahe Bereich einen hinreichend großen Anteil an der Gesamttrockenfilmdicke hat. Das dafür verwendete Zwei-Schicht-Modell zur Simulation von Trocknungsprozessen wurde bereits von Buss (2016) verwendet und teilt die Gesamtschichtdicke in einen substratnahen Bereich und einen substratfernen Bereich auf, welche sich jeweils durch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten des Lösemittels im Polymer unterscheiden. Im Gegensatz zu Buss (2016), welcher im substratnahen Bereich einen konstanten Diffusionskoeffizienten annimmt, wird in dieser Arbeit für beide Bereiche ein vom Lösemittelanteil abhängiger Diffusionskoeffizient verwendet. Die numerische Berechnung des Trocknungsverlaufes erfolgt mit der in Abschnitt 3.3.1 genannten Software NuSFID, welche so erweitert wurde, dass für jedes diskrete Schichtdickenelement während der Berechnung mit einer Fallunterscheidung abgefragt wird, in welchem der beiden Bereiche es sich befindet, sodass der jeweils geltende Diffusionskoeffizient verwendet werden kann. Dies ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Eine qualitative Gegenüberstellung des Zwei-Schicht-Modells mit dem Ein-Schicht-Modell mit den daraus resultierenden Trocknungsverlaufskurven und Konzentrationsprofilen über die Filmhöhe ist in Abbildung 3.4 gegeben.

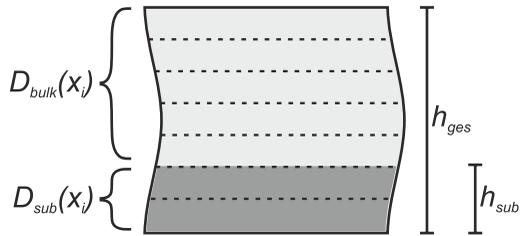


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Zwei-Schicht-Modells mit der Gesamtschichtdicke  $h_{ges}$ , der Dicke des substratnahen Bereiches  $h_{sub}$ , dem Diffusionskoeffizienten im substratfernen Bereich  $D_{bulk}(x_i)$  und im substratnahen Bereich  $D_{sub}(x_i)$  jeweils als Funktion des Lösemittelanteils. Die gestrichelten Linien symbolisieren die diskreten Schichtdickenelemente für die numerische Simulation des Trocknungsverlaufes.

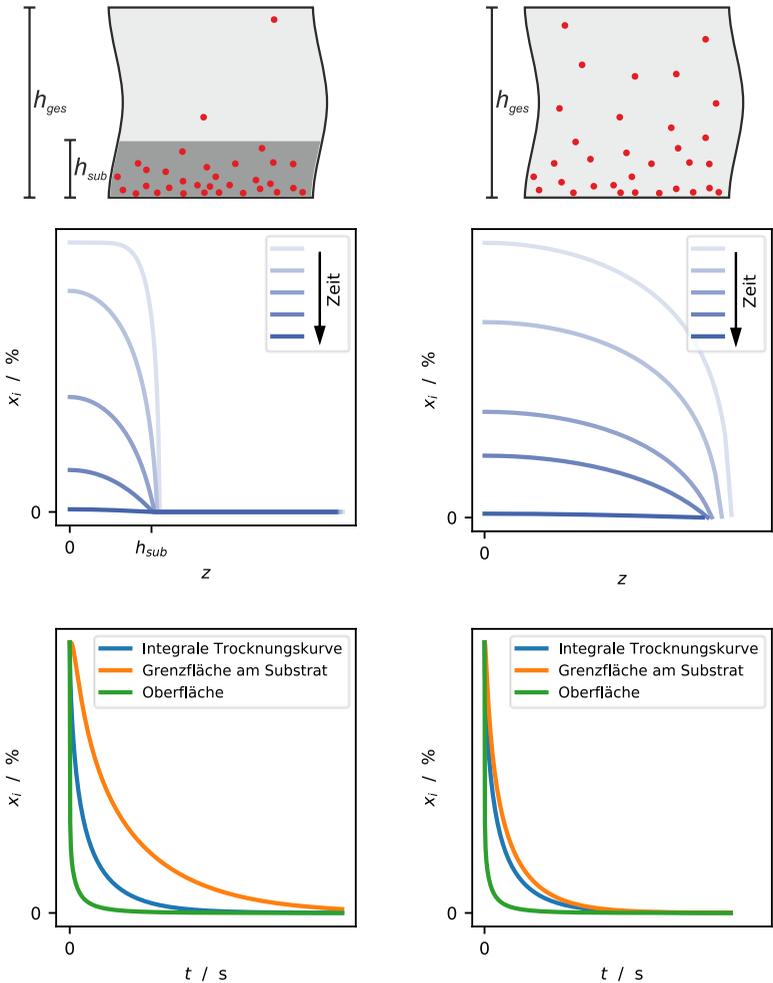


Abbildung 3.4: Qualitative Gegenüberstellung des Zwei-Schicht-Modells (links) mit dem Ein-Schicht-Modell (rechts) zur Beschreibung der filmseitig limitierten Trocknungskinetik. Oben: Schematische Darstellung der Lösemittelverteilung im Film während der Trocknung. Mitte: Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. Unten: Integrale Trocknungskurve, sowie die zeitlichen Konzentrationsverläufe nahe des Substrates und der Oberfläche.



# 4 Durchführung der Sorptions- und Trocknungsexperimente

In diesem Kapitel werden die Methodik sowie die Durchführung der Experimente erläutert. Ausgangspunkt ist ein beliebiges Polymer/Lösemittel-Stoffsystem bei einer gewünschten Temperatur. Ziel der Methodik ist die Bestimmung aller nötigen Modellparameter, um Trocknungs- und Sorptionsvorgänge simulativ beschreiben zu können.

## 4.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Methodik ist im Flussdiagramm in Abbildung 4.1 dargestellt. Anhand der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Reindampfmethode wird das Phasengleichgewicht des Lösemittels bestimmt. Innerhalb des für die Fragestellung relevanten Aktivitätsbereiches wird der Lösemitteldruck in der Gasphase stufenweise eingestellt und es wird jeweils die Lösemittelbeladung des Polymers im Gleichgewichtszustand gemessen. Durch die Anpassung der Parameter  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  und  $\chi_3$  lässt sich nach Gleichung ( 3.4 ) der konzentrationsabhängige Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter berechnen. Für die Bestimmung der Trocknungskinetik stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Für Lösemittel mit hinreichend niedrigem Diffusionskoeffizienten wird die Lösung per Spincoating auf einen Quarzkristallsensor aufgebracht und der Prozess nach wenigen Sekunden abgebrochen. Die noch feuchte Schicht wird im Trocknungskanal unter kontrollierten Bedingungen getrocknet und das Massensignal wird über der Zeit aufgenommen. Bei der anschließenden Anpassung der Modellparameter an die Simulation wird angenommen, dass das Konzentrationsprofil über der

Schichtdicke am Anfang ausgeglichen ist. In der Realität besteht bei Beginn der Messung bereits ein Konzentrationsprofil. Die Annahme ist gerechtfertigt, wenn die Simulation eine im Vergleich zur Trocknung schnelle Ausbildung des Konzentrationsprofils ergibt. Die Methode der Trocknungsverlaufskurve nach kurzem Spincoating ohne Beladungszelle sowie die Ergebnisse für PVAc/Toluol sind im Journal *Polymer* veröffentlicht worden (Börnhorst et al. 2020)<sup>1</sup>, das Vorgehen mit der Beladungszelle wurde in *Langmuir* publiziert<sup>2</sup> (Börnhorst et al. 2021). Die gemessene Diffusionskinetik zeigte gute Übereinstimmung mit Literaturdaten – auch bei Interpolation zu höheren Massenbrüchen.

---

<sup>1</sup> T. Börnhorst, L. Frankenhauser, P. Scharfer, W. Schabel. Drying kinetic measurements of polymer nanolayers – Experimental results with a model-based validation and interpretation of solvent diffusion. *Polymer* 200, 122595 (2020).

<sup>2</sup> T. Börnhorst, P. Scharfer, W. Schabel. Drying Kinetics from Micrometer- to Nanometer-Scale Polymer Films: A Study on Solvent Diffusion, Polymer Relaxation, and Substrate Interaction Effects. *Langmuir* 37, 6022-6031 (2021).

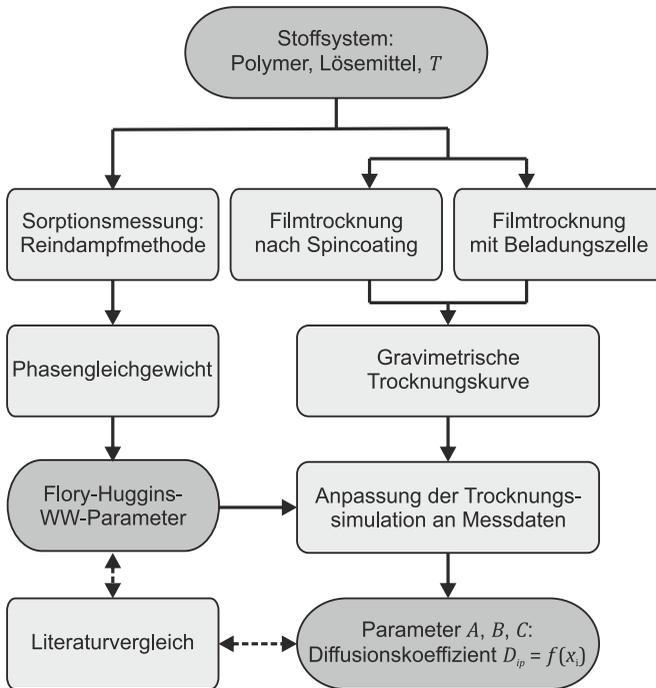


Abbildung 4.1: Flussdiagramm des experimentellen Vorgehens in dieser Arbeit.

Ist die Trocknung aufgrund einer schnellen Diffusionskinetik schon während des Spincoatings weitgehend abgeschlossen, kommt die Beladungszelle zum Einsatz, wie sie in Abschnitt 2.2.3 erläutert wird. Das Verhältnis der Volumenströme des trockenen und des beladenen Gaststroms stellt die Aktivität in der Gasphase ein. Hat der Gaststrom die gleiche Temperatur wie der temperierte Strömungskanal, können so ebenfalls Phasengleichgewichte gemessen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Gaststrom nicht temperiert. Folglich kann ein Abkühlen der Schicht während des Beladungsschrittes nicht ausgeschlossen werden, sodass keine präzise Messung von Sorptionsisothermen

möglich ist. Aus diesem Grund werden Phasengleichgewichte in dieser Arbeit ausschließlich mit der Reindampfmethode gemessen, während Messungen der Trocknungskinetik im Trocknungskanal stattfinden.

## 4.2 Verwendete Stoffsysteme

In Tabelle 4.1 sind die untersuchten Paarungen der Polymere und Lösemittel markiert. Dabei wurden PVAc (Strukturformel im Anhang, Abbildung D.1) mit der Molmasse von  $55 \text{ kg mol}^{-1}$  bis  $70 \text{ kg mol}^{-1}$  von Carl Roth, PVP (Strukturformel im Anhang, Abbildung D.2) mit einer mittleren Molmasse von  $10 \text{ kg mol}^{-1}$  von Sigmal Aldrich (PVP-K10) und PMMA mit einer mittleren Molmasse von  $120 \text{ kg mol}^{-1}$  von Sigma Aldrich verwendet (Strukturformel im Anhang, Abbildung D.3). Polyisobutylene (PIB) „Oppanol B 50 SF“ mit einer Molmasse von  $425 \text{ kg mol}^{-1}$  wurde von der BASF bereitgestellt (Strukturformel in Anhang, Abbildung D.4). Toluol „ROTISOLV® HPLC“ und Methanol „ROTISOLV® GC Ultra Grade“ wurden von Carl Roth bezogen.

Tabelle 4.1:        Untersuchte Stoffsysteme

	PVAc	PVP	PIB	PMMA
Toluol	X		X	X
Methanol	X	X		
Wasser		X		

Die Stoffsysteme wurden so ausgewählt, dass Literaturdaten zu Diffusionskoeffizienten verfügbar sind, um die vorgestellte Methodik zu überprüfen. Des Weiteren sollen anhand der gewählten Polymer/Lösemittel-Paarungen die verschiedenen Fälle von Fickscher Diffusionskinetik, Case II-Kinetik und dem

Übergangsbereich demonstriert werden. Zu PVAc/Methanol sowie PVP/Wasser liegen Widersprüche in der Literatur vor (siehe Abschnitt 1.2.4). Diese sollen mit Hilfe der in Abschnitt 1.3 aufgestellten Hypothesen aufgeklärt werden.

Es wurden Polymere ausgewählt, welche sich grundsätzlich in ihrer Glasübergangstemperatur unterscheiden. Die Glasübergangstemperatur von Polymeren sinkt durch enthaltenes Lösemittel. Reines PIB hat eine Glasübergangstemperatur von  $-64\text{ °C}$ , sodass es bei Trocknungsversuchen bei  $30\text{ °C}$  im gummiartigen Zustand vorliegt (Wypych 2016). Reines PVP-K10 hat eine Glasübergangstemperatur von  $96\text{ °C}$ , es liegt wie nachfolgend dargestellt unterhalb von 10 % Lösemittelanteil im glasartigen Zustand vor (Buera et al. 1992). PVAc mit einer Glasübergangstemperatur von  $29\text{ °C}$  bis  $33\text{ °C}$  ist bei Versuchsbedingungen im Übergangsbereich zwischen glasartigem und gummiartigem Zustand (Schabel 2004). Die Glasübergangstemperatur von trockenem PMMA beträgt  $105\text{ °C}$ , bei Versuchsbedingungen liegt unterhalb von 10 % Toluol der glasartige Zustand vor (Malhotra et al. 1983). Eine Abschätzung der Glasübergangstemperatur eines Polymer/Lösemittel-Gemisches  $T_{g,pi}$  erfolgt mit der Fox-Gleichung (4.1) (Brostow et al. 2008).

$$\frac{1}{T_{g,pi}} = \frac{1 - x_i}{T_{g,p}} + \frac{x_i}{T_{g,i}} \quad (4.1)$$

Für die Glasübergangstemperaturen der reinen Lösemittel werden Literaturdaten verwendet (siehe Tabelle 4.2) (Sugisaki et al. 1968; Yamamuro et al. 1998; Katkov und Levine 2004). In Abbildung 4.2, Abbildung 4.3, Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 sind die mit der Fox-Gleichung berechneten Glasübergangstemperaturen der lösemittelhaltigen Polymere im für die vorliegende Arbeit relevanten Konzentrationsbereich abgebildet. Es ist jeweils die Versuchstemperatur von  $30\text{ °C}$ , bei PVAc zusätzlich die Versuchstemperatur von  $40\text{ °C}$

gekennzeichnet. In Tabelle 4.3 sind die verwendeten Stoffsysteme tabellarisch zusammengefasst und es ist markiert, ob die Versuchstemperatur  $T$  oberhalb, unterhalb oder im Grenzbereich der Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt.

Tabelle 4.2: Glasübergangstemperaturen der verwendeten Polymere und Lösemittel

	$T_g$
PVAc	29 °C – 33 °C
PVP	96 °C
PIB	-64 °C
PMMA	105 °C
Toluol	-156 °C
Methanol	-170 °C
Wasser	-136 °C

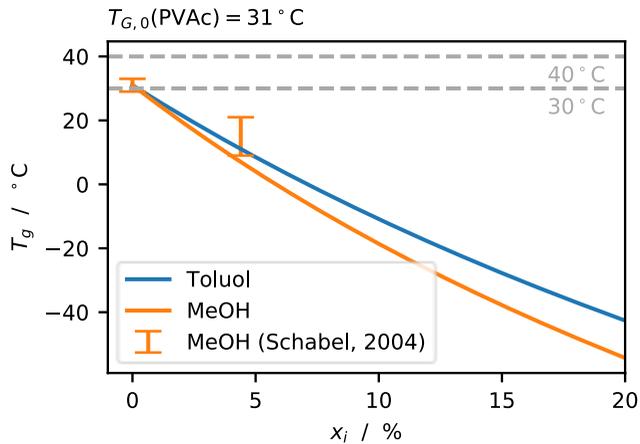


Abbildung 4.2: Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PVAc abhängig vom Massenbruch des Lösemittels  $x_i$ . Die Messung von Schabel (2004) wurde mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Die gestrichelten Linien markieren die in dieser Arbeit verwendeten Versuchstemperaturen.

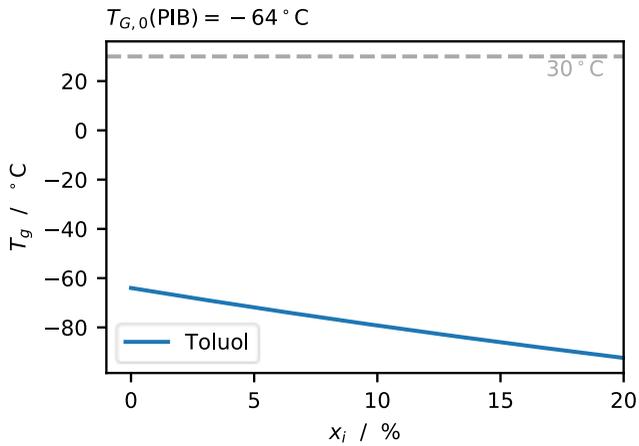


Abbildung 4.3: Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PIB abhängig vom Massenbruch des Lösemittels  $x_i$ . Die gestrichelte Linie markiert die in dieser Arbeit verwendete Versuchstemperatur.

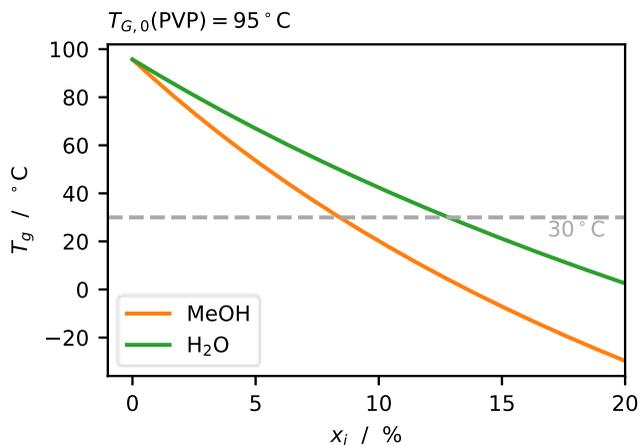


Abbildung 4.4: Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PVP abhängig vom Massenbruch des Lösemittels  $x_i$ . Die gestrichelte Linie markiert die in dieser Arbeit verwendete Versuchstemperatur.

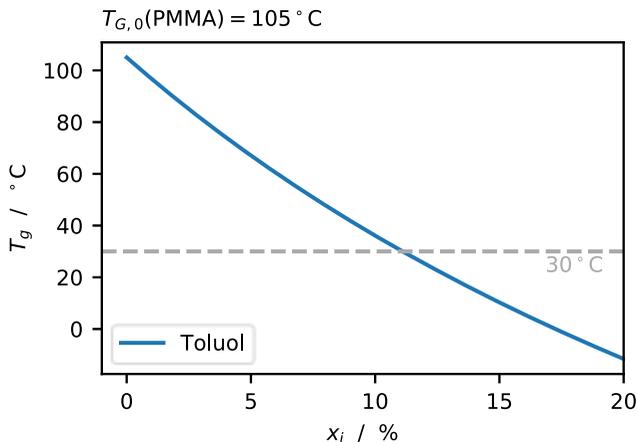


Abbildung 4.5: Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PMMA abhängig vom Massenbruch des Lösemittels  $x_i$ . Die gestrichelte Linie markiert die in dieser Arbeit verwendete Versuchstemperatur.

Tabelle 4.3: Übersicht über die verwendeten Stoffsysteme und der jeweiligen Lage der Glasübergangstemperatur im Vergleich zur Versuchstemperatur.

	$T < T_g$	$T \approx T_g$	$T > T_g$
PVAc/Toluol		X	X
PVAc/Methanol		X	X
PVP/Methanol	X		
PVP/Wasser	X		
PIB/Toluol			X
PMMA/Toluol	X		

## 4.3 Herstellung der Schichten

Als Substrate für die untersuchten Schichten wurden die Quarzkristallsensoren QS-QSX-301 von der Firma Biolin Scientific verwendet. Sie haben einen Durchmesser von 14 mm, eine Dicke von 0,3 mm und weisen auf der Oberseite eine Goldschicht auf, die gleichzeitig die Elektrode ist. Diese werden vor der Verwendung im Ultraschallbad in drei verschiedenen Lösemitteln (je nach vorheriger Beschichtung zum Beispiel: Toluol, Aceton, Ethanol) für jeweils zehn Minuten gereinigt. Vor dem Beschichten erfolgt die Messung der Leerfrequenz, die benötigt wird, um mit der Trockenfrequenz (trockene Polymer-schicht) die Trockenschichtdicke zu berechnen. Eine verbreitete Methode zur Herstellung von Nanoschichten aus der Flüssigphase im Labormaßstab ist das Spincoating. Dabei wird die Lösung auf das Substrat gegeben, sodass es vollständig benetzt ist (ca. 70  $\mu\text{L}$ ). Durch die Rotation des Substrates wird ein Großteil der Lösung abgeschleudert und es entsteht ein Flüssigkeitsfilm, dessen Dicke von der Rotationsgeschwindigkeit und der Dichte und Viskosität der Flüssigkeit abhängt. Überlagert wird der Prozess von der Verdunstung der Flüssigkeit, wodurch sich bei den Polymerlösungen die Konzentration und damit die Viskosität während des Spincoatings ändern. Die Trockenschichtdicke lässt sich zum Beispiel mit Hilfe der gewählten Anfangskonzentration der Lösung variieren.

In dieser Arbeit wird ein Spincoater „SCV-10“ von „Schäfer Technologie GmbH“ verwendet. Alle Schichten wurden mit einer Drehzahl von 30 rps hergestellt. Eine Übersicht aller durch Variation der Polymerkonzentration erhaltenen Schichtdicken ist in Abbildung 4.6 abgebildet. Diese werden aus der Trockenmasse berechnet, die mit der QCM bestimmt wurde. Zur Verifizierung

wird die Schichtdicke stichprobenhaft mit einem taktilen Profilometer (Dektak XT von der Firma Bruker) gemessen.

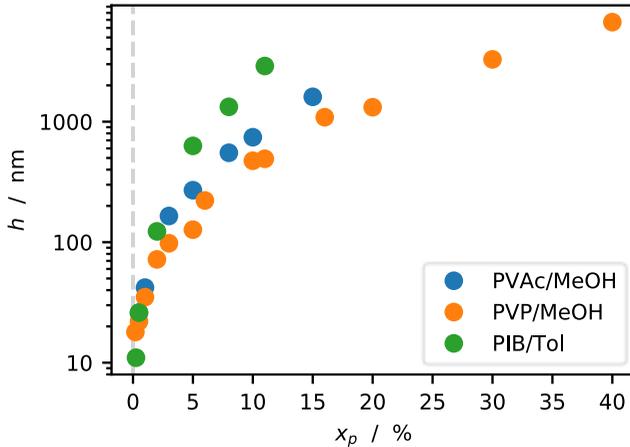


Abbildung 4.6: Trockenfilmdicken, die mittels Spincoating bei 30 rps hergestellt wurden, aufgetragen über den Massenanteil des Polymers in der Beschichtungslösung.

Um Agglomerate in den Schichten zu verhindern, werden die Lösungen gefiltert (PVDF,  $0,45 \mu\text{m}$ ). Bei wässrigen Lösungen wird die Trocknung mittels von oben auf die Schicht geblasener Druckluft beschleunigt, um Entnetzungseffekte sowie raue Schichten zu verhindern. PVAc sowie PVAc/Methanol-Lösungen nehmen während der Lagerung Wasser aus der Luft auf, was hohe Rauigkeiten der Schichten erzeugt. Dieser Effekt wurde bereits von Buss (2016) beobachtet und als Alterung der Lösung bezeichnet. In dieser Arbeit wurde das PVAc für zwei Wochen im Vakuum getrocknet. Die Lösungen wurden für alle Schichten am Tag der Verarbeitung angesetzt.

## 4.4 Verwendete Geräte

Es wurde die Quarzkristallmikrowaage „QSense Explorer“ von der Firma Biolin Scientific mit dem Probenhalter „QSense ALD Holder“ eingesetzt. Die Druckaufnehmer „Baratron“ mit einem Messbereich von 0,1 mbar bis 1 bar. sowie die Massenstromregler mit maximal 200 sccm und 200 slm von der Firma MKS Instruments wurden verwendet. Zur Temperierung wurden die Thermostate „RE 620 G“, „RC 20 CS“ und „RP 850“ von Lauda benutzt.

## 4.5 Auswertung und Anpassung der Modellparameter

Mit Hilfe der QCM wird ein Frequenzsignal über der Zeit erhalten. Anhand der Sauerbrey-Gleichung (Gleichung ( 2.1 )) wird die flächenspezifische Masse  $m$  berechnet. Aus der Masse im trockenen Zustand und der bekannten Dichte des Polymers wird mit Gleichung ( 4.2 ) die Trockenfilmdicke und mit Gleichung ( 4.3 ) die Massenbeladung des Polymers mit Lösemittel berechnet.

$$h_{tr} = \frac{m_{tr}}{\rho_p} \quad (4.2)$$

$$x_p(t) = \frac{m(t) - m_{tr}}{m(t)} \quad (4.3)$$

Für die Sorptionsisothermen wird die Aktivität des Lösemittels über der Beladung im Gleichgewichtszustand aufgetragen. Die Aktivität berechnet sich nach Gleichung ( 4.4 ) aus dem Dampfdruck des Lösemittels bei gegebener Temperatur  $p_i^*(T)$  und dem tatsächlichen Partialdruck des Lösemittels  $p_i$ , welcher dem Dampfdruck bei Verdampfer Temperatur  $T_v$  entspricht. Die Dampfdrücke werden über die Antoine-Gleichung (siehe Anhang B) berechnet.

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*(T)} = \frac{p_i^*(T_V)}{p_i^*(T)} \quad (4.4)$$

An die Sorptionsisothermen werden die Parameter  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  und  $\chi_3$  für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter angepasst (siehe Abschnitt 3.2).

Um den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten an die Messdaten anzupassen, werden die Parameter  $D_i(x_i = 0)$  (Diffusionskoeffizient des Lösemittels im trockenen Polymer) und  $C$  (siehe Abschnitt 3.3.2) so gewählt, dass die gemessene Kurve des Lösemittelgehalts über der Zeit mit der numerischen Simulation (siehe Abschnitt 3.3.1) übereinstimmt. Dabei wirkt sich der Diffusionskoeffizient im trockenen Polymer  $D_i(x_i = 0)$  auf die Steigung der Kurve im späten Verlauf der Trocknung aus. Hier wird die Diffusionskinetik nur vom Stofftransport durch den fast trockenen Bereich nahe der Oberfläche kontrolliert. Der Parameter  $C$  bestimmt die Steigung der Trocknungsverlaufskurve zu Beginn der Trocknung.

## 4.6 Versuch zur Bestimmung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Die in Abschnitt 3.1 erläuterte Naphthalinsublimationsmethode dient der Bestimmung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten. Dazu wurde ein QCM-Dummy – eine Nachbildung der Halterung für die Quarzkristallsensoren – hergestellt und mit flüssigem Naphthalin („ $\geq 99\%$ , zur Synthese“ von Carl Roth) befüllt, sodass sich die Naphthalinoberfläche in gleicher Höhe wie der Quarzkristallsensor befindet. Nach vollständigem Erstarren und Abkühlen des Naphthalins wurde der Sublimationsmassenstrom gemessen, um mit Hilfe von Gleichung (3.1) den Stoffübergangskoeffizienten zu bestimmen. Die

eingesetzte Luft enthält kein Naphthalin, sodass für  $\beta_{\text{Naphthalin},g}$  Gleichung (4.5) folgt. Der Dampfdruck von Naphthalin bei 30 °C wird mit Hilfe der Cox-Gleichung und den von Růžička et al. (2005) gefitteten Parametern bestimmt und beträgt 17,68 Pa (Cox 1923).

$$\beta_{\text{Naphthalin},g} = \frac{\dot{m}_{\text{Naphthalin}}}{\tilde{\rho}_g \cdot \ln\left(\frac{1}{1 - y_i^{ph}}\right)} \quad (4.5)$$



# 5 Ergebnisse und Auswertung

Die mit der in Abschnitt 4.1 gezeigten Methodik gewonnenen Messergebnisse und Modellanpassungen werden nachfolgend präsentiert. Voraussetzung für die Messung der Diffusionskinetik und die anschließende Trocknungssimulation zur Anpassung der Kinetikparameter ist die Kenntnis des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten (Abschnitt 5.1) und der Sorptionsisothermen für das thermodynamische Phasengleichgewicht (Abschnitt 5.2).

## 5.1 Messung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Der in Abschnitt 4.6 genannte Versuch zur Naphthalinsublimation wurde bei 30 °C und einem Volumenstrom im Trocknungskanal von 90 slm (Standardliter pro Minute) durchgeführt, was einer Überströmungsgeschwindigkeit von  $0,17 \text{ m s}^{-1}$  entspricht. Innerhalb von sieben Stunden wurde vier Mal die Masse der Probe gemessen, welche in Abbildung 5.1 aufgetragen ist. Der lineare Verlauf bestätigt, dass die gaseitigen Bedingungen während des Versuches konstant waren. Mit Gleichung (4.5) wird ein gaseitiger Stoffübergangskoeffizient von Naphthalin  $\beta_{\text{Naphthalin},g} = 0,057 \text{ m s}^{-1}$  bestimmt, was mit Hilfe des Lewis-Gesetzes (siehe Anhang E) einen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_g = 14,1 \pm 0,64 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$  ergibt. Letzterer wird für die Stofftransportsimulationen verwendet. Der Wärmeübergangskoeffizient wird wie in Abschnitt 3.1 erläutert berechnet, beträgt  $\alpha_{g,calc} = 14,5 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ . Die Ursache für diese Differenz ist neben der Standardabweichung die

Vertiefung von 3 mm, in der sich die Naphthalinoberfläche und auch der Quarzkristallsensor befindet. Diese Vertiefung wird in der verwendeten Korrelation nicht berücksichtigt und mindert die Stoffübertragung im Experiment.

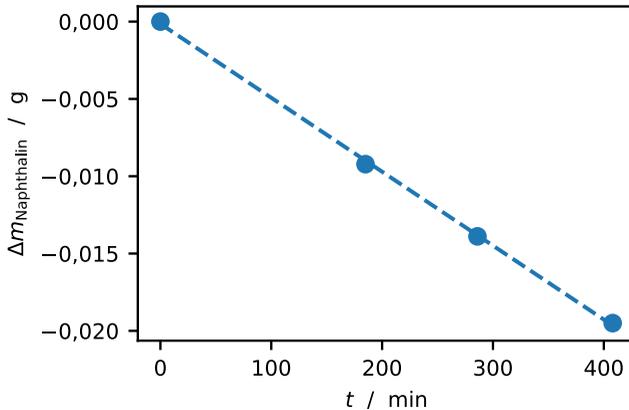


Abbildung 5.1: Verlauf der Massenänderung des Naphthalins bei 30 °C und einer Überströmungsgeschwindigkeit von  $1,7 \text{ m s}^{-1}$ . Anhand des an die Messdaten angepassten Sublimationsstroms wird ein Stoffübergangskoeffizient von  $\beta_{\text{Naphthalin},g} = 0,057 \text{ m s}^{-1}$  und ein Wärmeübergangskoeffizient von  $\alpha_g = 14,1 \pm 0,64 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  bestimmt.

## 5.2 Phasengleichgewicht

Die Stofftransportsimulation erfordert die Kenntnis der Sorptionsisothermen. Dazu wurden gemäß dem Flussdiagramm in Abbildung 4.1 die Phasengleichgewichte mit Hilfe von Sorptionsmessungen nach der Reindampfmethode bestimmt. Die gemessenen Lösemittelbeladungen bei gegebener Aktivität in der Gasphase sind für PVAc/Methanol und PVAc/Toluol in Abbildung 5.2 und

Abbildung 5.3 dargestellt. Die Sorptionsisothermen wurden jeweils mit den Polymerkettenlängen  $\tilde{M}_p = 55 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $170 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $500 \text{ kg mol}^{-1}$  gemessen. Für beide Lösemittel wird keine Abhängigkeit von der Kettenlänge festgestellt. Dies kann mit der Vorstellung erklärt werden, dass das Phasengleichgewicht von der Affinität zwischen Lösemittel und Polymerkettengliedern bestimmt wird. Aus letzteren besteht die Polymerschicht bei allen Kettenlängen zum größten Teil. Unterschiedlich ist lediglich die Konzentration der Endglieder der Polymerketten, welche offensichtlich keinen großen Einfluss auf das Gleichgewicht ausüben. Die gemessenen Gleichgewichtsbeladungen bei PVAc mit einer Schichtdicke von 140 nm passen für beide Lösemittel gut zu den mit den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern von Schabel et al. (2007) (Anpassung an Sorptionsmessungen mit 30  $\mu\text{m}$  bis 60  $\mu\text{m}$  dicken Schichten) berechneten Sorptionsisothermen. Eine geringe Abweichung (siehe Abbildung 5.3) beobachteten bereits Buss et al. (2015). In der vorliegenden Arbeit steht die Diffusionskinetik während der Trocknung im Fokus, für deren Modellierung das genaue Phasengleichgewicht eine untergeordnete Bedeutung hat. Da es bei Buss et al. (2015) keinen eindeutigen Trend der Sorptionsisotherme für dünner werdende Schichten gibt, wird die in dieser Arbeit beobachtete Abweichung als Artefakt behandelt und nachfolgend nicht eingehender untersucht.

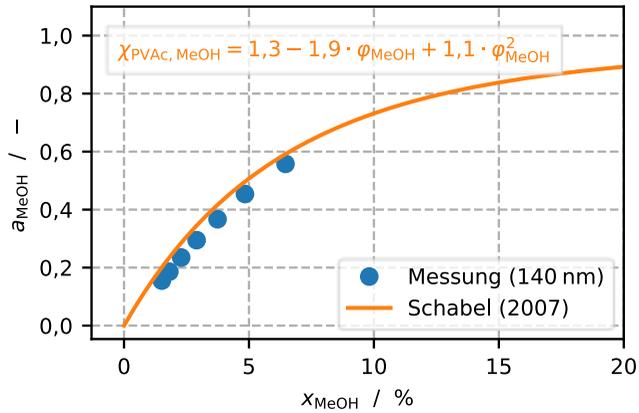


Abbildung 5.2: Nach der Reindampfmethode gemessene Sorptionsisotherme für PVAc und Methanol. Diese passt zu dem Fit von Schabel et al. (2007) mit Schichtdicken zwischen 30  $\mu\text{m}$  und 60  $\mu\text{m}$ .

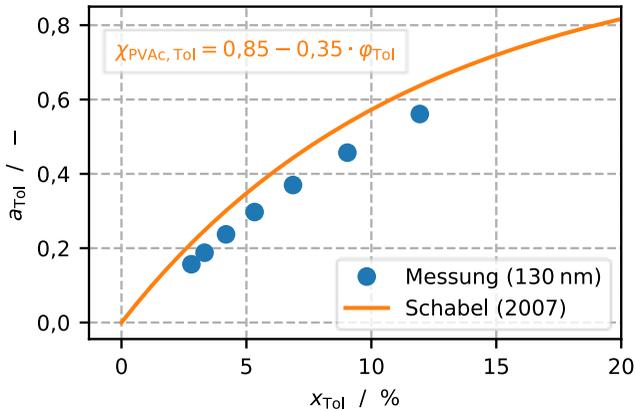


Abbildung 5.3: Nach der Reindampfmethode gemessene Sorptionsisotherme für PVAc und Toluol. Es werden geringfügig höhere Beladungen gemessen, als mit dem Fit von Schabel et al. (2007), der an Schichtdicken zwischen 30  $\mu\text{m}$  und 60  $\mu\text{m}$  bestimmt wurde.

Die Sorptionsisotherme für das Stoffsystem PVP/Methanol wurde in der Sorptionsanlage nach der Reindampfmethode gemessen und der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter daran angepasst (siehe Abbildung 5.4). Für PVP/Wasser werden die Messdaten von Kachel (2018) verwendet, siehe Abbildung 5.5. Zur Sorptionsisotherme von PIB/Toluol existieren zahlreiche Daten in der Literatur, welche von Masuoka et al. (1984) zusammengefasst wurden. Die dort resultierende Funktion des Flory-Huggins-Wechselwirkungskoeffizienten wird in Polynom-Form gebracht, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird (siehe Abbildung 5.6). Das mit der Reindampfmethode in der Sorptionsanlage bestimmte Phasengleichgewicht von PMMA/Toluol ist in Abbildung 5.7 für  $\tilde{M}_{\text{PMMA}} = 120 \text{ kg mol}^{-1}$  gegeben. Messungen haben hier gezeigt, dass eine Abhängigkeit von der

Polymerkettenlänge existiert, was nicht Gegenstand dieser Arbeit ist (siehe Abbildung F.1 im Anhang). Einen Überblick über alle in dieser Arbeit bestimmten und verwendeten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter gibt Tabelle 5.1.

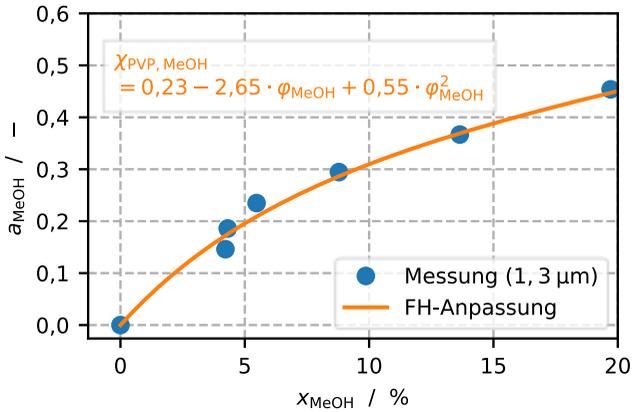


Abbildung 5.4: Sorptionsisotherme für PVP und Methanol mit  $h_{\text{trocken}} = 1,3 \mu\text{m}$ . Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an die eigenen Messdaten angepasst.

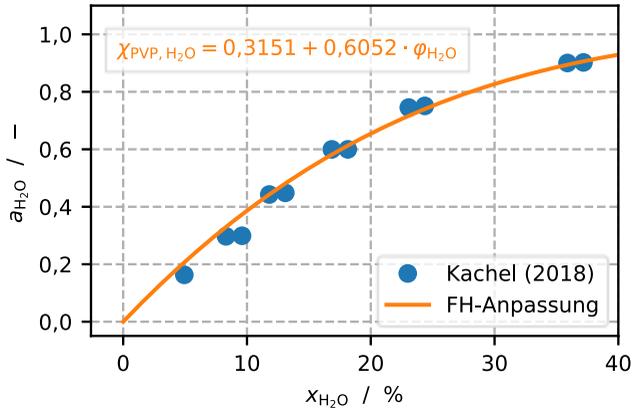


Abbildung 5.5: Sorptionsisotherme für PVP und Wasser. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an Messdaten von Kachel (2018) mit mikrometerskaligen Schichten angepasst.

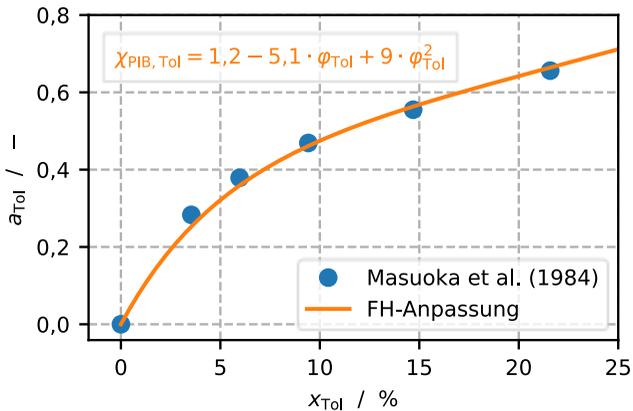


Abbildung 5.6: Sorptionsisotherme für PIB und Toluol. Die Anpassung erfolgt an Daten von Masuoka et al. (1984) mit Schichtdicken zwischen  $0,2 \mu\text{m}$  und  $1,6 \mu\text{m}$ .

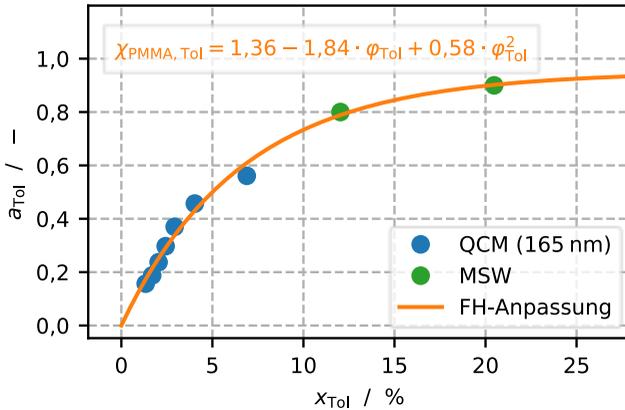


Abbildung 5.7: Sorptionsisotherme für PMMA und Toluol. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an die eigenen Sorptionsmessungen mit der QCM und einer vergleichbaren Messapparatur mit einer Magnetschwebewaage (MSW) für mikrometerskalige Schichtdicken angepasst<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Die Gleichgewichtsmessungen sind Teil einer Publikation: L. Merklein, J. Eser, T. Börnhorst, N. Könnecke, P. Scharfer, W. Schabel, Drying and sorption kinetic behavior in toluene-PMMA films. Zum Zeitpunkt der Zusammenschrift der Dissertation sind die Ergebnisse zur Veröffentlichung beim Journal of Polymer Science eingereicht.

Tabelle 5.1: Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$
PVAc/Methanol	1,3	-1,9	1,1
PVAc/Toluol	0,85	-0,35	0
PVP/Methanol	0,23	-2,65	0,55
PVP/Wasser	0,32	0,61	0
PIB/Toluol	1,2	-5,1	9
PMMA/Toluol	1,36	-1,84	0,58

### 5.3 Untersuchung der Trocknungskinetik

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Trocknungskinetik und der damit einhergehenden Bestimmung des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Lösemittelkonzentration. Die Ergebnisse für die untersuchten Stoffsysteme sind nachfolgend anhand der in der Zielsetzung (Abschnitt 1.3) genannten Phänomene der Fickschen Diffusionskinetik<sup>2</sup>, der relaxationslimitierten Diffusion und der grenzflächeninduzierten Verringerung der Beweglichkeit in Substratnähe sortiert. Abbildung 5.8 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche. Abschnitt 5.3.1 beinhaltet Messergebnisse, welche mit Fickscher Diffusionskinetik vollständig erklärt werden können. Die in Abschnitt 5.3.2 gewählten Beispiele zeigen bei niedrigen Schichtdicken zusätzlich relaxationslimitierte Diffusionskinetik. Bei den Stoffsystemen, die in Abschnitt 5.3.3 betrachtet werden, lässt sich darüber hinaus die verlangsamte Diffusion in Substratnähe beobachten. Jeder dargestellte Kasten in Abbildung

<sup>2</sup> Diffusionslimitierte Stofftransportkinetik, die sich mit dem Fickschen Ansatz gut beschreiben lässt.



beschriebenen Methode „Filmtrocknung ohne Beladungszelle“ durchgeführt worden. Die Ergebnisse der Trocknungsversuche mit den Schichtdicken 96 nm, 196 nm und 686 nm sind bereits im Journal *Polymer* publiziert, siehe Abbildung 5.9 bis Abbildung 5.11 (Börnhorst et al. 2020)<sup>3</sup>.

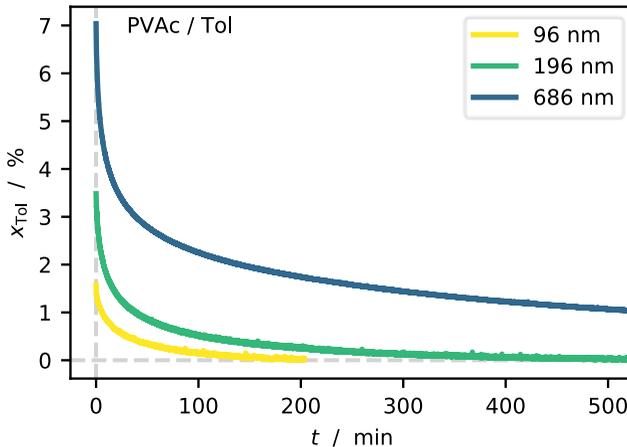


Abbildung 5.9: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol für drei Trockenschichtdicken  $h_{trocken}$  zwischen 96 nm und 686 nm ohne Beladungszelle bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Die Trocknung verläuft schneller, je dünner die Trockenfilmdicke ist. Die unterschiedlichen und niedrigen Massenbrüche bei Versuchsbeginn ergeben sich durch anfängliche Trocknung während des Spincoatings und der Überführung der Probe in den Trocknungskanal (Börnhorst et al. 2020).

<sup>3</sup> T. Börnhorst, L. Frankenhauser, P. Scharfer, W. Schabel. Drying kinetic measurements of polymer nanolayers – Experimental results with a model-based validation and interpretation of solvent diffusion. *Polymer* 200, 122595 (2020).

Trotz der geringen Schichtdicken von 96 nm bis 686 nm liegen die Trocknungszeiten in der Größenordnung von Stunden. Ursache ist der stark konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten des Lösemittels im Polymer. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird die Trocknungsverlaufskurve mit der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen numerischen Simulation berechnet. Der gasseitige Stoffübergangskoeffizient ist aus der Messung der Naphthalin-sublimation sowie der theoretischen Berechnung (Abschnitt 5.1) bekannt, das Phasengleichgewicht aus den Sorptionsmessungen mittels Reindampfmethode (Abschnitt 5.2). Der Diffusionskoeffizient von Toluol ( $x_i = 1$ ) wird mit der Wilke-Chang-Gleichung ( 3.16 ) berechnet. Durch Variation des Diffusionskoeffizienten  $D_i(x_i = 0)$  sowie des Parameters  $C$  aus Gleichung ( 3.14 ) wird der Trocknungsverlauf der Simulation an die Messdaten angepasst. Mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Parametern lassen sich die drei Trocknungsverläufe beschreiben (siehe Abbildung 5.10). Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten für die drei Schichtdicken ist dabei in Abbildung 5.11 gegeben und mit Literaturdaten verglichen.

Tabelle 5.2: Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten (Gleichung ( 3.14 )) zur Beschreibung der Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol bei Trocknung im Strömungskanal ohne Beladungszelle.

$h_{trocken}$ nm <sup>-1</sup>	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 1)$
96	41,9408	159,6	10	$6,1 \cdot 10^{-19}$ m s <sup>-1</sup>
196	41,4465	159,6	8	$1 \cdot 10^{-18}$ m s <sup>-1</sup>
686	41,9574	159,6	8	$6 \cdot 10^{-19}$ m s <sup>-1</sup>

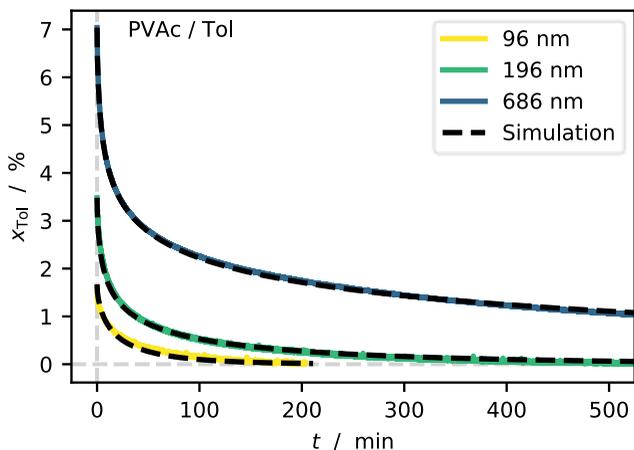


Abbildung 5.10: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol und simulierte Verläufe mit den in Tabelle 5.2 gegebenen Parametern bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Die simulierten Trocknungskurven stimmen für die drei untersuchten Trockenfilmdicken überein.

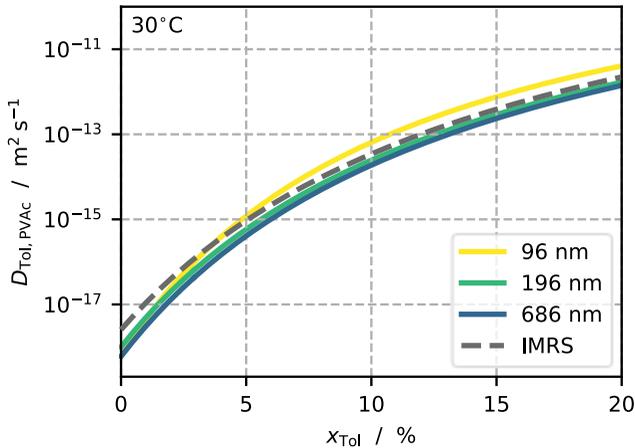


Abbildung 5.11: Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für PVAc/Toluol, angepasst an die Messdaten aus Abbildung 5.10 mit den Parametern aus Tabelle G.1 mit Vergleich zu Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004) einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015) mittels Ramanspektroskopie (IMRS). Die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit den Literaturdaten überein. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

Deutlich wird, dass die Diffusionskoeffizienten für die untersuchten Schichtdicken gut miteinander übereinstimmen, es besteht in dem untersuchten Bereich keine Schichtdickenabhängigkeit. Folglich zeigt die gemessene Trocknungskinetik entgegen der Beobachtung von Buss et al. (2015) keine Anomalie und wird nur durch Diffusion (in Übereinstimmung mit dem Fickschen Gesetz) kontrolliert. Der Verlauf zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Siebel et al. (2015), die auf mittels inverser Mikro-Ramanspektroskopie (IMRS) untersuchten Trocknungsversuchen basieren. Bei niedrigen Lösemitelkonzentrationen ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den auf

Sorptionsmessungen in einer Magnetschwebewaage basierenden Diffusionskoeffizienten von Schabel (2004).

In Abschnitt 1.2.4 wird erörtert, dass mit abnehmender Schichtdicke die Diffusions-Deborahzahl sinkt. Je nach Stoffsystem gibt es eine Schichtdicke, unterhalb der Relaxationslimitierung auftritt und bei den angepassten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten eine Abweichung zu denen von dickeren Schichten zu erwarten ist. Diese Schichtdicke ist bei den gezeigten Messungen nicht erreicht, was aus der hohen Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten bei den untersuchten Schichtdicken geschlossen werden kann. Eine weitere Reduktion der Trockenfilmdicke unter 100 nm geht bei der Methode Trocknungsverlaufsmessung ohne Beladungszelle mit einer weiteren Reduzierung der Anfangsbeladung unter 1 % einher und ist deswegen nicht zielführend. Trocknungsmessungen bei niedrigerer Schichtdicke wurden mit Hilfe der Beladungszelle (siehe Abschnitt 4.1) durchgeführt. Die Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol-Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 143 nm und 14 nm und Lösemittelmassenbrüchen zu Versuchsbeginn von größer 15% wurden bestimmt. In Abbildung 5.12 sind die Trocknungsverlaufskurven bei den vier untersuchten Schichtdicken dargestellt, in Abbildung 5.13 die daran angepassten Diffusionskoeffizientenverläufe. Die simulierten Trocknungsverlaufskurven sind im Anhang in Abbildung G.1 gegeben, die verwendeten Parameter in Tabelle G.1.

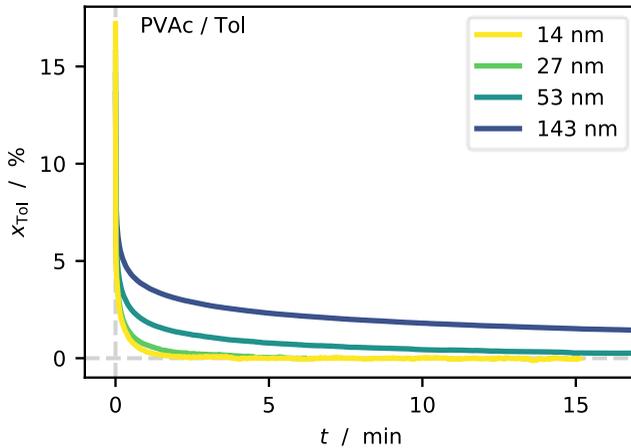


Abbildung 5.12: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol für vier Trockenschichtdicken  $h_{trocken}$  zwischen 14 nm und 143 nm nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Die Trocknung verläuft schneller, je niedriger die Trockenfilmdicke ist.

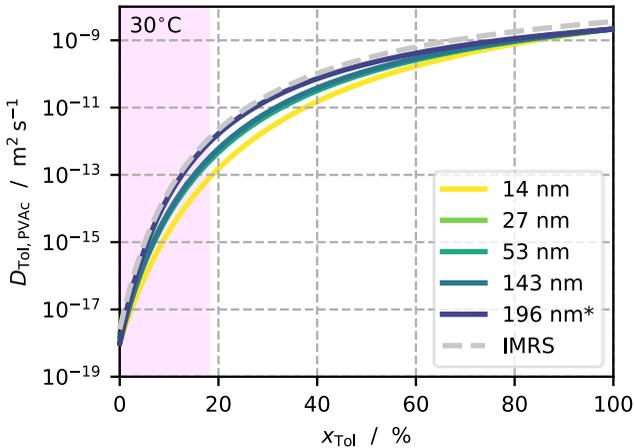


Abbildung 5.13: Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für PVAc/Toluol, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.12) verglichen mit dem Diffusionskoeffizienten von Siebel et al. (2015), die mittels Ramanspektroskopie (IMRS) gemessen wurden. Die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen gut untereinander und mit den Literaturdaten überein. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.1 im Anhang gegeben. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\*Zum Vergleich der an die Trocknungsversuche ohne Beladungszelle (Abbildung 5.10) angepasste Diffusionskoeffizientenverlauf.

Die Verläufe der angepassten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten zeigen eine hohe Übereinstimmung untereinander und mit den Messungen ohne Beladungszelle (Abbildung 5.9) sowie den Literaturdaten. Daraus folgt, dass auch die Trocknungskinetik der Schichten dünner als 100 nm nicht signifikant von der Schichtdicke abhängt.

Die Glasübergangstemperatur von reinem PVAc beträgt etwa 30 °C und reduziert sich mit zunehmendem Lösemittelanteil (siehe Abbildung 4.2). Die gezeigten Trocknungsversuche finden somit im gummiartigen Bereich statt, gegen Ende der Trocknung wird die Grenze zum glasartigen Zustand erreicht. Um zu verifizieren, dass die Nähe zum Glasübergang keinen Einfluss auf die Trocknungskinetik hat, werden die gleichen Messungen mit PVAc und Toluol bei 40 °C durchgeführt. Hier befindet sich das Polymer selbst im trockenen Zustand stets deutlich im gummiartigen Zustand (siehe Abbildung 4.2). In Abbildung 5.14 sind die Trocknungsverlaufskurven bei 40 °C gegeben und in Abbildung 5.15 sind die an die Trocknungsverlaufskurven angepassten Diffusionskoeffizienten abgebildet. Die angepassten Kinetikparameter sind im Anhang in Tabelle G.2 aufgelistet und die simulierten Trocknungsverlaufskurven in Abbildung G 2.

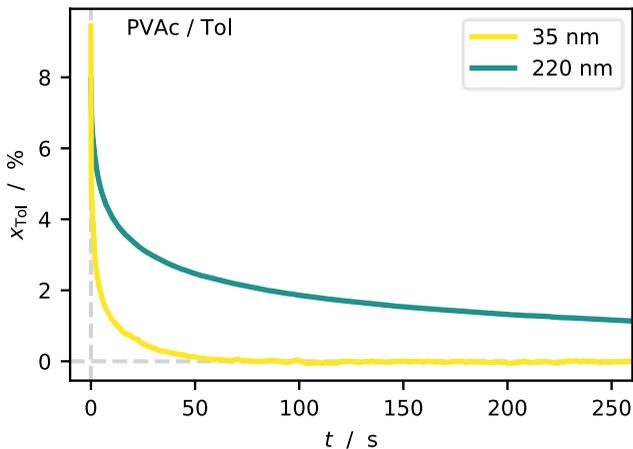


Abbildung 5.14: Trocknungsverlaufskurve von PVAc/Toluol nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 40 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ .

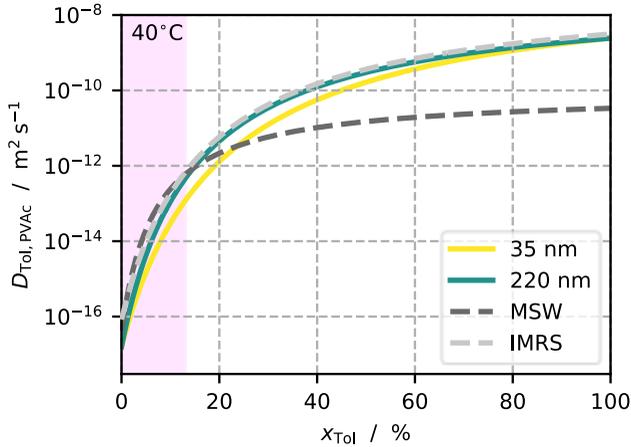


Abbildung 5.15: Angepasste konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten von PVAc/Toluol für 35 nm und 220 nm bei 40 °C nach Sättigung mit der Beladungszelle an die Messdaten aus Abbildung 5.14. Die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen gut untereinander und mit den Literaturdaten überein. Die angepassten Kinetikparameter finden sich in Tabelle G.2. Zum Vergleich sind die Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004), gemessen mit einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015), gemessen mittels Ramanspektroskopie (IMRS), abgebildet. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

Bei 30 °C zeigt sich hier auch bei 40 °C eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten, die anhand mikrometerskaliger Schichten mittels Magnetschwebewaage (MSW) oder inverser Mikro-Ramanspektroskopie (IMRS) bestimmt wurden. Die Diffusion verläuft bei der erhöhten Temperatur um den Faktor 10 schneller als bei 30 °C, was sich anhand eines Arrhenius-Ansatzes zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit mit von Siebel et al. (2015)

bestimmten Parametern rechnerisch bestätigen lässt. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Erreichen der Glasübergangstemperatur bei den Trocknungsversuchen bei 30 °C keinen entscheidenden Einfluss auf die Diffusionskinetik hat.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Diffusionskoeffizient beim Stoffsystem PVAc/Toluol nicht von der Schichtdicke abhängt. Der Diffusionskoeffizient von Toluol in PVAc ist hinreichend niedrig, sodass die Trocknung von Polymer-Lösemittel-Filmen selbst bei niedrigen Schichtdicken langsamer verläuft als die bei Relaxationskinetik. Bei Stoffsystemen wie diesem kann der Diffusionskoeffizient folglich anhand einer einzigen Trocknungsverlaufskurve einer beliebig dünnen Schicht (in diesem Fall mindestens 14 nm) mit hoher Genauigkeit innerhalb einer Trocknungsdauer von wenigen Minuten bestimmt werden. Eine zweite Schichtdicke muss nur zu dem Zweck untersucht werden, um zu überprüfen, dass keine Kontrolle der Relaxationskinetik vorliegt. Es kann geschlossen werden, dass der Diffusionskoeffizient durch die verringerte Beweglichkeit der Polymerketten am Substrat nicht signifikant kleiner ist, als im oberen Bereich der Schicht.

### **5.3.2 Trocknungsversuche zur Untersuchung der Diffusion mit Relaxationslimitierung**

Eine Reduzierung der Schichtdicke bewirkt eine deutliche Verringerung der charakteristischen Diffusionszeit und folglich ein Ansteigen der Deborahzahl (siehe Abschnitt 1.2.4). Bei hohen Deborahzahlen, wenn die Relaxationszeit größer ist als die Diffusionszeit, wird die Trocknungskinetik durch die

Relaxationszeit des Polymers kontrolliert. Die Stoffsysteme PVP/Methanol<sup>4</sup> und PMMA/Toluol illustrieren dies nachfolgend.

Bei gleichen Bedingungen wie bereits beim PVAc/Toluol werden PVP/Methanol-Filme mit neun verschiedenen Trockenschichtdicken zwischen 18 nm und 3200 nm getrocknet. Aufgrund der schnellen Diffusionskinetik werden ausschließlich Trocknungsversuche nach vorheriger Aufsättigung des Polymers mit Lösemittel in der Beladungszelle durchgeführt. In Abbildung 5.16 ist der Verlauf des Lösemittelmassenanteils über der Zeit für die ersten 100 s aufgetragen.

---

<sup>4</sup> Die Ergebnisse der Untersuchungen mit PVP/Methanol sind in Langmuir publiziert: T. Börnhorst, P. Scharfer, W. Schabel. Drying Kinetics from Micrometer- to Nanometer-Scale Polymer Films: A Study on Solvent Diffusion, Polymer Relaxation, and Substrate Interaction Effects. *Langmuir* 37, 6022-6031 (2021).

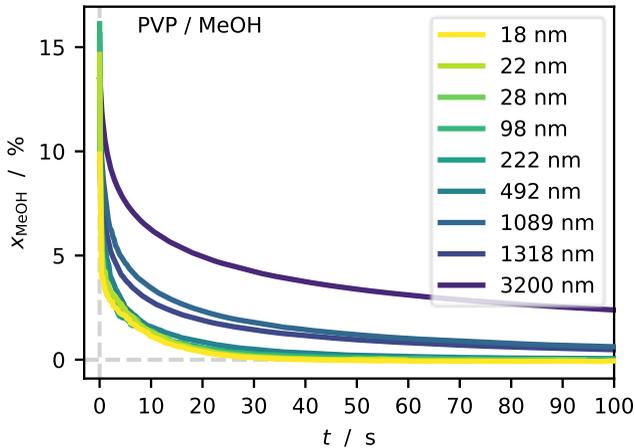


Abbildung 5.16: Trocknungsverlaufskurven von PVP/Methanol nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30 °C . Die Trocknung verläuft bei  $h_{tr} > 500$  nm schneller, je geringer die Trockenfilmdicke ist, bei  $h_{tr} < 500$  nm ist der Trocknungsverlauf unabhängig von der Trockenfilmdicke. Die unterschiedlichen Massenbrüche bei Versuchsbeginn ergeben sich durch jeweils unterschiedliche gaseitige Lösemittelaktivitäten sowie die schnelle Trocknung im Vergleich zur Messfrequenz, sodass gegebenenfalls kein Messpunkt am Beginn des Trocknungsversuches vorliegt. Während die Trocknung bei Schichtdicken größer 500 nm - ähnlich wie bei PVAc/Toluol - erwartungsgemäß umso langsamer verläuft, je dicker die Schicht ist, zeigen alle Trocknungsverlaufskurven von Schichtdicken kleiner 500 nm einen identischen Verlauf über der Zeit, es ist folglich von einer Abweichung von der Fickschen Diffusionskinetik auszugehen. Werden dennoch mittels numerischer Simulation Diffusionskoeffizienten als Funktion des Lösemittelgehaltes an die Messungen angepasst, ergeben sich die in Abbildung 5.17 dargestellten Verläufe. Im Anhang in Abbildung G.3 sind die mit den angepassten Diffusionskoeffizienten simulierten Trocknungsverlaufskurven gegeben und in Tabelle G.3 die verwendeten Kinetikparameter.

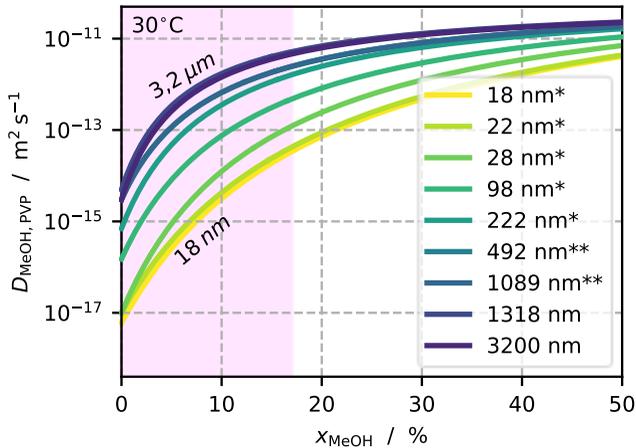


Abbildung 5.17: Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für PVP/Methanol, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.16). Die angepassten Diffusionskoeffizienten der Schichten mit  $h_{tr} > 500 \text{ nm}$  stimmen miteinander überein, bei geringeren Trockenfilmdicken nimmt der Diffusionskoeffizient mit der Schichtdicke ab. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.3 im Anhang gegeben. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\* Für die dünneren Schichten werden scheinbare Diffusionskoeffizienten bestimmt, durch welche sich die gemessenen Trocknungsverlaufskurven numerisch nachbilden lassen. Sie dienen der Illustration des Vergleichs der Trocknungskinetik für die unterschiedlichen Schichtdicken und spiegeln nicht die tatsächlichen Diffusions- und Relaxationsprozesse in der Schicht wider.

\*\* Der Verlauf von 492 nm und 1089 nm ist identisch und deswegen im Diagramm nicht zu unterscheiden.

Aus den Anpassungen an die Trocknungsverläufe werden scheinbare Diffusionskoeffizienten erhalten, welche jeweils die integrale Trocknungskinetik mit

Fickscher Diffusionskinetik nachbilden. Da für die Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken unter 500 nm jeweils unterschiedliche Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, die Trocknungsverlaufskurven aber identisch verlaufen, kann wie in Abschnitt 1.2.3 erläutert auf die Kontrolle der Diffusionskinetik durch die Relaxation des Polymers geschlossen werden. Ein zu jedem Zeitpunkt über der Schichtdicke ausgeglichenes Konzentrationsprofil des Lösemittels kann die identischen Trocknungsverlaufskurven verschiedener Schichtdicken erklären. Die Diffusionszeit durch die Schicht ist deutlich kürzer als die Relaxationszeit des Polymers. Während die Diffusionszeit von der Schichtdicke abhängt, ist die Relaxationszeit eines Polymers keine Funktion der Dicke. Die Unterscheidung des diffusionslimitierten vom relaxationslimitierten Schichtdickenbereich ist in Abbildung 5.18 verdeutlicht. Hier sind nur die Y-Achsenabschnitte der angepassten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_i(x_i = 0)$  über der Schichtdicke aufgetragen. Oberhalb von 500 nm ist der Y-Achsenabschnitt des Diffusionskoeffizienten konstant, unterhalb fällt er um einen Faktor von  $10^3$  ab.

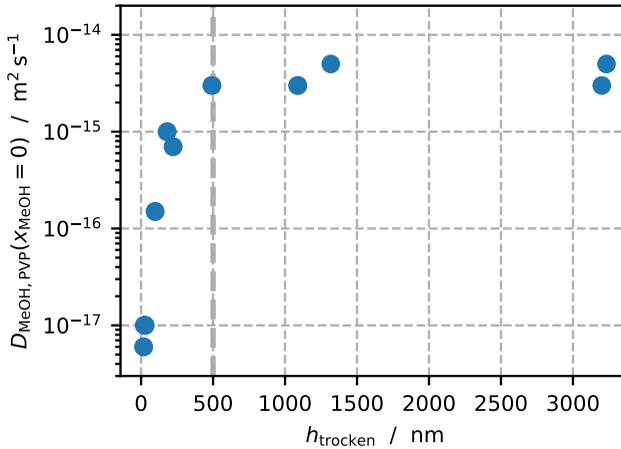


Abbildung 5.18: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_i(x_i = 0)$  (Y-Achsenabschnitt) von PVP/Methanol. Oberhalb von 500 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er aufgrund der Relaxationslimitierung der Trocknungskinetik um den Faktor  $10^3$  ab.

In Abschnitt 1.3 wurde die Hypothese aufgestellt, dass sich eine Polymer-schicht, bei der die Diffusionskinetik bei geringer Schichtdicke ( $De \ll 1$ ) durch Relaxation kontrolliert wird, wie ein Maxwell-Element verhält. Zu Beginn der Trocknung diffundiert ein Anteil des Lösemittels aus der Schicht, was mit Fickscher Diffusionskinetik beschrieben werden kann, aufgrund der geringen Schichtdicke und der somit kurzen Diffusionszeit im Vergleich zur Versuchszeit als instantane Änderung des Massenbruchs erscheint. Dies entspricht dem elastischen Element (Feder). Die Relaxation wird anschließend durch das viskose Element (Dämpfer) beschrieben, was der Two Stage-Kinetik entspricht, die nachfolgend an die Messdaten angepasst wird. An Anlehnung an die Konzentrationen  $c_i$  in Gleichung (1.3) werden hier stattdessen

Massenbrüche  $x_i$  verwendet. Bei der Trocknung mit lösemittelfreiem Gas gilt für den Gleichgewichtszustand  $x_{i,\infty} = 0$ , sodass Gleichung ( 5.1 ) folgt.

$$\begin{aligned}
 c_i(t) &= c_{i,0R} + (c_{i,\infty} - c_{i,0R}) \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \\
 \text{mit } c_i &= x_i \cdot \rho_L \text{ und } x_{i,\infty} = 0 & ( 5.1 ) \\
 \Rightarrow x_i(t) &= x_{i,0R} \cdot e^{-k \cdot t}
 \end{aligned}$$

Der Massenbruch des Lösemittels  $x_{i,0R}$  nach der Entfernung des schnell trocknenden Lösemittelanteils (Feder), wird dabei im Diagramm der Trocknungsverlaufskurven als Y-Achsenabschnitt des exponentiell fallenden Bereichs bestimmt. Die Zeitkonstante  $k$  wird so variiert, dass die erhaltene Funktion die Messdaten nachbildet. In Abbildung 5.19 ist die Anpassung mit  $x_{i,0R} = 4\%$  und  $k = 0,115 \text{ s}^{-1}$  abgebildet. Der Kehrwert der Zeitkonstanten ist die Relaxationszeit  $\tau_R = k^{-1} = 8,7 \text{ s}$ . Die experimentellen Trocknungsverlaufskurven lassen sich sehr gut mit der angepassten exponentiellen Trocknungsverlaufskurve beschreiben.

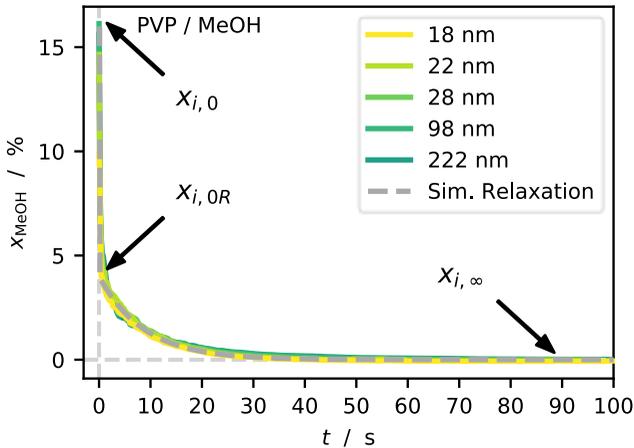


Abbildung 5.19: Trocknungsverlaufskurven von PVP/Methanol-Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 18 nm und 222 nm. Die Kinetik lässt sich mit Gleichung (5.1) beschreiben mit  $x_{i,0R} = 4\%$  und  $k = 0,115 \text{ s}^{-1}$ . Die simulierte Trocknungsverlaufskurve stimmt gut mit den Messdaten überein.

Ein weiteres Stoffsystem, welches eine ausgeprägte Limitierung durch Relaxation aufweist, ist PMMA/Toluol. PMMA-Schichten mit drei verschiedenen Trockenschichtdicken wurden bei gleichen Versuchsbedingungen in der Beladungszelle mit Toluol gesättigt und getrocknet. Die Versuche finden dabei vollständig im glasartigen Zustand des Polymers statt (siehe Abbildung 4.5) Im Gegensatz zu den bereits gezeigten Ergebnissen von PVP/Methanol und PVAc/Toluol dauert die Trocknung hier über 40 h, bis die untersuchten Schichten vollständig getrocknet sind. In Abbildung 5.20 sind die Trocknungsverläufe für die ersten 100 min abgebildet.

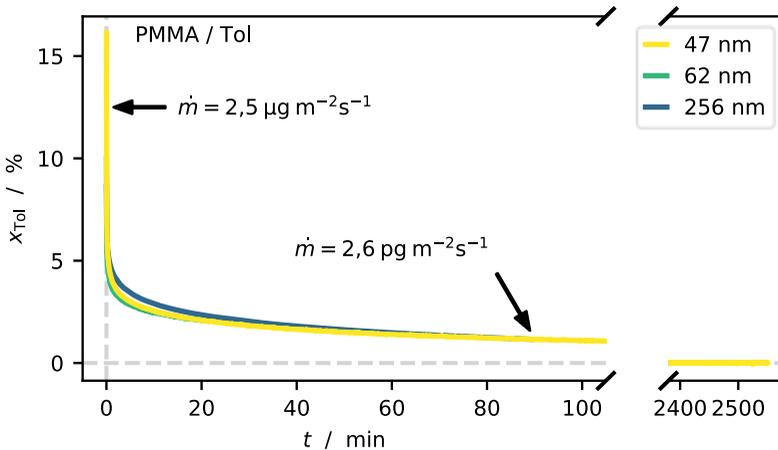


Abbildung 5.20: Trocknungsverlaufskurven von PMMA/Toluol-Schichten mit drei verschiedenen Schichtdicken bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Die Trocknungsverlaufskurven stimmen unabhängig von der Trockenfilmdicke miteinander überein.

Auch bei PMMA/Toluol verlaufen die Trocknungsverlaufskurven bei unterschiedlichen Schichtdicken nahezu identisch. Bei Fickscher Diffusionskinetik wäre bei Schichtdickenvariationen um den Faktor 5 die erwarteten Trocknungszeiten um etwa den Faktor  $5^2 = 25$  verschieden.

Die Verläufe zeigen eine vergleichsweise hohe Trocknungsrate zu Anfang des Versuches ( $2,5 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$  in den ersten 2 Sekunden), gefolgt von einer sehr niedrigen Trocknungsrate ( $2,6 \text{pg m}^{-2}\text{s}^{-1}$  in der Zeit zwischen 80 min und 100 min) über eine lange Zeit. Dies zeigt sich auch bei den an den Trocknungsverlauf angepassten Diffusionskoeffizienten in Abbildung 5.21. Der Y-Achsenabschnitt der scheinbaren Diffusionskoeffizienten von PMMA/Toluol liegt im Bereich  $10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und ist damit um den Faktor  $10^3$  geringer als

bei PVP/Methanol (Abbildung 5.18). Die für die Anpassung verwendeten Parameter sind im Anhang in Tabelle G.4 gegeben, die angepassten Trocknungsverlaufskurven in Abbildung G.4.

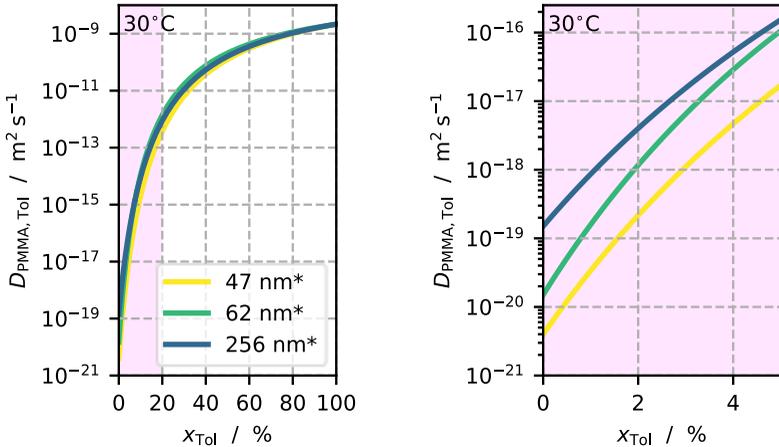


Abbildung 5.21: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten von Toluol in PMMA, welche an die Trocknungsverläufe in Abbildung 5.20 angepasst sind. Links: Gesamte Auftragung zwischen reinem Polymer ( $x_{\text{Tol}} = 0$ ) und reinem Lösemittel ( $x_{\text{Tol}} = 1$ ). Rechts: Ausschnitt bis maximal  $x_{\text{Tol}} = 0,05$ . Der Diffusionskoeffizient von Toluol in trockenem Polymer ( $x_{\text{Tol}} = 0$ ) unterscheidet sich für die jeweiligen Schichtdicken etwa um den Faktor  $10^2$ . Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten.

Der Verlauf der scheinbaren konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten unterscheidet sich bei den untersuchten Schichtdicken etwa um den Faktor  $10^2$ . Bei hinreichender Erhöhung der Schichtdicke ist zu erwarten, dass auch

bei PMMA/Toluol eine Schichtdicke existiert, bei welcher angepasste Diffusionskoeffizient schichtdickenunabhängig ist. Die Relaxationszeit wird mit Hilfe des Two Stage-Ansatzes bestimmt. Es werden die Parameter  $x_{i,0R} = 2,8\%$  und  $k = 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bestimmt, die angepasste Relaxationskinetik ist in Abbildung 5.22 abgebildet. Die Relaxationszeit entspricht somit  $\tau_R = k^{-1} = 238 \text{ min}$ , näherungsweise 4 h. Am Übergangsbereich zwischen der schnellen diffusionslimitierten Trocknung (elastisches Element des Maxwell-Körpers) am Anfang des Versuches und der relaxationslimitierten Trocknung (viskoses Element des Maxwell-Körpers) weicht die Simulation von der Messung ab. Die Ursache ist, dass das Maxwell-Modell stark vereinfacht ist. Eine genauere Abbildung realer Systeme wird mit Hilfe von mehreren parallel geschalteten unterschiedlichen Maxwell-Elementen erreicht, deren Modellparameter aufgrund einer Abhängigkeit vom Lösemittelgehalt während der Trocknung nicht konstant sind.

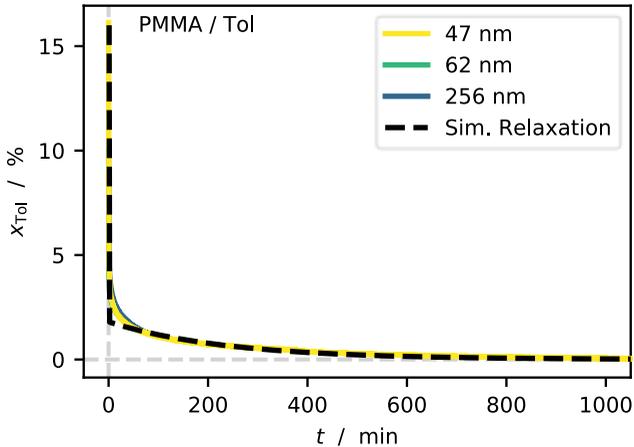


Abbildung 5.22: Trocknungsverlaufskurven von relaxationskontrollierten PMMA/Toluol-Schichten. Die Kinetik lässt sich mit Gleichung ( 5.1 ) beschreiben mit  $x_{i,0R} = 2,8 \%$  und  $k = 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

PMMA/Toluol ist ein Beispiel mit einer sehr langsamen Relaxationszeit von 4 h. Ein von Fickscher Diffusionskinetik kontrollierter Trocknungsverlauf liegt vor, wenn eine Schichtdicke mit einer hinreichenden Dicke gewählt wird, sodass die Diffusionszeit  $\tau_D$  höher ist, als die Relaxationszeit. Der für die Bestimmung der Diffusionszeit benötigte konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient von Toluol in PMMA ist Gegenstand laufender Forschung in der Arbeitsgruppe.

Am Beispiel von PMMA/Toluol kann bei der Sorption die in Abschnitt 1.2.3 beschriebene lineare Kinetik aufgrund der wandernden Front beobachtet werden. In Abbildung 5.23 ist der Sorptionsverlauf über der Zeit in der Beladungszelle dargestellt. Während der ersten drei Stunden verläuft die Sorption linear,

was auf eine wandernde Front mit konstanter Geschwindigkeit hindeutet. Die Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem von Hori et al. (2011) gemessenen linearen Anstieg der Schichtdicke während der Sorption von Methanol in PMMA.

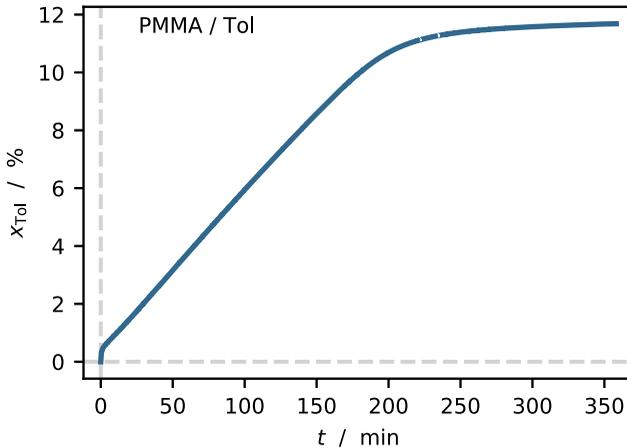


Abbildung 5.23: Sorptionsverlauf einer PMMA/Toluol-Schicht mit einer Dicke von 256 nm in der Beladungszelle. Es wird ein dreistündiger linearer Anstieg der Lösemittelkonzentration beobachtet.

Da in der Beladungszelle keine definierten thermischen Bedingungen gewährleistet werden können, ist eine weitere quantitative Auswertung nicht zielführend. Der Grund, dass die Sorption die Ausbildung einer wandernden Front zeigt, während die Trocknung mit der Two Stage-Kinetik modelliert werden kann, liegt vermutlich in den unterschiedlichen Lösemittelanteilen. Bei der Sorption liegt vollständig getrocknetes Polymer mit einer niedrigen Beweglichkeit der Polymerketten vor, während bei der Relaxation während der

Trocknung stets Lösemittel vorhanden ist. Die Diffusion in das noch trockene Polymer verläuft im vorderen Bereich der Diffusionsfront, wo die ersten Lösemittelmoleküle in das Polymer eindringen, langsamer als die Relaxation an dieser Stelle, siehe dazu auch Abbildung 1.1. Der lineare Anstieg der Konzentration während der Sorption von Lösemittel ist bei keinem der anderen untersuchten Stoffsysteme zu beobachten. Grund ist die mit 4 h sehr lange Relaxationszeit im Vergleich zu den anderen Polymeren, für welche Relaxationszeiten in der Größenordnung von Sekunden gemessen werden.

#### **5.3.3 Grenzflächeninduzierte Verringerung der Beweglichkeit der Polymerketten**

Das in Abschnitt 5.3.1 untersuchte Stoffsystem weist keine Schichtdickenabhängigkeit der Diffusionskinetik auf. Die Limitierung durch Relaxation ist in den Stoffsystemen aus Abschnitt 5.3.2 unterhalb einer kritischen Schichtdicke vorherrschend. In diesem Abschnitt werden drei Stoffsysteme untersucht, welche zusätzlich den Effekt der Limitierung der Beweglichkeit der Polymerketten in unmittelbarer Nähe des Substrates zeigen. Dies wird jeweils an den Stoffsystemen PIB/Toluol<sup>5</sup>, PVAc/Methanol und PVP/Wasser gezeigt, wobei sich die Stoffsysteme grundsätzlich unterscheiden. PIB ist bei den betrachteten Versuchsbedingungen deutlich im gummiartigen bzw. flüssigen Bereich, PVAc wird bei Bedingungen nahe an der Glasübergangstemperatur untersucht

---

<sup>5</sup> Die Ergebnisse der Untersuchungen mit PIB/Toluol sind in Langmuir publiziert: T. Börnhorst, P. Scharfer, W. Schabel. Drying Kinetics from Micrometer- to Nanometer-Scale Polymer Films: A Study on Solvent Diffusion, Polymer Relaxation, and Substrate Interaction Effects. Langmuir 37, 6022-6031 (2021).

und die Trocknung von PVP findet deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur statt.

Reines PIB mit der verwendeten molaren Masse von  $425 \text{ kg mol}^{-1}$  hat eine Glasübergangstemperatur von  $-64 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Schmelztemperatur von  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Abbildung 4.3). Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen handelt es sich um eine Flüssigkeit mit hoher Viskosität, wodurch sie Feststoffeigenschaften zeigt. Es wurden Trocknungsversuche mit Schichtdicken zwischen  $11 \text{ nm}$  und  $3 \text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt. In Abbildung 5.24 sind die Trocknungsverlaufskurven abgebildet. Bei der  $3 \text{ }\mu\text{m}$ -Schicht ist die für die Sauerbrey-Gleichung notwendige Starrheit (siehe Abschnitt 2.1.1, S. 39) bei gleicher Lösemittelbeladung wie bei den dünneren Schichten nicht gegeben. Um die QCM-Messung innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Sauerbrey-Gleichung durchzuführen, wurde hier eine entsprechend niedrigere Anfangsaktivität im Vergleich zu den anderen Schichtdicken gewählt.

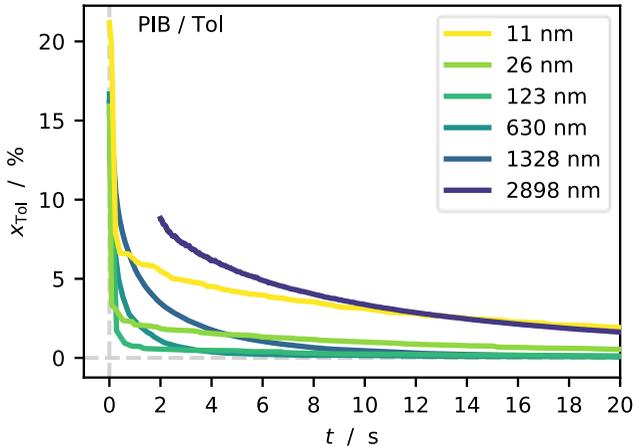


Abbildung 5.24: Trocknungsverlaufskurven von PIB/Toluol mit Filmen zwischen  $h_{tr} = 11$  nm bis  $h_{tr} = 2898$  nm nach Sättigung mit der Beladungszelle bei  $30$  °C und  $\alpha = 14$   $W\ m^2\ K^{-1}$ . Die  $2898$  nm-Schicht wird bei niedrigerer Anfangsaktivität getrocknet, damit die Starrheit der Schicht und damit die Gültigkeit der Sauerbrey-Gleichung gewährleistet ist. Für die bessere Übersicht ist die Trocknungskurve dieser Schicht auf der Zeitachse nach rechts verschoben. Die Trocknungsdauer nimmt für  $h_{tr} > 100$  nm mit sinkender Schichtdicke ab. Bei den Schichtdicken  $11$  nm und  $26$  nm nimmt die Trocknungsdauer mit sinkender Schichtdicke aufgrund der verlangsamten Diffusion in Substratnähe zu. Bei den höheren Schichtdicken wird dies aufgrund des über die Schichtdicke gemittelten integralen Lösemittelanteils nicht beobachtet.

Ausgehend von der  $2898$  nm-Schicht führt eine Verringerung der Schichtdicke bis  $123$  nm zu einer schnelleren Trocknung. Bei Schichten dünner als  $100$  nm steigt die Trocknungszeit bezogen auf den integralen Lösemittelanteil im Film wieder signifikant an. Aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken

bedeutet eine erhöhte Trocknungszeit nicht zwangsläufig einen geringeren absoluten Verdunstungsstrom. Die mithilfe der numerischen Simulation angepassten, konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 5.25 gegeben. Die angepassten Kinetikparameter sind im Anhang in

Tabelle G.5 aufgelistet, die simulierten Trocknungsverlaufskurven finden sich in Abbildung G.5.

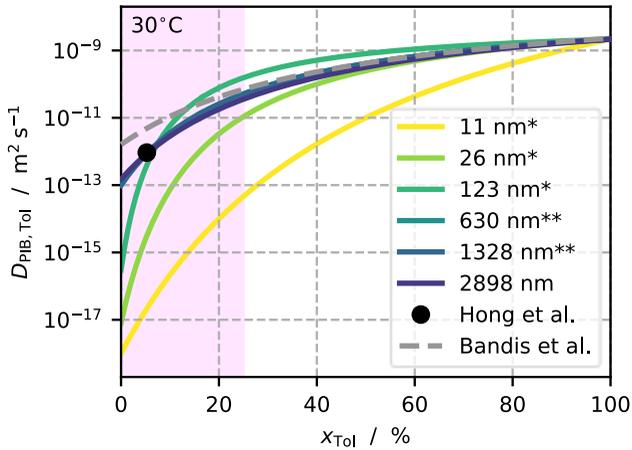


Abbildung 5.25: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PIB/Toluol, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.24). Bei Schichten mit  $h_{tr} > 600$  nm stimmt der angepasste Diffusionskoeffizient mit den Literaturdaten überein, bei geringeren Schichtdicken nimmt der Diffusionskoeffizient mit sinkender Schichtdicke ab. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.5 im Anhang gegeben. Als Literaturvergleich stehen die von Bandis et al. (1995) mit Kernspinresonanz bestimmten Daten sowie ein Messpunkt von Hong und Barbari (2001) zur Verfügung, der als effektiver Diffusionskoeffizient ohne Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie bestimmt wurde. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten.

\*\* Der Verlauf von 630 nm und 1328 nm ist identisch und deswegen im Diagramm nicht zu unterscheiden.

Der angepasste Diffusionskoeffizient der drei Filme mit Schichtdicken zwischen 630 nm und 2898 nm zeigt einen identischen Verlauf, hier ist folglich Diffusion (nach dem Fickschen Ansatz) geschwindigkeitsbestimmend. Der effektive Diffusionskoeffizient von Hong und Barbari (2001) wird von den Anpassungen gut getroffen. Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten von Bandis et al. (1995) weicht geringfügig nach oben ab, wobei dabei berücksichtigt werden muss, dass Bandis et al. nicht bei Lösemittelgehalten unter 5 % gemessen haben, während die eigenen Messungen zwischen 0 % und 20 % durchgeführt wurden und die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten maßgeblich bei niedrigen Lösemittelanteilen unter 5 % stattfindet. Bei den dünneren Schichten fällt der Diffusionskoeffizient ab, siehe dazu auch die Auftragung der Y-Achsenabschnitte über die Schichtdicke in Abbildung 5.26.

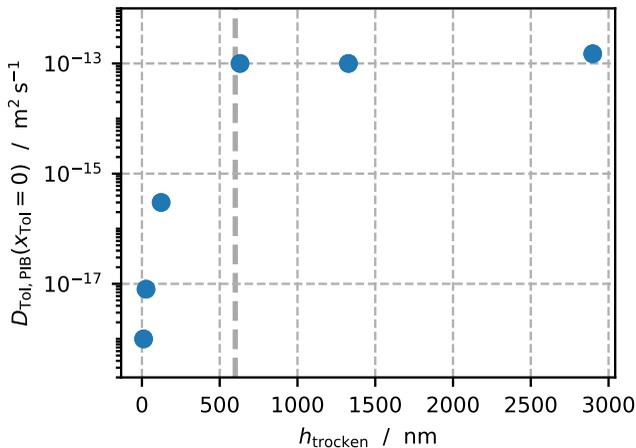


Abbildung 5.26: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_i(x_i = 0)$  (Y-Achsenabschnitt) für die untersuchten Schichtdicken von PIB/Toluol. Oberhalb von 600 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er um einen Faktor von etwa  $10^5$  ab.

Eine Relaxationslimitierung kann im Trocknungsverlauf an der Stelle der maximalen Krümmung der Kurve vermutet werden, die Krümmungen sind bei den drei Schichtdicken zwischen 123 nm und 11 nm ähnlich. Für eine genauere Analyse ist in diesem Versuch die Messfrequenz nicht ausreichend, da die Relaxation vermutlich aufgrund des formal flüssigen Aggregatzustandes sehr schnell (unter 2 Sekunden) abläuft. Eine Erklärung für die ähnliche Krümmung der drei Schichten zwischen 11 nm und 123 nm auf unterschiedlichen Trocknungs-Plateaus ist die in Abschnitt 1.2.4 erläuterte und in Abschnitt 3.3.4 modellhaft beschriebene Verringerung der Beweglichkeit der Polymerketten in einem Bereich nahe des Substrates. Das Lösemittel im oberen Bereich der Schicht trocknet mit der vergleichsweise schnellen Fickschen Diffusionskinetik, das Lösemittel im substratnahen Bereich verbleibt zunächst im Film und trocknet nur langsam heraus. Unter der Annahme, dass bei den unterschiedlichen Gesamtschichtdicken die Dicke des substratnahen Bereiches bei allen Schichten identisch ist, erklärt sich, warum der langsam trocknende Anteil des Lösemittels bei Verringerung der Schichtdicke größer wird.

Nachfolgend wird erläutert, wie die Dicke des substratnahen Bereiches anhand der Messdaten quantitativ bestimmt wird. Die Anfangsbeladung des Polymers mit Lösemittel beträgt  $X_{i,0} = \frac{x_{i,0}}{1-x_{i,0}}$ , die Massenbeladung  $X_i^{**} = \frac{x_i^{**}}{1-x_i^{**}}$  am Übergang zwischen dem ersten und dem zweiten Trocknungsabschnitt wird anhand des an dieser Stelle im Diagramm (siehe Abbildung 5.27) abgelesenen Massenanteils  $x_i^{**}$  bestimmt. Es wird angenommen, dass zu Beginn der Trocknung die Lösemittelbeladung konstant über der Filmdicke ist, und dass am Übergang ( $X_i^{**}$ ) der substratferne Bereich des Films näherungsweise lösemittelfrei ist, während im substratnahen Bereich aufgrund der langsamen Diffusion die Lösemittelbeladung näherungsweise der Anfangsbeladung entspricht.

Mithilfe der Gleichungen ( 5.2 ) und ( 5.3 ) kann die Masse des Lösemittels im substratnahen Bereich  $m_{i,sub}$  ausgedrückt werden. Dabei bezeichnet  $F$  die Fläche des Films und  $\rho_P$  die Dichte des trockenen Polymers. Gleichsetzen der Gleichungen ( 5.2 ) und ( 5.3 ) führt zu dem in Gleichung ( 5.4 ) gegebenen Ausdruck für die Dicke des substratnahen Bereiches  $h_{sub}$ .

$$m_{i,sub} = X_{i,0} \cdot h_{sub} \cdot F \cdot \rho_P \quad (5.2)$$

$$m_{i,sub} = X_i^{**} \cdot h_{tr} \cdot F \cdot \rho_P \quad (5.3)$$

$$h_{sub} = h_{tr} \cdot \frac{X_i^{**}}{X_{i,0}} \quad (5.4)$$

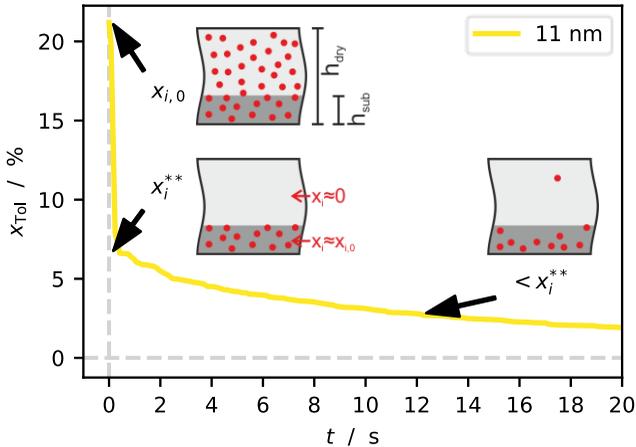


Abbildung 5.27: Veranschaulichung der Bestimmung des zu Anfang der Trocknung in der Schicht verbleibenden Lösemittelanteils  $x^{**}$  am Beispiel der Trocknung von PIB/Toluol mit einer Trockenschichtdicke von 11 nm.  $x^{**}$  ist am Übergang zwischen dem ersten und dem zweiten Trocknungsabschnitt erreicht. In den dargestellten Piktogrammen wird das Lösemittel durch rote Punkte symbolisiert. ( $x_{i,0}$ ) Anfangszustand, bei dem eine über die gesamte Filmhöhe konstante Lösemittelbeladung angenommen wird. ( $> x_i^{**}$ ) Trocknung des substratfernen Bereiches mit Bulk-Diffusionskinetik, bis  $x_i = x_i^{**}$  erreicht ist. ( $< x_i^{**}$ ) Trocknung des substratnahen Bereiches mit verlangsamter Diffusion aufgrund eingeschränkter Beweglichkeit der Polymerketten.

Die so erhaltene Schichtdicke  $h_{\text{sub}}$  liegt für die drei Messungen jeweils bei  $h_{\text{sub}} = 3,5 \text{ nm}$ . Wie in Abschnitt 1.2.4 diskutiert, entspricht dies dem erwarteten Schichtdickenbereich, in dem die Beweglichkeit der Polymerketten aufgrund der Substratnähe deutlich eingeschränkt ist. Um den Trocknungsverlauf mittels des in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Zwei-Schicht-Modells zu beschreiben, sind der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient im

substratfernen Bereich (Bulk), der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich sowie die Dicke des substratnahen Bereiches nötig. Letztere ist mit der oben genannten Methode bereits bestimmt. Für den Diffusionskoeffizienten im substratfernen Bereich wird der in Abbildung 5.25 dargestellte Verlauf verwendet, welcher anhand der Schichten mit über 500 nm angepasst wurde. Der Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich wird mittels numerischer Simulation an die Messung der 11 nm dicken Schicht mit  $h_{sub} = 3,5$  nm dickem substratnahen Bereich angepasst. Der so angepasste Diffusionskoeffizient wird ebenfalls für die Simulation des Trocknungsverlaufes der 26 nm und 123 nm dicken Schichten verwendet. Das Ergebnis der Simulation für die Schichten mit 11 nm, 26 nm und 123 nm ist in Abbildung 5.28 abgebildet.

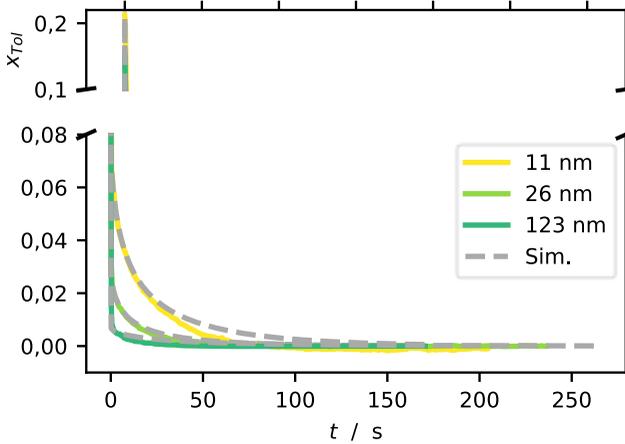


Abbildung 5.28: Trocknungsverlaufskurven von PIB/Toluol mit Ergebnis der Simulation mit dem Zwei-Schicht-Modell. Die Simulation stimmt gut mit der Messung überein. Es wird bei allen drei Schichten mit dem Diffusionskoeffizient gerechnet, welcher an die 11 nm - Schicht angepasst wurde. Die Dicke des substratnahen Bereiches ist jeweils  $h_{sub} = 3,5$  nm.

Die Simulation stimmt gut mit den drei gemessenen Trocknungsverlaufskurven überein, woraus sich schließen lässt, dass innerhalb des substratnahen Bereiches Ficksche Diffusionkinetik vorherrschend ist. Der angepasste konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient ist in Abbildung 5.29 dargestellt.

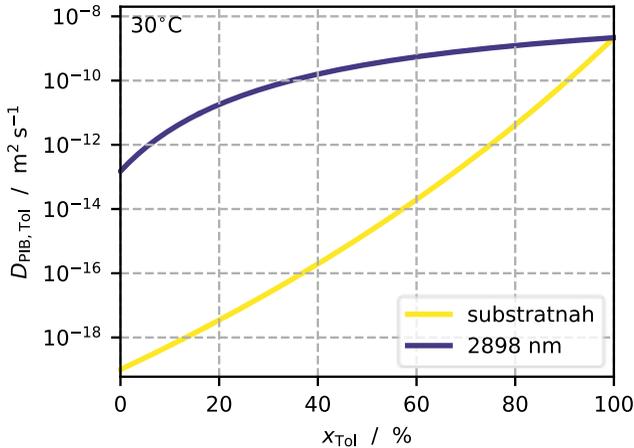


Abbildung 5.29: Diffusionskoeffizient von Toluol in PIB angepasst an 2898 nm-Schicht (schichtdickenunabhängige Ficksche Diffusion) und Diffusionskoeffizient in substratnaher Grenzschicht, welche bei der 11 nm -Schicht zu  $h_{sub} = 3,5$  nm abgeschätzt wird. Der Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich ist im untersuchten Konzentrationsbereich um einen Faktor von etwa  $10^6$  geringer. Verwendete Parameter:  $A = 43,7491$ ,  $B = 14,0$ ,  $C = 0,7$ ,  $D_i(x_i = 0) = 1 \cdot 10^{-19} m^2 s^{-1}$ .  
\* Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich mit der Dicke  $h_{sub} = 3,5$  nm.

Der in der 3,5 nm dicken substratnahen Schicht angepasste Diffusionskoeffizient ist um sechs Größenordnungen niedriger als die Anpassung an eine dicke Schicht. Der große Unterschied bewirkt, dass in der 11 nm-Schicht die Diffusion in den oberen  $11 \text{ nm} - 3,5 \text{ nm} = 7,5 \text{ nm}$  nahezu instantan abläuft. Der konkave Verlauf des Diffusionskoeffizienten über dem Lösemittelanteil ist ungewöhnlich und resultiert aus der Anpassung von  $C < 1$ . Dabei muss berücksichtigt werden, dass für die Anpassung der Verlauf bei niedrigen

Lösemittelanteilen besonders ins Gewicht fällt. Es kann vermutet werden, dass bei der Diffusion von Lösemittel in durch die Substratnähe an der Bewegung gehinderten Polymerketten der Einfluss des Lösemittelanteils geringer ist als in ungehinderten Polymerketten, und somit der konkave Verlauf resultiert. Um die Gültigkeit bei hohen Lösemittelanteilen zu überprüfen, wird zusätzlich die Information benötigt, ob sich das Diffusionsverhalten von reinem Lösemittel in Substratnähe vom Bulk-Verhalten unterscheidet. Diese Information ist mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Methoden nicht zugänglich.

Das gleiche Verhalten der langsamen Diffusion in Substratnähe ist auch bei dickeren PIB/Toluol-Schichten zu erwarten, fällt aber in den gemessenen Trocknungsverläufen nicht ins Gewicht, da der Anteil einer 3,5 nm dicken Schicht von der Gesamtschichtdicke klein ist. Dies ist nachfolgend in Abbildung 5.30, Abbildung 5.31 und Abbildung 5.32 illustriert. In Abbildung 5.30 links ist der in Abbildung 5.28 abgebildete Trocknungsverlauf für die 11 nm-Schicht aus PIB/Toluol dargestellt. Zusätzlich ist der simulierte Konzentrationsverlauf an der unteren und oberen Grenzfläche über der Zeit aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Trocknung der Oberfläche im Vergleich sehr schnell ( $< 0,1$  s) abgeschlossen ist, während sie nahe des Substrates über zwei Minuten benötigt. An den rechts abgebildeten Konzentrationsprofilen über der Filmhöhe lässt sich ablesen, dass der integrale Trocknungsverlauf einzig von der Diffusionskinetik im substratnahen Bereich bestimmt wird, welcher einen Anteil von 32 % an der Gesamttrockenfilmdicke hat.

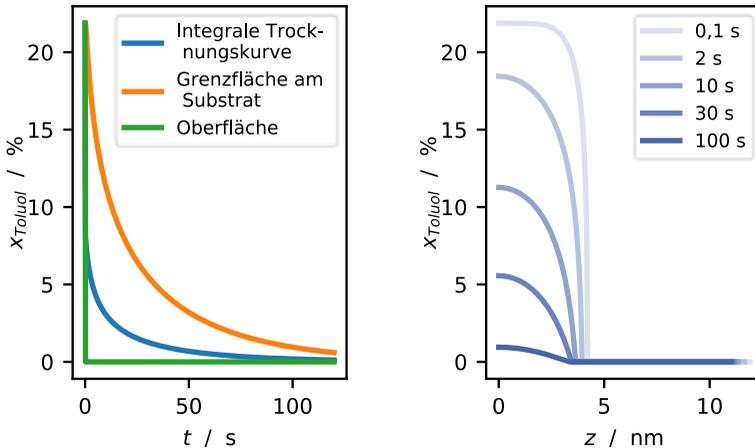


Abbildung 5.30: Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit 11 nm Trockenfilmdicke unter Berücksichtigung des verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe. Der Anteil des substratnahen Bereiches an der Gesamttrockenfilmdicke beträgt 32 %. Es wird die in Abbildung 5.28 dargestellte Anpassung der Modellparameter an die Messdaten verwendet. Links ist die integrale Trocknungskurve, sowie der Lösemittelkonzentrationsverlauf in der Grenzfläche zum Substrat sowie zur Oberfläche über der Zeit aufgetragen, rechts die Konzentrationsprofile über der Filmhöhe.

Als Vergleich ist in Abbildung 5.31 in gleicher Weise die Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit der zehnfachen Trockenfilmdicke (110 nm) dargestellt, wobei der Trocknungsverlauf lediglich über den ersten 0,3 s aufgetragen ist. Der Anteil des Substratnahen Bereiches beträgt hier folglich 3,2 %. Während die Oberfläche näherungsweise instantan trocken ist, verringert sich die Lösemittelkonzentration in Substratnähe im dargestellten Zeitabschnitt nicht signifikant. Die integrale Trocknungskurve

beschreibt nach 0,1 s ein Plateau bei etwa 0,5 %, was der Menge des Lösemittels entspricht, das sich im Ausgangszustand im substratnahen Bereich befindet ( $17 \% \cdot 3,2 \%$ ). Das hier verbleibende Lösemittel trocknet mit der gleichen Kinetik wie bei der 11 nm-Schicht, was von den Konzentrationsprofilen illustriert wird.

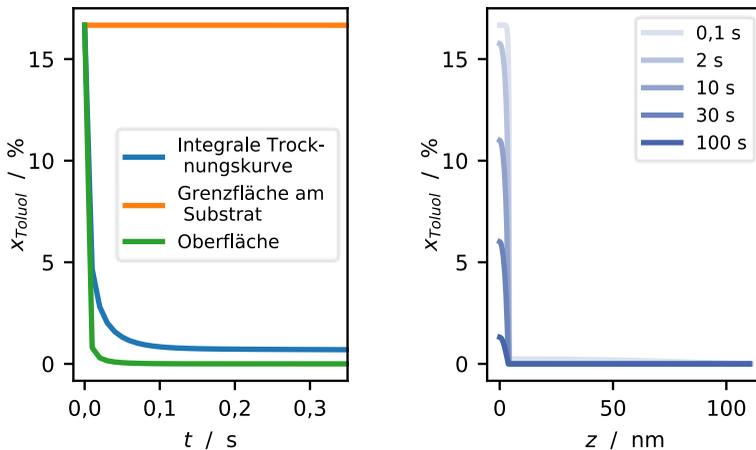


Abbildung 5.31: Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit 110 nm Trockenfilmdicke unter Berücksichtigung des verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe. Der Anteil des substratnahen Bereiches an der Gesamttrockenfilmdicke beträgt 3,2 %. Es wird die in Abbildung 5.28 dargestellte Anpassung der Modellparameter an die Messdaten verwendet. Links ist die integrale Trocknungskurve, sowie der Lösemittelkonzentrationsverlauf in der Grenzfläche zum Substrat sowie zur Oberfläche über der Zeit aufgetragen, rechts die Konzentrationsprofile über der Filmhöhe.

Die Relevanz des verringerten Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich lässt sich vergleichend mit Abbildung 5.32 erläutern. Hier ist die Trocknungssimulation der gleichen 110 nm-Schicht dargestellt, wobei keine verringerte Diffusionskinetik in Substratnähe berücksichtigt wird. Die integralen Trocknungsverlaufskurven unterscheiden sich durch das oben genannte Plateau, welches vom Lösemittel im substratnahen Bereich bewirkt wird und ohne dessen Berücksichtigung fehlt. Eine weitere Erhöhung der Trockenfilmdicke

führt zu einer Verringerung des verbleibenden Lösemittelanteils. Deutlicher ist der Unterschied zwischen den beiden Fällen beim Konzentrationsverlauf nahe des Substrates. Die langsame Trocknungskinetik im substratnahen Bereich korreliert nicht signifikant mit der Gesamtschichtdicke, sodass ihre Gültigkeit auch bei mikrometerskaligen Schichten zu erwarten ist.

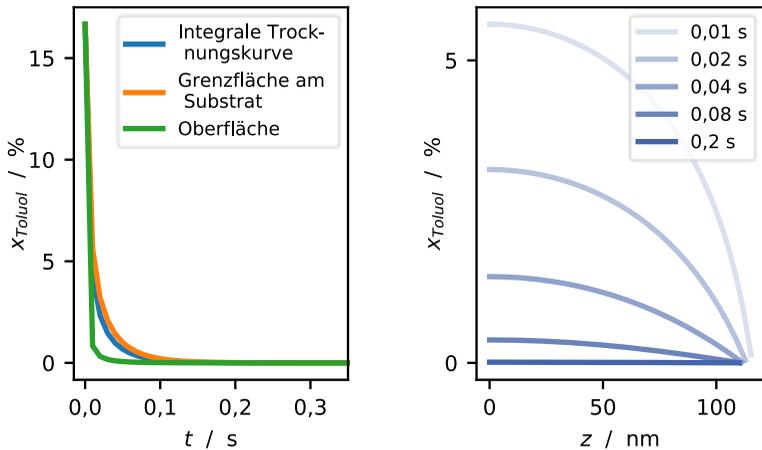


Abbildung 5.32: Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit 110 nm Trockenfilmdicke ohne Berücksichtigung des verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe. Links ist die integrale Trocknungskurve, sowie der Lösemittelkonzentrationsverlauf in der Grenzfläche zum Substrat sowie zur Oberfläche über der Zeit aufgetragen, rechts die Konzentrationsprofile über der Filmhöhe.

Die verlangsamte Diffusion in Substratnähe wird nachfolgend für weitere Stoffsysteme untersucht. Während das Polymer bei den Trocknungsversuchen von PIB/Toluol formal als Schmelze und deutlich oberhalb des Glasübergangspunktes vorliegt, ist Polyvinylacetat bei gleichen Versuchsbedingungen

unterhalb der Schmelztemperatur von 60 °C und etwa im Bereich der Glasübergangstemperatur, welche für die verwendete Kettenlänge auf einen Bereich zwischen 29 °C und 33 °C bestimmt wurde (Schabel 2004). Da die Glasübergangstemperatur vom Lösemittelgehalt abhängt, liegt zu Beginn der Trocknung der gummiartige Zustand des Polymers vor.

Die Trocknung von PVAc/Methanol wird an sieben Schichten mit Trockenschichtdicken zwischen 26 nm und 1608 nm untersucht. Die gemessenen Trocknungsverlaufskurven sind in Abbildung 5.33 dargestellt, die daran angepassten Diffusionskoeffizienten in Abbildung 5.34. Die angepassten Kinetikparameter finden sich im Anhang in Tabelle G.6, die simulierten Trocknungsverlaufskurven in Abbildung G.6. PVAc/Methanol zeigt ein ähnliches Verhalten, wie PIB/Toluol. Die dickste getrocknete Schicht mit 1608 nm resultiert in einem Diffusionskoeffizienten, der gut mit dem von Siebel (2017) übereinstimmt.

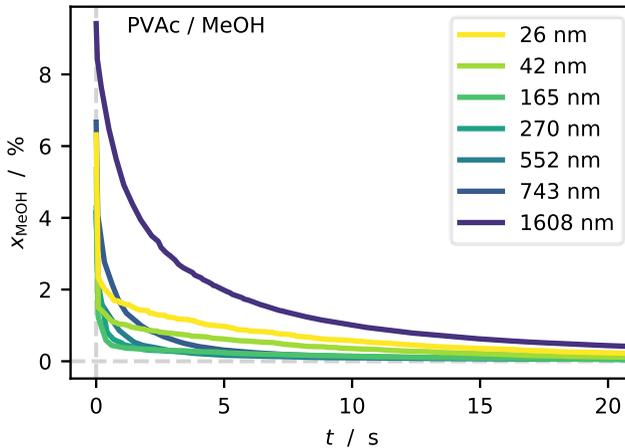


Abbildung 5.33: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Methanol mit Trockenschichtdicken zwischen 26 nm und 1,6  $\mu\text{m}$  nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30  $^{\circ}\text{C}$  und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Bei Trockenschichtdicken oberhalb von 165 nm nimmt die Trocknungsdauer mit sinkender Schichtdicke ab. Die Trocknungsverlaufskurven der Schichten mit 26 nm und 42 nm schneiden die der dickeren Schichten, weil bei ersteren der Anteil des Lösemittels im substratnahen Bereich mit verlangsamer Diffusion höher ist, als bei höheren Schichtdicken.

Eine Verringerung der Schichtdicke führt zunächst zu schnelleren Trocknungskinetiken, wobei der angepasste Diffusionskoeffizient stark von dem Wert abweicht, der für die dicken Schichten bestimmt wird. Der Y-Achsenabschnitt sinkt, während der Gradient steiler wird und für hohe Lösemittelanteile eine schnellere Diffusionskinetik ergibt. Dies ist weniger einer Beschleunigung der Fickschen Diffusion geschuldet als der Tatsache, dass die Anpassung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Lösemittelanteilen besonders sensitiv ist und dort der hohe Gradient angepasst wird.

Die Trocknungsverlaufskurve erreicht innerhalb kurzer Zeit einen Lösemittelmassenbruch unter 2 %, sodass der Verlauf im niedrigen Konzentrationsbereich eine größere Auswirkung auf die Anpassung der Simulation an die Messung hat. Bei höheren Lösemittelanteilen ist der Diffusionskoeffizient als Interpolation zu betrachten. Dabei ist zu beachten, dass es sich um scheinbare Diffusionskoeffizienten handelt, welche mit dem Modell reiner Fickscher Diffusionskinetik den integralen zeitlichen Verlauf der Trocknung wiedergeben, der in der Realität von der Relaxationskinetik bestimmt wird.

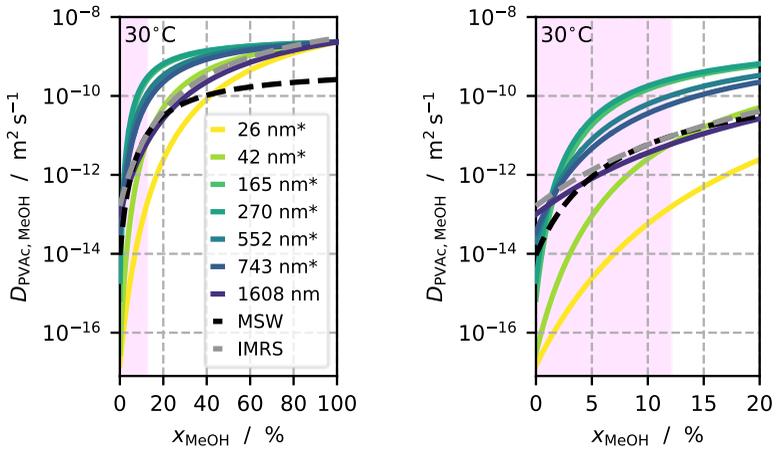


Abbildung 5.34: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PVAc/Methanol bei 30 °C, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.33). Der angepasste Diffusionskoeffizient bei  $h_{tr} = 1608$  nm stimmt mit den Literaturdaten überein, bei geringeren Schichtdicken nimmt der Diffusionskoeffizient mit geringerer Schichtdicke ab. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.6 im Anhang gegeben. Links: Gesamte Auftragung zwischen reinem Polymer ( $x_{MeOH} = 0$ ) und reinem Lösemittel ( $x_{MeOH} = 1$ ). Rechts: Ausschnitt bis maximal  $x_{MeOH} = 0,2$ . Zum Vergleich sind die Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004), gemessen mit einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015), gemessen mittels Ramanspektroskopie (IMRS), abgebildet. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten.

Die Trocknungsverlaufskurven der drei Schichten mit Trockenschichtdicken zwischen 743 nm und 270 nm liegen anders als bei PIB/Toluol oder

PVP/Methanol nicht aufeinander, die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen aber dennoch nicht miteinander überein. Es wird davon ausgegangen, dass hier ein Übergangsbereich zwischen Fickscher Diffusionskinetik und relaxationskontrollierter Trocknung existiert. Die Trocknungsverlaufskurven der Schichten mit Trockenfilmdicken von 270 nm und 165 nm liegen innerhalb der Schwankungsbreite nahe beieinander. Die geringe Differenz lässt sich nicht durch Ficksche Diffusionskinetik erklären, da beide Schichtdicken sich fast um den Faktor 2 unterscheiden, die entsprechende Trocknungszeit folglich näherungsweise um den Faktor  $2^2 = 4$  abweichen müsste. Der ausgeprägte Übergangsbereich zwischen Fickscher Kinetik und relaxationskontrollierter Kinetik ist auch in Abbildung 5.35 ersichtlich, wo die Y-Achsenabschnitte der angepassten Diffusionskoeffizienten über der Trockenschichtdicke aufgetragen sind.

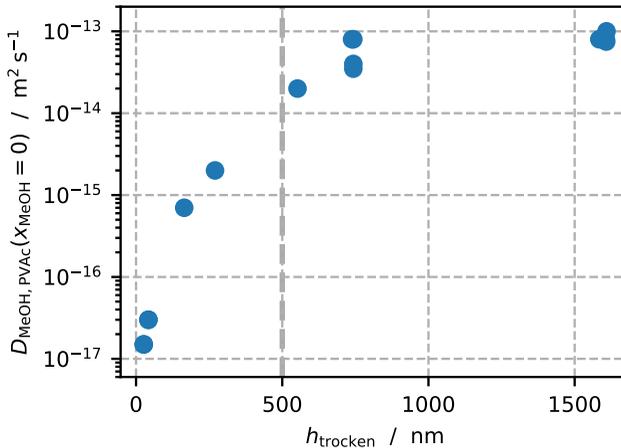


Abbildung 5.35: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_i(x_i = 0)$  (Y-Achsenabschnitt) für die untersuchten Schichtdicken von PVAc/Methanol (siehe Abbildung 5.34). Oberhalb von 500 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er um einen Faktor von etwa  $10^3$  ab.

Unterhalb der kritischen Schichtdicke, bei welcher noch Ficksche Diffusionskinetik dominierend ist, fällt der Diffusionskoeffizient bei Verringerung der Schichtdicke deutlich langsamer ab, als es bei PVP/Methanol oder PIB/Toluol der Fall ist. Wird angenommen, dass die Trocknung der 500 nm-Schicht im Übergangsbereich zwischen Diffusionslimitierung und Relaxationslimitierung liegt, kann mithilfe der Diffusionszeit und  $De \approx 1$  die Relaxationszeit von PVAc/Methanol abgeschätzt werden. Für  $h = 500 \text{ nm}$  und  $D = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  ergibt sich  $\tau_D = 0,25 \text{ s} \approx \tau_R$ , womit die Größenordnung der Relaxationszeit abgeschätzt wird.

Die Trocknungsverlaufskurven der beiden dünnsten Schichten mit Trockenfilmdicken im zweistelligen Nanometerbereich weichen stark von den dickeren Schichten ab. Dies lässt sich analog zum PIB/Toluol erklären: Ein von der Schichtdicke abhängiger Anteil des Lösemittels verbleibt zunächst im Film und trocknet mit einer deutlich verlangsamten Kinetik. Dies wird auch von den um mehr als eine Größenordnung niedrigeren Y-Achsenabschnitten der angepassten Diffusionskoeffizienten widergespiegelt. Wird angenommen, dass sich das verbleibende Lösemittel in einem Bereich nahe der Substratoberfläche befindet, ergibt die für PIB/Toluol angestellte Abschätzung für PVAc/Methanol, dass die Kinetik in einem Bereich von  $h_{sub} = 8$  nm (Trockenfilmdicke 26 nm und 42 nm) stark verlangsamt ist, was ebenfalls zu der Vorstellung passt, dass in einem wenige Nanometer dicken Bereich nahe des Substrates die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt ist. Wie bei PIB/Toluol wird für die 26 nm-Schicht der Diffusionskoeffizient im 8 nm dicken Bereich nahe des Substrates mit Hilfe des Zwei-Schicht-Modells angepasst. Die simulierten Trocknungsverlaufskurven sind in Abbildung 5.36 dargestellt, wobei für beide Schichtdicken der gleiche konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient (siehe Abbildung 5.37) verwendet wird. Die Simulationen stimmen für beide Schichten gut mit den Messungen überein. Wie bei PIB/Toluol kann folglich von Diffusion nach dem Fickschen Gesetz innerhalb des substratnahen Bereiches ausgegangen werden.

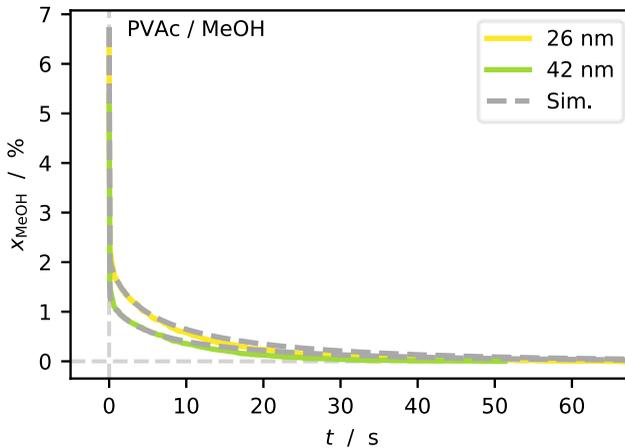


Abbildung 5.36: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Methanol mit Simulation der verlangsamteten Diffusion im substratnahen Bereich anhand des Zwei-Schicht-Modells. Die simulierten Trocknungskurven stimmen gut mit den Messdaten überein. Es wird bei beiden Schichten mit dem gleichen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich gerechnet (Anpassung an Trocknungsverlauf der 26 nm -Schicht). Als Trockenschichtdicke wird die abgeschätzte Dicke  $h_{sub} = 8 \text{ nm}$  des substratnahen Bereiches verwendet.

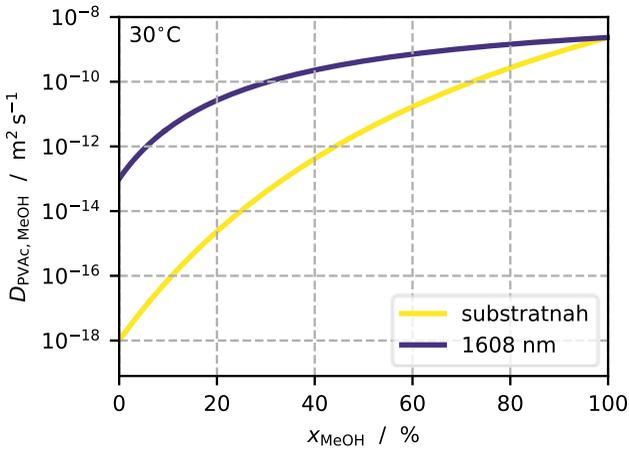


Abbildung 5.37: Diffusionskoeffizient von Methanol in PVAc angepasst an die 1608 nm -Schicht (schichtdickenunabhängige Ficksche Diffusionskinetik) und Diffusionskoeffizient in substratnaher Grenzschicht, welche zu  $h_{sub} = 8 \text{ nm}$  abgeschätzt wird. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist der Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich um einen Faktor von etwa  $10^5$  geringer. Verwendete Parameter:  $A = 41,4465$ ,  $B = 44,7$ ,  $C = 2,25$ ,  $D_i(x_i = 0) = 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Eine weiterer möglicher Erklärungsansatz für das anomale Verhalten der Diffusionskinetik bei niedrigen Lösemittelkonzentrationen kann bei PVAc/Methanol bei 30 °C die Nähe zum Glasübergangspunkt sein (siehe Abbildung 4.2). Während der Anfangszustand durch den hohen Lösemittelgehalt sicher im gummiartigen Bereich liegt, ist der Zustand des trockenen Polymers bei 30 °C nahe dem Glasübergangspunkt, bei dem die Polymerketten an ihrer aktuellen Position eingefroren sind. Um diese Erklärung zu prüfen, werden Trocknungsversuche mit PVAc/Methanol bei einer Temperatur von 40 °C

durchgeführt, sodass während des gesamten Versuches bis zum trockenen Polymer sicher ein gummiartiger Zustand vorliegt. Es werden dabei Schichtdicken entsprechend der Versuche bei 30 °C so gewählt, dass jeweils ein Beispiel für die Ficksche Diffusionskinetik (1612 nm), den Übergangsbereich zur Relaxation (273 nm) und die grenzflächeninduzierte Verlangsamung der Diffusionskinetik (42 nm) gezeigt werden kann. In Abbildung 5.38 werden die erhaltenen Trocknungsverlaufskurven für die genannten Schichtdicken bei 40 °C gezeigt, in Abbildung 5.39 die mit Hilfe der Stofftransportsimulation angepassten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Die verwendeten Kinetikparameter sind im Anhang Tabelle G.7 zu entnehmen, die damit erhaltenen simulierten Trocknungsverlaufskurven Abbildung G.7.

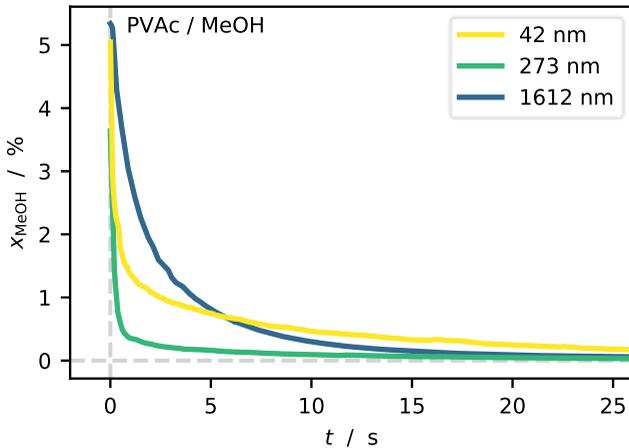


Abbildung 5.38: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Methanol bei 40 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$  nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die Trocknung der Schicht mit 42 nm verläuft langsamer, als die der dickeren Schichten, weil bei ersterer der Anteil des Lösemittels im substratnahen Bereich mit verlangsamer Diffusion höher ist, als bei höheren Schichtdicken. Der Lösemittelgehalt zu Beginn der Messung ist niedriger als bei den Untersuchungen bei 30 °C, weil bei gleichem Lösemittelpartialdruck in der Gasphase aber höherer Temperatur die Aktivität des Lösemittels niedriger ist.

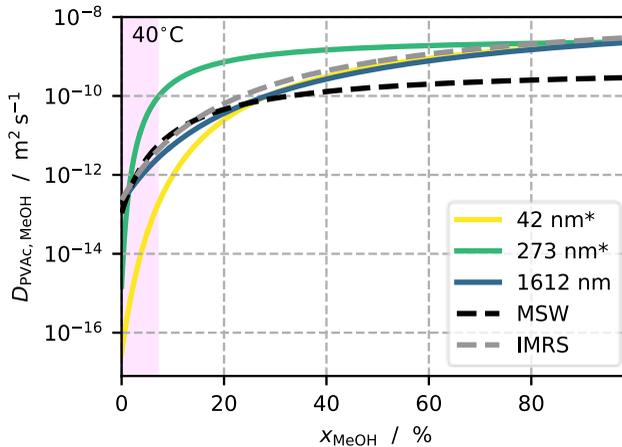


Abbildung 5.39: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PVAc/Methanol bei 40 °C, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.38). Bei der 1612 nm-Schicht stimmt der angepasste Diffusionskoeffizient im untersuchten Konzentrationsbereich gut mit den Literaturdaten überein. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.7 im Anhang gegeben. Zum Vergleich sind die Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004), gemessen mit einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015), gemessen mittels Ramanspektroskopie (IMRS), abgebildet. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten.

Die Trocknungskinetik des 1608 nm-Films lässt sich mit Fickscher Diffusion beschreiben, der angepasste Diffusionskoeffizient stimmt mit Literaturdaten für dickere Schichten bei 40 °C überein. Die beiden dünneren Schichten zeigen den gleichen Trend, wie bereits bei 30 °C: Die Trocknung der 273 nm-Schicht

verläuft deutlich schneller, lässt sich aber nicht mit der Fickschen Diffusionskinetik der 1608 nm-Schicht beschreiben, folglich ist ein Einfluss der Relaxationskinetik messbar. Die dünnste Schicht weist auch bei 40 °C einen Lösemitelanteil auf, der mit deutlich langsamerer Kinetik trocknet. Die Abschätzung der Dicke des substratnahen Bereiches mit langsamerer Diffusionskinetik stimmt in etwa mit den Trocknungsversuchen bei 30 °C überein und ergibt  $h_{sub} = 6,7$  nm. Die oben aufgezeigte alternative Erklärung für das beobachtete Phänomen mit Hilfe des Glasübergangspunktes des Polymers ist folglich nicht zutreffend.

Deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur findet die Trocknung des Stoffsystems PVP/Wasser statt (siehe Abbildung 4.4). In Abbildung 5.40 sind die Trocknungsverlaufskurven von Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 13 nm und 6701 nm für die ersten 50 s gegeben.

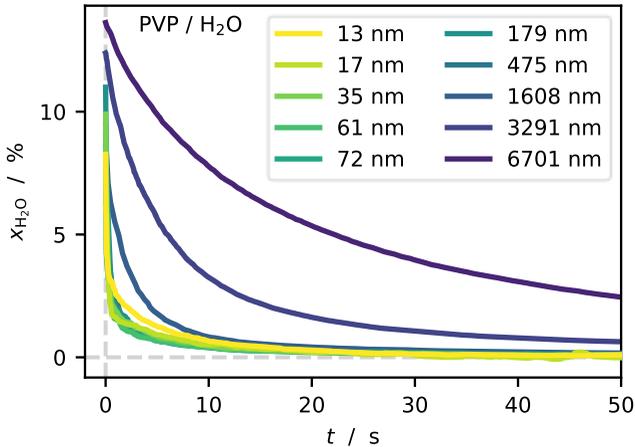


Abbildung 5.40: Trocknungsverlaufskurven von PVP/Wasser bei  $30\text{ °C}$  und  $\alpha = 14\text{ W m}^2\text{ K}^{-1}$ . Die Trocknungsdauer nimmt mit Erhöhung der Trockenschichtdicke ab, unterhalb von  $180\text{ nm}$  sind die Trocknungskurven nahezu identisch, unterhalb von  $23\text{ nm}$  nimmt die auf den integralen Lösemittelgehalt bezogene Trocknungsdauer aufgrund des sich erhöhenden Anteils des Lösemittels im substratnahen Bereich zu.

Bei Schichtdicken größer als  $475\text{ nm}$  hängt die Trocknungszeit von der Schichtdicke ab. Darunter verlaufen die Trocknungsverlaufskurven nahezu identisch. Bei der Schicht mit  $13\text{ nm}$  lässt sich anhand der Trocknungsverlaufskurve die zuvor bei anderen Stoffsystemen festgestellte Verlangsamung der Diffusionsgeschwindigkeit in Substratnähe feststellen. Die Dicke des substratnahen Bereiches kann aus der Trocknungsverlaufskurve und mit Gleichung (5.4) zu  $h_{sub} = 4,7\text{ nm}$  abgeschätzt werden. Bereits oberhalb von  $17\text{ nm}$  kann diese Abschätzung nicht mehr durchgeführt werden, weil die Trocknungskinetik im substratnahen Bereich nicht langsamer verläuft als die

durch Relaxation limitierte Trocknungskinetik der dickeren Schichten mit Trockenschichtdicken bis 475 nm. Eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich ist nicht zielführend, weil die Abweichung zur relaxationslimitierten Trocknung gering ist und keine weitere Schicht zur Verifizierung der Anpassung gemessen werden konnte.

Die an die Trocknungsverlaufskurven angepassten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 5.41 gegeben, die dazu verwendeten Kinetikparameter im Anhang in Tabelle G.8 und die simulierten Trocknungsverlaufskurven in Abbildung G.8. Die Diffusionskoeffizienten der beiden dicksten untersuchten Schichten stimmen gut miteinander überein, folglich ist hier Ficksche Diffusionskinetik gegeben. Der angepasste konzentrationsabhängige Verlauf des Diffusionskoeffizienten passt gut zu einer Messung von Rodríguez et al. (2003), der geringfügig höhere Diffusionskoeffizienten bei einer um 5 °C erhöhten Temperatur bestimmte. Die bei 40 °C gemessenen Diffusionskoeffizienten von Kachel (2018) sind noch etwas höher, was bei der erhöhten Temperatur ebenfalls zu erwarten ist. Weitere Verringerung der Schichtdicke auf 1608 nm und dünner führt über einen Übergangsbereich zu Schichtdicken, bei denen die Trocknung ausschließlich durch die Relaxationskinetik kontrolliert wird. Die zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs über die Trockenfilmdicke geplotteten Y-Achsenabschnitte der angepassten Diffusionskoeffizienten können Abbildung 5.42 entnommen werden.

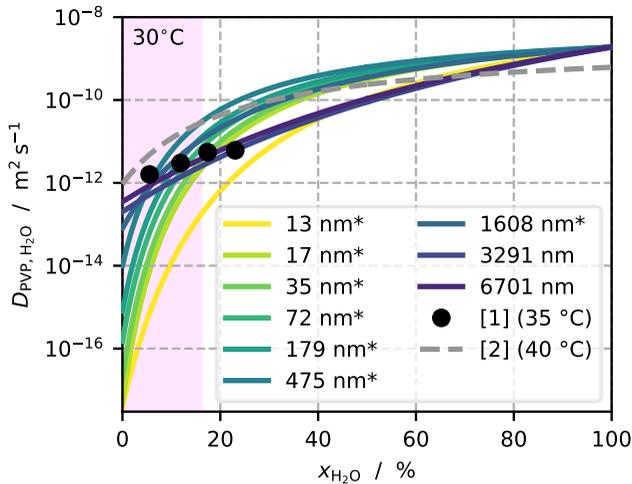
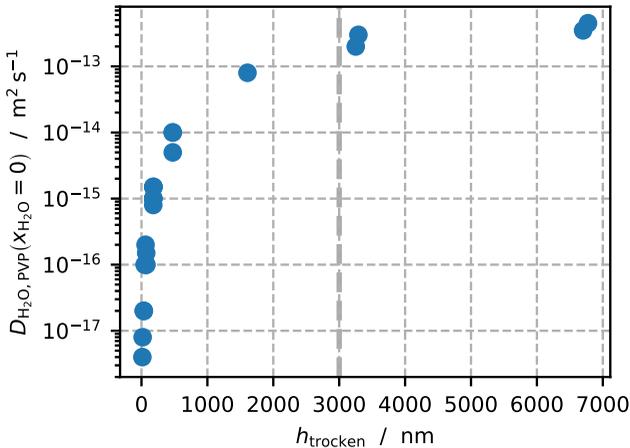


Abbildung 5.41: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PVP/Wasser bei  $30\text{ °C}$ , angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.40). Die verwendeten Kinetikparameter sind in im Anhang (Tabelle G.8) gegeben. Die Daten werden mit an Mikrometerskaligen Schichten gemessenen Diffusionskoeffizienten von [1] Rodríguez et al. (2003) bei  $35\text{ °C}$  und [2] Kachel (2018) bei  $40\text{ °C}$  verglichen. Die an die Trocknungsverläufe der  $6701\text{ nm}$  und  $3291\text{ nm}$  dicken Schichten angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen miteinander und unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede ebenfalls mit Literaturdaten überein. Bei niedrigeren Schichtdicken wird ein verringerter Diffusionskoeffizient angepasst. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches.

\* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten.



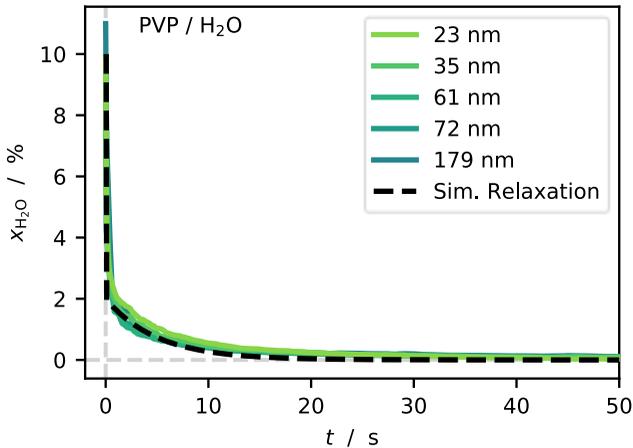


Abbildung 5.43: Trocknungsverlaufskurven PVP/Wasser-Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 23 nm und 179 nm. Die Trocknungskinetik wird durch Relaxation kontrolliert, die Kinetik lässt sich mit Gleichung (5.1) und  $x_{i,0R} = 2,25\%$  und  $k = 0,2$  beschreiben. Der simulierte Trocknungsverlauf stimmt mit den Messdaten gut überein.

In diesem Abschnitt werden drei Phänomene, welche die Trocknungskinetik bestimmen, an verschiedenen Stoffsystemen, Schichtdicken und Temperaturen gezeigt: Diffusionslimitierung nach dem Fickschen Gesetz, Relaxationslimitierung, substratnahe Einschränkung der Beweglichkeit. Es wird gezeigt, dass die drei Phänomene grundsätzlich im glasartigen und gummiartigen Zustand des Polymers sowie im Übergangsbereich auftreten können. Für alle Stoffsysteme kann eine minimale Schichtdicke gefunden werden, ab der die Kinetik nur durch Ficksche Diffusion limitiert wird und die gefundenen Diffusionskoeffizienten zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, die an deutlich dickeren Schichten gemessen wurden. Für PVAc/Methanol und PVP/Wasser

existieren Veröffentlichungen zu verringerten Diffusionskoeffizienten in Nanoschichten (Vogt et al. 2005; Buss et al. 2015; Buss 2016). Auf Grundlage der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu ebendiesen Stoffsystemen werden im nachfolgenden Abschnitt 6.1.2 die Messdaten und Schlussfolgerungen aus der Literatur diskutiert.

## 6 Schluss

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen und daraus gewonnenen Erkenntnisse diskutiert. Für die Charakterisierung der Trocknungs- und Diffusionskinetik eines beliebigen Polymer/Lösemittelsystems werden die methodischen Erkenntnisse in einer Handlungsempfehlung zusammengefasst. Es folgt eine kritische Auseinandersetzung mit Untersuchungen der Diffusionskinetik aus der Literatur, welche Nanoschichten aus den in dieser Arbeit untersuchten Stoffsystemen PVP/Wasser und PVAc/Methanol behandeln. Es wird die Schichtdickenabhängigkeit der Limitierung durch Relaxationskinetik diskutiert, sowie die Grenzen der angewendeten Methodik. Abschließend werden die wichtigsten Daten und Erkenntnisse zusammengefasst und neue bzw. offene Fragestellungen werden aufgezeigt.

### 6.1 Diskussion

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Vorgehensweise zur Untersuchung der Trocknungskinetik in dünnen Polymerschichten ermöglicht es, für ein beliebiges Polymer/Lösemittel-System konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten bis hin zu sehr niedrigen Lösemittelkonzentrationen zu bestimmen.

#### 6.1.1 Handlungsempfehlung für die Untersuchung der Diffusionskinetik in Polymerschichten

Die aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse zur Relaxationskinetik sowie der grenzflächeninduzierten Verringerung der Beweglichkeit von Polymerketten

entwickelte Empfehlung zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist schematisch in Abbildung 6.1 gegeben. Es ist entscheidend, dass Trocknungsversuche bei verschiedenen Schichtdicken durchgeführt und miteinander verglichen werden. Ist der Verlauf des Lösemittelanteils über der Zeit für verschiedene Trockenfilmdicken identisch, ist die Relaxationskinetik geschwindigkeitsbestimmend. Liegen die Kurven der an die Versuche angepassten Diffusionskoeffizienten für verschiedene Schichtdicken übereinander, ist Diffusion limitierend (Ficksches Gesetz). Existiert ein stark schichtdickenabhängiger Anteil des Lösemittels, welcher über einen langen Zeitraum mit niedriger Geschwindigkeit trocknet, muss in einem wenige Nanometer messenden Bereich nahe dem Substrat von Einschränkung der Beweglichkeit der Polymerketten ausgegangen werden. Der bei Fickscher Diffusionslimitierung der Trocknung angepasste Diffusionskoeffizient als Funktion des Lösemittelanteils ist auf dickere Schichten oder Bulk-Materialien übertragbar. Die an relaxationslimitierte oder durch die Diffusion im substratnahen Bereich limitierte Trocknungskurven angepassten Diffusionskoeffizienten sind lediglich scheinbare Diffusionskoeffizienten, welche spezifisch den jeweiligen Trocknungsverlauf abbilden, aber nicht auf andere Schichtdicken übertragbar sind.

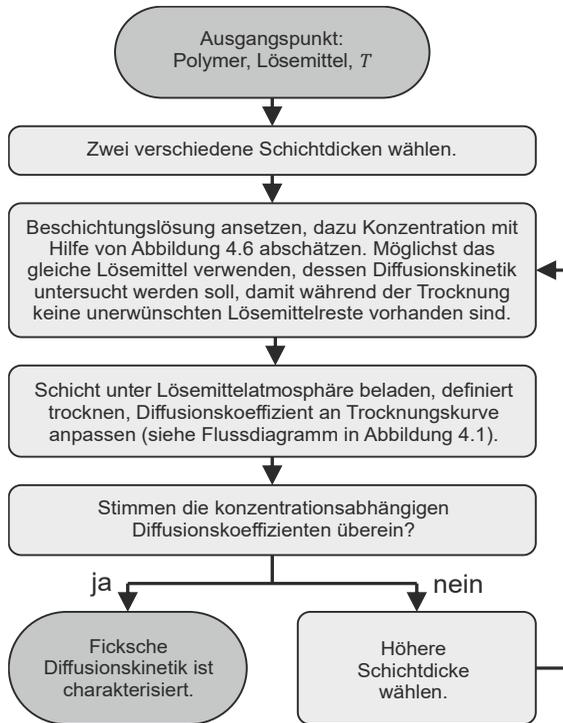


Abbildung 6.1: Vorgehensweise zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Polymer/Lösemittelsystemen.

### 6.1.2 Kritische Auseinandersetzung mit Literaturdaten

Für das Stoffsystem PVP/Wasser werden von Vogt et al. (2005) Sorptionsmessungen an Nanoschichten mit Trockenfilmdicken zwischen 5 nm und 150 nm durchgeführt. Unter der Annahme von Fickscher Diffusionskinetik und einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten werden mittels der Methode der Anfangssteigung (siehe Abschnitt 3.3.1) aus den Messungen Diffusionskoeffizienten bestimmt. Diese nehmen bei Verringerung der

Trockenfilmdicke um einen Faktor  $10^{-3}$  ab und es wird die Schlussfolgerung gezogen, dass die Diffusivität in dem Stoffsystem schon bei 150 nm schichtdickenabhängig sei. Auf Grundlage der vorliegenden Arbeit sind die Annahmen und Schlussfolgerungen nicht gerechtfertigt. Mit der hier vorgestellten Methodik wird das gleiche Stoffsystem untersucht und die angepassten Diffusionskoeffizienten nehmen bei Verringerung der Trockenfilmdicke um einen vergleichbaren Faktor ab. In Abschnitt 5.3.3 wird erläutert, dass mit der Anpassung scheinbare Diffusionskoeffizienten erhalten werden, welche nicht auf der Diffusivität des Lösemittels im Polymer basieren, sondern auf der Relaxationskinetik, welche bei dünnen Schichten langsamer ist, als die Diffusionskinetik. Ein signifikanter Einfluss der grenzflächeninduzierten Verringerung der Beweglichkeit der Polymerketten ist erst bei Schichtdicken unter 20 nm zu beobachten, der dafür relevante Bereich der Schicht kann für PVP/Wasser mit 4,7 nm abgeschätzt werden.

Ähnlich kritisch sind analoge Schlussfolgerungen von Buss et al. (2015) für das Stoffsystem PVAc/Methanol zu bewerten. Wie in Abschnitt 2.2.1 erörtert, eignet sich die von Buss et al. (2015) verwendete Reindampfmethode nicht für die Untersuchung der Diffusionskinetik in nanometerskaligen Schichten. Die Autoren berücksichtigen die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Bei Schichtdicken unter 500 nm wird eine verringerte Diffusivität des Lösemittels im Polymer festgestellt, die Größenordnung der erhaltenen Diffusionskoeffizienten stimmt mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen scheinbaren Diffusionskoeffizienten überein. Buss (2016) schlägt ein Zweischichtmodell vor, dessen Schichtdicke und Diffusionskoeffizient an Messdaten von Sorptionskurven angepasst werden. Das von Buss (2016) beschriebene Modell einer 40 nm dicken substratnahen Schicht mit verringertem

Diffusionskoeffizienten berücksichtigt nicht die im untersuchten Schichtdickenbereich relevante Relaxationskinetik. Vielmehr wird die Relaxationskinetik in der gesamten Schicht im Modell durch eine verlangsamte Diffusion im unteren Teil der Schicht repräsentiert. Die Anwendung des Modells ergibt je nach Stoffsystem eine von der Gesamtschichtdicke unabhängige angepasste Dicke der substratnahen Schicht (PVAc/Methanol bei Buss (2016)), bei anderen Stoffsystemen, die nicht im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt wurden (z. B. PMMA/Aceton, siehe Anhang, Abbildung G.9) dagegen eine Abhängigkeit von der Gesamtschichtdicke. In beiden Fällen ist die angepasste Dicke der substratnahen Schicht um mindestens eine Größenordnung höher als der aus Untersuchungen der Glasübergangstemperatur und theoretischen Überlegungen zu erwartende Bereich, in dem eine substratinduzierte Verringerung der Beweglichkeit von Polymerketten zu erwarten ist (siehe Abschnitt 1.2.4). In der vorliegenden Arbeit wird durch Differenzierung der vorherrschenden Stofftransportlimitierung eine substratnahe Schicht mit  $h_{sub} < 10$  nm abgeleitet, welche unabhängig von der Gesamtschichtdicke ist. Dies ist konsistent zu den in Abschnitt 1.2.4 zusammengefassten Daten aus der Literatur.

### 6.1.3 Nähere Betrachtung der Relaxationskinetik

Bei der Trocknung (und Sorption) von Polymerschichten findet Diffusion des Lösemittels und Relaxation des Polymers statt. Der jeweils langsamere Prozess bestimmt dabei maßgeblich die Trocknungskinetik. Während bei Diffusionslimitierung ein Konzentrationsgradient über der Schichtdicke existiert, welcher die Triebkraft für die Diffusion darstellt, ist die Lösemittelkonzentration bei Relaxationslimitierung weitgehend ausgeglichen. Dieser Unterschied ist mit

einer gravimetrischen Methode nicht überprüfbar, weil es eine integrale Messung der über die Schichtdicke gemittelten Lösemittelkonzentration ist. Ein indirekter Nachweis ist über die Variation der Schichtdicke möglich. Die Trocknung von Schichtdicken über  $10\ \mu\text{m}$  lässt sich mittels konfokaler Ramanspektroskopie beobachten, wobei mit dieser Methode Konzentrationsprofile über der Schichtdicke zugänglich sind (Scharfer 2003; Schabel 2004; Schabel et al. 2007; Scharfer 2009; Jeck et al. 2011; Siebel et al. 2015; Siebel 2017; Kachel 2018). In Abschnitt 5.3 kann für PVAc/Toluol, PVAc/Methanol und PVP/Wasser gezeigt werden, dass die Auswertung der integralen gravimetrischen Messdaten die gleichen Diffusionskoeffizienten ergibt, wie die Anpassung an Konzentrationsprofile während der Trocknung, die mit Raman-Trocknungsversuchen gewonnen werden.

Relaxationslimitierte Trocknung wird bei einem Stoffsystem und konstanten Trocknungsbedingungen dadurch erzeugt, dass die Schichtdicke reduziert wird, sodass die Diffusionszeit abnimmt, während die Relaxationszeit nicht schichtdickenabhängig ist. Unterhalb einer kritischen Trockenschichtdicke ist der gemessene Verlauf des Lösemittelgehaltes über der Zeit unabhängig von der Schichtdicke. Dies ist ein Indiz dafür, dass es keine Gradienten des Lösemittelgehaltes über der Schichtdicke gibt – die Konzentrationsprofile sind ausgeglichen. Bei den untersuchten Stoffsystemen tritt Relaxationslimitierung bei Schichtdicken unterhalb von  $500\ \text{nm}$  bis  $1000\ \text{nm}$  auf, bei denen keine Messung von Konzentrationsprofilen mit konfokaler Mikro-Ramanspektroskopie möglich ist.

In Abschnitt 1.2.4 wird erörtert, dass bei nanometerskaligen Schichten nicht der für Case II-Diffusion typische lineare Konzentrationsverlauf zu erwarten ist, sondern die Relaxation gleichzeitig in der gesamten Schicht stattfindet. Die

Relaxationskinetik kann mit dem Modell des Maxwell-Körpers angenähert werden, was für die Trocknungsverlaufskurve einen Verlauf entsprechend der Two Stage-Kinetik bedeutet. Für PVP/Methanol und PVP/Wasser wird die Two Stage-Kinetik (Gleichung ( 1.3 )) mit guter Übereinstimmung an die Messungen angepasst. Da die Zeitkonstante der Kehrwert der Relaxationszeit ist ( $k = \frac{1}{\tau_R}$ ), kann näherungsweise die Relaxationszeit des Systems bestimmt werden, es wird  $\tau_{R,PVP/H_2O} = 5$  s und  $\tau_{R,PVP/MeOH} = 8,7$  s bestimmt. Das Verhältnis der Diffusionszeit  $\tau_D = \frac{h^2}{D}$  und der Relaxationszeit  $\tau_R$  ist die Diffusions-Deborahzahl  $De_D = \frac{\tau_R}{\tau_D}$ . In Abbildung 6.2 und Abbildung 6.3 ist jeweils die abgeschätzte Diffusionszeit  $\tau_D$  mit dem über die Trocknungszeit gemittelten Diffusionskoeffizienten sowie die Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenfilmdicke für PVP/Methanol und PVP/Wasser geplottet. Dabei ist  $De_D = 1$  hervorgehoben, hier entspricht die Diffusionszeit der Relaxationszeit. Bei (deutlich) niedrigeren Schichtdicken findet relaxationslimitierte Case II-Diffusion statt, bei (deutlich) höheren Schichtdicken Ficksche Diffusion. Die markierte Trockenfilmdicke, bei der die Diffusions-Deborahzahl  $De_D = 1$  ist, deckt sich mit den beobachteten Übergangsbereichen zwischen Fickscher Diffusion und Relaxationslimitierung. Ähnliche Darstellungen für PVAc/Methanol und PIB/Toluol können nicht erstellt werden, weil die Relaxationskinetik zu schnell verläuft und die Messfrequenz für eine Bestimmung der Relaxationszeit nicht ausreichend ist. Bei diesen Stoffsystemen wird bei den dicksten untersuchten Schichtdicken die Ficksche Diffusionskinetik beobachtet, bei den dünnsten die substratinduzierte Verringerung der Beweglichkeit von Polymerketten. Die Relaxationslimitierung in den verbleibenden Schichtdicken wird vermutet. Alternative Erklärungen für die Verlangsamung der

Diffusion können nicht ausgeschlossen werden, weil die zeitliche Auflösung der Messung zu gering im Vergleich zur schnellen Relaxation ist.

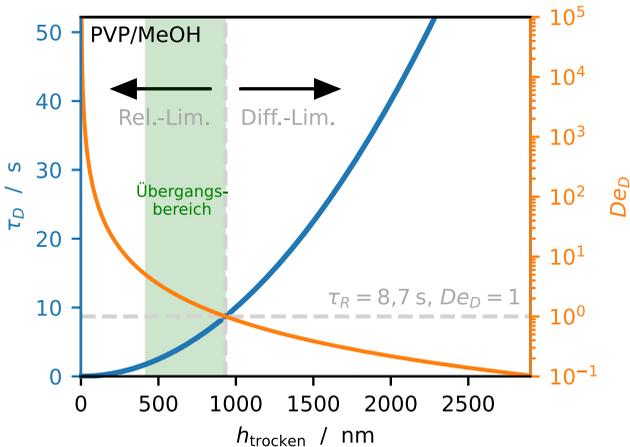


Abbildung 6.2: Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PVP/Methanol unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten  $\bar{D}_{\text{MeOH,PVP}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnet. Die Relaxationszeit wird aus der Anpassung des Two Stage-Modells (Abbildung 5.19) abgeschätzt. Die Trockenschichtdicke, bei der die Diffusionszeit  $\tau_D = \tau_R = 8,7$  s beträgt, trennt den relaxationslimitierten vom diffusionslimitierten Bereich ( $De_D = \frac{\tau_R}{\tau_D} = 1$ ) und ist im Diagramm vertikal gestrichelt markiert. Der beobachtete Übergangsbereich zwischen  $De_D = 1$  und  $De_D = 5$  ist grün hervorgehoben.

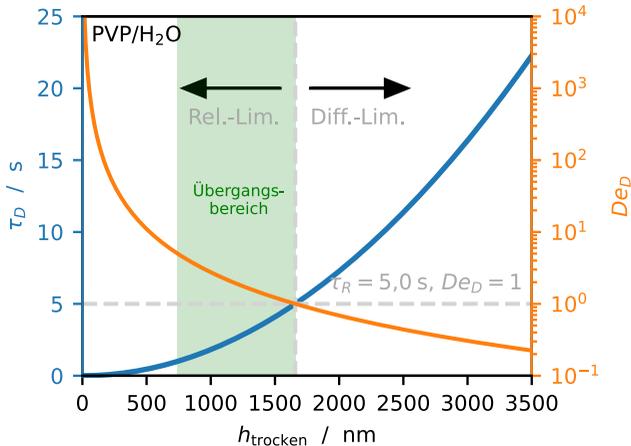


Abbildung 6.3: Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PVP/Wasser unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten  $\bar{D}_{\text{H}_2\text{O,PVP}} = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Relaxationszeit wird aus der Anpassung des Two Stage-Modells (Abbildung 5.43) abgeschätzt. Die Trockenschichtdicke, bei der die Diffusionszeit  $\tau_D = \tau_R = 5 \text{ s}$  beträgt, trennt den relaxationslimitierten vom diffusionslimitierten Bereich ( $De_D = \frac{\tau_R}{\tau_D} = 1$ ) und ist im Diagramm vertikal gestrichelt markiert. Der beobachtete Übergangsbereich zwischen  $De_D = 1$  und  $De_D = 5$  ist grün hervorgehoben.

Die gleiche Auftragung ist in Abbildung 6.4 für PMMA/Toluol abgebildet. Da keine Daten für den Fickschen Diffusionskoeffizienten vorliegen, wird der mittlere Diffusionskoeffizient während des Trocknungsverlaufes mit dem Diffusionskoeffizienten von Toluol in PVAc abgeschätzt. In vorläufigen Trocknungsversuchen von Merklein et al. mit  $30 \mu\text{m}$ -Schichten mit Raman-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass die Größenordnung des benutzten Wertes

als untere Abschätzung plausibel ist. Dennoch kann aufgrund der Abschätzung in dem Diagramm kein Rückschluss auf die tatsächlich benötigte Schichtdicke gezogen werden, die für Ficksche Diffusionslimitierung notwendig wäre. Es dient lediglich der Verdeutlichung, dass bei einer im Vergleich sehr langen Relaxationszeit von 238 min eine deutlich dickere Schicht notwendig ist, um eine diffusionslimitierte Trocknung zu messen. Ist der Diffusionskoeffizient von Toluol in PMMA höher als der angenommene Wert, erhöht sich die benötigte Trockenschichtdicke noch weiter. Trocknungsverlaufskurven von Schichten mit Trockenfilmdicken über 10  $\mu\text{m}$  können mit der QCM nicht aufgenommen werden.

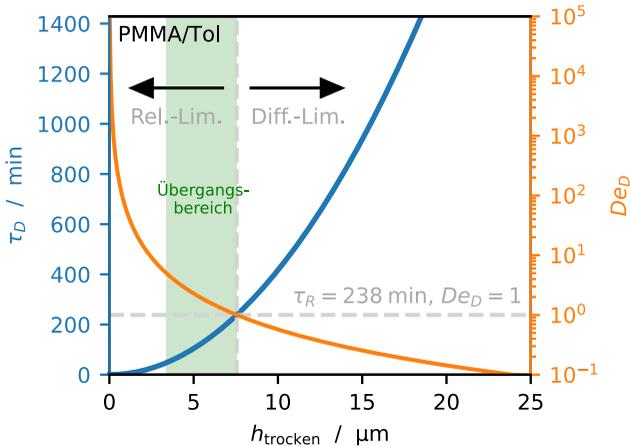


Abbildung 6.4: Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PMMA/Toluol unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten  $\bar{D}_{\text{Tol,PMMA}} = 4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Relaxationszeit wird aus der Anpassung des Two Stage-Modells (Abbildung 5.22) abgeschätzt. Die Trockenschichtdicke, bei der die Diffusionszeit  $\tau_D = \tau_R = 238 \text{ min}$  beträgt, trennt den relaxationslimitierten vom diffusionslimitierten Bereich ( $De_D = \frac{\tau_R}{\tau_D} = 1$ ) und ist im Diagramm vertikal gestrichelt markiert. Der beobachtete Übergangsbereich zwischen  $De_D = 1$  und  $De_D = 5$  ist grün hervorgehoben.  
Achtung: Im Diagramm ist die Trockenschichtdicke in  $\mu\text{m}$  und die Diffusionszeit in min aufgetragen.

Die Relaxationszeit eines Maxwell-Körpers lässt sich als Quotient der Viskosität  $\eta$  und des Elastizitätsmoduls  $E$  darstellen (Liebich et al. 2012). Beide Materialeigenschaften sind vom Lösemittelgehalt abhängig und es sind keine Daten im untersuchten Bereich verfügbar. Bei PVP ist im Vergleich  $\tau_R(\text{MeOH}) > \tau_R(\text{H}_2\text{O})$  die Plausibilität gegeben, weil bei gleicher

Lösemittelaktivität der Lösemittelgehalt des Wassers höher ist als von Methanol. Ist der Lösemittelgehalt höher, ist aufgrund erhöhter Beweglichkeit eine verringerte Relaxationszeit zu erwarten. Soll eine quantitative Auswertung der Relaxationszeit durchgeführt werden, muss neben der Konzentrationsabhängigkeit von Viskosität und Elastizitätsmodul berücksichtigt werden, dass das Maxwell-Modell eine starke Vereinfachung eines realen Polymers darstellt. Üblich ist eine detailliertere Modellierung mit Hilfe einer Feder und mehrerer Maxwell-Module, welche parallel geschaltet werden (Wiechert 1893; Del Nobile et al. 2007; Monsia 2011; Renaud et al. 2011).

Alfrey et al. (1966) beschreibt die Relaxationslimitierung bei glasartigen Polymeren. Bei diesen kann in der vorliegenden Arbeit eine Relaxationszeit beobachtet und quantifiziert werden. Die Relaxationslimitierung wird im gummiartigen Zustand bei PVAc und PIB ebenfalls vermutet, diese verläuft aber aufgrund der freieren Beweglichkeit der Polymerketten signifikant schneller, sodass die verwendete Messfrequenz nicht ausreichend ist.

## **6.2 Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit behandelt als zentrales Thema den Stofftransport von Lösemittel in Polymerschichten während der Trocknung. Dabei stehen insbesondere nanometerskalige Schichten im Fokus. Die der Trocknung zugrunde liegenden Mechanismen werden untersucht und deren Auswirkungen auf nanoskalige Schichten werden herausgestellt.

In der Literatur wird bei der Lösemitteldiffusion in Polymeren zwischen diffusionslimitiertem (Case I) und relaxationslimitiertem Stofftransport (Case II) unterschieden. Dabei ist es entscheidend, ob die charakteristische

Diffusionszeit oder die Relaxationszeit höher ist, was anhand der Diffusions-Deborahzahl  $De = \frac{\tau_R}{\tau_D}$  charakterisiert wird. Bei kleiner Deborahzahl diffundiert das Lösemittel gemäß des Fickschen Gesetzes durch das Polymer, wobei der Diffusionskoeffizient vom Stoffsystem, der Temperatur und der Lösemittelkonzentration abhängt. Ist die Deborahzahl groß, dominiert die Relaxation die Kinetik. Relaxation beschreibt den Vorgang der Platzwechsel von Polymerketten bzw. -segmenten, während durch Quellung oder Trocknung eine Volumenänderung des Polymer/Lösemittel-Filmes, welcher ein viskoelastisches Verhalten zeigt, stattfindet. Zahlreiche Modelle zur Beschreibung der Case II-Diffusion existieren dazu in der Literatur, wobei im Allgemeinen ein linearer Verlauf beschrieben wird, bei dem eine Lösemittelfront mit konstanter Geschwindigkeit durch die Polymerschicht wandert.

Bei nanometerskaligen Schichten wird in der Literatur eine erhöhte Glasübergangstemperatur beobachtet, was auf eine Einschränkung der Beweglichkeit von Polymerkettensegmenten innerhalb eines Bereiches von wenigen Nanometern am Substrat zurückgeführt wird. Nicht konsistent dazu sind Berichte, nach denen der Diffusionskoeffizient von Lösemitteln in Polymerschichten schon bei Schichtdicken unter 500 nm um Größenordnungen reduziert ist.

Drei zentrale Hypothesen werden in dieser Arbeit aufgestellt und mit Hilfe geeigneter Experimente und Simulationen überprüft. (1) Es gibt beim Übergang von mikrometer- zu nanometerskaligen Schichten keine Unterschiede bei den grundlegenden Mechanismen (Ficksche Diffusion, Relaxation). Eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten tritt nur innerhalb eines wenige Nanometer dicken Bereiches am Substrat auf. Berichte aus der Literatur, welche einen verringerten Diffusionskoeffizienten schon bei mehreren hundert Nanometern

feststellen, lassen sich mit Relaxationslimitierung erklären, welche bei der Verringerung der Schichtdicke an Relevanz zunimmt. (2) Die Relaxationskinetik lässt sich aufgrund der dünnen Schichten und im Vergleich schnell wandernden Fronten nicht mit einem in der Literatur verbreiteten linearen Verlauf beschreiben, sondern mit Hilfe des viskoelastischen Modells eines Maxwell-Körpers. Daraus resultiert das als Two Stage-Kinetik bekannte Verhalten mit einem exponentiellen Verlauf. (3) Innerhalb des substratnahen Bereiches verläuft die Diffusion nach Fickscher Kinetik mit verringertem Diffusionskoeffizienten. Die Dicke des substratnahen Bereiches ist dünner als 10 nm und unabhängig von der Trockenschichtdicke. Deswegen wirkt sich der Effekt bei Schichten deutlich unter 100 nm signifikant aus.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Messaufbau beinhaltet eine Quarzkristallmikrowaage und ermöglicht erstmals eine gravimetrische in-situ-Messung von Trocknungsverlaufskurven bei nanometerskaligen Polymer-schichten. Die Messtechnik ist universell einsetzbar und weist gegenüber anderen Messmethoden eine deutlich höhere Präzision auf. Bei Trockenschichtdicken zwischen 11 nm und 6700 nm werden zeitliche Änderungen des Lösemittelanteils von bis zu 0,01 % pro Stunde aufgelöst, was Schichtdickenänderungen im Ångströmbereich entspricht.

Bei dem Stoffsystem PVAc/Toluol können die Trocknungsverläufe der untersuchten Filme mit Schichtdicken zwischen 14 nm und 686 nm mit Fickscher Diffusion beschrieben werden, wobei die angepassten Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten für dickere Schichten übereinstimmen. Bei PVP/Methanol (18 nm bis 3200 nm), PIB/Toluol (11 nm bis 2900 nm), PVAc/Methanol (26 nm bis 1600 nm) und PVP/Wasser (13 nm bis 6700 nm) kann eine

minimale Schichtdicke bestimmt werden, ab der Ficksche Diffusion mit einem zu Literaturdaten passenden Diffusionskoeffizienten limitierend ist. Bei niedrigeren Schichtdicken verlaufen die Trocknungsverlaufskurven unabhängig von der Schichtdicke identisch, was die Folge der Relaxationslimitierung ist. Beim PMMA/Toluol (47 nm bis 256 nm) kann aufgrund der langsamen Relaxationskinetik mit der verwendeten Messtechnik keine Schichtdicke mit Diffusionslimitierung erreicht werden. An jeden Trocknungsversuch wird die Simulation angepasst, indem der Diffusionskoeffizient als Funktion vom Lösemittelanteil variiert wird. Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind bei den relaxationslimitierten Trocknungen als scheinbare Diffusionskoeffizienten zu betrachten, welche den zeitlichen Trocknungsverlauf wiedergeben, nicht aber die ausgeglichenen Konzentrationsprofile bei der Relaxation. Scheinbare Diffusionskoeffizienten werden als Maß für die Trocknungskinetik bestimmt, um diffusionslimitierte und relaxationslimitierte Trocknung zu unterscheiden. Bei Schichtdicken über 50 nm tritt bei keinem der Stoffsysteme ein für die Trocknungsverlaufskurve relevanter Einfluss der grenzflächeninduzierten Verringerung der Beweglichkeit der Polymerkettensegmente auf. Durch die Auswahl der Stoffsysteme und Trocknungstemperaturen wird gezeigt, dass beide Mechanismen gleichermaßen deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur, im Grenzbereich und deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur ablaufen. Folglich kann Hypothese (1) bestätigt werden.

Bei PVP/Methanol tritt ab einer maximalen Schichtdicke von 500 nm Relaxationslimitierung auf, bei PIB/Toluol ab 1300 nm, bei PVAc/Methanol ab 750 nm, bei PVP/Wasser ab 180 nm und bei PMMA/Toluol bei allen untersuchten Schichten. Die erhaltenen Trocknungsverlaufskurven sind unabhängig von der Schichtdicke und lassen sich mit der Two Stage-Kinetik beschreiben.

Aus den angepassten Zeitkonstanten kann die Relaxationszeit bestimmt werden. Diese beträgt bei PVP/Methanol  $\tau_R = 7,8$  s, bei PVP/Wasser  $\tau_R = 5$  s und bei PMMA/Toluol  $\tau_R = 4$  h. Die Relaxationskinetik von PVAc/Methanol und PIB/Toluol ist vergleichsweise schnell ( $\tau_R < 2$  s), sodass für eine sichere Bestimmung der Relaxationszeit weitere Messungen mit erhöhter Messfrequenz benötigt werden. Die Ergebnisse bestätigen folglich Hypothese (2).

Bei den Stoffsystemen PIB/Toluol, PVAc/Methanol und PVP/Wasser kann unterhalb einer maximalen Schichtdicke die Trocknungsverlaufskurve in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Im ersten Bereich verdunstet ein Großteil des Lösemittels verglichen mit der Gesamtdauer schnell, sodass der Bereich mit instantaner Trocknung angenähert wird. Das verbleibende Lösemittel trocknet langsam und der Trocknungsverlauf kann mit einer Fickschen Diffusionskinetik beschrieben werden. Es wird angenommen, dass der Anteil des schnell trocknenden Lösemittels sich im oberen Bereich der Schicht befindet, der langsam trocknende Anteil in einem wenige Nanometer dicken Bereich nahe dem Substrat. Anhand der Anpassung eines Zwei-Schicht-Modells an die gemessene Trocknungsverlaufskurve wird der Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich bestimmt, sowie dessen Ausdehnung. Bei PIB/Toluol beträgt bei einer Trockenschichtdicke von 11 nm die Dicke des angenommenen substratnahen Bereiches 3,5 nm mit einem um den Faktor  $10^{-6}$  kleineren Diffusionskoeffizienten als in substratfernen Bereich. Diese Anpassung beschreibt die Trocknungsverläufe von Filmen mit höheren Schichtdicken (26 nm, 123 nm) mit guter Übereinstimmung. Die gleiche Beobachtung wird für das Stoffsystem PVAc/Methanol gemacht. Hier beträgt die Dicke des substratnahen Bereiches 8 nm bei einem um den Faktor  $10^{-5}$  verringerten Diffusionskoeffizienten und es lassen sich die Trocknungsverlaufskurven bei 26 nm und 42 nm

jeweils mit den gleichen Modellparametern beschreiben. Beim Stoffsystem PVP/Wasser ist die grenzflächeninduzierte Verringerung der Beweglichkeit der Polymerkettensegmente bei der dünnsten untersuchten Schicht mit 13 nm zu beobachten, wobei der angenommene substratnahe Bereich eine Dicke von 4,7 nm hat. Eine Anpassung der Diffusionskinetik im substratnahen Bereich wird nicht durchgeführt, da die Relaxation beim PVP langsamer als bei PVAc und PIB ist und nicht mehr als instantan gegenüber der Diffusion angenommen werden kann. Insgesamt bestätigen die Beobachtungen und Modellanpassungen die Hypothese (3), dass innerhalb der Wirklänge des Substrates von wenigen Nanometern Ficksche Diffusion mit reduziertem Diffusionskoeffizienten stattfindet.

Die Hypothesen werden jeweils für unterschiedliche Polymere, unterschiedliche Lösemittel sowie ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur bestätigt, sodass eine Allgemeingültigkeit der zugrundeliegenden Mechanismen zu erwarten ist. Messergebnisse aus der Literatur, nach denen bei Schichtdicken unterhalb mehrerer hundert Nanometer eine verlangsamte Diffusion stattfindet, können mit den gleichen Stoffsystemen experimentell bestätigt werden. Entgegen der Schlussfolgerung von Vogt et al. (2005) und Buss et al. (2015), dass die Ursache immer ein verringerter Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich sei, liefert die vorliegende Arbeit eine neue Erklärung mit dem Zusammenspiel von Diffusion und Relaxation und einer verlangsamten Diffusion in einem nur wenige Nanometer dicken Bereich am Substrat.

Aus der vorliegenden Arbeit wird eine universell einsetzbare Methodik abgeleitet, um die Diffusions- und Relaxationskinetik beliebiger Stoffsysteme zu charakterisieren. Durch die gezielte Variation der Schichtdicke und die Anpassung der Stofftransportmodelle werden der vorherrschende Mechanismus

identifiziert und Modellparameter erhalten, welche die Simulation von Trocknungsprozessen ermöglichen. Die mit nanometerskaligen Schichten bestimmten konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten sind bei der Trocknung dickerer Schichten sowie für die Bearbeitung weiterer Fragestellungen zur Lösemitteldiffusion in Bulk-Materialien anwendbar.

### **6.3 Ausblick**

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaute Messapparatur und die verwendete Methodik zur Identifikation des von der Schichtdicke abhängigen Mechanismus der Limitierung der Trocknungskinetik wird an unterschiedlichen Polymeren und Lösemitteln oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur angewendet. Um die gewonnenen Erkenntnisse mit einer alternativen Messtechnik zu verifizieren, kann ein Rasterelektronenmikroskop, welches mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie ausgestattet ist, dazu verwendet werden, Konzentrationsprofile des Lösemittels über der Höhe in nanometerskaligen Polymerschichten zu messen. Anhand der Konzentrationsprofile ist es möglich, ein detailliertes Stofftransportmodell zu entwickeln und zu validieren, welches Ficksche Diffusion und Relaxation über die Filmdicke aufgelöst berücksichtigt. Dieses kann mit dem in dieser Arbeit verwendeten Zwei-Schicht-Modell kombiniert werden, sodass ein einziges Berechnungsmodell die drei hier untersuchten Stofftransportmechanismen sowie Übergangsbereiche darstellen kann.

Anhand einer dafür entwickelten Methodik wird in der vorliegenden Arbeit für ausgewählte Stoffsysteme abhängig von der Schichtdicke der limitierende Mechanismus der Trocknungskinetik identifiziert und quantifiziert. Während die

Unterscheidung zwischen Diffusions- und Relaxationslimitierung anhand der Diffusions-Deborahzahl möglich ist, sofern für ein Stoffsystem die Relaxationszeit abgeschätzt werden kann, ist die Frage offengeblieben, anhand welcher Kriterien die Existenz eines substratnahen Bereiches mit verlangsamter Diffusionskinetik theoretisch vorhergesagt werden kann.

In zukünftigen Arbeiten sollte untersucht werden, bei welchen weiteren Stoffklassen durch die gravimetrische in-situ-Messung von Trocknungsverlaufskurven an nanometerskaligen Schichten die Charakterisierung der Stofftransportkinetik möglich ist und welches die zugrundeliegenden Mechanismen sind. Beispielsweise in der gedruckten oder organischen Elektronik ist die Stoffklasse der kleinen Moleküle von Bedeutung. Die Kenntnis der Trocknungskinetik bei kleinen Molekülen sowie damit verbunden die Quantifizierung von Restlösemittel ist entscheidend für die Funktionalität und Lebensdauer der Schichten und der daraus aufgebauten Bauteile. Ein anderes Beispiel sind partikuläre Schichten, wobei aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen neben der Absorption von Lösemittel auch Adsorption auftreten kann. Hier sind andere physikalische Mechanismen von Bedeutung, die mit Hilfe der QCM untersucht werden können. Bei partikulären Schichten muss der Gültigkeitsbereich der Sauerbrey-Gleichung beachtet werden. Die Partikel müssen zum Beispiel mit Hilfe eines Polymerbinders am Substrat haften und die maximal analysierbare Schichtdicke beträgt wenige Mikrometer. Folglich ist die Methode nur für Schichten aus Nanopartikeln anwendbar.

Eine Materialklasse für neuartige optoelektronische Bauteile wie beispielsweise Solarzellen sind Perowskite. Zur Herstellung dieser kristallinen Strukturen werden die Komponenten in einer Mischung von Lösemitteln beschichtet, um im Anschluss an die Trocknung zu kristallisieren. Bei gravimetrischen

Sorptions- und Trocknungsversuchen besteht die Herausforderung darin, zwischen den trocknenden Lösemitteln zu unterscheiden sowie Feststoff-Lösemittel-Addukte während der Trocknung und Kristallisation zu identifizieren. Zudem findet auch eine Sublimation einzelner Feststoffkomponenten der Perowskit-Precursorlösung statt. Ein Ansatz kann es sein, während der Trocknung eine Kombination aus QCM-Messung und weiteren in-situ-Methoden zur Charakterisierung der Schicht und zur Identifikation und Quantifizierung der Lösemittel und der Addukte einzusetzen.

Bei den Polymeren PMMA und PVP wird aus den Trocknungsversuchen eine Relaxationszeit bestimmt. Es wird vermutet, dass bei PVAc und PIB ebenfalls eine Relaxationslimitierung vorliegt. Um diese zu bestimmen, sind weitere Trocknungsversuche nötig, bei der die Messfrequenz erhöht wird und die Schichtdicke gezielt so eingestellt wird, dass klar zwischen Diffusionslimitierung, Relaxationslimitierung und Grenzflächeneffekten differenziert werden kann. Um zu untersuchen, ob die Relaxationskinetik von Nanoschichten konsistent mit makroskopischen viskoelastischen Eigenschaften des Polymers ist, werden Stoffdaten wie der Elastizitätsmodul oder die Viskosität als Funktion des Lösemittelgehaltes im Bereich von 0 % bis 20 % Lösemittelanteil benötigt.

Die Trocknungsversuche in dieser Arbeit wurden bei 30 °C, in Einzelfällen bei 40 °C durchgeführt. Eine weitere Variation der Temperatur ist nötig, um die Temperaturabhängigkeit der drei identifizierten Mechanismen zu charakterisieren und mit den gewonnenen Erkenntnissen auch nicht-isotherme Trocknungssimulationen durchführen zu können.

# Literaturverzeichnis

- Alcoutlabi, Mataz/McKenna, Gregory B. (2005). Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Europhysics Letters (EPL)* 17 (15), R461-R524.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/15/R01>.
- Alfrey, Turner/Gurnee, E. F./Lloyd, W. G. (1966). Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 12 (1), 249-261. <https://doi.org/10.1002/polc.5070120119>.
- Arya, Raj Kumar/Tewari, Kshitij/Shukla, Sakshi (2016). Non-Fickian drying of binary polymeric coatings: Depth profiling study using confocal Raman spectroscopy. *Progress in Organic Coatings* 95, 8-19.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.02.004>.
- Atarashi, Hironori/Morita, Hiroshi/Yamazaki, Dai/Hino, Masahiro/Nagamura, Toshihiko/Tanaka, Keiji (2010). Swelling Structure of Thin Poly(methyl methacrylate) Films in Various Alkyl Length Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (5), 881-885.  
<https://doi.org/10.1021/jz100041h>.
- Baehr, Hans Dieter/Stephan, Karl (2013). *Wärme- und Stoffübertragung*. 8. Aufl. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- Bandis, Athinodoros/Inglefield, Paul T./Jones, Alan A./Wen, Wen-Yang (1995). A nuclear magnetic resonance study of dynamics in toluene-polyisobutylene solutions: 1. Penetrant diffusion and Fujita

- theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 33 (10), 1495–1503. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090331006>.
- Bargmann, S./McBride, A. T./Steinmann, P. (2011). Models of Solvent Penetration in Glassy Polymers With an Emphasis on Case II Diffusion. A Comparative Review. *Applied Mechanics Reviews* 64 (1), 58. <https://doi.org/10.1115/1.4003955>.
- Barrena, Esther/Buss, Felix/Perez-Rodriguez, Ana/Sanyal, Monamie/Schmidt-Hansberg, Benjamin/Klein, Michael F. G./Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm/Lemmer, Uli (2017). In situ Studies of Morphology Formation in Solution-Processed Polymer–Fullerene Blends. *Elementary Processes in Organic Photovoltaics. Advances in Polymer Science* 272, 1–24. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-28338-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-28338-8_1).
- Barr-Howell, Barbara D./Gordon, Edward J. (1991). A study of the transport properties of solvent desorption from experimental films using thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta* 180, 147–154. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80383-T](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80383-T).
- Baunach, Michael/Jaiser, Stefan/Cavadini, Philipp/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2015). Local heat transfer characteristics of a slot nozzle array for batch drying of thin films under industrial process conditions. *Journal of Coatings Technology and Research* 12 (5), 915–920. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9712-1>.
- Börnhorst, Tobias/Frankenhauser, Lisa/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2020). Drying kinetic measurements of polymer nanolayers

– Experimental results with a model-based validation and interpretation of solvent diffusion. *Polymer* 200, 122595.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122595>.

Börnhorst, Tobias/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2021). Drying Kinetics from Micrometer- to Nanometer-Scale Polymer Films: A Study on Solvent Diffusion, Polymer Relaxation, and Substrate Interaction Effects. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 37 (19), 6022–6031. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00641>.

Bouchard, Charles/Guerrier, Beatrice/Allain, Catherine/Laschitsch, Alexander/Saby, Anne-Claire/Johannsmann, Diethelm (1998). Drying of glassy polymer varnishes: A quartz resonator study. *Journal of Applied Polymer Science* 69 (11), 2235–2246.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980912)69:11<2235::AID-APP16>3.0.CO;2-Y)

[4628\(19980912\)69:11<2235::AID-APP16>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980912)69:11<2235::AID-APP16>3.0.CO;2-Y).

Brasher, D. M./Kingsbury, A. H. (1954). Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *Journal of Applied Chemistry* 4 (2), 62–72.

<https://doi.org/10.1002/jctb.5010040202>.

Brauer, Heinz/Newes, Dieter (1971). Stoffaustausch einschliesslich chemischer Reaktionen. Aarau/Frankfurt, a.M., Sauerländer.

Brostow, Witold/Chiu, Rachel/Kalogeras, Ioannis M./Vassilikou-Dova, Aglaia (2008). Prediction of glass transition temperatures: Binary

- blends and copolymers. *Materials Letters* 62 (17-18), 3152–3155.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.008>.
- Broz, Pavel (Hg.) (2010). *Polymer-based Nanostructures*. Cambridge, Royal Society of Chemistry.
- Büchi, Felix N./Inaba, Minoru/Schmidt, Thomas J. (2009). *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. s.l., Springer-Verlag.
- Buera, Maria del Pilar/Levi, Guy/Karel, Marcus (1992). Glass transition in poly(vinylpyrrolidone): effect of molecular weight and diluents. *Biotechnology Progress* 8 (2), 144–148.  
<https://doi.org/10.1021/bp00014a008>.
- Buss, Felix (2016). *Zur Lösemitteldiffusion in Polymernanoschichten*. Dissertation.
- Buss, Felix/Göcke, Johannes/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2015). From Micro to Nano Thin Polymer Layers. Thickness and Concentration Dependence of Sorption and the Solvent Diffusion Coefficient. *Macromolecules* 48 (22), 8285–8293.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01648>.
- Campoy-Quiles, Mariano/Ferenczi, Toby/Agostinelli, Tiziano/Etchegoin, Pablo G./Kim, Youngkyoo/Anthopoulos, Thomas D./Stavrinou, Paul N./Bradley, Donal D. C./Nelson, Jenny (2008). Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature materials* 7 (2), 158–164. <https://doi.org/10.1038/nmat2102>.

- Cox, Edwin R. (1923). Pressure-Temperature Chart for Hydrocarbon Vapors. *Industrial & Engineering Chemistry* 15 (6), 592–593.  
<https://doi.org/10.1021/ie50162a013>.
- Crank, J. (1951). Diffusion in media with variable properties. Part III.— Diffusion coefficients which vary discontinuously with concentration. *Trans. Faraday Soc.* 47 (0), 450–461.  
<https://doi.org/10.1039/TF9514700450>.
- Crank, J. (1953). A theoretical investigation of the influence of molecular relaxation and internal stress on diffusion in polymers. *Journal of Polymer Science* 11 (2), 151–168.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1953.120110206>.
- Crank, J. (Hg.) (1977). *Diffusion in polymers*. 3. Aufl. London, Acad. Pr.
- Crank, John (1976). *The mathematics of diffusion*. 2. Aufl. Oxford, Clarendon Press.
- Cussler, E. L. (2009). *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*. 3. Aufl. Cambridge/New York, Cambridge University Press.
- Czanderna, A. W./Thomas, T. M. (1987). A quartz - crystal microbalance apparatus for water sorption by polymers. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 5 (4), 2412–2416. <https://doi.org/10.1116/1.574465>.
- Danner, R. P./High, Martin S. (2010). *Handbook of polymer solution thermodynamics*. New York, Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers.
- Danner, R. P./Tihminlioglu, F./Surana, R. K./Duda, J. L. (1998). *Inverse gas chromatography applications in polymer-solvent systems*.

Fluid Phase Equilibria 148 (1-2), 171–188.

[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00203-9).

Del Nobile, M. A./Chillo, S./Mentana, A./Baiano, A. (2007). Use of the generalized Maxwell model for describing the stress relaxation behavior of solid-like foods. *Journal of Food Engineering* 78 (3), 978–983. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.011>.

DeMaggio, G. B./Frieze, W. E./Gidley, D. W./Zhu, Ming/Hristov, H. A./Yee, A. F. (1997). Interface and Surface Effects on the Glass Transition in Thin Polystyrene Films. *Physical Review Letters* 78 (8), 1524–1527. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1524>.

Domack, Arno/Johannsmann, Diethelm (1996). Plastification during sorption of polymeric thin films: A quartz resonator study. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 80 (5), 2599–2604. <https://doi.org/10.1063/1.363176>.

Doraiswamy, L. K. (2001). *Organic synthesis engineering*. New York, Oxford University Press.

Eastman, Scott A./Kim, Sangcheol/Page, Kirt A./Rowe, Brandon W./Kang, Shuhui/Soles, Christopher L./Yager, Kevin G. (2012). Effect of Confinement on Structure, Water Solubility, and Water Transport in Nafion Thin Films. *Macromolecules* 45 (19), 7920–7930. <https://doi.org/10.1021/ma301289v>.

Edwards, David A. (1998). Trapping Skinning in Polymers\_ Theoretical Predictions. *Chemical Engineering Communications* 166 (1), 201–216. <https://doi.org/10.1080/00986449808912387>.

- Efron, Nathan (2010). Contact lens practice. 2. Aufl. St. Louis, Mo., Butterworth Heineman.
- Ellison, C. J./Kim, S. D./Hall, D. B./Torkelson, J. M. (2002). Confinement and processing effects on glass transition temperature and physical aging in ultrathin polymer films: novel fluorescence measurements. *The European physical journal. E, Soft matter* 8 (2), 155–166. <https://doi.org/10.1140/epje/i2001-10057-y>.
- Ellison, Christopher J./Mundra, Manish K./Torkelson, John M. (2005). Impacts of Polystyrene Molecular Weight and Modification to the Repeat Unit Structure on the Glass Transition–Nanoconfinement Effect and the Cooperativity Length Scale. *Macromolecules* 38 (5), 1767–1778. <https://doi.org/10.1021/ma047846y>.
- Ellison, Christopher J./Torkelson, John M. (2003). The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nature materials* 2 (10), 695–700. <https://doi.org/10.1038/nmat980>.
- Eser, Jochen C./Wirsching, Tobias/Weidler, Peter G./Altvater, Andreas/Börnhorst, Tobias/Kumberg, Jana/Schöne, Gerrit/Müller, Marcus/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2019). Moisture Adsorption Behavior in Anodes for Li - Ion Batteries. *Energy Technology* 73, 1801162. <https://doi.org/10.1002/ente.201801162>.
- Fick, Adolf (1855). Ueber Diffusion. *Annalen der Physik* 170 (1), 59–86. <https://doi.org/10.1002/andp.18551700105>.

- Flory, Paul J. (1942). Thermodynamics of High Polymer Solutions. The Journal of Chemical Physics 10 (1), 51–61.  
<https://doi.org/10.1063/1.1723621>.
- Flory, Paul J. (1970). Fifteenth Spiers Memorial Lecture. Thermodynamics of polymer solutions. Discussions of the Faraday Society 49, 7.  
<https://doi.org/10.1039/DF9704900007>.
- Fogel, R./Limson, J. L. (2011). Probing fundamental film parameters of immobilized enzymes--towards enhanced biosensor performance. Part I--QCM-D mass and rheological measurements. Enzyme and microbial technology 49 (2), 146–152.  
<https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2011.05.011>.
- Forrest/Dalnoki-Veress/Stevens/Dutcher (1996). Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. Physical Review Letters 77 (10), 2002–2005.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.2002>.
- Frisch, H. L. (1980). Sorption and transport in glassy polymers-a review. Polymer Engineering and Science 20 (1), 2–13.  
<https://doi.org/10.1002/pen.760200103>.
- Frisch, H. L./Wang, T. T./Kwei, T. K. (1969). Diffusion in glassy polymers. II. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics 7 (5), 879–887. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160070512>.
- Fryer, David S./Peters, Richard D./Kim, Eui Jun/Tomaszewski, Jeanne E./Pablo, Juan J. de/Nealey, Paul F./White, Chris C./Wu, Wen-li (2001). Dependence of the Glass Transition Temperature of

- Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness. *Macromolecules* 34 (16), 5627–5634. <https://doi.org/10.1021/ma001932q>.
- Fujii, Yoshihisa/Nagamura, Toshihiko/Tanaka, Keiji (2010). Relaxation behavior of poly(methyl methacrylate) at a water interface. *The journal of physical chemistry. B* 114 (10), 3457–3460. <https://doi.org/10.1021/jp909373g>.
- Fujita, Hiroshi (1961). Diffusion in polymer-diluent systems. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Advances in Polymer Science* 3/1, 1–47. <https://doi.org/10.1007/BFb0050514>.
- Fukao/Miyamoto (2000). Glass transitions and dynamics in thin polymer films: dielectric relaxation of thin films of polystyrene. *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* 61 (2), 1743–1754. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.61.1743>.
- Fuller, Edward N./Schettler, Paul D./Giddings, J. Calvin. (1966). NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS. *Industrial & Engineering Chemistry* 58 (5), 18–27. <https://doi.org/10.1021/ie50677a007>.
- Gao, Li-Li/Li, Cheng-Xin/Li, Chang-Jiu/Yang, Guan-Jun (2017). Large-area high-efficiency perovskite solar cells based on perovskite films dried by the multi-flow air knife method in air. *J. Mater. Chem. A* 5 (4), 1548–1557. <https://doi.org/10.1039/c6ta09565h>.
- Goldstein, R. J./Cho, H. H. (1995). A review of mass transfer measurements using naphthalene sublimation. *Experimental Thermal and*

Fluid Science 10 (4), 416–434. [https://doi.org/10.1016/0894-1777\(94\)00071-F](https://doi.org/10.1016/0894-1777(94)00071-F).

- Gray, Fiona M. (1991). Solid polymer electrolytes. Fundamentals and technological applications. New York, Wiley-VCH.
- Grohens, Y./Hamon, L./Reiter, G./Soldera, A./Holl, Y. (2002). Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultrathin polymer films. The European physical journal. E, Soft matter 8 (2), 217–224. <https://doi.org/10.1140/epje/i2001-10088-4>.
- Grube, Eberhard/Silber, Sigmund/Hauptmann, Karl Eugen/Mueller, Ralf/Buellesfeld, Lutz/Gerckens, Ulrich/Russell, Mary E. (2003). TAXUS I: six- and twelve-month results from a randomized, double-blind trial on a slow-release paclitaxel-eluting stent for de novo coronary lesions. Circulation 107 (1), 38–42. <https://doi.org/10.1161/01.CIR.0000047700.58683.A1>.
- Guedes, Rui Miranda (2011). Creep and fatigue in polymer matrix composites. Oxford, Woodhead Pub.
- Güldal, Nusret S./Kassar, Thaer/Berlinghof, Marvin/Ameri, Tayebeh/Osvet, Andres/Pacios, Roberto/Li Destri, Giovanni/Unruh, Tobias/Brabec, Christoph J. (2016). Real-time evaluation of thin film drying kinetics using an advanced, multi-probe optical setup. Journal of Materials Chemistry C 4 (11), 2178–2186. <https://doi.org/10.1039/C5TC03448E>.
- Hall, David B./Torkelson, John M. (1998). Small Molecule Probe Diffusion in Thin and Ultrathin Supported Polymer Films. Macromolecules 31 (25), 8817–8825. <https://doi.org/10.1021/ma9812128>.

- Hansen, Charles M. (2010). The significance of the surface condition in solutions to the diffusion equation: explaining “anomalous” sigmoidal, Case II, and Super Case II absorption behavior. *European Polymer Journal* 46 (4), 651–662. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.12.008>.
- Hayduk, Walter/Laudie, Harry (1974). Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal* 20 (3), 611–615. <https://doi.org/10.1002/aic.690200329>.
- Hildebrand, Joel H./Scott, Robert L. (1962). *Regular Solutions*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall.
- Hong, Seong U./Barbari, Timothy A. (2001). Transport of toluene/methyl ethyl ketone mixtures in polyisobutylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39 (9), 908–914. <https://doi.org/10.1002/polb.1065>.
- Hong, Seong-Uk/Benesi, Alan J./Duda, J. L. (1996). Use of Solvent Free-Volume Parameters from  $^{13}\text{C}$  Relaxation to Study Polymer/Solvent Diffusion Behavior. *Polymer International* 39 (3), 243–249. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199603\)39:3<243::AID-PI510>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199603)39:3<243::AID-PI510>3.0.CO;2-J).
- Hopfenberg, Harold B. (1974). Permeability of Plastic Films and Coatings. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2877-3>.
- Hori, Koichiro/Matsuno, Hisao/Tanaka, Keiji (2011). Sorption kinetics of methanol in thin poly(methyl methacrylate) films studied by optical reflectivity. *Soft Matter* 7 (21), 10319. <https://doi.org/10.1039/c1sm06098h>.

- Huggins, Maurice L. (1942). THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF LONG-CHAIN COMPOUNDS. *Annals of the New York Academy of Sciences* 43 (1), 1–32.  
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1942.tb47940.x>.
- Jacques, C. H. M./Hopfenberg, H. B./Stannett, V. (1974). Super Case II Transport of Organic Vapors in Glassy Polymers 12, 73–86.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2877-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2877-3_6).
- Jaiser, Stefan/Friske, Anatolij/Baunach, Michael/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2017). Development of a three-stage drying profile based on characteristic drying stages for lithium-ion battery anodes. *Drying Technology* 35 (10), 1266–1275.  
<https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1248975>.
- Jeck, Sandra/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm/Kind, Matthias (2011). Water sorption in poly(vinyl alcohol) membranes. An experimental and numerical study of solvent diffusion in a crosslinked polymer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50 (5-6), 543–550.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.09.004>.
- Jing, Benxin/Zhao, Jiang/Wang, Yan/Yi, Xin/Duan, Huiling (2010). Water-swelling-induced morphological instability of a supported polymethyl methacrylate thin film. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (11), 7651–7655.  
<https://doi.org/10.1021/la1004566>.

- Johannsmann, Diethelm (2015). *The Quartz Crystal Microbalance in Soft Matter Research. Fundamentals and Modeling*. Cham, Springer International Publishing.
- Kachel, Sibylle (2018). *Water absorption and transport in protein-polymer mixtures for biosensor films*. München, Verlag Dr. Hut.
- Katkov, Igor I./Levine, Fred (2004). Prediction of the glass transition temperature of water solutions: comparison of different models. *Cryobiology* 49 (1), 62–82. <https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2004.05.004>.
- Katzir, Shaul (2016). Pursuing frequency standards and control: the invention of quartz clock technologies. *Annals of Science* 73 (1), 1–39. <https://doi.org/10.1080/00033790.2015.1008044>.
- Keddie, J. L./Jones, R. A. L./Cory, R. A. (1994). Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films. *Europhysics Letters (EPL)* 27 (1), 59–64. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/27/1/011>.
- Kennerley, M.G (1969). A technique for the measurement of the water adsorption of small amounts of hygroscopic materials. Water adsorption isotherm of polyglycine. *Polymer* 10, 833–840. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90112-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(69)90112-8).
- Krenn, J./Scharfer, P./Kind, M./Schabel, W. (2009). Drying of solvent-borne coatings with pre-loaded drying gas. *The European Physical Journal Special Topics* 166 (1), 45–48. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-00876-0>.

- Krenn, Joachim/Baesch, Susanna/Schmidt-Hansberg, Benjamin/Bauch, Michael/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2011). Numerical investigation of the local mass transfer on flat plates in laminar flow. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50 (5-6), 503–508.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.10.002>.
- Kumberg, Jana/Müller, Marcus/Diehm, Ralf/Spiegel, Sandro/Wachsmann, Christian/Bauer, Werner/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2019). Drying of Lithium - Ion Battery Anodes for Use in High - Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation. *Energy Technology* 7 (11), 1900722. <https://doi.org/10.1002/ente.201900722>.
- Kwei, T. K./Wang, Tsuey T./Zupko, H. M. (1972). Diffusion in Glassy Polymers. V. Combination of Fickian and Case II Mechanisms. *Macromolecules* 5 (5), 645–646.  
<https://doi.org/10.1021/ma60029a022>.
- Laatikainen, M./Lindström, M. (1986). Measurement of sorption in polymer membranes with a quartz crystal microbalance. *Journal of Membrane Science* 29 (2), 127–141.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82464-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82464-3).
- Langer, Robert/Tirrell, David A. (2004). Designing materials for biology and medicine. *Nature* 428 (6982), 487–492.  
<https://doi.org/10.1038/nature02388>.
- Lee, Wen-Jay/Chang, Jee-Gong/Ju, Shin-Pon (2010). Hydrogen-bond structure at the interfaces between water/poly(methyl

- methacrylate), water/poly(methacrylic acid), and water/poly(2-aminoethylmethacrylamide). *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (15), 12640–12647.  
<https://doi.org/10.1021/la904898v>.
- Lee, Wen-Jay/Ju, Shin-Pon (2009). Penetration and adsorption of a water droplet causing local deformation of the poly(methyl methacrylate) surface. *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (40), 13269–13278. <https://doi.org/10.1021/jp900657s>.
- Leonov, A. I. (1976). Nonequilibrium thermodynamics and rheology of viscoelastic polymer media. *Rheologica Acta* 15 (2), 85–98.  
<https://doi.org/10.1007/BF01517499>.
- Liebich, R./Scholz, A./Wieschalla, M. (2012). Rotors supported by elastomer-ring-dampers – experimental and numerical investigations. 10th International Conference on Vibrations in Rotating Machinery 10, 443–453.  
<https://doi.org/10.1533/9780857094537.7.443>.
- Long, F. A./Richman, David (1960). Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena 1,2. *Journal of the American Chemical Society* 82 (3), 513–519. <https://doi.org/10.1021/ja01488a002>.
- Ludwig, I./Schabel, Wilhelm/Kind, M./Castaing, J.-C./Ferlin, P. (2007). Drying and film formation of industrial waterborne latices. *AIChE Journal* 53 (3), 549–560. <https://doi.org/10.1002/aic.11098>.
- Lvov, Yuri/Decher, Gero/Moehwald, Helmuth (1993). Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer

deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 9 (2), 481–486. <https://doi.org/10.1021/la00026a020>.

Malhotra, S. L./Minh, Ly/Blanchard, L. P. (1983). Thermal Decomposition and Glass Transition Temperature of Poly(methyl Methacrylate) and Poly(isobutyl Methacrylate). *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 19 (4), 579–600. <https://doi.org/10.1080/10601328308056536>.

Mamaliga, Ioan/Schabel, Wilhelm/Kind, Matthias (2004). Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43 (6), 753–763. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00077-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00077-1).

Masaro, L./Zhu, X.X (1999). Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science* 24 (5), 731–775. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00016-7).

Masuoka, Hirokatsu/Murashige, Nobuaki/Yorizane, Masahiro (1984). Measurement of solubility of organic solvents in polyisobutylene using the piezoelectric-quartz sorption method. *Fluid Phase Equilibria* 18 (2), 155–169. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)87004-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)87004-1).

Merklein, Lisa/Eser, Jochen C./Börnhorst, Tobias/Könnecke, Niklas/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2021). Different dominating mass transport mechanisms for drying and sorption of

- toluene-PMMA films – Visualized with Raman spectroscopy. *Polymer* 222, 123640. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123640>.
- Merklein, Lisa/Mink, Marvin/Kourkoulos, Dimitrios/Ulber, Benjamin/Raupp, Sebastian M./Meerholz, Klaus/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2019). Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers. *Journal of Coatings Technology and Research* 309 (5741), 1728. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00225-2>.
- Monsia, Marc Delphin (2011). A Simplified Nonlinear Generalized Maxwell Model for Predicting the Time Dependent Behavior of Viscoelastic Materials. *World Journal of Mechanics* 01 (03), 158–167. <https://doi.org/10.4236/wjm.2011.13021>.
- Mukherjee, M./Souheib Chebil, M./Delorme, Nicolas/Gibaud, Alain (2013). Power law in swelling of ultra-thin polymer films. *Polymer* 54 (17), 4669–4674. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.025>.
- Navarri, P./Andrieu, J. (1993). High-intensity infrared drying study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 32 (5), 319–325. [https://doi.org/10.1016/0255-2701\(93\)85016-9](https://doi.org/10.1016/0255-2701(93)85016-9).
- Neubig, Bernd/Briese, Wolfgang (1997). *Das große Quarzkochbuch. Quarze, Quarzoszillatoren, Quarz- und Oberflächenwellenfilter (SAW), Meßtechnik ; mit 23 Tabellen.* Feldkirchen, Franzis.
- Nicolson, Paul C./Vogt, Jürgen (2001). Soft contact lens polymers: an evolution. *Biomaterials* 22 (24), 3273–3283. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00165-X).

- Notley, Shannon M./Eriksson, Malin/Wågberg, Lars (2005). Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements. *Journal of colloid and interface science* 292 (1), 29–37.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.057>.
- Okazaki, Morio/Shioda, Katashi/Masuda, Keizo/Toei, Ryozo (1974). Drying Mechanism of Coated Film of Polymer Solution. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 7 (2), 99–105.  
<https://doi.org/10.1252/jcej.7.99>.
- Papanicolaou, G. C./Zaoutsos, S. P. (2019). Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites. In: G. C. Papanicolaou/S. P. Zaoutsos (Hg.). *Viscoelastic constitutive modeling of creep and stress relaxation in polymers and polymer matrix composites*. Elsevier, 3–59.
- Park, Chul Ho/Kim, Jae Hyun/Ree, Moonhor/Sohn, Byeong-Hyeok/Jung, Jin Chul/Zin, Wang-Cheol (2004). Thickness and composition dependence of the glass transition temperature in thin random copolymer films. *Polymer* 45 (13), 4507–4513.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.048>.
- Pei, Q./Yang, Y./Yu, G./Zhang, C./Heeger, A. J. (1996). Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of a Light-Emitting p-n Junction. *Journal of the American Chemical Society* 118 (16), 3922–3929. <https://doi.org/10.1021/ja953695q>.

- Peterlin, A. (1965). Diffusion in a network with discontinuous swelling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 3 (12), 1083–1087. <https://doi.org/10.1002/pol.1965.110031222>.
- Peterlin, Anton (1977). Diffusion with discontinuous swelling III. Type II diffusion as a particular solution of conventional diffusion equation. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry* 81A (2/3), 243. <https://doi.org/10.6028/jres.081A.013>.
- Petropoulos, J. H./Roussis, P. P. (1978). The influence of transverse differential swelling stresses on the kinetics of sorption of penetrants by polymer membranes. *Journal of Membrane Science* 3 (2), 343–356. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83032-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83032-X).
- Qiao, Jinli/Okada, Tatsuhiro (2008). *Hydrocarbon polymer electrolytes for fuel cell applications*. New York, Nova Science Publishers.
- Räderer, M. (2002). A thin film dryer approach for the determination of water diffusion coefficients in viscous products. *Chemical Engineering Journal* 86 (1-2), 185–191. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00288-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00288-1).
- Ramakrishna, Seeram/Ma, Zuwei/Matsuura, Takeshi (2011). *Polymer membranes in biotechnology. Preparation, functionalization and application*. London, ICP Imperial College Press.
- Raupp, Sebastian M./Kitz, Paul G./Siebel, David K./Wunsch, Alexander/Merklein, Lisa/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2019). Modeling of interdiffusion in poly(vinyl acetate)–poly(methyl methacrylate)–toluene multicomponent systems. *Journal of*

Applied Polymer Science 136 (8), 47092.

<https://doi.org/10.1002/app.47092>.

Reiner, M. (1964). The Deborah Number. *Physics Today* 17 (1), 62.

<https://doi.org/10.1063/1.3051374>.

Renaud, Franck/Dion, Jean-Luc/Chevallier, Gaël/Tawfiq, Imad/Lemaire, Rémi (2011). A new identification method of viscoelastic behavior: Application to the generalized Maxwell model. *Mechanical Systems and Signal Processing* 25 (3), 991–1010.

<https://doi.org/10.1016/j.ymsp.2010.09.002>.

Reviakine, Ilya/Johannsmann, Diethelm/Richter, Ralf P. (2011). Hearing what you cannot see and visualizing what you hear: interpreting quartz crystal microbalance data from solvated interfaces. *Analytical chemistry* 83 (23), 8838–8848.

<https://doi.org/10.1021/ac201778h>.

Rodríguez, Oscar/Fornasiero, Francesco/Arce, Alberto/Radke, Clayton J./Prausnitz, John M. (2003). Solubilities and diffusivities of water vapor in poly(methylmethacrylate), poly(2-hydroxyethylmethacrylate), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(acrylonitrile). *Polymer* 44 (20), 6323–6333. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00654-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00654-2).

Růžička, Květoslav/Fulem, Michal/Růžička, Vlastimil (2005). Recommended Vapor Pressure of Solid Naphthalene. *Journal of Chemical & Engineering Data* 50 (6), 1956–1970.

<https://doi.org/10.1021/jc050216m>.

- Saeki, S./Holste, J. C./Bonner, D. C. (1981). Sorption of organic vapors by polystyrene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19 (2), 307–320. <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190211>.
- Samanta, Tanusree/Mukherjee, M. (2011). Swelling Dynamics of Ultrathin Films of Strong Polyelectrolytes. *Macromolecules* 44 (10), 3935–3941. <https://doi.org/10.1021/ma200240t>.
- Sano, Yuji/Keey, R. B. (1982). The drying of a spherical particle containing colloidal material into a hollow sphere. *Chemical Engineering Science* 37 (6), 881–889. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(82\)80176-0](https://doi.org/10.1016/0009-2509(82)80176-0).
- Sauerbrey, Günter (1959). Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* 155 (2), 206–222. <https://doi.org/10.1007/BF01337937>.
- Saure, R./Wagner, G. R./Schlünder, E.-U. (1998). Drying of solvent-borne polymeric coatings: II. Experimental results using FTIR spectroscopy. *Surface and Coatings Technology* 99 (3), 257–265. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00565-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00565-3).
- Schabel, W. (2005). Inverse Mikro-Raman-Spektroskopie - Eine neue Messmethode zur Untersuchung lokaler Stofftransportvorgänge in dünnen Filmen, Folien und Membranen. *Chemie Ingenieur Technik* 77 (12), 1915–1926. <https://doi.org/10.1002/cite.200500060>.
- Schabel, W./Mamaliga, I./Kind, M. (2003). Messungen von Sorptionsisothermen und Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen. *Chemie*

Ingenieur Technik 75 (12), 36–41.

<https://doi.org/10.1002/cite.200390017>.

Schabel, Wilhelm (2004). Trocknung von Polymerfilmen. Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie. Dissertation. Aachen, Shaker.

Schabel, Wilhelm/Ludwig, I./Kind, M. (2004). Measurements of Concentration Profiles in Polymeric Solvent Coatings by Means of an Inverse Confocal Micro Raman Spectrometer—Initial Results. *Drying Technology* 22 (1-2), 285–294. <https://doi.org/10.1081/DRT-120028234>.

Schabel, Wilhelm/Scharfer, Philip/Kind, Matthias/Mamaliga, Ioan (2007). Sorption and diffusion measurements in ternary polymer-solvent-solvent systems by means of a magnetic suspension balance—Experimental methods and correlations with a modified Flory-Huggins and free-volume theory. *Chemical Engineering Science* 62 (8), 2254–2266. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.12.062>.

Scharfer, Philip (2003). Messung und Simulation von Konzentrationsprofilen bei der Trocknung von Polymerbeschichtungen mit Hilfe der Konfokalen-Mikro-Raman-Spektroskopie. Diplomarbeit. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie.

Scharfer, Philip (2009). Zum Stofftransport in Brennstoffzellenmembranen. Untersuchungen mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie. Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2009. Karlsruhe, KIT Scientific Publ.

- Schlünder, Ernst-Ulrich (1996). Einführung in die Stoffübertragung. 2. Aufl. Braunschweig, Vieweg.
- Schmidt-Hansberg, Benjamin (2012). Process-structure-property relationship of polymer-fullerene bulk heterojunction films for organic solar cells. Drying process, film structure and optoelectronic properties. KIT, Karlsruhe Inst. für Technologie, Diss.--Karlsruhe, 2012. Göttingen, Cuvillier.
- Schmidt-Hansberg, Benjamin/Baunach, Michael/Krenn, Joachim/Walheim, Stefan/Lemmer, Uli/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2011a). Spatially resolved drying kinetics of multi-component solution cast films for organic electronics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50 (5-6), 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.12.012>.
- Schmidt-Hansberg, Benjamin/Klein, Michael F. G./Sanyal, Monamie/Buss, Felix/de Medeiros, Gustavo Q. G./Munuera, Carmen/Vorobiev, Alexei/Colsmann, Alexander/Scharfer, Philip/Lemmer, Uli/Barrena, Esther/Schabel, Wilhelm (2012). Structure Formation in Low-Bandgap Polymer. Fullerene Solar Cell Blends in the Course of Solvent Evaporation. *Macromolecules* 45 (19), 7948–7955. <https://doi.org/10.1021/ma300945k>.
- Schmidt-Hansberg, Benjamin/Sanyal, Monamie/Klein, Michael F. G./Pfaff, Marina/Schnabel, Natalie/Jaiser, Stefan/Vorobiev, Alexei/Müller, Erich/Colsmann, Alexander/Scharfer, Philip/Gerthsen, Dagmar/Lemmer, Uli/Barrena, Esther/Schabel, Wilhelm (2011b). Moving through the phase diagram: morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for

organic solar cells. *ACS nano* 5 (11), 8579–8590.

<https://doi.org/10.1021/nn2036279>.

Schünemann, Jan-Hinnerk (2015). Modell zur Bewertung der Herstellkosten von Lithiumionenbatteriezellen. Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2015. Göttingen, Sierke.

Shenoy, Aroon V. (2018). Heat transfer to non-Newtonian fluids. Fundamentals and analytical expressions. Weinheim, Germany, Wiley-VCH.

Siebel, David Kaspar (2017). Zur Mehrkomponentendiffusion in Polymer-Lösemittel-Systemen. Untersuchungen im Kontext der Polymerfilmtrocknung mittels inverser Mikro-Raman-Spektroskopie. München, Verlag Dr. Hut.

Siebel, David/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm (2015). Determination of Concentration-Dependent Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems. Analysis of Concentration Profiles Measured by Raman Spectroscopy during Single Drying Experiments Excluding Boundary Conditions and Phase Equilibrium. *Macromolecules* 48 (23), 8608–8614. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02144>.

Sotier, Stefan (1992). Schwingquarz - Schichtdickenmessung. *Vakuum in Forschung und Praxis* 4 (3), 182–188.  
<https://doi.org/10.1002/vipr.2230040306>.

Steele, B. C./Heinzel, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414 (6861), 345–352. <https://doi.org/10.1038/35104620>.

- Stephan, Peter/Schaber, Karlheinz/Stephan, Karl/Maying, Franz (2017). *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- Sugimoto, I./Nakamura, M./Kasai, N./Katoh, T. (2000). Gas-sorption effects on plasma polymer films characterized by XPS and quartz crystal resonator. *Polymer* 41 (2), 511–522.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00192-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00192-5).
- Sugisaki, Masayasu/Suga, Hiroshi/Seki, S<sup>y</sup>uzô (1968). Calorimetric Study of the Glassy State. III. Novel Type Calorimeter for Study of Glassy State and Heat Capacity of Glassy Methanol. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 41 (11), 2586–2591.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.41.2586>.
- Sun, Yi/Kwok, Yien C. (2006). Polymeric microfluidic system for DNA analysis. *Analytica chimica acta* 556 (1), 80–96.  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.09.035>.
- Surana, Rahul K./Danner, Ronald P./Duda, J. Larry (1998). Diffusion and Equilibrium Measurements in Ternary Polymer–Solvent–Solvent Systems Using Inverse Gas Chromatography. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (8), 3203–3207.  
<https://doi.org/10.1021/ie9708079>.
- Sutherland, Ken (2008). *Filters and filtration handbook*. 5. Aufl. Oxford, Elsevier.
- Tanaka, Keiji/Fujii, Yoshihisa/Atarashi, Hironori/Akabori, Kei-ichi/Hino, Masahiro/Nagamura, Toshihiko (2008). Nonsolvents cause

- swelling at the interface with poly(methyl methacrylate) films. *Langmuir* 24 (1), 296–301. <https://doi.org/10.1021/la702132t>.
- Tapavicza, Stefan Von/Prausnitz, John M. (1975). Thermodynamik von Polymerlösungen: Eine Einführung. *Chemie Ingenieur Technik* 47 (13), 552–562. <https://doi.org/10.1002/cite.330471304>.
- Tateishi, Yohei/Kai, Naoki/Noguchi, Hidenori/Uosaki, Kohei/Nagamura, Toshihiko/Tanaka, Keiji (2010). Local conformation of poly(methyl methacrylate) at nitrogen and water interfaces. *Polym. Chem.* 1 (3), 303–311. <https://doi.org/10.1039/B9PY00227H>.
- Taylor, Ross/Krishna, Rajamani (1993). Multicomponent mass transfer. New York, Wiley.
- Ternes, Simon/Börnhorst, Tobias/Schwenzer, Jonas A./Hossain, Ihteaz M./Abzieher, Tobias/Mehlmann, Waldemar/Lemmer, Uli/Scharfer, Philip/Schabel, Wilhelm/Richards, Bryce S./Paetzold, Ulrich W. (2019). Drying Dynamics of Solution - Processed Perovskite Thin - Film Photovoltaics. In *Situ Characterization, Modeling, and Process Control. Advanced Energy Materials* 37, 1901581. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901581>.
- Thomas, N. L./Windle, A. H. (1980). A deformation model for Case II diffusion. *Polymer* 21 (6), 613–619. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90316-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90316-X).
- Thomas, N.L./Windle, A.H (1982). A theory of case II diffusion. *Polymer* 23 (4), 529–542. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90093-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90093-3).

- Thomas, Noreen/Windle, A. H. (1978). Transport of methanol in poly(methyl methacrylate). *Polymer* 19 (3), 255–265.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90218-5).
- Trivedi, R. H./Werner, L./Apple, D. J./Pandey, S. K./Izak, A. M. (2002). Post cataract-intraocular lens (IOL) surgery opacification.
- van Zanten, J. H./Wallace/Wu (1996). Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films. *Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* 53 (3), R2053-R2056.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.53.R2053>.
- VDI Wärmeatlas (Hg.) (2013). VDI-Wärmeatlas. Mit 320 Tabellen. 11. Aufl. Berlin, Springer Vieweg.
- Vinjamur, Madhu/Cairncross, Richard A. (2001). A HIGH AIRFLOW DRYING EXPERIMENTAL SET-UP TO STUDY DRYING BEHAVIOR OF POLYMER SOLVENT COATINGS. *Drying Technology* 19 (8), 1591–1612. <https://doi.org/10.1081/DRT-100107261>.
- Vinjamur, Madhu/Cairncross, Richard A. (2002). Experimental investigations of trapping skinning. *Journal of Applied Polymer Science* 83 (10), 2269–2273. <https://doi.org/10.1002/app.10141>.
- Vogt, Bryan D./Soles, Christopher L./Lee, Hae-Jeong/Lin, Eric K./Wu, Wen-li (2004). Moisture Absorption and Absorption Kinetics in Polyelectrolyte Films. Influence of Film Thickness. *Langmuir* 20 (4), 1453–1458. <https://doi.org/10.1021/la035239i>.
- Vogt, Bryan D./Soles, Christopher L./Lee, Hae-Jeong/Lin, Eric K./Wu, Wen-li (2005). Moisture absorption into ultrathin hydrophilic

- polymer films on different substrate surfaces. *Polymer* 46 (5), 1635–1642. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.114>.
- Vrentas, J. S./Duda, J. L. (1977a). Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 15 (3), 403–416. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150302>.
- Vrentas, J. S./Duda, J. L. (1977b). Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 15 (3), 417–439. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150303>.
- Vrentas, J. S./Duda, J. L. (1977c). Diffusion in polymer-solvent systems. III. Construction of Deborah number diagrams. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 15 (3), 441–453. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150304>.
- Vrentas, J. S./Duda, J. L. (1978). A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 22 (8), 2325–2339. <https://doi.org/10.1002/app.1978.070220823>.
- Vrentas, J. S./Jarzebski, C. M./Duda, J. L. (1975). A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems. *AIChE Journal* 21 (5), 894–901. <https://doi.org/10.1002/aic.690210510>.
- Wagner, Georg R. (2000). Trocknung lösemittelhaltiger Polymerbeschichtungen. Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 1999. Aachen, Shaker.

- Wang, T. T./Kwei, T. K./Frisch, H. L. (1969). Diffusion in glassy polymers. III. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 7 (12), 2019–2028. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.160071204>.
- Wang, Tao/Dunbar, Alan D. F./Staniec, Paul A./Pearson, Andrew J./Hopkinson, Paul E./MacDonald, J. Emyr/Lilliu, Samuele/Pizzey, Claire/Terrill, Nicholas J./Donald, Athene M./Ryan, Anthony J./Jones, Richard A. L./Lidzey, David G. (2010). The development of nanoscale morphology in polymer:fullerene photovoltaic blends during solvent casting. *Soft Matter* 6 (17), 4128. <https://doi.org/10.1039/c0sm00343c>.
- Wiechert, E. (1893). Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur. *Annalen der Physik* 286 (10), 335–348. <https://doi.org/10.1002/andp.18932861011>.
- Wijlhuizen, A. E./Kerkhof, P.J.A.M./Bruin, S. (1979). Theoretical study of the inactivation of phosphatase during spray drying of skim-milk. *Chemical Engineering Science* 34 (5), 651–660. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85110-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85110-6).
- Wilke, C. R./Chang, Pin (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* 1 (2), 264–270. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>.
- Wong, Howard C./Campbell, Scott W./Bhethanabotla, Venkat R. (1997). Sorption of benzene, toluene and chloroform by poly(styrene) at 298.15 K and 323.15 K using a quartz crystal balance. *Fluid Phase Equilibria* 139 (1-2), 371–389. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00158-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00158-1).

- Wypych, George (Hg.) (2016). Handbook of polymers. Toronto, ChemTec Publishing.
- Yamamura, Masato/Ohara, Keiji/Mawatari, Yoshihide/Kage, Hiroyuki (2009). Measuring the Drying Rate of Liquid Film Coatings Using Heat Flux Method. *Drying Technology* 27 (6), 817–820. <https://doi.org/10.1080/07373930902901687>.
- Yamamuro, Osamu/Tsukushi, Itaru/Lindqvist, Anna/Takahara, Shuichi/Ishikawa, Mariko/Matsuo, Takasuke (1998). Calorimetric Study of Glassy and Liquid Toluene and Ethylbenzene: Thermodynamic Approach to Spatial Heterogeneity in Glass-Forming Molecular Liquids †. *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (9), 1605–1609. <https://doi.org/10.1021/jp973439v>.
- Zettl, Ute/Knoll, Armin/Tsarkova, Larisa (2010). Effect of confinement on the mesoscale and macroscopic swelling of thin block copolymer films. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (9), 6610–6617. <https://doi.org/10.1021/la903922y>.
- Zielinski, John M./Duda, J. L. (1992). Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory. *AIChE Journal* 38 (3), 405–415. <https://doi.org/10.1002/aic.690380309>.
- Zielinski, John M./Hanley, Brian F. (1999). Practical friction-based approach to modeling multicomponent diffusion. *AIChE Journal* 45 (1), 1–12. <https://doi.org/10.1002/aic.690450102>.

**Im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik betreute studentische Abschlussarbeiten**

- 1 Sebastian Langheck: *Untersuchung der Lösemitteldiffusion in PE-DOT:PSS-Nanoschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2016
- 2 Thilo Heckmann: *Modellbasierte Charakterisierung des diffusiven Stofftransports in Nanoschichten und Vergleich unterschiedlicher Lösemittelkonzentrationen*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2016
- 3 Florian Franke: *Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Sorptionsverhalten und Substrat-Lösemittel-Wechselwirkung für Polymerschichten im Nanometermaßstab*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2016
- 4 Janina Leiblein: *Charakterisierung des diffusiven Stofftransports in PMMA-Nanoschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017
- 5 Lukas Ketterle: *Beurteilung der Vermischung von OLED-Schichten anhand von Löslichkeitsparametern*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017
- 6 Merve Günes: *Zusammenhang zwischen Löslichkeitsparametern und Stofftransport in OLED-Schichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017

- 7 Nathalie Tischler: *Charakterisierung des diffusiven Stofftransportes in Nanoschichten mit Sorptionsverlaufs-Simulationen und messreihenübergreifender Optimierung des Zweischichtmodells*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017
- 8 Jonas Bender: *Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Polymerkettenlänge auf den diffusiven Stofftransport und das Phasengleichgewicht von Lösungsmitteln*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017
- 9 Teresa Dagenbach: *Charakterisierung des Trocknungsverlaufes eines Perowskit-Lösungsfilms in einem Strömungskanal*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017
- 10 Eric Kramer: *Experimentelle Charakterisierung des diffusiven Stofftransportes in Nanoschichten aus kleinen Molekülen als Funktionsmaterialien der organischen Elektronik*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017
- 11 Elke Shenoy: *Experimentelle Untersuchung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes bei Sorptionsmessungen an Polymer-Nanoschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018
- 12 Konstantin Kapfer, *Experimental investigation and modeling of solvent sorption kinetics and phase equilibrium of organic double layer systems*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018

- 13 Marvin Mink: *Eignung von vernetzbaren Lochleiterschichten für flüssigprozessierte Multilagene OLEDs*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018
- 14 Waldemar Mehlmann: *Optimierung des Beschichtungsprozesses und der Kristallisation eines Perowskitlösungs-films in einem Strömungskanal*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018
- 15 Sven Heidel: *Untersuchung des Trocknungsverhaltens von Perowskitschichten für die Herstellung von Solarzellen durch Laserinterferometrie und Sorptionsmessungen an Nanoschichten*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018
- 16 Leon Tempelfeld: *Sorptionseigenschaften von Perowskit-Nanoschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2018
- 17 Louis Kressibuch: *Optimierung des Beschichtungs- und Kristallisationsprozesses eines Perowskitlösungsfilms nach der 'Triple-Cation'-Rezeptur in einem Strömungskanal*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019
- 18 Mirjam Girrbach: *Experimentelle Untersuchung der Sorptionseigenschaften von Perowskit-Nanoschichten für die Entwicklung eines Trocknungsmodells*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019

- 19 Luca Dennig: *Untersuchung und Minimierung des gaseitigen Stofftransportwiderstandes in einer hochpräzisen Sorptionsanlage*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019
- 20 Lisa Frankenhauser: *Hochpräzise gravimetrische Trocknungsverlaufskurven im Strömungskanal an Modellstoffsyste-men und Perowskitschichten*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019
- 21 Alexander Diercks: *Charakterisierung des Wärmebehandlungsprozesses von Bleiodidschichten zur Herstellung von Perowskitsolarzellen nach dem 2-Schritt-Verfahren*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2020

### **Eigene Veröffentlichungen, Tagungsbeiträge und Vortragseinladungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit**

#### **Veröffentlichungen:**

- 1 **T. Börnhorst**, P. Scharfer, W. Schabel, Drying Kinetics from Micrometer- to Nanometer-Scale Polymer Films: A Study on Solvent Diffusion, Polymer Relaxation, and Substrate Interaction Effects. *Langmuir* **2021**, 37, 6022-6031. DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c00641
- 2 **T. Börnhorst**; L. Frankenhauser; P. Scharfer; W. Schabel, Drying kinetic measurements of polymer nanolayers – Experimental results with a model-based validation and interpretation of solvent diffusion. *Polymer* **2020**, 200, 122595, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122595

- 3 L. Merklein, J. Eser, **T. Börnhorst**, N. Könnecke, P. Scharfer, W. Schabel, Different dominating mass transport mechanisms for drying and sorption of toluene-PMMA films – Visualized with Raman spectroscopy. *Polymer* **2021**, 222, 123640, DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123640
- 4 S. Ternes; **T. Börnhorst**; J. Schwenzer; I. Hossain; T. Abzieher; W. Mehlmann; U. Lemmer; P. Scharfer; W. Schabel; B. Richards; U. Paetzold, Drying Dynamics of Solution-Processed Perovskite Thin-Film Photovoltaics: In Situ Characterization, Modeling, and Process Control. *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1901581, DOI: 10.1002/aenm.201901581
- 5 J. Eser; T. Wirsching; P. Weidler; A. Altvater; **T. Börnhorst**; J. Kumberg; G. Schöne; M. Müller; P. Scharfer; W. Schabel, Moisture adsorption behavior in anodes for Li-ion batteries. *Energy Technology* **2019**, 8, 1801162, DOI: 10.1002/ente.201801162

### **Tagungsbeiträge:**

- 1 **T. Börnhorst**; S. Ternes; P. Scharfer; W. Schabel, Experimental Investigations on Phase Equilibria and Diffusion Kinetics of Nanolayers for Printed Electronics (Vortrag), 13th European Coating Symposium 2019, 8. - 11. September **2019**, Heidelberg, Deutschland
- 2 **T. Börnhorst**; S. Ternes; P. Scharfer; W. Schabel, Perovskite Nanolayers - Drying Process, Sorption Equilibria and Solvent

- Diffusion (Poster), 13th European Coating Symposium 2019, 8. - 11. September **2019**, Heidelberg, Deutschland
- 3 S. Ternes; **T. Börnhorst**; J. A. Schwenzer; I. M. Hossain; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Perovskite Thin-Film Photovoltaics - Understanding and Controlling the Drying Process in Large-Scale Solution Processing (Vortrag), 13th European Coating Symposium 2019, 8. - 11. September **2019**, Heidelberg, Deutschland
- 4 T. Heckmann; Shiuan-Ying Peng; **T. Börnhorst**; Ying-Chih Liao; P. Scharfer; W. Schabel, Band Gap Tuning of Perovskites by Dual Nozzle Inkjet Printing and Observation of the Crystallization (Poster), 13th European Coating Symposium 2019, 8. - 11. September **2019**, Heidelberg, Deutschland
- 5 **T. Börnhorst**; S. Ternes; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Lösemittelsorption und Phasenumwandlungen in Perowskiteschichten (Vortrag), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stofftransport, 18. - 20. März **2019**, Essen, Deutschland
- 6 **T. Börnhorst**; S. Ternes; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Untersuchung des Trocknungs- und Kristallisationsprozesses von Perowskiteschichten für die Herstellung von Solarzellen (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Trocknungstechnik, 18. - 20. März **2019**, Essen, Deutschland
- 7 J. Eser; A. Altvater; J. Kumberg; **T. Börnhorst**; P. Scharfer; W. Schabel, Untersuchungen zum Stofftransport von Wasser bei der Nachtrocknung von Anoden für Li-Ionen Batterien (Vortrag),

- Jahrestreffen der ProcessNet Fachgruppe Trocknungstechnik, 18. - 20. März **2019**, Essen, Deutschland
- 8 **T. Börnhorst**; S. Ternes; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Drying of Nanolayers for Perovskite Solar Cells – Phase Equilibria and Solvent Diffusion (Vortrag), 9th International Coating Science and Technology Symposium, ISCST 2018, 16. - 19. September **2018**, Long Beach (CA), USA
- 9 **T. Börnhorst**; S. Ternes; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Experimental Approach to Drying of Nanolayers for Perovskite Solar Cells – Phase Equilibria and Solvent Diffusion (Poster), 9th International Coating Science and Technology Symposium, ISCST 2018, 16. - 19. September **2018**, Long Beach (CA), USA
- 10 **T. Börnhorst**; L. Merklein; P. Scharfer; W. Schabel, Increased Inter-mixing of Polymer Double Layers due to Solvent Residue – Diffusion in Nanolayers in Theory and Experiment (Awarded Poster), 9th International Coating Science and Technology Symposium, ISCST 2018, 16. - 19. September **2018**, Long Beach (CA), USA
- 11 **T. Börnhorst**; S. Ternes; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Diffusion bei Trocknungsvorgängen in Nanoschichten für Perowskit-Solarzellen (Poster), ProcessNet-Jahrestagung 2018, 10. - 13. September **2018**, Aachen, Deutschland
- 12 L. Merklein; **T. Börnhorst**; P. Scharfer; W. Schabel, Increased Inter-mixing of Polymer Double Layers due to Solvent Residue - Diffusion

- in Nanolayers in Theory and Experiment (Poster), ProcessNet-Jahrestagung 2018, 10. - 13. September **2018**, Aachen, Deutschland
- 13 **T. Fritzensmeier**; S. Ternes; U. Paetzold; B. Richards; P. Scharfer; W. Schabel, Diffusion in Nanoschichten bei Sorptions- und Trocknungsvorgängen für organische Elektronik und Perowskit-Solarzellen (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stofftransport, 06. - 07. März **2018**, Bremen, Deutschland
- 14 L. Merklein; **T. Fritzensmeier**; P. Scharfer; W. Schabel, Experimental and Theoretical Approach to Diffusion in Nanolayers - Increased Intermixing of Organic Double Layers due to Solvent Residue (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stofftransport, 06. - 07. März **2018**, Bremen, Deutschland
- 15 **T. Fritzensmeier**; P. Scharfer; W. Schabel, Interfacial Effects Decelerating Diffusional Mass Transport in Nanolayers by Orders of Magnitude (Vortrag), 12th European Coating Symposium 2017, 08. - 10. November **2017**, Fribourg, Switzerland
- 16 **T. Fritzensmeier**; L. Merklein; Sebastian M. Raupp; P. Scharfer; W. Schabel, Experimental and Theoretical Approach to Diffusion in Nanolayers - Increased Intermixing of Organic Double Layers due to Solvent Residue (Poster), 12th European Coating Symposium 2017, 08. - 10. November **2017**, Fribourg, Switzerland
- 17 **T. Fritzensmeier**; J. Leiblein; P. Scharfer; W. Schabel, Investigation of solvent diffusion in PMMA nanolayers and heuristic optimization of 2-layer-model parameters (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-

- Fachgruppe Wärme- und Stofftransport, 16. - 17. Februar **2017**, Bruchsal, Deutschland
- 18 **T. Fritzensmeier**; F. Buss; P. Scharfer; W. Schabel, By Orders of Magnitude Decelerated Solvent Transport in Polymer Nanolayers (Vortrag), 8th International Coating Science and Technology Symposium, ISCST 2016, 19. - 21. September **2016**, Pittsburgh (PA), USA
- 19 **T. Fritzensmeier**; S. Raupp; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel, Diffusional Mass Transport in Nanolayers of Different Materials: Experimental and Theoretical Approach (Poster), 8th International Coating Science and Technology Symposium, ISCST 2016, 19. - 21. September **2016**, Pittsburgh (PA), USA
- 20 **T. Fritzensmeier**; S. Raupp; T. Heckmann; P. Scharfer; W. Schabel, Diffusional Mass Transport in Nanolayers of Different Materials: Experimental and Theoretical Approach (Poster), ProcessNet-Jahrestagung 2016, 12. - 15. September **2016**, Aachen, Deutschland
- 21 **T. Fritzensmeier**; H. Reiss; F. Hinkel; P. Scharfer, Functionalized tetraazapentacenes as electron-transport materials for multi-layer OLEDs (Vortrag), HEiKA Day 2016, 21. Juli **2016**, Karlsruhe, Deutschland
- 22 **T. Fritzensmeier**; S. Raupp; S. Langheck; F. Buss; S. Höfle; A. Colsmann; P. Scharfer; W. Schabel, Untersuchung der Diffusion von verschiedenen Lösemitteln in PEDOT:PSS-Nanoschichten (Poster), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Trocknungstechnik, 14. - 15. März **2016**, Weimar, Deutschland

- 23 F. Buss; **T. Fritzensmeier**; P. Scharfer; W. Schabel, Um Größenordnungen verlangsamter Lösemittestofftransport in nanodünnen Polymerschichten hin zur Grenzfläche (Vortrag), Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Wärme- und Stofftransport, 01. - 02. März **2016**, Kassel, Deutschland
- 24 **T. Fritzensmeier**; Hilmar Reiss; Florian Geyer; Felix Buss; Felix Hinkel; Philip Scharfer, Functionalized tetraazapentacenes as electron-transport materials for multi-layer OLEDs (Poster), HEiKA Evaluierung - Site Visit iL, 02. März **2016**, Heidelberg, Deutschland
- 25 **T. Fritzensmeier**; F. Buss; C. Sprau; A. Colsmann; W. Schabel; P. Scharfer, Determination of Solvent Mobility and Trace Solvents in OPV Layers (Poster), MatHero Summer School, 23. - 27. August **2015**, Freudenstadt, Deutschland

### Vortragseinladungen

- 1 **T. Börnhorst**; J. Eser, Sorption Equilibrium in Polymeric and Porous Films, Short Course Coating and Drying of Thin Films, 13. - 17. Mai **2019**, Karlsruhe, Deutschland
- 2 **T. Börnhorst**, Sorption Equilibrium in Polymeric Films, Short Course Coating and Drying of Thin Films, 04. - 08. Juni **2018**, Karlsruhe, Deutschland

# Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Graphische Illustration der wandernden Lösemittelfront (links) und schematische Darstellung des Diffusionskoeffizienten als Funktion der Lösemittelkonzentration nach Frisch et al. (1969). Das Lösemittel  $i$  (rote Punkte) trifft von der linken Seite auf das zu Versuchsbeginn trockene und glasartige Polymer. Der bereits geschwollene Bereich (a) liegt gummiartig vor, der Diffusionskoeffizient ist hoch. In der Front (b) findet die Umwandlung von glasartigem zu gummiartigem Polymer statt. Der glasartige Bereich (c) ist aufgrund des niedrigen Diffusionskoeffizienten nahezu trocken. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Front wird von der Umwandlungskinetik von glasartig zu gummiartig und somit von der Relaxationszeit des Polymers bestimmt. .... 13
- Abbildung 1.2: Charakteristische Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PVP/MeOH unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{MeOH,PVP}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ein experimentell beobachteter Übergangsbereich zwischen  $DeD = 1$  und  $DeD = 5$  ist hervorgehoben..... 17
- Abbildung 1.3: Charakterisierung der Stofftransportlimitierung anhand der Diffusions-Deborahzahl \* Abhängig vom Beobachtungszeitraum findet während der Diffusion so geringe Relaxation statt, dass diese vernachlässigt werden kann..... 18
- Abbildung 1.4: Modell des Maxwell-Körpers mit einer Feder (Federkonstante  $E$ ) und einem Dämpfer (dynamische Viskosität  $\eta$ ). ..... 21

- Abbildung 1.5: Darstellung des Aktivitätsverlaufes über der Zeit, welches aus dem rheologischen Modell des Maxwell-Körpers resultiert. Im Vergleich zur Relaxation (orange) ist die Ficksche Diffusion (blau) des Lösemittels im Polymer sehr schnell und wird hier mit einer instantenen Änderung der Lösemittelaktivität angenähert. .... 23
- Abbildung 1.6: Dicke (links) und dünne (rechts) Schicht mit Kern, oberflächennahem und substratnahem Bereich. Die beiden Grenzbereiche haben eine konstante Dicke, sodass diese bei einer dünneren Schicht einen größeren Anteil haben. .... 24
- Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Piezoelektrischen Effektes. Im entspannten Zustand (links) liegen die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ionen zusammen. Die Verformung durch Krafteinwirkung (rechts) bewirkt eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte, sodass eine elektrische Spannung messbar ist. .... 37
- Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Quarzkristallsensors, welcher unbeschichtet ist (links) und beschichtet (rechts). Die Resonanzfrequenz  $f_n$  nimmt mit der Masse der Fremdschicht ab. .... 38
- Abbildung 2.3: Quarzkristallsensor (QSensor QXS301) in Originalgröße (14 mm). .... 40
- Abbildung 2.4: Trocknungsverlaufskurve von PVAc/Methanol mit der Trockenschichtdicke  $htrocken = 142,9$  nm zwischen 300 min und 360 min. Der Lösemittelmassenbruch nimmt von 0,08 % auf 0,04 % ab, was einer Schichtdickenänderung von 1 Å entspricht. .... 42
- Abbildung 2.5: Messbereiche aus den Arbeiten von Siebel (2017) (IMRS: Inverse Mikro-Ramanspektroskopie), Schabel (2004) (MSW: Magnetschwebewaage) und der vorliegenden Arbeit (QCM-Methode). .... 43

- Abbildung 2.6: Simulierte Konzentrationsprofile während der Trocknung von PVAc/Toluol bei einer Trockenschichtdicke von 686 nm..... 48
- Abbildung 2.7 Simulierte Konzentrationsprofile während der Trocknung von PVP/Methanol bei einer Trockenschichtdicke von 492 nm..... 48
- Abbildung 2.8: Aufbau der Sorptionsanlage. (1) Temperierbare Messzelle, (2) Temperierbarer Verdampfer, (3) Vakuumpumpe, (4) Thermostate,  $a$ : Aktivität in der Gasphase der Messzelle,  $T_{QCM}$ : Temperatur in der Messzelle,  $T_{evap}$ : Temperatur im Verdampfer. Die Ventile V1, V2 und V3 sowie die Thermostate und die Vakuumpumpe werden zentral über ein LabView-Programm gesteuert. An den Messstellen TI wird die Temperatur gemessen, PI misst die Drücke, TC ist die Temperaturregelung der Rohrleitungsheizung, die eine Kondensation des Lösemittels verhindert. .... 51
- Abbildung 2.9: Druckverlauf in der Messzelle über der Zeit, exemplarisch für Methanol. Die Verdampfertemperatur wird von 20 °C auf 16 °C verringert. Bei  $t = 0$  wird das Ventil zur Messzelle geöffnet. Aufgrund von Luft im System (gasseitiger Stofftransport) und der Reduktion des Gesamtdruckes durch öffnen des Ventils, welche durch die Temperaturregelung des Verdampfers ausgeglichen wird, benötigt das System etwa eine Stunde, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. .... 54
- Abbildung 2.10: Die Schemazeichnung auf der linken Seite zeigt den Trocknungskanal mit laminarer Luftströmung (1) bei kontrolliertem Volumenstrom und Temperatur. Die Temperatur des Tisches (2), auf dem der Quarzkristallsensor (3) befestigt ist, ist ebenfalls geregelt. Rechts ist eine Vergrößerung des Tisches abgebildet, um die Position des Quarzkristallsensors in einer Vertiefung von 3 mm darzustellen. Durch die Vertiefung wird der

- Quarzkristallsensor in der richtigen Position gehalten und von einem Beschwerungsring fixiert..... 55
- Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Trocknungskanals mit Beladungszelle. Ein Luft- oder Stickstoffstrom wird mit Hilfe von zwei Massenstromreglern (1) aufgeteilt in einen lösemittelfreien Strom und einen Strom, der durch eine Fritte (2) in die Sättigungszelle (3) geleitet wird und so mit dem Lösemittel gesättigt ist. In der Sättigungszelle wird mittels Thermostat (4) eine konstante Temperatur unterhalb der Raumtemperatur eingestellt, damit der gesättigte Gasstrom anschließend nicht kondensiert. Dieser wird dem trockenen Gasstrom gemischt, wobei der resultierende Lösemittelanteil über das Mischungsverhältnis mit den Massenstromreglern eingestellt wird. Das Gemisch aus Luft oder Stickstoff mit Lösemittel strömt durch die Beladungszelle (5) und beläd so das Polymer mit einer über das Mischungsverhältnis einstellbaren Lösemittelaktivität. Zum Starten des Trocknungsversuches wird die Beladungszelle schlagartig nach oben gehoben. .... 57
- Abbildung 2.12: Aufbau der Beladungszelle im Trocknungskanal. Diese kann vollständig im Deckel versenkt werden und wird dort magnetisch fixiert..... 58
- Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten 1D-Stofftransportmodells. Exemplarisch steht das rote Konzentrationsprofil für eine gasseitig kontrollierte Trocknungskinetik, das grüne Konzentrationsprofil für eine filmseitig limitierte Trocknung. Typisch für Polymere ist der hohe Konzentrationsgradient nahe der Phasengrenze, welcher aus der hohen Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Lösemittelkonzentration resultiert. .... 62
- Abbildung 3.2: Qualitative Gegenüberstellung des Modells der Relaxations-limitierung (links) mit dem diffusionslimitierten Modell (rechts) zur Beschreibung der

- filmseitig kontrollierten Trocknungskinetik. Oben: Schematische Darstellung der Lösemittelverteilung im Film während der Trocknung. Mitte: Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. Unten: Integrale Trocknungskurve, sowie die zeitlichen Konzentrationsverläufe nahe des Substrates und der Oberfläche. .... 74
- Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Zwei-Schicht-Modells mit der Gesamtschichtdicke  $h_{ges}$ , der Dicke des substratnahen Bereiches  $h_{sub}$ , dem Diffusionskoeffizienten im substratfernen Bereich  $D_{bulk}(xi)$  und im substratnahen Bereich  $D_{subxi}$  jeweils als Funktion des Lösemittelanteils. Die gestrichelten Linien symbolisieren die diskreten Schichtdickenelemente für die numerische Simulation des Trocknungsverlaufes. .... 76
- Abbildung 3.4: Qualitative Gegenüberstellung des Zwei-Schicht-Modells (links) mit dem Ein-Schicht-Modell (rechts) zur Beschreibung der filmseitig limitierten Trocknungskinetik. Oben: Schematische Darstellung der Lösemittelverteilung im Film während der Trocknung. Mitte: Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. Unten: Integrale Trocknungskurve, sowie die zeitlichen Konzentrationsverläufe nahe des Substrates und der Oberfläche. .... 77
- Abbildung 4.1: Flussdiagramm des experimentellen Vorgehens in dieser Arbeit. .... 81
- Abbildung 4.2: Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PVAc abhängig vom Massenbruch des Lösemittels  $xi$ . Die Messung von Schabel (2004) wurde mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Die gestrichelten Linien markieren die in dieser Arbeit verwendeten Versuchstemperaturen. .... 85
- Abbildung 4.3: Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PIB abhängig vom Massenbruch des Lösemittels  $xi$ . Die gestrichelte Linie

	markiert die in dieser Arbeit verwendete Versuchstemperatur.....	86
Abbildung 4.4:	Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PVP abhängig vom Massenbruch des Lösemittels $x_i$ . Die gestrichelte Linie markiert die in dieser Arbeit verwendete Versuchstemperatur.....	87
Abbildung 4.5:	Mit der Fox-Gleichung ( 4.1 ) berechnete Glasübergangstemperatur von PMMA abhängig vom Massenbruch des Lösemittels $x_i$ . Die gestrichelte Linie markiert die in dieser Arbeit verwendete Versuchstemperatur.....	88
Abbildung 4.6:	Trockenfilmdicken, die mittels Spincoating bei 30 rps hergestellt wurden, aufgetragen über den Massenanteil des Polymers in der Beschichtungslösung.....	90
Abbildung 5.1:	Verlauf der Massenänderung des Naphthalins bei 30 °C und einer Überströmungsgeschwindigkeit von 1,7 m s <sup>-1</sup> . Anhand des an die Messdaten angepassten Sublimationsstroms wird ein Stoffübergangskoeffizient von $\beta$ Naphthalin, $g = 0,057 \text{ m s}^{-1}$ und ein Wärmeübergangskoeffizient von $\alpha g = 14,1 \pm 0,64 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bestimmt.....	96
Abbildung 5.2:	Nach der Reindampfmethode gemessene Sorptionsisotherme für PVAc und Methanol. Diese passt zu dem Fit von Schabel et al. (2007) mit Schichtdicken zwischen 30 $\mu\text{m}$ und 60 $\mu\text{m}$ . .....	98
Abbildung 5.3:	Nach der Reindampfmethode gemessene Sorptionsisotherme für PVAc und Toluol. Es werden geringfügig höhere Beladungen gemessen, als mit dem Fit von Schabel et al. (2007), der an Schichtdicken zwischen 30 $\mu\text{m}$ und 60 $\mu\text{m}$ bestimmt wurde. ....	99
Abbildung 5.4:	Sorptionsisotherme für PVP und Methanol mit $h_{trocken} = 1,3 \mu\text{m}$ . Der Flory-Huggins-	

	Wechselwirkungsparameter wurde an die eigenen Messdaten angepasst. ....	100
Abbildung 5.5:	Sorptionsisotherme für PVP und Wasser. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an Messdaten von Kachel (2018) mit mikrometerskaligen Schichten angepasst. ....	101
Abbildung 5.6:	Sorptionsisotherme für PIB und Toluol. Die Anpassung erfolgt an Daten von Masuoka et al. (1984) mit Schichtdicken zwischen 0,2 $\mu\text{m}$ und 1,6 $\mu\text{m}$ . ....	101
Abbildung 5.7:	Sorptionsisotherme für PMMA und Toluol. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an die eigenen Sorptionsmessungen mit der QCM und einer vergleichbaren Messapparatur mit einer Magnetschwebewaage (MSW) für mikrometerskalige Schichtdicken angepasst. ....	102
Abbildung 5.8:	Übersicht über die durchgeführten Kinetik-Messungen. Für die Stoffsysteme ist jeweils die Trocknungstemperatur und die minimale und maximale untersuchte Trockenschichtdicke angegeben. Die Farben der Kästen unterscheiden, ob der Versuch unterhalb der Glasübergangstemperatur (blau), im Grenzbereich (violett) oder oberhalb (rot) durchgeführt wurde. * Trocknungsversuch ohne Beladungszelle (siehe Abschnitt 2.2.2). ....	104
Abbildung 5.9:	Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol für drei Trockenschichtdicken <i>htrocken</i> zwischen 96 nm und 686 nm ohne Beladungszelle bei 30 °C und $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Die Trocknung verläuft schneller, je dünner die Trockenfilmdicke ist. Die unterschiedlichen und niedrigen Massenbrüche bei Versuchsbeginn ergeben sich durch anfängliche Trocknung während des Spincoatings und der Überführung der Probe in den Trocknungskanal (Börnhorst et al. 2020). ....	105

- Abbildung 5.10: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol und simulierte Verläufe mit den in Tabelle 5.2 gegebenen Parametern bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Die simulierten Trocknungskurven stimmen für die drei untersuchten Trockenfilmdicken überein. .... 107
- Abbildung 5.11: Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für PVAc/Toluol, angepasst an die Messdaten aus Abbildung 5.10 mit den Parametern aus Tabelle G.1 mit Vergleich zu Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004) einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015) mittels Ramanspektroskopie (IMRS). Die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit den Literaturdaten überein. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. .... 108
- Abbildung 5.12: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol für vier Trockenschichtdicken *htrocken* zwischen 14 nm und 143 nm nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Die Trocknung verläuft schneller, je niedriger die Trockenfilmdicke ist. .... 110
- Abbildung 5.13: Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für PVAc/Toluol, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.12) verglichen mit dem Diffusionskoeffizienten von Siebel et al. (2015), die mittels Ramanspektroskopie (IMRS) gemessen wurden. Die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen gut untereinander und mit den Literaturdaten überein. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.1 im Anhang gegeben. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. \*Zum Vergleich der an die Trocknungsversuche ohne Beladungszelle (Abbildung 5.10) angepasste Diffusionskoeffizientenverlauf. .... 111

- Abbildung 5.14: Trocknungsverlaufskurve von PVAc/Toluol nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 40 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . ..... 112
- Abbildung 5.15: Angepasste konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten von PVAc/Toluol für 35 nm und 220 nm bei 40 °C nach Sättigung mit der Beladungszelle an die Messdaten aus Abbildung 5.14. Die angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen gut untereinander und mit den Literaturdaten überein. Die angepassten Kinetikparameter finden sich in Tabelle G.2. Zum Vergleich sind die Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004), gemessen mit einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015), gemessen mittels Ramanspektroskopie (IMRS), abgebildet. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. .... 113
- Abbildung 5.16: Trocknungsverlaufskurven von PVP/Methanol nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30 °C. Die Trocknung verläuft bei  $htr > 500 \text{ nm}$  schneller, je geringer die Trockenfilmdicke ist, bei  $htr < 500 \text{ nm}$  ist der Trocknungsverlauf unabhängig von der Trockenfilmdicke. Die unterschiedlichen Massenbrüche bei Versuchsbeginn ergeben sich durch jeweils unterschiedliche gaseitige Lösemittelaktivitäten sowie die schnelle Trocknung im Vergleich zur Messfrequenz, sodass gegebenenfalls kein Messpunkt am Beginn des Trocknungsversuches vorliegt. Während die Trocknung bei Schichtdicken größer 500 nm - ähnlich wie bei PVAc/Toluol - erwartungsgemäß umso langsamer verläuft, je dicker die Schicht ist, zeigen alle Trocknungsverlaufskurven von Schichtdicken kleiner 500 nm einen identischen Verlauf über der Zeit, es ist folglich von einer Abweichung von der Fickschen Diffusionskinetik auszugehen. Werden dennoch mittels numerischer Simulation Diffusionskoeffizienten als

Funktion des Lösemittelgehaltes an die Messungen angepasst, ergeben sich die in Abbildung 5.17 dargestellten Verläufe. Im Anhang in Abbildung G.3 sind die mit den angepassten Diffusionskoeffizienten simulierten Trocknungsverlaufskurven gegeben und in Tabelle G.3 die verwendeten Kinetikparameter. .... 116

- Abbildung 5.17: Konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient für PVP/Methanol, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.16). Die angepassten Diffusionskoeffizienten der Schichten mit  $h_{tr} > 500$  nm stimmen miteinander überein, bei geringeren Trockenfilmdicken nimmt der Diffusionskoeffizient mit der Schichtdicke ab. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.3 im Anhang gegeben. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. \* Für die dünneren Schichten werden scheinbare Diffusionskoeffizienten bestimmt, durch welche sich die gemessenen Trocknungsverlaufskurven numerisch nachbilden lassen. Sie dienen der Illustration des Vergleichs der Trocknungskinetik für die unterschiedlichen Schichtdicken und spiegeln nicht die tatsächlichen Diffusions- und Relaxationsprozesse in der Schicht wider. \*\* Der Verlauf von 492 nm und 1089 nm ist identisch und deswegen im Diagramm nicht zu unterscheiden. .... 117

- Abbildung 5.18: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_{ixi} = 0$  (Y-Achsenabschnitt) von PVP/Methanol. Oberhalb von 500 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er aufgrund der Relaxationslimitierung der Trocknungskinetik um den Faktor 103 ab. .... 119

- Abbildung 5.19: Trocknungsverlaufskurven von PVP/Methanol-Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 18 nm und 222 nm. Die Kinetik lässt sich mit Gleichung ( 5.1 ) beschreiben mit  $x_i, 0R = 4 \%$  und  $k = 0,115 s^{-1}$ . Die simulierte

- Trocknungsverlaufskurve stimmt gut mit den Messdaten überein..... 121
- Abbildung 5.20: Trocknungsverlaufskurven von PMMA/Toluol-Schichten mit drei verschiedenen Schichtdicken bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Die Trocknungsverlaufskurven stimmen unabhängig von der Trockenfilmdicke miteinander überein..... 122
- Abbildung 5.21: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten von Toluol in PMMA, welche an die Trocknungsverläufe in Abbildung 5.20 angepasst sind. Links: Gesamte Auftragung zwischen reinem Polymer ( $x_{Tol} = 0$ ) und reinem Lösemittel ( $x_{Tol} = 1$ ). Rechts: Ausschnitt bis maximal  $x_{Tol} = 0,05$ . Der Diffusionskoeffizient von Toluol in trockenem Polymer ( $x_{Tol} = 0$ ) unterscheidet sich für die jeweiligen Schichtdicken etwa um den Faktor 102. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. \* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten..... 123
- Abbildung 5.22: Trocknungsverlaufskurven von relaxationskontrollierten PMMA/Toluol-Schichten. Die Kinetik lässt sich mit Gleichung ( 5.1 ) beschreiben mit  $x_i, 0R = 2,8 \%$  und  $k = 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ..... 125
- Abbildung 5.23: Sorptionsverlauf einer PMMA/Toluol-Schicht mit einer Dicke von 256 nm in der Beladungszelle. Es wird ein dreistündiger linearer Anstieg der Lösemittelkonzentration beobachtet. .... 126
- Abbildung 5.24: Trocknungsverlaufskurven von PIB/Toluol mit Filmen zwischen  $h_{tr} = 11 \text{ nm}$  bis  $h_{tr} = 2898 \text{ nm}$  nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Die 2898 nm-Schicht wird bei niedrigerer Anfangsaktivität getrocknet, damit die Starrheit der Schicht und damit die Gültigkeit der Sauerbrey-Gleichung gewährleistet ist. Für die bessere Übersicht ist

die Trocknungskurve dieser Schicht auf der Zeitachse nach rechts verschoben. Die Trocknungsdauer nimmt für  $htr > 100$  nm mit sinkender Schichtdicke ab. Bei den Schichtdicken 11 nm und 26 nm nimmt die Trocknungsdauer mit sinkender Schichtdicke aufgrund der verlangsamten Diffusion in Substratnähe zu. Bei den höheren Schichtdicken wird dies aufgrund des über die Schichtdicke gemittelten integralen Lösemittelanteils nicht beobachtet. .... 129

Abbildung 5.25: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PIB/Toluol, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.24). Bei Schichten mit  $htr > 600$  nm stimmt der angepasste Diffusionskoeffizient mit den Literaturdaten überein, bei geringeren Schichtdicken nimmt der Diffusionskoeffizient mit sinkender Schichtdicke ab. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.5 im Anhang gegeben. Als Literaturvergleich stehen die von Bandis et al. (1995) mit Kernspinresonanz bestimmten Daten sowie ein Messpunkt von Hong und Barbari (2001) zur Verfügung, der als effektiver Diffusionskoeffizient ohne Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie bestimmt wurde. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. \* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten. \*\* Der Verlauf von 630 nm und 1328 nm ist identisch und deswegen im Diagramm nicht zu unterscheiden. .... 131

Abbildung 5.26: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_{ixi} = 0$  (Y-Achsenabschnitt) für die untersuchten Schichtdicken von PIB/Toluol. Oberhalb von 600 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er um einen Faktor von etwa 105 ab. .... 132

- Abbildung 5.27: Veranschaulichung der Bestimmung des zu Anfang der Trocknung in der Schicht verbleibenden Lösemittelanteils  $x^{**}$  am Beispiel der Trocknung von PIB/Toluol mit einer Trockenschichtdicke von 11 nm.  $x^{**}$  ist am Übergang zwischen dem ersten und dem zweiten Trocknungsabschnitt erreicht. In den dargestellten Piktogrammen wird das Lösemittel durch rote Punkte symbolisiert.  $(x_i, 0)$  Anfangszustand, bei dem eine über die gesamte Filmhöhe konstante Lösemittelbeladung angenommen wird. ( $> x_i^{**}$ ) Trocknung des substratfernen Bereiches mit Bulk-Diffusionskinetik, bis  $x_i = x_i^{**}$  erreicht ist. ( $< x_i^{**}$ ) Trocknung des substratnahen Bereiches mit verlangsamer Diffusion aufgrund eingeschränkter Beweglichkeit der Polymerketten. .... 135
- Abbildung 5.28: Trocknungsverlaufskurven von PIB/Toluol mit Ergebnis der Simulation mit dem Zwei-Schicht-Modell. Die Simulation stimmt gut mit der Messung überein. Es wird bei allen drei Schichten mit dem Diffusionskoeffizient gerechnet, welcher an die 11 nm-Schicht angepasst wurde. Die Dicke des substratnahen Bereiches ist jeweils  $h_{sub} = 3,5$  nm..... 137
- Abbildung 5.29: Diffusionskoeffizient von Toluol in PIB angepasst an 2898 nm-Schicht (schichtdickenunabhängige Ficksche Diffusion) und Diffusionskoeffizient in substratnaher Grenzschicht, welche bei der 11 nm-Schicht zu  $h_{sub} = 3,5$  nm abgeschätzt wird. Der Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich ist im untersuchten Konzentrationsbereich um einen Faktor von etwa 106 geringer. Verwendete Parameter:  $A = 43,7491$ ,  $B = 14,0$ ,  $C = 0,7$ ,  $D_{ixi} = 0 = 1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . \* Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich mit der Dicke  $h_{sub} = 3,5$  nm. .... 138
- Abbildung 5.30: Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit 11 nm Trockenfilmdicke unter

Berücksichtigung des verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe. Der Anteil des substratnahen Bereiches an der Gesamttrockenfilmdicke beträgt 32 %. Es wird die in Abbildung 5.28 dargestellte Anpassung der Modellparameter an die Messdaten verwendet. Links ist die integrale Trocknungskurve, sowie der Lösemittelkonzentrationsverlauf in der Grenzfläche zum Substrat sowie zur Oberfläche über der Zeit aufgetragen, rechts die Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. .... 140

- Abbildung 5.31: Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit 110 nm Trockenfilmdicke unter Berücksichtigung des verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe. Der Anteil des substratnahen Bereiches an der Gesamttrockenfilmdicke beträgt 3,2 %. Es wird die in Abbildung 5.28 dargestellte Anpassung der Modellparameter an die Messdaten verwendet. Links ist die integrale Trocknungskurve, sowie der Lösemittelkonzentrationsverlauf in der Grenzfläche zum Substrat sowie zur Oberfläche über der Zeit aufgetragen, rechts die Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. .... 142

- Abbildung 5.32: Simulation des Trocknungsverlaufes einer PIB/Toluol-Schicht mit 110 nm Trockenfilmdicke ohne Berücksichtigung des verringerten Diffusionskoeffizienten in Substratnähe. Links ist die integrale Trocknungskurve, sowie der Lösemittelkonzentrationsverlauf in der Grenzfläche zum Substrat sowie zur Oberfläche über der Zeit aufgetragen, rechts die Konzentrationsprofile über der Filmhöhe. .... 143

- Abbildung 5.33: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Methanol mit Trockenschichtdicken zwischen 26 nm und 1,6  $\mu\text{m}$  nach Sättigung mit der Beladungszelle bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2\text{K}^{-1}$ . Bei Trockenschichtdicken oberhalb von 165 nm nimmt die Trocknungsdauer mit sinkender Schichtdicke ab. Die Trocknungsverlaufskurven der

- Schichten mit 26 nm und 42 nm schneiden die der dickeren Schichten, weil bei ersteren der Anteil des Lösemittels im substratnahen Bereich mit verlangsamer Diffusion höher ist, als bei höheren Schichtdicken. .... 145
- Abbildung 5.35: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_{ixi} = 0$  (Y-Achsenabschnitt) für die untersuchten Schichtdicken von PVAc/Methanol (siehe Abbildung 5.34). Oberhalb von 500 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er um einen Faktor von etwa 103 ab. .... 149
- Abbildung 5.36: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Methanol mit Simulation der verlangsamten Diffusion im substratnahen Bereich anhand des Zwei-Schicht-Modells. Die simulierten Trocknungskurven stimmen gut mit den Messdaten überein. Es wird bei beiden Schichten mit dem gleichen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten im substratnahen Bereich gerechnet (Anpassung an Trocknungsverlauf der 26 nm-Schicht). Als Trockenschichtdicke wird die abgeschätzte Dicke  $h_{sub} = 8$  nm des substratnahen Bereiches verwendet. 151
- Abbildung 5.37: Diffusionskoeffizient von Methanol in PVAc angepasst an die 1608 nm-Schicht (schichtdickenunabhängige Ficksche Diffusionskinetik) und Diffusionskoeffizient in substratnaher Grenzschicht, welche zu  $h_{sub} = 8$  nm abgeschätzt wird. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist der Diffusionskoeffizient im substratnahen Bereich um einen Faktor von etwa 105 geringer. Verwendete Parameter:  $A = 41,4465$ ,  $B = 44,7$ ,  $C = 2,25$ ,  $D_{ixi} = 0 = 1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . .... 152
- Abbildung 5.38: Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Methanol bei 40 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$  nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die Trocknung der Schicht mit 42 nm verläuft langsamer, als die der dickeren Schichten, weil bei ersterer der Anteil des Lösemittels im substratnahen Bereich mit verlangsamer Diffusion höher ist, als bei

höheren Schichtdicken. Der Lösemittelgehalt zu Beginn der Messung ist niedriger als bei den Untersuchungen bei 30 °C, weil bei gleichem Lösemittelpartialdruck in der Gasphase aber höherer Temperatur die Aktivität des Lösemittels niedriger ist. .... 154

Abbildung 5.39: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PVAc/Methanol bei 40 °C, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.38). Bei der 1612 nm-Schicht stimmt der angepasste Diffusionskoeffizient im untersuchten Konzentrationsbereich gut mit den Literaturdaten überein. Die verwendeten Kinetikparameter sind in Tabelle G.7 im Anhang gegeben. Zum Vergleich sind die Messdaten mikrometerskaliger Schichten von Schabel (2004), gemessen mit einer Magnetschwebewaage (MSW) und von Siebel et al. (2015), gemessen mittels Ramanspektroskopie (IMRS), abgebildet. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. \* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten. .... 155

Abbildung 5.40: Trocknungsverlaufskurven von PVP/Wasser bei 30 °C und  $\alpha = 14 \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ . Die Trocknungsdauer nimmt mit Erhöhung der Trockenschichtdicke ab, unterhalb von 180 nm sind die Trocknungskurven nahezu identisch, unterhalb von 23 nm nimmt die auf den integralen Lösemittelgehalt bezogene Trocknungsdauer aufgrund des sich erhöhenden Anteils des Lösemittels im substratnahen Bereich zu. .... 157

Abbildung 5.41: Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten für PVP/Wasser bei 30 °C, angepasst an die Trocknungsversuche nach Aufsättigung der Polymerschichten mit der Beladungszelle (siehe Abbildung 5.40). Die verwendeten Kinetikparameter sind in im

Anhang (Tabelle G.8) gegeben. Die Daten werden mit an Mikrometerskaligen Schichten gemessenen Diffusionskoeffizienten von [1] Rodríguez et al. (2003) bei 35 °C und [2] Kachel (2018) bei 40 °C verglichen. Die an die Trocknungsverläufe der 6701 nm und 3291 nm dicken Schichten angepassten Diffusionskoeffizienten stimmen miteinander und unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede ebenfalls mit Literaturdaten überein. Bei niedrigeren Schichtdicken wird ein verringerter Diffusionskoeffizient angepasst. Die Messdaten dieser Arbeit liegen innerhalb des rot markierten Bereiches. \* An den jeweiligen Trocknungsverlauf angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten..... 159

Abbildung 5.42: Angepasste scheinbare Diffusionskoeffizienten  $D_i(x_i = 0)$  (Y-Achsen-Abschnitt) für PVP/Wasser. Oberhalb von 3000 nm ist der Wert nahezu konstant, unterhalb fällt er um einen Faktor von etwa 105 ab. .... 160

Abbildung 5.43: Trocknungsverlaufskurven PVP/Wasser-Schichten mit Trockenfilmdicken zwischen 23 nm und 179 nm. Die Trocknungskinetik wird durch Relaxation kontrolliert, die Kinetik lässt sich mit Gleichung ( 5.1 ) und  $x_i, OR = 2,25 \%$  und  $k = 0,2$  beschreiben. Der simulierte Trocknungsverlauf stimmt mit den Messdaten gut überein. .... 161

Abbildung 6.1: Vorgehensweise zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Polymer/Lösemittelsystemen. .... 165

Abbildung 6.2: Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PVP/Methanol unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_{MeOH,PVP} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  berechnete. Die Relaxationszeit wird aus der Anpassung des Two Stage-Modells (Abbildung 5.19) abgeschätzt. Die Trockenschichtdicke, bei der die Diffusionszeit

	$\tau D = \tau R = 8,7$ s beträgt, trennt den relaxationslimitierten vom diffusionslimitierten Bereich ( $DeD = \tau R \tau D = 1$ ) und ist im Diagramm vertikal gestrichelt markiert. Der beobachtete Übergangsbereich zwischen $DeD = 1$ und $DeD = 5$ ist grün hervorgehoben. ....	170
Abbildung 6.3:	Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PVP/Wasser unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten $D_{H_2O,PVP} = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Relaxationszeit wird aus der Anpassung des Two Stage-Modells (Abbildung 5.43) abgeschätzt. Die Trockenschichtdicke, bei der die Diffusionszeit $\tau D = \tau R = 5$ s beträgt, trennt den relaxationslimitierten vom diffusionslimitierten Bereich ( $DeD = \tau R \tau D = 1$ ) und ist im Diagramm vertikal gestrichelt markiert. Der beobachtete Übergangsbereich zwischen $DeD = 1$ und $DeD = 5$ ist grün hervorgehoben. ....	171
Abbildung 6.4:	Diffusionszeit und Diffusions-Deborahzahl als Funktion der Trockenschichtdicke für PMMA/Toluol unter der Annahme eines mittleren Diffusionskoeffizienten $D_{Tol,PMMA} = 4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Relaxationszeit wird aus der Anpassung des Two Stage-Modells (Abbildung 5.22) abgeschätzt. Die Trockenschichtdicke, bei der die Diffusionszeit $\tau D = \tau R = 238$ min beträgt, trennt den relaxationslimitierten vom diffusionslimitierten Bereich ( $DeD = \tau R \tau D = 1$ ) und ist im Diagramm vertikal gestrichelt markiert. Der beobachtete Übergangsbereich zwischen $DeD = 1$ und $DeD = 5$ ist grün hervorgehoben. Achtung: Im Diagramm ist die Trockenschichtdicke in $\mu\text{m}$ und die Diffusionszeit in min aufgetragen. ....	173
Abbildung D.1:	Strukturformel von PVAc .....	247
Abbildung D.2:	Strukturformel von PVP .....	247

Abbildung D.3:	Strukturformel von PMMA.....	248
Abbildung D.4:	Strukturformel von PIB.....	248
Abbildung F.1:	Sorptionsisothermen für PMMA mit verschiedenen Molmassen und Toluol. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an die Messdaten mit $M_{PMMA} = 120 \text{ kg mol}^{-1}$ angepasst. Die höheren Gleichgewichtsbeladungen bei niedriger Molmasse sind möglicherweise auf die Abwesenheit von Verschlaufungsnetzwerken in den Polymerketten zurückzuführen. ....	249
Abbildung G.1:	Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVAc/Toluol nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.1 angegebenen Parametern durchgeführt. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen mit den Messdaten überein. Die Abweichung bei der 143 nm-Schicht wirkt im Verhältnis zu den dünneren Schichten hoch, relativiert sich jedoch, wenn der gesamte Trocknungsverlauf über 10 h betrachtet wird, von dem hier nur die ersten 10 min aufgetreten sind, damit alle Trocknungsverlaufskurven in einem Diagramm dargestellt werden können. ....	254
Abbildung G.2:	Trocknungsverlaufskurven bei 40 °C von PVAc/Toluol für 35 nm und 220 nm nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen mit den Messdaten gut überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.2 angegebenen Parametern durchgeführt. ..	255
Abbildung G.4:	Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PMMA/Toluol mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.4 angegebenen Parametern durchgeführt. ....	257
Tabelle G.5	angegebenen Parametern durchgeführt.....	258
Abbildung G.6:	Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVAc/Methanol nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die angepassten	

- Trocknungssimulationen stimmen mit den Messdaten überein. Die Trocknungsverlaufskurven bei den Schichtdicken  $h_{tr} = 26$  nm und  $h_{tr} = 42$  nm können nur unzureichend angepasst werden. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.6 angegebenen Parametern durchgeführt. .... 259
- Abbildung G.7: Trocknungsverlaufskurven bei 40 °C von PVAc/Methanol mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.7 angegebenen Parametern durchgeführt. .... 260
- Abbildung G.8: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVP/Wasser mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.8 angegebenen Parametern durchgeführt. .... 261
- Abbildung G.9: Beispiel für Abhängigkeit der substratnahen Grenzschichtdicke  $h_{grenz}$  von der Gesamtschichtdicke  $h_{trocken}$  beim Stoffsystem PMMA/Aceton. Diese Abhängigkeit lässt sich beobachten, wenn ein Zwei-Schicht-Modell bei relaxationslimitierter Trocknung angenommen wird. Ein Anstieg der Grenzschichtdicke bei steigender Trockenfilmdicke ist ein Hinweis, dass das Zwei-Schicht-Modell hier nicht geeignet ist. .... 262

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Untersuchte Stoffsysteme.....	82
Tabelle 4.2:	Glasübergangstemperaturen der verwendeten Polymere und Lösemittel.....	84
Tabelle 4.3:	Übersicht über die verwendeten Stoffsysteme und der jeweiligen Lage der Glasübergangstemperatur im Vergleich zur Versuchstemperatur.....	88
Tabelle 5.1:	Übersicht aller in dieser Arbeit verwendeten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter .....	103
Tabelle 5.2:	Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten (Gleichung ( 3.14 )) zur Beschreibung der Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol bei Trocknung im Strömungskanal ohne Beladungszelle. ....	106
Tabelle B.1:	Für die vorliegende Arbeit verwendete Antoine-Parameter. ....	246
Tabelle G.1:	Angepasste Kinetikparameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol nach Aufsättigung mit der Beladungszelle. ....	250
Tabelle G.2:	Angepasste Kinetikparameter bei 40 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol nach Aufsättigung mit der Beladungszelle. ....	250

---

Tabelle G.3:	Angepasste Kinetikparameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVP/Methanol (siehe Abbildung 5.16). ....	251
Tabelle G.4:	Angepasste Kinetikparameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PMMA/Toluol (siehe Abbildung G.4). ....	251
Tabelle G.5:	Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PIB/Toluol. ....	252
Tabelle G.6:	Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVAc/Methanol. ....	252
Tabelle G.7:	Angepasste Parameter bei 40 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVAc/Methanol. ....	252
Tabelle G.8:	Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVP/Wasser. ....	253

# Anhang

## A Selbstdiffusionskoeffizienten der verwendeten Lösemittel

Tabelle A. 1: Für die Wilke-Chang-Gleichung verwendete Parameter sowie die daraus berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten für die eingesetzten Lösemittel.

	$\tilde{M}_i$ / g mol <sup>-1</sup>	$\eta$ / mPa s	$\Phi$	$\tilde{v}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$D_i$ / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Methanol	32,04	0,5713	1,9	42,97	$3,21 \cdot 10^{-9}$
Toluol	92,14	0,5686	1	117,94	$2,16 \cdot 10^{-9}$
Wasser	18,02	0,8866	2,26	18,08	$2,84 \cdot 10^{-9}$

## B Antoine-Gleichung

Die Dampfdrücke der reinen Lösemittel  $p_i^*$  als Funktion von der Temperatur  $T$  in °C lassen sich mit der Antoine-Gleichung berechnen (siehe Gleichung ( B.1 )). Die empirisch bestimmten Werte für  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind in Tabelle B.1 gegeben.

$$p_i^*(T) = 10^{A_i - \left( \frac{B_i}{T/^\circ\text{C} + C_i} \right)} \quad (\text{B.1})$$

Tabelle B.1: Für die vorliegende Arbeit verwendete Antoine-Parameter.

	$A_i$	$B_i$	$C_i$
Methanol	8,1974	1574,99	238,860
Toluol	7,0796	1344,80	219,48
Wasser	8,19625	1730,63	233,426

## C Berechnung des Gas-Diffusionskoeffizienten nach der Fuller-Gleichung

$$\frac{D_{i,j}}{\text{m}^2\text{s}^{-1}} = \frac{0,000000143 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{1,75} \left( \left(\frac{M_i}{\text{g mol}^{-1}}\right)^{-1} + \left(\frac{M_j}{\text{g mol}^{-1}}\right)^{-1} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{p}{\text{bar}} \sqrt{2} \left( (\sum v_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum v_j)^{\frac{1}{3}} \right)^2} \quad (\text{C.1})$$

Tabelle C.1: Molmassen und Diffusionsvolumina sowie nach der Fuller-Gleichung berechnete Gasdiffusionskoeffizienten der verwendeten Komponenten bei  $p = 1$  bar und  $T = 303,15$  K.

Komponente $i$	$M_i$ / $\text{g mol}^{-1}$	$\Sigma v_i$	$D_{i,L}$ / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Methanol	32,04	29,9	$1,68 \cdot 10^{-5}$
Toluol	92,14	131,3	$7,79 \cdot 10^{-6}$
Wasser	18,02	12,7	$1,63 \cdot 10^{-5}$
Naphthalin	128,17	140,4	$7,31 \cdot 10^{-6}$
Luft (L)	28,96	20,10	$1,98 \cdot 10^{-5}$

## D Strukturformeln der verwendeten Polymere

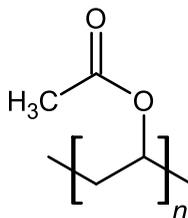


Abbildung D.1: Strukturformel von PVAc

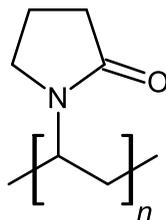


Abbildung D.2: Strukturformel von PVP

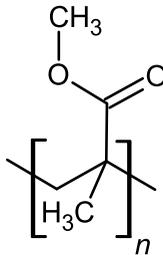


Abbildung D.3: Strukturformel von PMMA

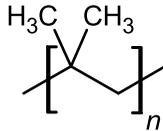


Abbildung D.4: Strukturformel von PIB

## E Lewis-Gesetz

Das Lewis-Gesetz in Gleichung ( E.1 )( E.1 ) dient der Umrechnung von Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_i$  zu Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  (Baehr und Stephan 2013).

$$\frac{\alpha}{\beta_i} = \tilde{\rho} \cdot \tilde{c}_p \cdot Le^{1-n} \quad (\text{E.1})$$

Dabei ist  $\tilde{\rho}$  die molare Dichte des Fluids,  $\tilde{c}_p$  dessen molare Wärmekapazität und  $Le$  die Lewiszahl, welche sich mit Gleichung ( E.2 ) berechnet. Bei laminarer Strömung wird  $n = 1/3$  und für turbulente Strömung  $n = 0,42$  eingesetzt.

$$Le = \frac{Sc}{Pr} = \frac{\kappa}{D_{ij}} = \frac{\lambda}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{c}_p \cdot D_{ij}} \quad (\text{E.2})$$

$Pr$  ist die Prandtlzahl,  $\kappa$  die Temperaturleitfähigkeit und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Fluids.

## F Phasengleichgewicht von PMMA/Toluol

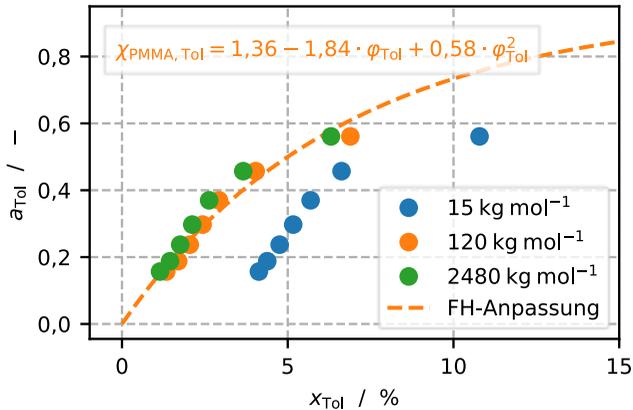


Abbildung F.1: Sorptionsisothermen für PMMA mit verschiedenen Molmassen und Toluol. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter wurde an die Messdaten mit  $\bar{M}_{\text{PMMA}} = 120 \text{ kg mol}^{-1}$  angepasst. Die höheren Gleichgewichtsbelastungen bei niedriger Molmasse sind möglicherweise auf die Abwesenheit von Verschlaufungsnetzwerken in den Polymerketten zurückzuführen.

## G Angepasste Kinetikparameter und simulierte Trocknungskurven

Tabelle G.1: Angepasste Kinetikparameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol nach Aufsättigung mit der Beladungszelle.

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
14	41,4465	99,8	5	$1 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
27	40,7534	119,7	6	$2 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
53	41,0411	119,7	6	$1,5 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
143	41,4465	119,7	6	$1 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.2: Angepasste Kinetikparameter bei 40 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlaufskurven von PVAc/Toluol nach Aufsättigung mit der Beladungszelle.

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
35	38,6739	119,0	6	$1,6 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
220	38,6739	158,7	8	$1,6 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.3: Angepasste Kinetikparameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVP/Methanol (siehe Abbildung 5.16).

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
18	39,6548	144,0	6	$6 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
22	39,1439	144,0	6	$1 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
28	39,1439	191,9	8	$1 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
98	36,4359	215,9	9	$1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
222	34,8955	287,9	12	$7 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
492	33,4402	287,9	12	$3 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$
1089	33,4402	287,9	12	$3 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$
1318	32,9293	407,9	17	$5 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$
3233	33,4402	407,9	17	$3 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.4: Angepasste Kinetikparameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PMMA/Toluol (siehe Abbildung G.4).

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
47	46,9680	169,6	8,5	$4 \cdot 10^{-21} \text{ m s}^{-1}$
62	45,6462	199,5	10	$1,5 \cdot 10^{-20} \text{ m s}^{-1}$
256	43,3437	159,6	8	$1,5 \cdot 10^{-19} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.5: Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PIB/Toluol.

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
11	41,4465	59,9	3	$1 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
26	39,3671	159,6	8	$8 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
123	35,7427	299,3	15	$3 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
630	29,9336	99,8	5	$1 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$
1328	29,9336	99,8	5	$1 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$
2898	29,5281	79,8	4	$1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.6: Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVAc/Methanol.

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
26	38,7385	139,1	7	$1,5 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
42	38,0453	298,2	15	$3 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
165	34,8955	795,1	40	$7 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
270	33,8456	795,1	40	$2 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$
552	31,5430	397,6	20	$2 \cdot 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$
743	30,1567	397,6	5	$4 \cdot 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$
1608	29,9336	99,4	5	$1 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.7: Angepasste Parameter bei 40 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVAc/Methanol.

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
42	38,0453	238,5	12	$3 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
273	34,1333	894,5	45	$1,5 \cdot 10^{-15} \text{ m s}^{-1}$
1608	29,2405	99,4	5	$2 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$

Tabelle G.8: Angepasste Parameter bei 30 °C für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Trocknungsverlauskurven von PVP/Wasser.

$h \text{ nm}^{-1}$	$A$	$B$	$C$	$D_i(x_i = 0)$
17	39,8371	200,9	10	$5 \cdot 10^{-18} \text{ m s}^{-1}$
35	38,4508	200,9	10	$2 \cdot 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
61	36,8414	200,9	10	$1 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
72	36,4359	200,9	10	$1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
179	34,7619	200,9	10	$8 \cdot 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
475	32,2362	200,9	10	$1 \cdot 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$
1608	30,1567	100,4	5	$8 \cdot 10^{-14} \text{ m s}^{-1}$
3291	28,8350	40,2	2	$3 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$
6701	28,6808	40,2	2	$3,5 \cdot 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$

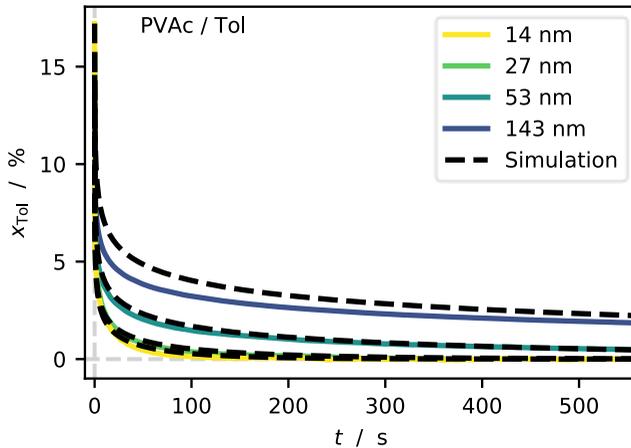


Abbildung G.1: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVAc/Toluol nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.1 angegebenen Parametern durchgeführt. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen mit den Messdaten überein. Die Abweichung bei der 143 nm -Schicht wirkt im Verhältnis zu den dünneren Schichten hoch, relativiert sich jedoch, wenn der gesamte Trocknungsverlauf über 10 h betrachtet wird, von dem hier nur die ersten 10 min aufgetreten sind, damit alle Trocknungsverlaufskurven in einem Diagramm dargestellt werden können.

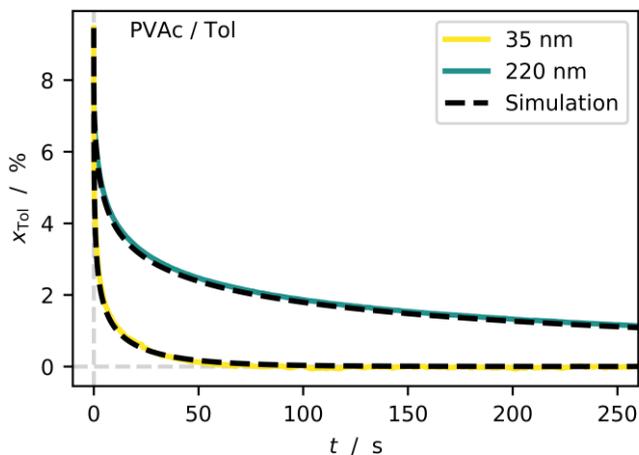


Abbildung G 2: Trocknungsverlaufskurven bei 40 °C von PVAc/Toluol für 35 nm und 220 nm nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen mit den Messdaten gut überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.2 angegebenen Parametern durchgeführt.

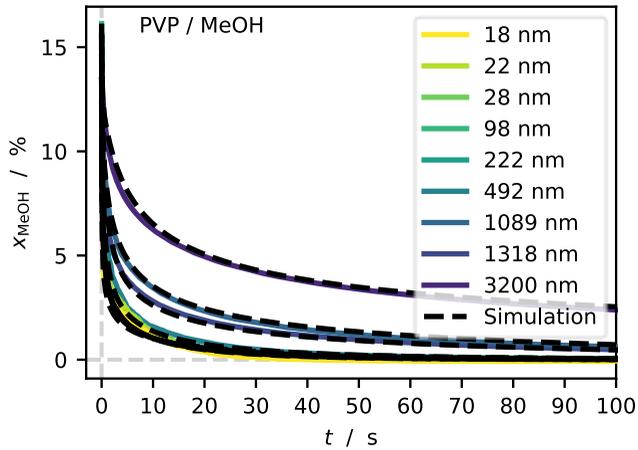


Abbildung G.3: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVP/Methanol mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in

Tabelle G.3 angegebenen Parametern durchgeführt.

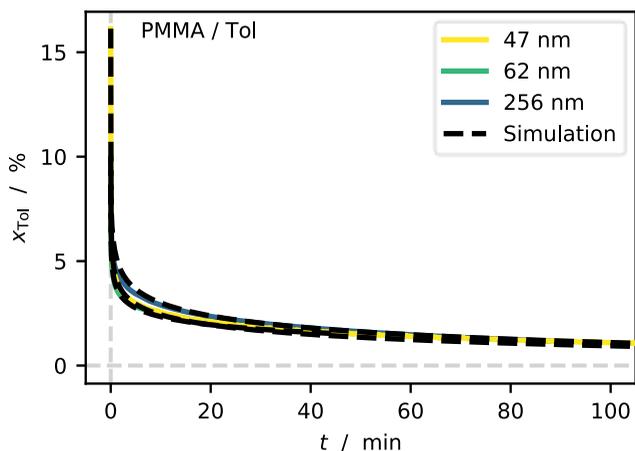


Abbildung G.4: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PMMA/Toluol mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.4 angegebenen Parametern durchgeführt.

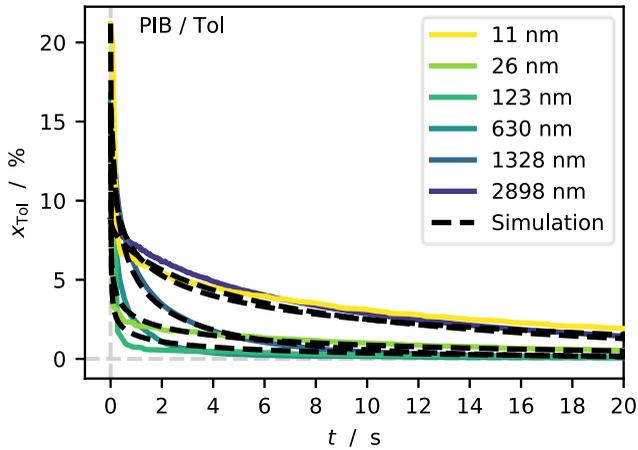


Abbildung G.5: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PIB/Toluol nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die angepassten Trocknungsverlaufskurven stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.5 angegebenen Parametern durchgeführt.

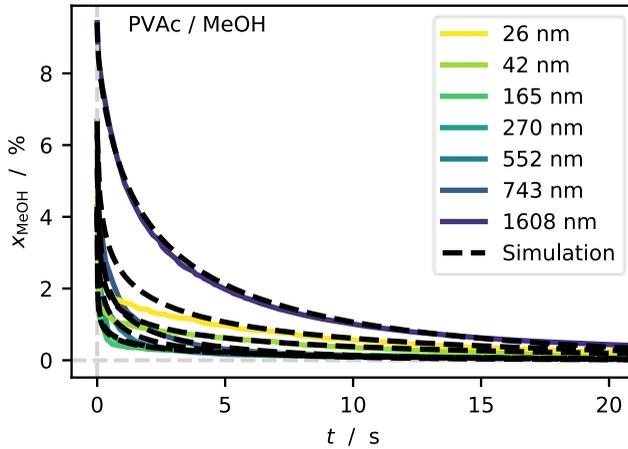


Abbildung G.6: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVAc/Methanol nach Sättigung mit der Beladungszelle. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen mit den Messdaten überein. Die Trocknungsverlaufskurven bei den Schichtdicken  $h_{tr} = 26$  nm und  $h_{tr} = 42$  nm können nur unzureichend angepasst werden. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.6 angegebenen Parametern durchgeführt.

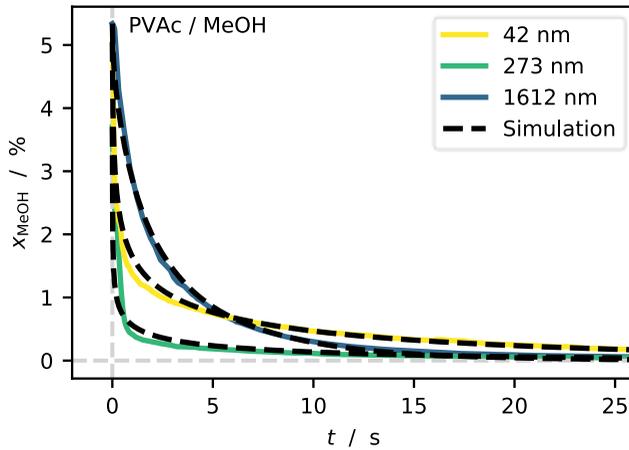


Abbildung G.7: Trocknungsverlaufskurven bei 40 °C von PVAc/Methanol mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.7 angegebenen Parametern durchgeführt.

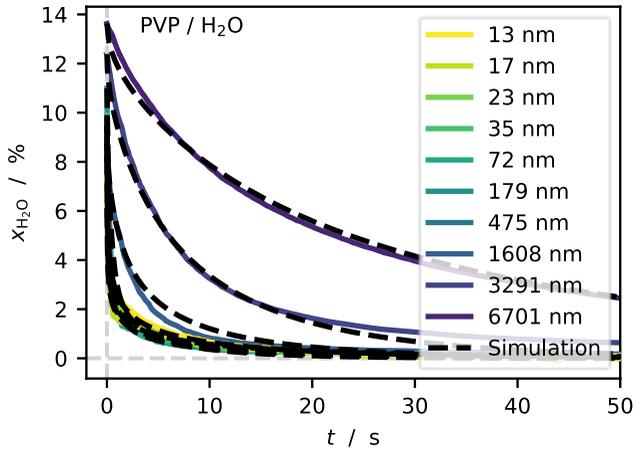


Abbildung G.8: Trocknungsverlaufskurven bei 30 °C von PVP/Wasser mit verschiedenen Schichtdicken. Die angepassten Trocknungssimulationen stimmen gut mit den Messdaten überein. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle G.8 angegebenen Parametern durchgeführt.

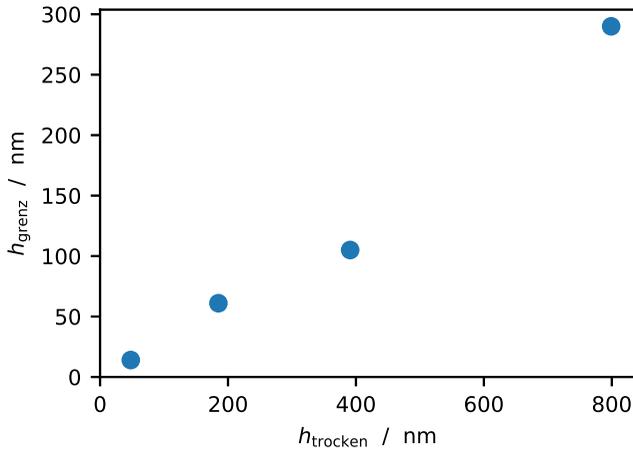


Abbildung G.9: Beispiel für Abhängigkeit der substratnahen Grenzsichtdicke  $h_{\text{grenz}}$  von der Gesamtschichtdicke  $h_{\text{trocken}}$  beim Stoffsystem PMMA/Aceton. Diese Abhängigkeit lässt sich beobachten, wenn ein Zwei-Schicht-Modell bei relaxationslimitierter Trocknung angenommen wird. Ein Anstieg der Grenzsichtdicke bei steigender Trockenfilmdicke ist ein Hinweis, dass das Zwei-Schicht-Modell hier nicht geeignet ist.