

Polymer-Multilagenbeschichtungen: Interdiffusion – Trocknung – Applikation

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

DISSERTATION

von

Lisa Christine Eser, M. Sc.
(geb. Lisa Christine Merklein)
aus Ulrichshausen bei Rothenburg ob der Tauber

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.2023

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

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. André Bardow

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe Thin Film Technology (TFT) des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in der Zeit von 2016 bis 2021 entstanden. Mein Dank gilt all denjenigen, die mich in dieser Zeit begleitet und mich auf unterschiedlichste Weise unterstützt haben. Zuallererst danke ich Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel und Dr.-Ing. Philip Scharfer, die meine Arbeit in der TFT-Gruppe betreut haben, für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, das in mich gesetzte Vertrauen und die hilfreichen fachlichen Diskussionen. Darüber hinaus bin ich sehr dankbar, dass sie es mir ermöglicht haben, meine Ergebnisse auf nationalen sowie internationalen Konferenzen vorzustellen. Prof. Dr.-Ing. André Bardow danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Korreferats.

Ein ganz besonderer Dank gebührt Margit Morvay für ihre Hilfe bei sämtlichen administrativen Herausforderungen, vor allem aber auch für Ihre persönliche Unterstützung in vielen schwierigen Momenten während dieser Zeit. Ich möchte mich bei Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind, Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel und Dr.-Ing. Benjamin Dietrich für die Unterstützung des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) bedanken. Den Mitarbeitern der Werkstatt und des technischen Büros des TVT danke ich für Ihren Einsatz meiner Arbeit mit der Herstellung von Prototypen, Teilen der Versuchsaufbauten und die Durchführung von DSC-Messungen zu unterstützen; diese sind Michael Wachter, Stephan Fink, Max Renaud, Andreas Roth, Stefan Böttle, Sebastian Schwarz, Sabrina Herberger und Anette Schucker. Mein Dank richtet sich auch an das Sekretariat des TVT Nicole Feger und Vanessa Gamer.

Zudem danke ich Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalski, Luat Nguyen, Michaela Sauer, Anne-Katherine Kommert und Dr. Janusz Schinke vom InnovationLab in Heidelberg. Ohne die Unterstützung im Arbeitsalltag von Thomas Peissig, Karsten Bensch, Stefan Nester, Yannick Kraft and Hildegard Merkle wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich habe die interdisziplinäre Zusammenarbeit an diesem Standort stets sehr bereichernd wahrgenommen.

Meinen TFT-Arbeitskollegen bin ich zu tiefem Dank verpflichtet, da die positive Arbeitsatmosphäre der Hauptgrund war, weshalb sich der Arbeitsalltag meist nicht als Arbeit angefühlt hat. Ich bin sehr dankbar für ihre Unterstützung und

Ideen während fachlicher Diskussionen, vor allem aber für die unvergesslichen gemeinsamen Momente und Gesprächen, wobei aus Kollegen Freunde wurden. Zu großem Dank bin ich meinem Vorgänger Sebastian Raupp verpflichtet, der mich in das wissenschaftliche Arbeiten hervorragend eingeführt hat und auch nach dem Ende seiner Promotion immer Zeit für konstruktive Diskussionen hatte und mich stets ermutigend unterstützt hat. Die gemeinsamen langen Arbeitstage an Experimenten und dem Ausfeilen von Veröffentlichungen waren anstrengend, haben aber auch immer große Freude bereitet.

Insbesondere für die Unterstützung meiner Forschung zur Organischen Elektronik danke ich den Mitarbeitern des Lichttechnischen Instituts (KIT) am InnovationLab Dr. Gerardo Hernandez-Sosa, Dr. Johannes Zimmermann, Dr.-Ing. Tobias Rödlmeier und Dr. Stefan Schliske sowie den Mitarbeitern des Instituts für Druckmaschinen (TU Darmstadt) am InnovationLab Dr.-Ing. Dominik Daume, Robert Tone und Felix Braig. Ich habe die gute Arbeitsatmosphäre sehr genossen und habe durch die Blickwinkel der anderen Fachdisziplinen viel über die unterschiedlichen Herangehensweisen an wissenschaftliche Fragestellungen gelernt. Ein großer Dank für die Bereitstellung von neuen Materialien und viele hilfreiche Diskussionen auch abseits von Projekttreffen geht hierbei an Dr. Dimitrios Kourkoulos und Dr. Manuela Di Biase (COPTCentre, Köln) sowie an Dr. Kostas Daoulas (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz). Besonders bereichernd war für mich zudem der fachliche Austausch mit Dr. Ike de Vries vom HOLST-Centre (Eindhoven, Niederlande) mit seiner langjährigen hervorragenden Expertise im Forschungsgebiet der Organischen Elektronik.

Jonas Keller aus der Polymeric Materials Group (AG Prof. Wilhelm vom Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, KIT) danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen. Zudem bedanke ich mich bei Gerald Göring (AG Prof. Schimmel) für die Möglichkeit am Institut für Angewandte Physik AFM-Messungen an meinen Schichten durchführen zu können.

Zu tiefem Dank bin ich all den Studenten verpflichtet, die ich während ihrer Bachelor oder Masterarbeit betreut habe. Mit ihrem unermüdlichen Einsatz haben sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein Dank gilt Martin Zürn, Lukas Ketterle, Saïda Boucetta und Marvin Mink, Lena Funk, Stefan Hodapp, Farzaneh Shakerian, Thomas Böcker, Manuel Batora, Nikolas Oberle, Niklas Könnecke, Max Schmid und Matthias Brosz. Es war mir eine Freude, dass

die fachlich konstruktive Zusammenarbeit oftmals in einer anschließenden Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft fortgeführt wurde. Ich profitierte von ihrer Betreuung stark auf fachlicher wie auch persönlicher Ebene.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung in den Anfangsjahren meiner Promotion beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) über das Projekt POESIE (13N13692). Es freut mich, dass die Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) die Relevanz dieser Arbeit über einen genehmigten Projektantrag anerkannt hat und somit die finanzielle Unterstützung eines Nachfolgers gesichert ist.

Meinen Eltern danke ich ganz besonders für ihre bedingungslose Unterstützung und ihr unerschütterliches Vertrauen, das sie schon immer in mich hatten. Ohne euch wäre dieser Weg niemals möglich gewesen und ich wünschte meine Mama könnte ihn noch weiter mit mir teilen. Der zweite ganz besondere Dank geht an Jochen, der zu jeder Zeit einen unfassbaren Glauben in mich und meine Arbeit hatte und mich mit unendlicher Geduld begleitet hat.

Ellwangen, August 2022

Lisa Eser

Kurzfassung

Polymer-Multilagenbeschichtungen spielen in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen wie bei Verpackungsfolien, Membranen, Organischer Elektronik oder bei biomedizinischen Produkten eine entscheidende Rolle. Durch vielfältige Polymer-Kombinationen bzw. durch die Zugabe von Additiven können Polymer-Multilagenbeschichtungen für die verschiedenen anwendungsspezifischen Anforderungen wie spezielle Gas-Barriere Eigenschaften oder Oberflächenaktivität optimal entwickelt werden. Die einzelnen Schichten können aus der Gasphase beispielsweise über Chemical Vapour Deposition (CVD), aus einer Polymerschmelze oder aus Polymerlösungen mittels kosteneffizienter Beschichtungs- oder Drucktechnologien appliziert werden. Bei der Herstellung aus Polymerlösungen kann das Lösemittel auch in eine zuvor applizierte Schicht eindringen, das Polymer der unteren Schicht mobilisieren und infolgedessen eine Interdiffusion der beiden Schichten verursachen. In einem anschließenden Trocknungsschritt muss das Lösemittel wieder entfernt werden. Die Interdiffusionsvorgänge wie auch der Trocknungsprozess können die Produktqualität beeinflussen. Dabei kann ein Interdiffusionsvorgang gewollt sein oder muss gezielt verhindert werden. Aus diesem Grund ist eine Simulation wichtig, welche eine Vorhersage über das Interdiffusions- und Trocknungsverhalten einer Polymer-Doppelschicht erlaubt, um geeignete Prozessparameter für die anwendungsspezifischen Anforderungen zu ermitteln.

In Vorgängerarbeiten wurde das Interdiffusionsverhalten einer Polymer-Doppelschicht ohne einen Trocknungsvorgang beschrieben und mit experimentellen Daten verglichen. Der Gesamtlösemittelanteil ändert sich hier während des Interdiffusionsvorgangs der Polymere nicht, nur die Komponentenverteilung ist einer zeitlichen Änderung unterworfen. Aufgrund fehlender Stoffdaten wurden stofftransportkinetische sowie thermodynamische Stoffsystemgrößen an die Doppelschichtexperimente als konstante Werte angepasst.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Vorhersage über das Interdiffusionsverhalten von Polymer-Doppelschichten während der Trocknung treffen zu können. Der Hauptfokus der Arbeit liegt auf der Untersuchung des mischbaren Modellstoffsystems bestehend aus Polyvinylacetat (PVAc), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Toluol. Um eine Simulation zu entwickeln, bei der es sich um eine

reine Vorhersage handelt, müssen die erforderlichen, jedoch in der Literatur größtenteils unbekannt thermodynamischen wie auch stofftransportkinetischen Stoffsystemgrößen vorab in unabhängigen Untersuchungen ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe unterschiedlicher Experimente entwickelt, mit dem Ziel die fehlenden Größen zugänglich zu machen, welche sich in drei Abschnitte gliedern lassen:

- Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Übergang des trocknenden Lösemittels vom Polymerfilm in die Gasphase durch den Trocknungsvorgang berücksichtigt, weshalb auch die Kenntnis des Gas-Flüssig-Gleichgewichts von besonderer Bedeutung ist. PMMA wurde als obere Polymerphase eingesetzt. Die Bestimmung des Phasengleichgewichts von PMMA-Toluol wurde an einer Schicht im Mikrometerbereich mit einer Magnetschwebewaage durchgeführt und mit Messungen an einer Schicht im Nanometerbereich mit einem anderen gravimetrischen Messaufbau – einer Quarzkristallmikrowaage – gegengeprüft. Die Untersuchungen erlauben eine konzentrationsabhängige Beschreibung des Phasengleichgewichts, welche in die Simulation implementiert wird. Neben der Ermittlung von binären Gas-Flüssig-Gleichgewichten wurden erstmalig Untersuchungen zu Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten von ternären Polymer-Polymer-Lösemittelsystemen mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Gleichgewichtsuntersuchungen wurden in ternären Phasendiagrammen graphisch festgehalten und erlauben die Bestimmung der erforderlichen Wechselwirkungsparameter der drei Komponenten. Sie zeigen am Beispiel des Stoffsystems bestehend aus Polystyrol (PS), PMMA und Toluol, wie sich nur teilweise mischbare Systeme verhalten und wie sich eine Änderung der Temperatur oder Molmasse auf die Lage und Form der Mischungslücke des Systems auswirkt. Diese Erkenntnisse werden bei der Betrachtung des Interdiffusionsverhaltens ternärer Systeme wieder aufgegriffen.
- Die Untersuchung des Interdiffusionsverhaltens der ternären Systeme erfolgt anhand von „abgeschlossenen Polymer-Doppelschichten“ bei konstanten Lösemittelanteil, d.h. ohne Trocknung, wobei sich die Polymerdoppelschichten zwischen zwei Glassubstraten befinden. Die Experimente mit PS-PMMA-Doppelschichten bestätigen das Ausbleiben einer Polymerinterdiffusion auch für Experimente mit kurzkettingen Polymeren und hohen jeweils konstanten Lösemittelanteilen, sofern sich die Zusammensetzung der Doppelschicht innerhalb einer Mischungslücke befindet. Zudem kann

der Einfluss auf die Position der Konoden, basierend auf den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsuntersuchungen durch die Doppelschicht-Experimente, bestätigt werden. Für das PVAc-PMMA-Toluol System, welches mischbar ist, wurde der Einfluss von Molmasse und Temperatur auf die Interdiffusion im Detail untersucht. Mithilfe dieser unabhängigen Voruntersuchungen gelingt es, diese beiden Einflussfaktoren getrennt voneinander zu untersuchen und die Abhängigkeiten in die Simulation des trocknenden Systems zu integrieren. Bezüglich der Molmasse als Einflussfaktor konnte festgestellt werden, dass Polymere mit geringerer Molmasse schneller interdiffundieren und dass sich die Abhängigkeit ober-/ und unterhalb einer kritischen Molmasse voneinander unterscheidet. Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Interdiffusion ist von besonderer Bedeutung. Eine Erhöhung der Temperatur erhöht die Polymermobilität und beschleunigt somit den Interdiffusionsprozess, gleichzeitig steigt mit höherer Temperatur auch die Trocknungsrate des Lösemittels. In einer Vorgängerarbeit konnte gezeigt werden, dass der Interdiffusionsvorgang eine starke Funktion des Lösemittelanteils ist. Die Temperaturabhängigkeit des Interdiffusionsvorgangs konnte in dieser Arbeit über einen konzentrationsabhängigen Arrhenius-Ansatz berücksichtigt werden.

- Bei trocknenden Systemen ist die Stofftransportkinetik des Lösemittels von entscheidender Bedeutung zur Beschreibung des Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens. Zu deren Bestimmung wurden binäre PMMA-Toluol Trocknungsversuche durchgeführt und ein Diffusionskoeffizient an die experimentellen Daten angepasst. Die Untersuchungen zeigen, dass das Trocknungsverhalten des Stoffgemisches PMMA-Toluol damit beschrieben werden kann. Dies gelingt auch wenn das Stoffgemisch an der Filmoberseite eine so geringe Lösemittelkonzentration aufweist, dass es sich im glasartigen Zustand befinden müsste. Eine Lösemittelaufnahme eines trockenen Polymerfilms PMMA unterhalb der Glasübergangstemperatur erfolgt wesentlich langsamer als es die reine Diffusionskinetik vermuten ließe. Eine zeitlich lineare Kinetik der Lösemittelaufnahme sowie das Auftreten einer Lösemittelfront im Film, sind Hinweise auf die Polymerrelaxation als limitierenden Mechanismus für den Stofftransport.

Es wurden ternäre Trocknungsversuche durchgeführt, welche als experimentelle Vergleichsdaten zur Simulation dienen sollen. Die Versuche bieten eine Datengrundlage zur Validierung der Simulation und stellen auch die erstmalige in der

Literatur gezeigten Untersuchung zum Einfluss von gaseitigem Widerstand auf das Trocknungsverhalten eines ternären Systems dar. Soll eine definierte Filmapplikation sichergestellt werden, kann aufgrund der niedrigviskosen Polymerlösung eine nur vergleichsweise geringe Anfangsbelastung von ca. $1 \text{ g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$ (bezogen auf die Gesamtmasse der Doppelschicht) eingestellt werden. Der Trocknungsvorgang der Doppelschicht ist nach kurzer Zeit im filmseitig kontrollierten Stofftransportbereich, weshalb sich der Einfluss des gaseitigen Widerstands vernachlässigbar zeigt. Der Einfluss einer Temperaturerhöhung erschwert aufgrund gegenläufiger Effekte – eine erhöhte Polymermobilität aufgrund höherer Temperatur gegenüber einer reduzierten Polymermobilität aufgrund des geringeren Lösemittelanteils bei erhöhter Trocknungstemperatur – eine eindeutige Aussage bei diesen Experimenten.

Zur Beschreibung des Interdiffusionsverhaltens einer trocknenden Doppelschicht wurde ein Simulationsprogramm in kartesischen Koordinaten ausgehend von der Simulation der Vorgängerarbeiten entwickelt. Die Simulation wurde in Matlab® erstellt und bedient sich der numerischen Bibliothek NAG® zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Die Simulation wurde zum einen bezüglich der Berechnung des Trocknungsprozesses erfolgreich validiert über einen Vergleich mithilfe einer polymerkoordinatensystembezogenen Simulation. Und zum anderen erfolgte bezüglich der Berechnung des Interdiffusionsverhaltens ein Vergleich einer interdiffundierenden abgeschlossenen Doppelschicht durch die Simulation der Vorgängerarbeit. Der Vergleich der in dieser Arbeit entwickelten Simulation mit experimentellen Ergebnissen zeigt, dass das Interdiffusions- und Trocknungsverhalten des ternären Systems simuliert werden kann. Sowohl im integralen Verlauf als auch beim Vergleich der Konzentrationsprofile der drei Komponenten liegt eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten vor. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die aufgestellte Hypothese erfolgreich verifiziert werden: Mithilfe der ermittelten Eingabegrößen ermöglicht die entwickelte Simulation die Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens von zwei Polymerphasen während der Trocknung.

Mit Hilfe dieser Simulation wurden in dieser Arbeit Anwendungsfälle rechnerisch beschrieben, bei denen die Produktqualität von der Interdiffusion der beteiligten Stoffgemische abhängig ist. Während z.B. beim 3D Druck von Polymer-schichten auf Polymerschicht eine Interdiffusion der Polymere gewünscht ist, um eine ausreichende Haftung zu gewährleisten, muss einer Vermischung von Multilagern durch Interdiffusion z.B. in organischen Leuchtdioden (OLEDs) vorgebeugt werden. Wie in Vorgängerarbeiten dargestellt wurde, kann in diesem

Anwendungsfall eine Interdiffusion der Einzelschichten aufgrund der Schichtdicken im Nanometerbereich durch eine schnelle Trocknung nicht verhindert werden. Zur Herstellung eines funktionsfähigen Bauteils können hingegen verschiedene andere Verfahren eingesetzt werden, wie auch im Rahmen dieser Arbeit auf experimentellem Weg nachgewiesen werden konnte.

Mithilfe des Beschichtungsverfahrens Schlitzgießen (slot-die) können unterschiedliche Materialklassen (kleine Moleküle, Polymere, Dispersionen, Nanopartikel) als homogene Nanoschichten appliziert werden, sofern stabile Beschichtungsparameter eingestellt werden. In dieser Arbeit wurde zur Vermeidung einer Schichtvermischung das Konzept der „orthogonaler Lösemittel“ eingesetzt, d.h. das Material einer unteren Schicht löst sich nicht in dem Lösemittel einer oberen Schicht, sowie der Ansatz vernetzbarer Polymere verfolgt. Mit beiden Konzepten können auch bei der Herstellung von OLEDs aus der Flüssigphase erfolgreich getrennte Schichten realisiert werden, resultierend in einer Effizienzsteigerung der OLED bei jeder zusätzlichen Schicht.

Abstract

Polymer multilayer coatings play a decisive role in a wide variety of applications, such as packaging films, membranes, organic electronics or biomedical products. Due to the various polymer combinations or the addition of additives, the polymer multilayer coatings can be perfectly developed for the various application-specific requirements such as special gas barrier properties or surface activity. The individual layers can be applied from the gas phase, for example via chemical vapor deposition (CVD), from a polymer melt or from polymer solutions using cost-effective coating or printing techniques. In the case of production from polymer solutions, the solvent can also penetrate into the previously applied layer, mobilize the polymer of the bottom layer and consequently cause interdiffusion of the two layers. In a subsequent drying step, the solvent must be removed again. These interdiffusion processes of the different polymer phases as well as the drying process can have a decisive influence on the final product quality. Depending on the application, an interdiffusion process may be desired or must be prevented. For this reason, it is desirable to develop a simulation that allows a prediction of the interdiffusion and drying behavior of a polymer double layer in order to determine suitable process parameters for the application-specific requirements.

In previous work, the interdiffusion behavior of a polymer bilayer without a drying process was described and compared with experimental data. The total solvent content does not change during the interdiffusion process of the polymers, only the component distribution is changed. Due to a lack of data, material transport kinetic as well as thermodynamic material system variables were fitted to the double layer experiments as constant values.

The aim of this work is to predict the interdiffusion behavior of drying polymer double layers. The main focus of the work is on the investigation of the miscible model material system polyvinyl acetate (PVAc), poly (methyl methacrylate) PMMA and toluene, which was already investigated in the previous work. In order to develop a simulation that is purely predictive, the required thermodynamic and mass transport kinetic parameters, which are largely unknown in literature, must be determined in advance in independent investigations. For this purpose, a series of different experiments was developed with the aim of gaining access to the missing parameters. Those can be divided into three sections:

-
- In the context of this work, the transition of the drying solvent from the polymer film to the gas phase through the drying process was taken into account, which requires knowledge of the gas-liquid equilibrium. PMMA was primarily used as upper polymer phase. The determination of the phase equilibrium of PMMA-toluene was carried out on a layer in the micrometer range with a magnetic suspension balance and cross-checked with measurements on a layer in the nanometer range with another gravimetric measurement setup - a quartz crystal microbalance. The investigations carried out allow a concentration-dependent description of the phase equilibrium, which is implemented in the simulation. In addition to the determination of binary gas-liquid equilibria, investigations of liquid-liquid equilibria of ternary polymer-polymer-solvent systems were carried out for the first time using Raman spectroscopy. The results of these equilibrium studies were recorded in ternary phase diagrams and allow to determine the required interaction parameters of the three components. They also show, using the example of the PS-PMMA-toluene system, how only partially miscible systems behave and how a change in temperature or molar mass affects the position and shape of the miscibility gap of the system. The corresponding findings are taken up again in the consideration of the interdiffusion behavior of ternary systems.
 - The investigation of the interdiffusion behavior of polystyrene (PS), PMMA and toluene double layers with different molar masses and solvent contents confirms the absence of polymer interdiffusion, even for experiments with short-chain polymers and high solvent contents, as long as the composition of the double layer is within a miscibility gap. Moreover, the influence on the position of the tie lines based on the liquid-liquid equilibrium studies can be confirmed by the double layer experiments. For the PVAc-PMMA-toluene system, where this basic requirement of thermodynamic miscibility is given, the influence of molar mass and temperature on interdiffusion in a closed double layer was investigated in detail. With the aid of these independent preliminary investigations, it was possible to study the influencing factors separately and to integrate the correlative relationship in the simulation. With regard to the molar mass as an influencing factor, it was not only found that polymers with a lower molar mass diffuse more quickly, but also that the dependence above and below the critical molar mass differ from one another. Knowledge of the temperature dependence of interdiffusion is of particular importance because of its ambivalent

character. Increasing the temperature enhances the polymer mobility and thus accelerates the interdiffusion process, while at the same time the drying rate of the solvent rises. It has already been demonstrated in the previous work that the interdiffusion process is a strong function of the solvent content in the double layer. Based on this work, the temperature dependence of the interdiffusion process could be implemented via a concentration-dependent Arrhenius approach.

- In contrast to closed double-layer experiments, the transport kinetics of the solvent is of decisive importance for the description of the interdiffusion and drying behavior in drying double layers and was previously unknown. To determine these kinetics, binary PMMA-toluene drying experiments were carried out using inverse micro Raman spectroscopy and a diffusion coefficient was fitted to the experimental data using a concentration-dependent exponential approach. The investigations show that the drying behavior of the PMMA-toluene mixture can be described in this way, even though the mixture should be in a glassy state at the edge of the polymer film. The solvent uptake of a glassy dry PMMA layer, on the other hand, is much slower than the diffusion process would suggest. Together with the temporally linear solvent uptake and the appearance of a sharp solvent front in the film, these are indications that polymer relaxation is the limiting mechanism for mass transport for toluene sorption of a 15 μm thick PMMA layer. As a result of the sorption process, cracks occurred due to stresses in the film, making further controlled investigation of mass transport processes impossible. For this reason, only double-layer experiments consisting of a bottom PVAc dry layer and a top PMMA toluene wet film were investigated.

In addition, ternary drying experiments were carried out, which will also serve as experimental comparison data for the simulation of the process. The experiments provide a data basis for validating the simulation, but also represent the first investigation of the influence of gas-side resistance or temperature on the drying behavior of this ternary system. If a defined film applicability is to be ensured, only a comparatively low initial loading of approx. 1 $\text{g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$ (relative to the total mass of the double layer) can be set due to the low-viscosity polymer solution. Accordingly, the drying process of the double layer is in the film-controlled range after a short time, which is why the influence of the gas-

side mass transport resistance is negligible. The influence of a temperature increase from 20 °C to 40 °C makes a clear statement difficult due to the opposing effects: increased polymer mobility due to higher temperature compared to reduced polymer mobility due to the lower solvent content at higher drying temperature.

To describe the interdiffusion behavior of a drying double layer, a simulation program in Cartesian coordinates was developed based on the ternary simulation in the closed system of the previous work. The simulation was created in Matlab® and, unlike the previous work, uses the numerical library NAG® to solve second-order partial differential equations. On the one hand, the simulation was successfully validated with respect to the calculation of the drying process via a comparison of a binary drying simulation model utilizing a polymer coordinate system, established in the working group. And on the other hand, regarding the calculation of the interdiffusion behavior, a comparison of an interdiffusing closed double layer was carried out by the simulation of the previous work. When comparing the interdiffusion and drying behavior of the ternary system, predicted with the newly developed simulation, with the experimental results, a very good agreement is shown both in the integral course and in the comparison of the concentration profiles of the three components. Based on these results, the established hypothesis could be considered successfully verified: with the help of the determined input variables, the developed simulation allows the prediction of the interdiffusion behavior of two polymer phases during drying.

Furthermore, this simulation was used in this work to computationally describe application cases in which the product quality depends on the interdiffusion of the substance mixtures involved. While interdiffusion is explicitly desired in 3D printing using polymer melts or polymer-monomer mixtures in order to ensure sufficient stability of the component, the mixing of multilayers by interdiffusion in organic light-emitting diodes (OLEDs) must be prevented. As already shown in the previous work, in the latter application, interdiffusion of the individual layers can hardly be prevented via accelerated drying due to the small layer thicknesses and small molecules. On the other hand, various other processes can be used to produce a functional component, as was demonstrated experimentally in this work.

With the aid of the slot casting coating process, different classes of materials (small molecules, polymers, dispersions, nanoparticles) can be applied as homogeneous nanolayers, provided that stable coating parameters are set. By using

orthogonal solvents or by using crosslinked polymers, separated layers could be successfully realized even when prepared from the liquid phase, resulting in an increase in efficiency of the OLED with each additional layer.

Inhalt

Kurzfassung	i
Abstract	vi
Inhalt	xi
Symbolverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Stand des Wissens: Polymer-Lösemittel Systeme	3
1.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht.....	4
1.1.2 Stofftransport.....	5
1.2 Ziel der Arbeit.....	16
2 Theoretische Grundlagen.....	21
2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht.....	21
2.1.1 Gas-Flüssig-Gleichgewicht eines binären Systems	21
2.1.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht eines ternären Systems.....	23
2.2 Stofftransport	26
2.2.1 Lösemitteltransport in der Gasphase	27
2.2.2 Lösemitteltransport im Polymerfilm.....	28
2.2.3 Interdiffusion von zwei Polymerphasen	32
2.3 Modellbildung: Interdiffusion während der Trocknung	36
3 Messtechnik.....	39
3.1 Inverse Mikro-Raman-Spektroskopie.....	39
3.2 Aufbau zur Messung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten	43
3.3 Aufbau zur Messung der Polymer-Interdiffusionskinetik.....	44
3.4 Aufbau zur Messung von Trocknungsversuchen.....	46
4 Experimentelle Untersuchungen	51
4.1 Thermodynamisches Gleichgewicht.....	51
4.1.1 Ternäres Phasendiagramm PS-PMMA-Toluol.....	52
4.1.2 Ternäres Phasendiagramm PVAc-PMMA-Toluol.....	55
4.2 Stofftransport im ternären System ohne Trocknung	58
4.2.1 Einfluss der Thermodynamik auf die Interdiffusion.....	59

4.2.2	Einfluss der Molmasse auf die Interdiffusion.....	62
4.2.3	Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusion.....	71
4.3	Trocknung binärer PMMA-Toluol Filme	79
4.4	Ternäre Interdiffusionsexperimente während der Trocknung.....	95
5	Modellierung der Interdiffusion während der Trocknung	105
5.1	Validierung des ternären Modells.....	105
5.2	Vergleich der ternären Simulation mit experimentellen Daten.....	110
5.3	Fallstudien und Grenzfälle der ternären Modellierung	115
6	Anwendung von Polymer-Multilagenbeschichtungen	123
6.1	Theoretische Grundlagen und experimentelle Strategie	125
6.1.1	Schlitzgießen von Nanoschichten.....	125
6.1.2	Charakterisierung einer Nanoschicht.....	127
6.1.3	Charakterisierung der Interdiffusion.....	129
6.1.4	OLED-Prozesskette	131
6.2	Ergebnisse.....	133
6.2.1	Homogenität der Einzelschicht.....	133
6.2.2	Einfluss unterschiedlicher OLED-Architekturen auf die Effizienz	140
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	145
7.1	Zusammenfassung	145
7.2	Ausblick.....	151
8	Literaturverzeichnis	153
9	Anhang.....	167

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A, B, C	Parameter des Exponentialansatzes	-
a_i	Aktivität Komponente i	-
\tilde{c}_i	Molare Konzentration Komponente i	mol/m ³
D_{ij}	Diffusionskoeffizient Lösemittel i in j	m ² /s
d_i	Trockenschichtdicke Polymer i	m
d, e, f	Parameter der Aktivierungsenergie	-
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
G	Gibbs-Energie	J
h	Nassfilmhöhe	m
I_{ij}	Interdiffusionskoeffizient Komponente i in j	m ² /s
J_i	Diffusionsstrom Komponente i	kg/(m ² s)
K_{ij}	Kalibrierkonstante IMRS nach Schabel der Komponenten i und j	-
L_i	Onsager-Koeffizient Komponente i	kg mol/(J m s)
L_{i0}	Monomerbeweglichkeit Komponente i	mol m ² /(J s)
M_i	Masse Komponente i	kg
\tilde{M}_i	Molare Masse Komponente i	kg/mol
m_i	Verhältnis der molaren Volumina von Komponente i und dem Lösemittel	-
\dot{m}_i	Flächenspezifischer Massenstrom Komponente i	kg/(m ² s)
\tilde{M}_c	kritisches molare Masse	kg/mol

\dot{N}_i	Stoffstrom Komponente i	mol/s
N_i	Stoffmenge Komponente i	mol
n_i	Brechungsindex Komponente i	-
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck Komponente i	Pa
p_i^*	Sattdampfdruck Komponente i	Pa
\tilde{R}	Allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
T	Temperatur	K bzw. °C
$T_{g,i}$	Glasübergangstemperatur der Komponente i	K bzw. °C
t	Zeit	s
u	Überströmungsgeschwindigkeit	m/s
u_K	Konvektivgeschwindigkeit	m/s
V_i	Volumen Komponente i	m ³
\hat{V}_i	Spezifisches Volumen Komponente i	m ³ /kg
\tilde{V}_i	Molares Volumen Komponente i	m ³ /mol
X_i	Beladung Komponente i	kg _i /kg
x	Lauflänge	m
x_i	Massenanteil Komponente i in der Flüssigphase	kg _i /kg
\tilde{x}_i	Molanteil Komponente i in der Flüssigphase	mol _i /mol
\tilde{y}_i	Molanteil Komponente i in der Gasphase	mol _i /mol
z	Ortskoordinate	m

Griechische Buchstaben

α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
$\beta_{i,j}$	Stoffübergangskoeffizient Komponente i in j in der Gasphase	m/s
μ_i	Chemisches Potenzial Komponente i	J/mol
ν_i	Kinematische Viskosität Komponente i in der Gasphase	m ² /s
ρ_i	Massendichte Komponente i	kg/m ³
$\tilde{\rho}_i$	Molare Dichte Komponente i	mol/m ³
$\partial\sigma_i/\partial\Omega$	Differentieller Streuquerschnitt (Raman)	m ²
ϕ_i	Volumenanteil Komponente i	m ³ /m ³
χ_{ij}	Wechselwirkungsparameter zwischen Komponente i und j	-
Ψ_{korr}	Korrekturfunktion	-

Tiefgestellte Indizes

0	Startwert
des	Desorption
$sorp$	Sorption
g	Gasphase
i,j	Komponente i bzw. j
Ph	Phasengrenze
x	Lokaler Wert
ω	unendlich

Dimensionslose Kennzahlen

Re	Reynoldszahl	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
$Sh_{i,j}$	Sherwood-Zahl	-

Abkürzungen

DSC	<u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry
ICR	Imaging Color Reflectometry
IMRS	Inverse-Mikro-Raman-Spektroskopie
MSW	Magnetschwebewaage
PE	Polyethylen
PEMA	Polyethylmethacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVAc	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
QCM	<u>Q</u> uartz <u>C</u> ystal <u>M</u> icro Balance
TA	Trocknungsabschnitt
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung

Der Markt von Anwendungen, die aus Polymer-Multilagen bestehen, umfasste 2017 ein Volumen von ca. \$5 Mrd. und wird für 2026 auf das Doppelte von ca. \$10 Mrd. geschätzt (Gholami *et al.*, 2020). Die Attraktivität von Polymer-Multilagen besteht darin, dass je nach Anwendung neue Eigenschaften gezielt eingestellt werden können, wie z.B. Gas-Barriere-Eigenschaften für Lebensmittelverpackungen oder Membranen, wie auch Oberflächeneigenschaften bei biomedizinischen Anwendungen für eine optimierte Wirkstoffabgabe (Gholami *et al.*, 2020). Die Herstellung der Produkte, die aus Polymer-Multilagen bestehen, kann aus der Gasphase beispielsweise durch Chemical Vapour Deposition (CVD), aus Polymerlösungen oder Polymerschmelzen erfolgen. Wird die Prozessroute zur Produktion der Polymer-Multilagen aus Polymerlösungen gewählt, werden die entsprechenden Polymere zunächst in einem geeigneten Lösemittel gelöst und als dünner Nassfilm mithilfe skalierbarer Druck- oder Beschichtungstechniken auf ein Substrat appliziert. Die sukzessive aus der Flüssigphase prozessierten Polymer-Multilagen werden einzeln als Nassfilm abgeschieden und anschließend getrocknet, um das Lösemittel wieder zu entfernen, bevor eine nachfolgende Schicht als Nassfilm darauf appliziert werden kann (Yook and Lee, 2014; Lee *et al.*, 2018). Hierbei spielen die Wechselwirkung der unterschiedlichen Schichten miteinander sowie das Trocknungsverhalten eine entscheidende Rolle für die Produkteigenschaften sowie die finale Produktqualität. Während des Herstellungsprozesses kann das Lösemittel des oberen Nassfilms die untere, bereits getrocknete Polymerschicht anlösen und infolgedessen kann es zu einer Polymer-Interdiffusion zwischen den beiden Schichten kommen; es resultiert eine „Vermischungs-Zone“ zwischen den beiden Polymerschichten, in der beide Polymere zu einem gewissen Anteil vorliegen. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Polymervermischung infolge von Interdiffusionsvorgängen betrachtet wird, findet nachfolgend nur der Begriff der „Interdiffusions-Zone“ Verwendung.

Bei dem Vorgang der Polymer-Interdiffusion kann es sich je nach Anwendung um einen erwünschten Vorgang handeln oder nicht. Für Multilagen-Bauteile aus der Organischen Elektronik – wie z. B. für Organische Leuchtdioden, sogenannte OLEDs – ist eine Interdiffusion der unterschiedlichen funktionalen Schichten

nicht erwünscht, und es gilt, sie gezielt zu verhindern, da sich eine Schichtdurchmischung negativ auf den Ladungstransport innerhalb des Bauteils und damit negativ auf dessen Funktion auswirkt (Meerholz, 2005; Raupp *et al.*, 2017b; Merklein *et al.*, 2019b)¹. In der Literatur werden unterschiedliche Konzepte diskutiert, um eine Interdiffusion zweier Schichten zu verhindern, wie beispielsweise der sog. „orthogonaler Lösemittel Ansatz“, welcher sich die unterschiedliche Löslichkeit der Materialien aufeinander folgender Schichten zu Nutze macht (Gong *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2009; Ahrens *et al.*, 2018; Köhnen *et al.*, 2011). Ein anderes Konzept basiert auf dem Einsatz von vernetzbaren Materialien, wobei die untere Schicht mithilfe eines Polymerisationsschritts vernetzt wird, der beispielsweise durch UV-Licht oder eine Temperaturbehandlung initiiert werden kann (Chen *et al.*, 2011). Auch Verpackungsfolien setzen sich aus Polymer-Multilagen zusammen, bestehend aus einer inneren Folie, die in direktem Kontakt zum Lebensmittel steht und mit diesem chemisch nicht interagieren darf, einer Barrierschicht, die das Eindringen von Sauerstoff und Wasser (Luftfeuchte) verhindern soll, beispielsweise aus Ethylenvinylalkohol. Anschließend folgt eine Strukturschicht, welche der Verpackung ihre Form verleiht sowie eine äußere Schicht, z. B. aus Polyethylen, welche bedruckt wird (Ragaert *et al.*, 2017). Da jede Schicht meist auch Additive, Monomere oder Oligomere enthält, die ein gewisses „Migrationspotenzial“ besitzen, ist es entscheidend, Kenntnis darüber zu haben, ob eine Diffusion kritischer Substanzen in die Schicht stattgefunden hat, welche im Kontakt z.B. zum Lebensmittel steht (Mieth *et al.*, 2016).

Andere Polymer-Multilagen-Anwendungen erfordern hingegen eine ausreichende Interdiffusion der unterschiedlichen Polymere, wie bei Multilagen-Klebstoffen oder 3D-gedruckten Strukturen, um verbesserte Produkteigenschaften wie z.B. eine gewünschte Haftung zwischen zwei Schichten zu erreichen (da Silva, L. F. M. *et al.*, 2018). Um die Schichthaftung zu quantifizieren, betrachtet man unter anderem auch die Energie, die zum Aufbrechen einer Doppelschicht aufgebracht werden muss. Wool *et al.* (1996, 2006) beobachteten, dass die (flächenbezogene) Energie, welche zum Aufbrechen einer Doppelschicht aufgebracht werden muss, mit zunehmender Polymer-Molmasse ansteigt. Der dominierende Bruchmechanismus geht ab einem gewissen Punkt vom Herauslösen

¹ Merklein, L., Mink, M., Kourkoulos, D., Ulber, B., Raupp, S. M., Meerholz, K., Scharfer, P., Schabel, W (2019b), „Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers“, *J. Coat. Technol. Res.*, 16(6), 1643-1652.

Publikationen von Lisa Merklein entsprechen Lisa Eser (Namensänderung 2021).

der Polymer-Ketten über in ein Aufbrechen der verwickelten Ketten (Wool, 2006; Washiyama *et al.*, 1993). Ausführliche Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Verwicklungseffekten und der Grenzflächen-Kraft sind z.B. bei Cole *et al.* (2003) zu finden.

Da selbst eine geringe Menge an Lösemittel den Glasübergang von Polymeren stark reduziert und somit wie ein Weichmacher wirkt (Smith and Schmitz, 1988), könnte die Herstellung aus der Flüssigphase den Einsatz von Polymeren mit höherer Glasübergangstemperatur auch für den 3D-Druck erleichtern. Dabei spielt die Wechselwirkung der Schichten sowie die Material-Interdiffusion während der Lösemittel-trocknung eine entscheidende Rolle. Die Interaktion von Polymer-Multilagen ist für viele neue flüssigphasenprozessierte Anwendungen relevant, doch gibt es nur wenigen Studien in der Literatur zu z. B. Sorptions-Gleichgewichtsmessungen von Lösemittel und Polymermischungen (Panayiotou and Vera, 1984) oder durch absorbiertes Lösemittel beschleunigte Polymer-Interdiffusion von Polystyrol-Schichten (Thompson *et al.*, 2005). Zudem gibt es eine Vielzahl an experimentellen Untersuchungen zur Diffusion eines oder mehrerer Lösemittel in einer Polymerschicht (Zielinski and Duda, 1992; Saure *et al.*, 1998; Schabel, 2004; Siebel *et al.*, 2015; Kachel *et al.*, 2017) wie auch zu Diffusionsvorgängen in Polymerschmelzen (Brochard *et al.*, 1983; Kramer *et al.*, 1984). Für das Prozessieren von Polymer-Multilagen aus der Flüssigphase fehlen jedoch Untersuchungen bezüglich des Stofftransports von Polymerkomponenten unter der Anwesenheit von Lösemittel. Da die Polymermobilität eine starke Funktion der Lösemittelkonzentration ist, ist die Bestimmung der Trocknungskinetik von zentraler Relevanz zur Vorhersage der Polymer-Interdiffusion von Multilagen während gleichzeitiger Lösemittelverdunstung. Da bislang keine allgemeinen Arbeiten zur Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht bei gleichzeitiger Trocknung vorhanden sind, ist dies Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

1.1 Stand des Wissens: Polymer-Lösemittel Systeme

Nachfolgend wird zunächst der Stand des Wissens bezüglich des thermodynamischen Gleichgewichts von Polymer-Lösemittel-Systemen adressiert, bevor der Stofftransport in Polymer-Lösemittel- oder Polymer-Polymer-Systemen im

Fokus steht. Abschließend wird der Ausgangspunkt dieser Arbeit basierend auf den Erkenntnissen der Vorgängerarbeit vorgestellt.

1.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Zur Beschreibung der Interdiffusion zweier Polymerphasen während der Trocknung müssen das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Polymerphasen wie auch das Gas-Flüssig-Gleichgewicht am Übergang der Polymer-Lösemittel-Phase (zur Trocknungsluft hin) durch geeignete Modelle beschrieben werden. Die bekannten Gittertheorien schließen Modelle ein, die von einer pseudokristallinen Strukturvorstellung mit fest besetzten Positionen ausgehen. Ein weit verbreitetes Modell zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens von Polymerlösungen bietet die Flory-Huggins-Theorie (Flory, 1941, 1953). Hierbei werden die Lösemittelmoleküle als einzelne Kugeln betrachtet und die Polymere als eine Kette verbundener Kugeln. Es wird angenommen, dass die freien Positionen entweder durch Lösemittelmoleküle oder Polymerkettenglieder besetzt sind. Die Wechselwirkung dazwischen wird mit einem binären Wechselwirkungsparameter berücksichtigt, der in der Regel an experimentelle Daten angepasst und tabelliert wird (VDI Wärmeatlas, 2013). Ursprünglich für binäre Polymer-Lösemittel-Systeme entwickelt, wurde die Theorie mehrfach für Multikomponenten-Systeme wie z. B. ternäre Polymer-Polymer-Lösemittel Mischungen erweitert (Hsu and Prausnitz, 1973). Zur Ermittlung binärer Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter dienen häufig Sorptions- oder Lichtstreu-Messungen. Geeignete experimentelle Daten zur Anpassung des Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparameters sind schwieriger zugänglich. Hierfür wird in der Literatur auf dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)-Messungen oder „Small-Angle Neutron Scattering“ (SANS) an Polymermischungen verwiesen (Nedoma *et al.*, 2008; Burns and Kim, 1988). Die limitierte Datenlage erschwert die Vorhersage der Phasendiagramme von ternären Polymer-Polymer-Lösemittel-Systemen.

Andere Ansätze, wie die Verwendung von Zustandsgleichungen, die einen funktionalen Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur herstellen, berücksichtigen noch mehr Einflussgrößen. Eine häufig für Polymermischungen eingesetzte Zustandsgleichung wurde von Simha *et al.* (1969) entwickelt und basiert auf zwei Wechselwirkungsparametern, die die Änderung des spezifischen Volumens und die energetische Wechselwirkung beschreiben. Eine weitere sehr gut etablierte und bekannte Zustandsgleichung stellt

die „Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory“ (PC-SAFT) dar, welche den Polymersegment-Durchmesser, die Segment-Anzahl sowie die Anziehungsparameter der reinen Komponenten berücksichtigt und damit Extrapolationen auch in Bereiche über den zur Anpassung genutzten erlaubt (Gross and Sadowski, 2001; Haarmann *et al.*, 2018). Weitere geeignete Modellvorstellungen wie der Ansatz von Hansen basieren auf Löslichkeitsparametern, die zum Teil umfangreiche experimentelle Voruntersuchungen erfordern (Hansen, 1967).

In vorherigen Arbeiten zur Polymerfilmtrocknung wie auch zur Beschreibung der Interdiffusion zweier Polymerphasen ohne Trocknung, konnten die experimentellen Daten sehr gut mit dem Flory-Huggins-Modell beschrieben werden (Schabel, 2004; Siebel, 2017; Raupp, 2017). Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde für die modellhafte Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens an der Gas-Flüssig-Phasengrenze wie auch am Übergang der beiden Polymerphasen der Flory-Huggins-Ansatz gewählt.

1.1.2 Stofftransport

Die Beschreibung des Stofftransports in Polymeren stellt eine komplexe Herausforderung dar, weil Polymere einige Besonderheiten aufweisen, die nachfolgend vorgestellt werden. Polymere sind in einem weiten Molmassenspektrum verfügbar, wobei die Molmasse \tilde{M}_i einen signifikanten Einfluss auf unterschiedliche Eigenschaften eines Polymers besitzt. Ein eindrucksvolles Beispiel ist Polyisobuten (PIB), das je nach Molmasse bei z.B. Raumtemperatur bei unterschiedlichen Aggregatzuständen von zähflüssig ($\tilde{M}_{PIB} \approx 820 \text{ g/mol}$) bis gummiartig fest ($\tilde{M}_{PIB} > 820 \text{ g/mol}$) vorliegt (Ullmann, 2005). Ähnlich wie sich die Diffusionsgeschwindigkeit bei binären Gasgemischen für größere Molmassen und Molekylvolumina reduziert (Fuller *et al.*, 1966), verringert sich auch bei Polymerschmelzen der Diffusionskoeffizient bei steigender Molmasse (Rubinstein and Colby, 2003). Es ist zu beachten, dass sich ein Polymer bedingt durch das Herstellungsverfahren aus unterschiedlichen Molmassen zusammensetzt. Deshalb ist neben der Angabe der mittleren Molmasse auch die Breite der Molmassenverteilung, welche durch den sogenannten Polydispersitätsindex (PDI) angegeben wird, für eine Polymerprobe charakterisierend. Daraus resultieren für ein Polymer entsprechend der vorliegenden Molmassenverteilung unterschiedliche Transportkoeffizienten. Neben dem Stofftransportkoeffizienten zeigen auch an-

dere Stoffeigenschaften eine starke Abhängigkeit von der Molmasse wie die Viskosität (Onogi *et al.*, 1966). Betrachtet man ein (doppeltlogarithmisches) Diagramm, in welchem die Nullviskosität einer Polymerschmelze über der Molmasse aufgetragen ist, steigt die Viskosität zunächst linear mit der Molmasse des Polymers an, d.h. $\eta_0 = \tilde{M}_i^1$. Wird jedoch eine polymerspezifische kritische Molmasse \tilde{M}_c überschritten, erfolgt die Zunahme der Viskosität mit einem Faktor 3,4 deutlich stärker ($\eta_0 = \tilde{M}_i^{3,4}$), womit eine signifikante Änderung der Produkteigenschaften einhergeht (Wool, 1993; Rubinstein and Colby, 2003). Die veränderte Abhängigkeit kann dadurch erklärt werden, dass bei Polymeren mit einer Molmasse oberhalb des jeweiligen kritischen Wertes hinreichend Verschlaufungen vorliegen, um die Bewegung der Polymerketten einzuschränken. Dieser reduzierte Stofftransport kann nach dem Reptation-Modell beschrieben werden (de Gennes, 1971, 1982; Doi and Edwards, 1978a, 1978b; Kramer *et al.*, 1984). Das Reptation-Modell geht von einer Schlaufenbildung langkettiger Polymere ab dem Überschreiten einer polymerspezifischen „Entanglement-Molasse“ \tilde{M}_e aus, wobei es sich um die mittlere Molmasse einer Polymerkette handelt, die zwei Verhakungspunkte miteinander verbindet (de Gennes, 1971, 1982; Doi and Edwards, 1978a, 1978b; Kramer *et al.*, 1984; Lechner *et al.*, 2010). Da durch die Verschlaufungen nur eine hypothetische Röhre zur schlangenartigen Fortbewegung einzelner Polymerketten entsteht, wird die Polymermobilität deutlich eingeschränkt im Vergleich zur Mobilität von Polymeren mit einer Molmasse unterhalb des Grenzwertes (siehe Abbildung 1.1).

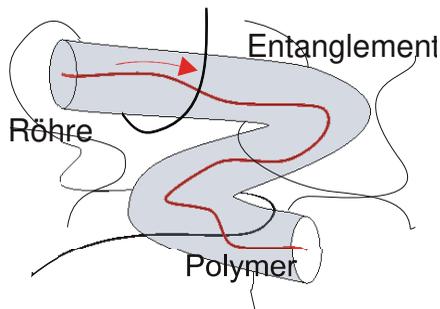


Abbildung 1.1: Schematische Zeichnung der Fortbewegungsmöglichkeit eines langkettigen Polymeren innerhalb eines Polymer-Netzwerks, vergleichbar mit der Mobilität in einer Röhre (nach Wool, 1993). Modellvorstellung nach de Gennes, 1971.

In der Literatur sind unterschiedliche Definitionen für eine Entanglement-Länge zu finden, welche beispielweise auf experimentell bestimmten Plateau-Modulwerten beruhen (Ferry, 1980). Man findet in der Literatur die Annahme, dass die kritische Molmasse circa der doppelten Entanglement-Molmasse entspricht. Fetters *et al.* (Fetters *et al.*, 1999a; Fetters *et al.*, 1999b) haben gezeigt, dass dieser Zusammenhang nicht für alle Polymere gilt, sondern ein Einfluss der Polymergeometrie besteht. Je nach Polymerspezies werden beispielsweise 3 Verhakungen per Polymerkette im Fall von Polyethylen benötigt, um das Regime zu erreichen, in welchem sich die Nullviskosität proportional zu $\tilde{M}^{3,4}$ verhält, während für Polystyrol nur ca. die Hälfte (1,7) Verhakungen notwendig sind. Aus diesem Grund schlägt beispielweise Fetters (1999b) die Berücksichtigung der Packungslänge vor, um den Zusammenhang zwischen kritischer Molmasse und Entanglement-Molmasse \tilde{M}_e zu beschreiben.

Eine weitere wichtige Größe, die ein Polymer charakterisiert, ist die Glasübergangstemperatur T_g . Sie beschreibt den Übergang des Polymers von einem (elastischen) amorphen Zustand in einen (spröden) glasartigen Zustand, wenn die Temperatur die Glasübergangstemperatur T_g unterschreitet (z.B. Cowie and Arrighi, 2007). Einen Haupteinfluss auf T_g hat die chemische Struktur der Polymere (Lechner *et al.*, 2010). Kleine flexible Hauptketten resultieren in niedrigeren Glasübergangstemperaturen, während Polymere mit Strukturelemente wie Phenylringe oder sperrige Seitengruppen, welche die Rotation einschränken, hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen (Lechner *et al.*, 2010). Wird der Stofftransport von Polymeren bei Temperaturen oberhalb von T_g betrachtet, kann dieser üblicherweise mittels Fickscher Diffusion beschrieben werden (z. B. Masaro and Zhu, 1999; Schabel, 2004). Bei Polymersystemen, die sich im glasartigen Zustand befinden, kann auch die Polymerrelaxation als stofftransportlimitierender Mechanismus auftreten (z. B. Masaro and Zhu, 1999; Börnhorst, 2021). Eine bessere Orientierung bietet die Diffusions-Deborah-Zahl, die aus dem Verhältnis von charakteristischer Relaxationszeit zu charakteristischer Diffusionszeit beschrieben werden kann und in der Literatur häufig herangezogen wird, um den dominierenden Stofftransport-Mechanismus abzuschätzen (Vrentas *et al.*, 1975). Die charakteristische Diffusionszeit setzt sich aus der quadrierten Diffusionslänge geteilt durch den Diffusionskoeffizienten zusammen, wodurch kleine Diffusionszeiten für sehr dünne Schichten (im Nanometerbereich) und somit hohe Deborah-Zahlen resultieren, welche typisch sind für Stofftransportvorgänge, die relaxationslimitiert sind (Thomas and Windle, 1981a; Wu and Peppas, 1993; Börnhorst *et al.*, 2021; Schabel).

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Glasübergangstemperatur eines Polymers durch die Zugabe eines Lösemittels reduziert wird (Smith and Schmitz, 1988). Dies bedeutet, dass sich infolge der sich ändernden Zusammensetzung einer Polymer-Lösemittelschicht aufgrund eines Trocknungsvorgangs die Glasübergangstemperatur des Systems während der Zeit verändert und dadurch bedingt unterschiedlich limitierende Stofftransportmechanismen auftreten können. Auch falls der Stofftransport ausschließlich in dem von Diffusion limitierten Bereich stattfindet, ist die starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Polymer-Lösemittelsystemen bei der Beschreibung des Stofftransportes zu berücksichtigen, worauf im nachfolgenden Abschnitt im Detail eingegangen wird.

Trocknung von Polymer-Filmen

Die Trocknung von Polymer-Filmen war Gegenstand von zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen (Vrentas and Duda, 1977a, 1977b; Vrentas *et al.*, 1975; Vrentas *et al.*, 1985a, 1985b; Vrentas and Vrentas, 2003; Zielinski and Duda, 1992; Saure *et al.*, 1998; Schabel, 2004; Siebel, 2017). In vielen Fällen wird der Vorgang eindimensional betrachtet, wobei die Beschreibung die Kombination einiger Grundgleichungen bezüglich des Stofftransports im Film, des Phasengleichgewichts und des Stofftransports in der Gasphase erfordert. Ein typischer Trocknungsvorgang eines Polymerfilms ist durch charakteristische Trocknungsabschnitte gekennzeichnet: Zu Beginn der Trocknung ist der Lösemittelanteil hoch, weshalb auch der Lösemitteltransport im Film hoch ist. Der Trocknungsvorgang ist in diesem 1. Trocknungsabschnitt durch den Stofftransport in der Gasphase kontrolliert und für konstante Randbedingungen durch eine konstante Trocknungsrate charakterisiert (deshalb engl. constant rate period). Mit sinkendem Lösemittelanteil im Film bestimmt zunehmend der Lösemitteltransport im Film zur Phasengrenze hin den Trocknungsprozess. Entsprechend verringert sich die Trocknungsrate, wodurch der 2. Trocknungsabschnitt charakterisiert ist (engl. falling rate period) und je nach Stoffsystem in einem sog. „Diffusionsplateau“ endet, in welchem ausschließlich die Lösemitteldiffusion im Film die Trocknung dominiert. Die starke Abnahme der Trocknungsrate kann durch einen wachsenden Stofftransport-Widerstand in Richtung der Filmoberfläche erklärt werden, der sich durch die verlangsamte Diffusion entgegen des extremen Konzentrationsgradienten im Film infolge des stark konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten ergibt. Das Phänomen wird auch als „Hautbildung“ bezeichnet und wurde von Schabel (2004) mit IMRS experimentell nachgewiesen. Der Abfall der Lösemittelkonzentration erfolgt am Rand

innerhalb von weniger als 1 μm . Folglich ändern sich in diesem Bereich die Diffusionskoeffizienten um 5-10 Größenordnungen, z. B. $10^{-9} - 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ für PVAc-Toluol (Schabel, 2004; Siebel *et al.*, 2015). Die sich stark ändernden Diffusionskoeffizienten während der Trocknung stellen sowohl für die vollständige experimentelle Erfassung, als auch die Modellierung des Gesamtvorgangs eine Herausforderung dar. In Vorgängerarbeiten wurde ein Simulationsprogramm (NuSFID) zur Vorhersage von Polymerfilm-Trocknungsvorgängen entwickelt und anhand von umfangreichen experimentellen Untersuchungen erfolgreich validiert (z. B. Schabel, 2004; Scharfer, 2009; Müller, 2013). Neben den gasseitigen Trocknungsrandbedingungen sowie dem Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht ist der konzentrations- und temperaturabhängige Diffusionskoeffizient, der an unabhängige Messungen angepasst wird, der essentielle Eingabeparameter für die Simulation. Diese Trocknungssimulation wurde von Müller (2013) weiterentwickelt, um auch die Trocknung eines Systems bestehend aus einem Weichmacher, einem Polymer und einem Lösemittel zu beschreiben, indem erstmals eine Gleichung aufgestellt wurde, um den Diffusionskoeffizientenverlauf des Lösemittels als Funktion der Lösemittel- wie auch der Weichermacherkonzentration zu beschreiben (Müller, 2013). Die Simulationsroutine basiert auf einem polymerelementbezogenen Koordinatensystem, welches Saure (1998) erstmals für die Filmtrocknung angewendet hat. Eine Anwendung für die vorliegende Problemstellung hätte die Substitution beider Polymerkomponenten zu einer Polymermatrix zur Folge. Dabei würde die entscheidende Information bezüglich der lokalen Konzentration aller drei Komponenten verlorengehen. Aus diesem Grund kann diese Simulation nicht zur Vorhersage des Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht eingesetzt werden.

Diffusion in Polymer-Polymer-Systemen

Die meisten Überlegungen zur Diffusion in Multikomponenten-Systemen basieren auf den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen (Onsager, 1931a, 1931b; Onsager, 1945). Diese Beziehungen stellen eine verallgemeinerte Version des Fick'schen Gesetzes dar, wobei die Diffusion in einem System aus n -Komponenten mit $(n - 1)^2$ Diffusionskoeffizienten beschrieben wird (Onsager, 1945). Während der Gradient des chemischen Potentials die Triebkraft für den Diffusionsvorgang darstellt und nicht die Konzentration, wird der Mobilitätsfaktor – die charakteristische Kinetikgröße – als Onsagerkoeffizient bezeichnet. Er kann analog zum Diffusionskoeffizienten betrachtet werden. Kreuz-Onsagerkoeffizienten

sind meist eine oder mehrere Größenordnungen kleiner als die Haupt-Onsagerkoeffizienten (Cussler, 1976), die vollständigen Gleichungen sind im Anhang aufgeführt (A5). Es sind nur einige wenige Werte für Kreuzstrom-Koeffizienten zu finden, beispielsweise für Lösemittelmischungen (Bardow *et al.*, 2006). Die starke konzentrationsabhängige Änderung der Hauptkoeffizienten in Polymer-Lösemittel-Systemen ist dominierend, weshalb Kreuzströme zur Beschreibung von Polymer-Lösemittel Systemen während der Trocknung üblicherweise vernachlässigt werden können (Price and Romdhane, 2003; Zielinski and Alsoy, 2001; Arya and Bhargava, 2015; Alsoy and Duda, 1999; Siebel *et al.*, 2016). In der Arbeit von Brochard *et al.* (1983) wird zur Beschreibung der Interdiffusion einer Polymer-Polymer-Schmelze der Onsager-Ansatz verwendet. Durch die Einführung eines Potentials zur Erfüllung einer Inkompressibilitätsbedingung, sind die Diffusionsströme an jeder Position ausgeglichen. Dies beinhaltet einen Druckgradienten für den Fall von unterschiedlich großen Diffusionsvolumina, z. B. für die Diffusion eines kleinen Moleküls in ein Polymer („slow-theory“). Kramer *et al.* (1984) wie auch Sillescu (1984, 1987) entwickelten hingegen einen Ansatz, der das Vorhandensein von ausreichend freiem Diffusionsplatz für die Polymerbewegungen berücksichtigt und schlagen hierfür eine Modifizierung bezüglich des chemischen Potentials der freien Gitterplätze vor. Es wird angenommen, dass zusätzlich zu den diffusiven Massenströmen ein entgegengerichteter Strom auftritt, welcher den Druckgradienten reduziert („fast-theory“). Da die Polymermobilität und die freien Gitterplätze abhängig von der Glasübergangstemperatur (T_g) sind, empfehlen Jabbari und Peppas (1994) die Slow-Theorie anzuwenden, um Interdiffusionsvorgänge unterhalb T_g zu beschreiben und die Fast-Theorie für höhere Temperaturen. Thompson *et al.* (2005) untersuchten die Interdiffusion von gequollenen perdeuterierten und wasserstoffhaltigen Polystyrol-Filmen aufgrund von absorbiertem Cyclohexan. Nach einer kurzen Quellphase, in welcher Polymerrelaxationsvorgänge den Stofftransport limitieren, tritt eine Polymer-Interdiffusion auf. Der Interdiffusionskoeffizient verhielt sich reziprok proportional zur Molmasse, sofern nur die Molmasse einer Polymerkomponente variiert wurde und war unabhängig von der Molmasse der Polymerkomponente mit dem höheren Polymerisationsgrad (Thompson *et al.*, 2005). Dies deutet daraufhin, dass das Polymer mit dem geringeren Polymerisationsgrad – entsprechend der Vorhersage der fast-Theorie, die Interdiffusion dominiert (Thompson *et al.*, 2005). Basierend auf den Ergebnissen, folgerten die Autoren aus den Ergebnissen, dass die Fast-Theorie geeignet sein könnte, um die durch Lösemittel beschleunigte Polymer-Interdiffusion zu beschreiben.

Vorarbeiten zur Polymer-Polymer-Lösemittel-Interdiffusion ohne Trocknung: theoretische und experimentelle Untersuchungen

Basierend auf den Ergebnissen zur Lösemitteldiffusion in binären, ternären und quaternären Polymer-Lösemittel-Systemen und zur Diffusion von Weichmachermolekülen in trockenen und lösemittelbeladenen Polymersystemen, wurde in der Vorgängerarbeit von Raupp (2017), in welcher ich involviert war, die Interdiffusion von zwei Polymerphasen bei Anwesenheit eines Lösemittels – ohne einen überlagerten Trocknungsvorgang – untersucht (Raupp, 2017). Dabei erwies sich die Inverse-Mikro-Raman-Spektroskopie (IMRS) als geeignete Messtechnik, um das Interdiffusionsverhalten der Polymere im Mikrometerbereich erstmals zu quantifizieren. Bezüglich der Probenpräparation der Doppelschicht wurde wie folgt vorgegangen: Eine untere trockene Polymerschicht (appliziert auf einem Glassubstrat) wird in Kontakt mit einem Polymer-Lösemittel-Nassfilm gebracht, welcher ebenfalls auf einem Glassubstrat beschichtet ist. Zur Vermeidung einer Lösemittelverdunstung werden die Kanten des Doppelschichtaufbaus mit Klebeband abgeschlossen und versiegelt. Entsprechend kommt es im Versuch weder zur Filmschrumpfung noch zu integralen Zusammensetzungsunterschieden. Zur Beurteilung der Interdiffusion werden nach unterschiedlichen Zeitpunkten sogenannte Tiefenscans mittels IMRS-Messungen (Schabel, 2005) an den Doppelschichten durchgeführt, um die lokale Konzentration der drei Komponenten (1 x Lösemittel, 2 x Polymer) über der gesamten Doppelschichthöhe zu bestimmen. Zwischen der Durchführung der Tiefenscans werden die Doppelschichten in einem temperierten Schrank gelagert. Das ternäre System bestehend aus Polyvinylacetat (PVAc), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Toluol wurde gewählt, weil es komplett mischbar ist und es somit exemplarisch die Untersuchung des Einflusses des Lösemittelgehalts auf das Ausmaß der Interdiffusion erlaubt (Raupp *et al.*, 2017c). In Abbildung 1.2 sind die gemessenen Konzentrationsprofile zweier Doppelschichten mit unterschiedlichem Lösemittelgehalt direkt nach der Herstellung (obere Reihe) und jeweils nach einem Monat (untere Reihe) dargestellt. Der Lösemittelanteil wurde von links nach rechts um 10 vol-% erhöht, wobei für beide Doppelschichten ähnliche Molmassen verwendet wurden ($\tilde{M}_{PVAc} = 100 \text{ kg/mol}$; $\tilde{M}_{PMMA} = 120 \text{ kg/mol}$). Aufgrund der im Vergleich dazu schnelleren Diffusion des Lösemittels in dem Polymer kann das Lösemittel bei beiden Doppelschichten bereits während der ersten Tiefenscan-Messung in der unteren ursprünglich trockenen Schicht detektiert werden. Der Sprung in der Lösemittelkonzentration zwischen den beiden Polymerphasen kann aufgrund der unterschiedlichen Polymer-Lösemittel-Wechselwirkung –

dem unterschiedlichen thermodynamischen Gleichgewicht – erklärt werden. Während bei der Doppelschicht mit dem hohen Lösemittelanteil die beiden Polymerkomponenten nach einem Monat vollständig in die jeweils andere Polymerphase eingedrungen sind (rechts), konnte bei der Doppelschicht mit dem geringeren Toluolanteil, das PMMA noch nicht ganz bis zur Unterseite der PVAc-Phase diffundieren (links). Die Ergebnisse demonstrieren den starken Einfluss des Lösemittelgehalts auf die Polymerinterdiffusion (Raupp *et al.*, 2017c).

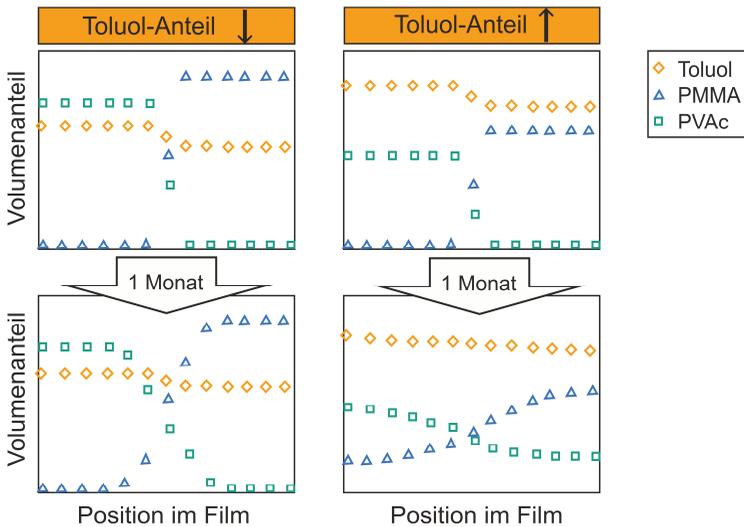


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung von Konzentrationsprofilen in zwei PVAc-PMMA-Toluol Doppelschichten zu verschiedenen Zeitpunkten. In der linken Spalte ist eine Doppelschicht bei einem konstanten geringen Toluol-Anteil für zwei Zeitpunkte (oben: direkt nach der Herstellung, unten: nach 1 Monat) dargestellt. In der rechten Spalte ist eine Doppelschicht mit höheren Toluol-Anteil für die zwei Zeitpunkte (nach der Herstellung, 1 Monat) gezeigt. Der starke Einfluss des höheren Lösemittel-Anteils auf eine zunehmende Polymer-Interdiffusion ist anhand der unteren Abbildungen (links/ rechts) zu erkennen. Siehe auch (Raupp *et al.*, 2017c).

Es wurden Doppelschichten mit gleichem Lösemittelanteil aber mit Polymeren mit unterschiedlicher Molmasse hergestellt. Dabei konnte experimentell beobachtet werden, dass die Polymer-Interdiffusion zunimmt, je kleiner die Mol-

masse ist. Diese ersten Ergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Polymerkettenlänge, d.h. der Molmasse, während der Einfluss des Lösemittelgehalts auf den Onsagerkoeffizienten stärker ist. Es wurde ein Simulationsmodell entwickelt, welches es ermöglicht, die ternäre Polymer-Polymer-Lösemittel-Interdiffusion, aber ohne Betrachtung eines überlagerten Trocknungsvorgangs zu beschreiben. Gegenstand dieser ersten Untersuchungen war es, den Einfluss einer bei jedem Versuch konstanten Lösemittelkonzentration auf die Interdiffusionsvorgänge bei einer Temperatur von 20 °C zu ermitteln. Die Simulationsroutine konnte anhand der aufgeführten experimentellen Ergebnisse erfolgreich validiert werden. Zur mathematischen Modellierung des Interdiffusionsstroms wurde ein allgemeiner Onsager-Ansatz mit dem Gradienten des chemischen Potentials als Triebkraft gewählt. Im Falle vergleichbarer Wechselwirkungen der beiden Polymer-Lösemittel-Subsysteme ist es möglich, das Modell zu einem „quasi-binären“ Ansatz zu transferieren und mit Fickschem Ansatz für die Diffusion, einem in der Polymerfilmtrocknung üblichem Ansatz, zu rechnen. In der Arbeit von Raupp (2017) wurden ausschließlich Polymere mit einem Polymerisationsgrad oberhalb des Werts untersucht, für welchen Polymerverschlaufungen, sog. Entanglements erwartet werden. Aus diesem Grund wurde für die Beschreibung des Transportkoeffizienten ein zusätzlicher Faktor berücksichtigt, welcher aufgrund höherer Kettenlänge eine Verlangsamung der Interdiffusionskinetik bewirkt (siehe Kapitel 2.2.3). Diese Definition des Transportkoeffizienten entspricht dem Reptation-Modell (siehe u. a. de Gennes, 1982). Das chemische Potential wurde mit einem ternären Flory-Huggins-Ansatz analog zu dem Vorgehen von Hsu und Prausnitz (1973) berechnet. Dadurch ergibt sich eine Abhängigkeit des Massenstroms jeder Komponente von den Volumenbruchgradienten aller einzelnen Komponenten. Als Eingabeparameter für die Simulation werden zum einen drei binäre Wechselwirkungsparameter benötigt, um das thermodynamische Gleichgewichtsverhalten zu beschreiben und zum anderen die Transportkoeffizienten der beiden Polymere, um die Interdiffusionskinetik wiederzugeben. Eine genaue Kenntnis der Lösemittelbeweglichkeit war in den bisherigen Arbeiten nicht ausschlaggebend und wurden zu Recht vernachlässigt, da die experimentellen Untersuchungen gezeigt haben, dass bereits bei den ersten IMRS-Messungen die Lösemittelkonzentration in den beiden Schichten ausgeglichen vorliegt und somit die Beweglichkeit des Lösemittels um Größenordnungen über den Polymer-Monomerbeweglichkeiten liegt und dementsprechend bei abgeschlossenen Systemen (ohne Trocknung) nicht die Interdiffusion limitiert.

Diese vereinfachende Annahme ist gerechtfertigt, solange keine Trocknung stattfindet. Mit Hilfe der partiellen Differentialgleichungen für die einzelnen Komponenten können die Konzentrationsprofile als Funktion von Ort und Zeit berechnet werden. Die numerische Lösung erfolgte mit MatLab (Raupp *et al.*, 2019). Die berechneten Ergebnisse wurden nachbearbeitet, um messtechnische Limitierungen zu berücksichtigen und dadurch einen sinnvollen Vergleich mit den experimentellen Daten zu gewährleisten. So resultieren bei der Messung von ideal getrennten Doppelschichten aufgrund der räumlichen Auflösung der Messtechnik keine rechteckigen Konzentrationsprofile, sondern es liegt eine vermeintliche Interdiffusions-Zone vor (Scharfer, 2009). Genauere Informationen zur Messtechnik können Kapitel 3.1 und 3.3 entnommen werden, während das detaillierte Vorgehen zur Nachbearbeitung der Messdaten nach Scharfer (2009) im Anhang A20 zu finden ist. Zusätzliche Informationen bezüglich der numerischen Routine können der Veröffentlichung von Raupp, Merklein *et al.* (2019) entnommen werden. Exemplarisch ist in Abbildung 1.3 ein Vergleich von Simulation und Experiment gezeigt, wobei eine exzellente Übereinstimmung gezeigt werden konnte.

Für einige Materialsysteme sind die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter in der Literatur tabelliert (z.B. Schabel, Abschnitt D5, VDI Wärmeatlas, 2013) oder Hansen-Löslichkeitsparameter, die auch in Wechselwirkungsparameter umgerechnet werden können (Hansen, 1967; Lindvig *et al.*, 2002). Zur Bestimmung der Polymer-Lösemittel-Wechselwirkung können beispielsweise Sorptionsmessungen verwendet werden (Saure and Schlünder, 1995; Mamaliga *et al.*, 2004; Schabel *et al.*, 2007). Durch Variation der Monomerbeweglichkeiten der beiden Polymere werden die simulierten Profile an die Messdaten angepasst (hier nach 1 h). Diese Stoffgrößen ermöglichen anschließend die Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens für einen beliebigen späteren Zeitpunkt (wie hier nach 3 Tagen in Abbildung 1.3 (unten)). Die damit vorhergesagten Konzentrationsprofile weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten auf.

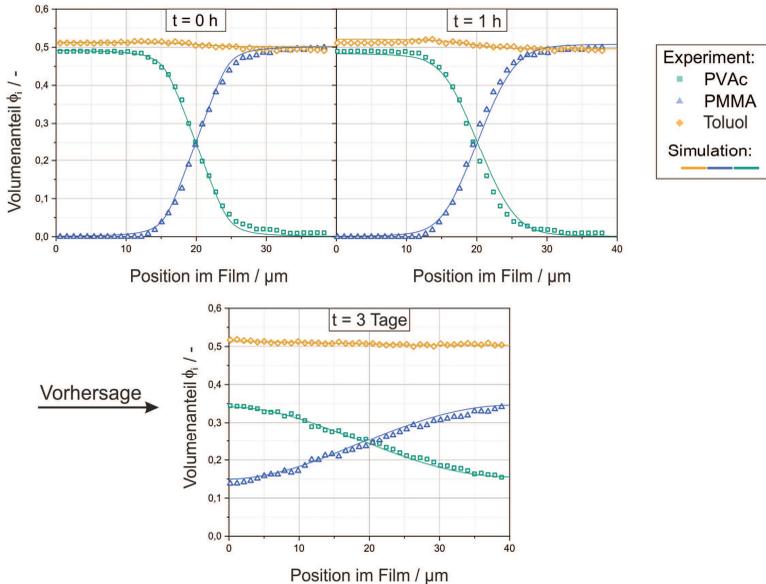


Abbildung 1.3: Vergleich der simulierten (Linie) und gemessenen (Symbole) Profile für eine PVAc (100 kg/mol)-PMMA (120 kg/mol)-Toluol-Doppelschicht mit einem Lösemittelgehalt von 50 vol-% nach unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Anpassung erfolgte an die Profile nach 1 h, die Simulation der Profile nach 3 Tagen zeigt die Vorhersage.

In einer Vorgängerarbeit (Raupp, 2017) wurden ausführliche Langzeitexperimente mit unterschiedlichen mittleren Lösemittelanteilen (jeweils konstant) wie auch mit verschiedenen Polymerkettenlängen durchgeführt und daran eine entsprechende Interdiffusionskinetik angepasst. Dabei wurde für PVAc und PMMA festgestellt, dass bei gleichem Lösemittelanteil ähnliche Monomerbeweglichkeiten für unterschiedliche Polymerkettenlängen resultieren. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die These formuliert, dass beide Monomerbeweglichkeiten unabhängig von der Polymerkettenlänge sind, aber exponentiell vom Lösemittelanteil im untersuchten Bereich abhängen (Raupp, Merklein *et al.* 2019). Dies bedeutet im Umkehrschluss: Wurden die exponentiellen Korrelationen zur Beschreibung der Interdiffusionskinetik einmal bestimmt, ist die Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens von Polymer-Doppelschichten (ohne Trocknung) möglich. Beide Polymer-Transportkoeffizienten wurden bei 20 °C als Funktion

des Lösemittelanteils für Molmassen oberhalb der kritischen Molmasse bestimmt (Raupp *et al.*, 2019). Da sich PVAc-PMMA-Toluol als geeignetes System für die Interdiffusions-Untersuchungen ohne Trocknung erwiesen hat, wurde dieses Materialsystem auch für die Untersuchungen mit überlagerter Trocknung verwendet. Für eine Vorhersage der Stofftransportvorgänge ist es wichtig, gleichzeitig zur Interdiffusion der Polymerphasen den stattfindenden Trocknungsvorgang zu berücksichtigen, weshalb die Simulation entsprechend weiterentwickelt werden muss. Hierfür ist es erforderlich die unbekannte Lösemittelbeweglichkeit sowie das Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht durch unabhängige Untersuchungen zu ermitteln, und auch den Molmassen- und Temperatureinfluss auf die beiden Polymer-Transportkoeffizienten zu bestimmen. Diese Daten sind in der Literatur bislang nicht vorhanden. Weder ein geeignetes Simulationsmodell, noch die dafür erforderlichen Stoffgrößen sowie unabhängige experimentelle Daten zur Überprüfung des vorhergesagten Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht sind bisher in der Literatur bekannt.

1.2 Ziel der Arbeit

Es ist die Motivation der vorliegenden Arbeit, diese Lücke zu schließen und ein besseres Verständnis für die Interdiffusions- und Trocknungsvorgänge während der Herstellung von Polymer-Multilagenbeschichtungen zu erlangen. Für die experimentelle Untersuchung wird ein Versuchsaufbau bestehend aus zwei Polymerschichten verwendet, welche miteinander in Kontakt gebracht werden (Raupp, 2017). Als untere Schicht wird eine trockene Polymerschicht (vorwiegend PVAc) eingesetzt und als obere Schicht ein Nassfilm, bestehend aus einem zweiten Polymer und einem Lösemittel (meist PMMA-Toluol). Das System kann abgeschlossen werden, um eine Lösemittelverdunstung zu verhindern oder unter definierten Randbedingungen getrocknet werden (siehe Abbildung 1.4). In Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen (z. B. Temperatur, Lösemittelanteil) sowie der Mischbarkeit des Systems und seiner Interdiffusionskinetik wird eine signifikant unterschiedliche Polymer-Interdiffusion erwartet.

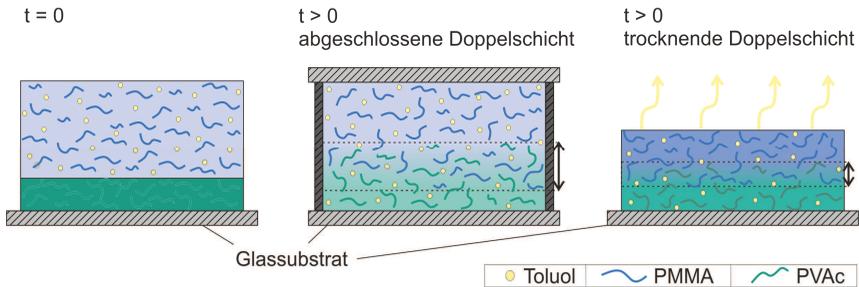


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer Doppelschicht bestehend aus einer unteren trockenen Polymerschicht und einem oberen Polymer-Lösungsmittel-Nassfilm (links, die anfängliche Situation). Für die weitere Untersuchung wird die Doppelschicht nach der Applikation entweder mit einem zweiten Glassubstrat abgeschlossen, um eine Lösungsmitteltrocknung zu verhindern (mittig), oder unter definierten Bedingungen (konstante Temperatur, eingestellte Überströmungsgeschwindigkeit, d.h. Wärmeübergangskoeffizient bzw. Stoffübergangskoeffizient in die Gasphase) getrocknet (rechts).

Ziel dieser Arbeit ist die Verifizierung oder Falsifizierung der Hypothese, dass die Interdiffusion von zwei Polymerphasen während der Trocknung mit guter Genauigkeit vorausgesagt werden kann, sofern die erforderlichen Eingabeparameter, d. h. die thermodynamischen und diffusionspezifischen Stoffwerte bekannt sind. Im Fokus der Arbeit steht deshalb die Entwicklung eines Simulationsmodells und einer geeigneten experimentellen Strategie, um die simulierten Ergebnisse mit Messdaten vergleichen zu können. Diese experimentellen Vergleichsdaten bezüglich des Stofftransports des Lösungsmittels und der Polymere sollen quantitativ anhand von IMRS-Messungen (Schabel, 2005) ermittelt werden. Der Vorteil der Messtechnik besteht darin, dass lokale Lösungsmittel- und Polymerkonzentrationen innerhalb der Doppelschicht in-situ während des Interdiffusions- und Trocknungsvorgangs mit einer hohen räumlichen (2-3 μm) und zeitlichen (1 s pro Messpunkt) Auflösung bestimmt werden können. Durch das schrittweise Bewegen des Fokuspunktes eines Lasers durch die Doppelschicht können die Konzentrationsprofile der drei Komponenten über der kompletten Filmhöhe ermittelt werden. Zum Einstellen definierter Trocknungsrandbedingungen, wie Temperatur und Überströmungsgeschwindigkeit, ist der gesamte Aufbau in einem isothermen Trocknungskanal mit justierbarer Luftströmung montiert. Die mit dem Versuchsaufbau bestimmten Konzentrationsprofile einer Polymer-Doppelschicht während des Trocknungsvorgangs sollen die Evaluation

der Interdiffusion der beiden Polymerschichten als auch des Lösemitteltransports zur Phasengrenzfläche aufgrund des Trocknungsvorgangs ermöglichen (Kapitel 4.4).

Im theoretischen Teil dieser Arbeit soll eine Modellierungs-Routine entwickelt werden, mit der die Konzentrationsprofile während der Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht bei gleichzeitiger Trocknung berechnet werden können (Kapitel 2.3). Hierfür sollen zwei bestehende Simulationsmodelle zusammengeführt und erweitert werden. Dabei handelt es sich zum einen um das mathematische Modell der Vorgängerarbeit von Raupp (2017), welches die Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Polymer-Doppelschichten bei einer konstanten Lösemittelkonzentration, aber ohne einen Trocknungsschritt erlaubt. Zum anderen soll eine numerische Routine zur Beschreibung der Trocknung von Polymerfilmen herangezogen werden, welche in der Arbeitsgruppe in den Arbeiten von Schabel (2004) und Scharfer (2009) entwickelt und vielfach validiert wurde (u.a. Kachel, 2017; Siebel, 2017). Da es sich bei dem neu entwickelten Modell um eine reine Vorhersage handelt, werden als Eingabe einige Stoffgrößen benötigt, die jedoch größtenteils unbekannt sind. Deshalb sollen in einem ersten Schritt die erforderlichen Stoffgrößen anhand von unabhängigen experimentellen Voruntersuchungen ermittelt werden. Zum einen sollen Informationen bezüglich des thermodynamischen Verhaltens des ternären Systems bestimmt werden (Kapitel 4.1), zum anderen sind Kinetik-Korrelationen erforderlich, um sowohl den Stofftransport der Interdiffusion der beiden Polymerphasen (Kapitel 4.2), wie auch den des Lösemittels während der Trocknung als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur (Kapitel 4.3) beschreiben zu können. Zur abschließenden Verifikation oder Falsifikation der Hypothese sollen Modellierung und Experiment (Kapitel 5.2) miteinander verglichen werden.

Die generierten Erkenntnisse bezüglich der Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht bei gleichzeitiger Trocknung sowie die Möglichkeit dieses Verhalten vorherzusagen, erweitern nicht nur das Fachwissen in diesem Bereich, sondern stellen auch zukünftig ein wertvolles Werkzeug für ein korrektes Prozessdesign von flüssigphasenprozessierten Polymer-Multilagen für unterschiedlichste Anwendungsbereiche dar.

Ergänzend zu den grundlegenden Untersuchungen der Stofftransportvorgänge während der Interdiffusion und Trocknung bei einem Modellstoffsystem, werden die Herausforderungen bei der Applikation von Multilagenbeschichtungen und der Einfluss von Interdiffusionsvorgängen auf die Produktqualität am Beispiel

Organischer Leuchtdioden (OLEDs)² demonstriert. OLEDs bestehen aus einem Multilagenaufbau unterschiedlicher funktionaler Schichten im Nanometerbereich. Für effiziente Bauteile ist es erforderlich, diesen Multilagenaufbau aus getrennten homogenen Einzelschichten zu realisieren, da sich Interdiffusionsvorgänge der unterschiedlichen Schichten negativ auf die finale Produktqualität einer OLED auswirken. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht zunächst die Herausforderung die einzelnen Schichten im Nanometerbereich mit dem skalierbaren, industriell eingesetzten Verfahren der Schlitzdüsenbeschichtung homogen zu applizieren (Kapitel 6.2.1). Daran anschließend soll der Einfluss der Interdiffusion der unterschiedlichen funktionalen Schichten auf die Funktionsfähigkeit der Organischen Leuchtdioden untersucht werden (Kapitel 6.2.2). Zur Vermeidung einer Interdiffusion werden für die Herstellung der Multilagen unterschiedliche Konzepte bezüglich limitierter Materiallöslichkeit verfolgt.

In den Unterkapiteln werden weitere Hypothesen aufgestellt und überprüft, auf die im jeweiligen Kapitel eingegangen wird.

² Große Teile dieser Arbeit erfolgten im Rahmen eines BMBF-Projekts POESIE „Das Potential der Gedruckten Organischen Elektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse“ in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Darmstadt, Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg und dem Zentrum für Organische Elektronik Köln. Die experimentellen Arbeiten wurden am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt. Infolge des Projekts entstanden die nachfolgenden Publikationen, wobei ich bei den Zweitautor-Publikationen an der experimentellen Durchführung, der Auswertung der Daten sowie an der Redaktion des Manuskripts mitgewirkt habe:

- Merklein, L., Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2019), „Comparative study of printed multilayer OLED fabrication through slot die coating, gravure and inkjet printing, and their combination“, *Colloids and Interfaces*, 3(1), 32.
- Merklein, L., Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2019), „Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers“, *Journal of Coatings Technology and Research*, 16(6), 1643-1652.
- Raupp, S. M., Merklein, L.; Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2017), „An experimental study on the reproducibility of different multilayer OLED materials processed by slot die coating“, *Chemical Engineering Science*, 160, 113-120.
- Raupp, S. M., Merklein, L., Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2017), „Slot die-coated blue SMOLED multilayers“, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14(5), 1029-1037.
- Raupp, S., Merklein, L., Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2017), „Slot die coated and flexo printed highly efficient SMOLEDs“, *Advanced Materials Technologies*, 2(2), 1600230.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen bezüglich des thermodynamischen Gleichgewichts sowie zum Stofftransport des Lösemittels und der beiden Polymerphasen aufgeführt. Anschließend wird aufgezeigt, wie diese theoretischen Grundlagen zur Modellbildung genutzt werden.

2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Die Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens zweier Polymerphasen während der Trocknung erfordert die mathematische Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts am Phasenübergang des Polymerfilms zur Trocknungsluft (Kapitel 2.1.1) wie auch des thermodynamischen Gleichgewichts im Film am Übergang der beiden Polymerphasen (Kapitel 2.1.2). Die erforderlichen, noch unbekannt Parameter müssen identifiziert und durch unabhängige Experimente ermittelt werden.

2.1.1 Gas-Flüssig-Gleichgewicht eines binären Systems

Zur Beschreibung des Trocknungsprozesses eines binären Polymer-Lösemittelfilms ist es erforderlich, den Lösemitteltransport im Polymer und in der Gasphase mit dem thermodynamischen Gleichgewicht an der Gas-Flüssig Phasengrenze zu verbinden. Kann die Gasphase als ideal betrachtet werden und die bei moderaten Drücken gerechtfertigte Annahme getroffen werden, dass die Verdichtung der kondensierten Phase vernachlässigt werden kann (Poynting Korrektur ≈ 1), gilt das Gesetz von Raoult-Dalton (z. B. Schaber, 2010). Danach kann die Konzentration des Lösemittels in der Gasphase an der Gas-Flüssig-Phasengrenze \tilde{y}_S^{Ph} über die Aktivität des Lösemittels a_S , den Dampfdruck $p_S^*(T)$ und den Gesamtdruck p berechnet werden:

$$\tilde{y}_S^{Ph} = a_S \cdot \frac{p_S^*(T)}{p} \quad (2.1.1)$$

In Vorgängerarbeiten hat sich das Flory-Huggins Modell als geeignet erwiesen, um das Gleichgewicht von Polymer-Lösemittel-Systemen zu beschreiben. Die

Wechselwirkung zweier Komponenten wird über einen binären Wechselwirkungsparameter $\chi_{S,P}$ berücksichtigt. Siebel (2017) hat dieses Modell verwendet, um das Phasengleichgewicht in einem quaternären System (3x Lösemittel, 1x Polymer) durch Anpassung der Wechselwirkungsparameter an Messdaten darzustellen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde das Flory-Huggins Modell eingesetzt – zur Beschreibung des Gas-Flüssig-Phasengleichgewichts während der Trocknung eines Polymerfilms (Polymer-Lösemittel-System) und zur Betrachtung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts eines 3-Komponenten-Gemisches (Polymer-Polymer-Lösemittel-System). Die notwendigen binären Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter in dieser Arbeit wurden an Sorptionsmessungen angepasst:

$$\ln a_S = \ln \phi_S + (1 - \phi_S) + \chi_{S,P} (1 - \phi_S)^2 \quad (2.1.2)$$

Zur Bestimmung des binären Wechselwirkungsparameters wird eine gewünschte Lösemittelaktivität in der Gasphase eingestellt und die von der Polymerschicht sorbierte Lösemittelmasse wird aufgezeichnet (siehe z.B. Schabel *et al.*, 2007), bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Lösemittel der Gasphase und der Polymerschicht eingestellt hat. Anschließend wird durch Variation des Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameters die berechnete Konzentration an den gemessenen Wert angepasst. In der ursprünglichen Herleitung der Flory-Huggins-Theorie wird der Wechselwirkungsparameter als konzentrationsunabhängig betrachtet (Flory, 1953). Allerdings wird für viele Materialsysteme berichtet, dass die Beschreibung der experimentellen Daten einen konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter erfordert (Brandrup *et al.*, 1999; Rubinstein and Colby, 2003; Schabel, 2004; Kachel, 2017; Siebel, 2017; Raupp, 2017; VDI Wärmeatlas, 2013). Der binäre Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter wurde als Funktion der Lösemittelkonzentration bestimmt, indem die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Werten minimiert wurde. Der konzentrationsabhängige PVAc-Toluol-Wechselwirkungsparameter wie auch detaillierte Informationen zur eingesetzten Sorptionsmesstechnik können bei Schabel *et al.* (2007) gefunden werden. Neben der Möglichkeit, einen konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter anzupassen, wurden auch erweiterte Flory-Huggins-Modelle entwickelt, um bestimmte Charakteristika wie beispielsweise unterschiedliches Verhalten ober- und unterhalb des Glasübergangs zu beschreiben (Vrentas J. S. and Vrentas, 1991; Vrentas and Vrentas, 1996).

2.1.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht eines ternären Systems

Zur Untersuchung des Interdiffusionsverhaltens zweier Polymerphasen sollte die Voraussetzung erfüllt sein, dass die beiden Polymere mischbar sind, allerdings sind die meisten reinen Polymermischungen nicht mischbar (Utracki and Wilkie, 2014). Da die Mischbarkeit eines ternären Polymer-Polymer-Lösemittel-Systems auch von der Konzentration und Temperatur abhängt, kann zudem für ein anfänglich mischbares System während des Trocknungsprozesses eine Phasenseparation auftreten, wodurch keine weitere Interdiffusion der beiden Polymerphasen zu erwarten wäre. Das lässt sich in einem Dreiecksdiagramm darstellen. Die Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht während der Trocknung erfordert somit Kenntnis über das ternäre Phasendiagramm, um abschätzen zu können, ob durch den Trocknungsvorgang eine Mischungslücke erreicht wird (siehe Abbildung 2.1, links). Es kommt zur Auftrennung in zwei Phasen, sofern die freie Mischungsenthalpie ΔG^{Mix} der beiden entstehenden Phasen (ϕ'_S , ϕ''_S) energetisch günstiger ist als eine Gemischphase der Konzentration ϕ_S (siehe Abbildung 2.1, rechts).

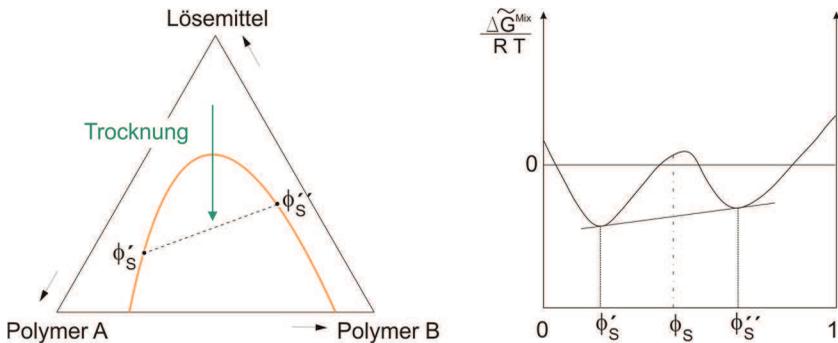


Abbildung 2.1: Links: Schematische Darstellung des ternären Phasendiagramms eines Systems (Polymer A, Polymer B, Lösemittel) mit Mischungslücke, welche im Laufe eines Trocknungsvorgangs erreicht werden kann. Rechts: Freie Mischungsenthalpie über dem Lösemittelvolumenbruch für ein System mit Mischungslücke.

Die freie Mischungsenthalpie (ΔG^{Mix}) eines ternären Systems bestehend aus Polymer A, Polymer B und einem Lösemittel S, erfordert die Kenntnis über die

jeweilige Konzentration der drei Komponenten (ϕ_i), die Stoffmenge n_i sowie die binären Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter der drei Sub-Systeme (χ_{ij}) (Hsu and Prausnitz, 1973):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^{Mix}}{\bar{R} \cdot T} = & n_A \cdot \ln(\phi_A) + n_B \cdot \ln(\phi_B) + n_S \cdot \ln(\phi_S) \\ & + (\chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{AS}\phi_A\phi_S + \chi_{BS}\phi_B\phi_S) \\ & \cdot (m_A n_A + m_B n_B + m_S n_S) \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

Mit dem Verhältnis der molaren Volumina: $m_A = \frac{\bar{v}_A}{\bar{v}_S}$; $m_B = \frac{\bar{v}_B}{\bar{v}_S}$

Das chemische Potential $\Delta\mu_i$ jeder der drei Komponenten wird durch Differenzierung der freien Mischungsenthalpie nach der jeweiligen Stoffmenge erhalten ($\Delta\mu_i = \frac{\partial \Delta G^{Mix}}{\partial n_i}$) und ist nachfolgend exemplarisch für die Komponente A gezeigt. Entsprechend dieser Herleitung ist der Wechselwirkungsparameter konzentrationsunabhängig zu betrachten. Jedoch berichtet bereits Flory von einer zum Teil ausgeprägten Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Konzentration (Flory, 1953, 1970). Es ist durchaus gängig eine Konzentrationsabhängigkeit zu berücksichtigen, um experimentelle Daten zu beschreiben (Schabel, 2004; Jeck, 2012; Siebel, 2017).

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_A}{\bar{R} \cdot T} = & \ln(\phi_A) + \left(1 - \frac{m_A}{m_B}\right) \cdot \phi_B + (1 - m_A) \cdot \phi_S \\ & + m_A(\chi_A \cdot (\phi_B + \phi_S)^2 + \chi_B\phi_B^2 + \chi_S\phi_S^2) \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

Mit:

$$\begin{aligned} \chi_A &= 0,5 \cdot (\chi_{AS} + \chi_{AB} - \chi_{BS}) \\ \chi_S &= 0,5 \cdot (\chi_{AS} + \chi_{ABS} - \chi_{AB}) \\ \chi_B &= 0,5 \cdot (\chi_{BS} + \chi_{AB} - \chi_{AS}) \end{aligned}$$

Da sich die zwei koexistierenden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, ist das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich (z.B. Rubinstein and Colby, 2003). Diese Tatsache ermöglicht die Berechnung von Phasendiagrammen, wenn die drei binären Wechselwirkungsparameter bekannt sind bzw. es ist umgekehrt die Bestimmung der drei Wechselwirkungsparameter möglich, falls die Konzentration aller Komponenten in beiden Phasen zur Verfügung steht (Rubinstein and Colby, 2003). Während die beiden binären Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter auch anhand von Sorptions-

messungen bestimmt werden, dient dieses Vorgehen als zusätzliche experimentelle Strategie, um u. a. den binären Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparameter zu ermitteln. Hierfür werden ternäre Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen hergestellt, und nach der Auftrennung in zwei Phasen wird die genaue Konzentration aller Komponenten in den beiden Phasen mittels Raman-Spektroskopie und einer geeigneten Kalibrierung quantifiziert (detaillierte Informationen in Kapitel 3.2). Anschließend kann für jede der drei Komponenten die Gleichung aufgestellt werden, welche nachfolgend exemplarisch für Komponente A gezeigt ist:

$$\Delta\mu'_A(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_S) = \Delta\mu''_A(\phi''_A, \phi''_B, \phi''_S) \quad (2.1.5)$$

Die 6 Konzentrationen (Komponente A, B, S jeweils in Phase ' und Phase '') sind anhand der experimentellen Messungen in dieser Arbeit (Kapitel 3.2) bekannt, somit können die drei Unbekannten (die binären Wechselwirkungsparameter) mithilfe der 3 Gleichungen (Gleichung (2.1.5) für jede Komponente) eindeutig bestimmt werden. Hierfür wird die Fehlerquadratsumme zwischen den berechneten und gemessenen Konzentrationen minimiert. Mit dieser Methode werden konstante Wechselwirkungsparameter bestimmt. Zur Berechnung des ternären Phasendiagramms und einer eventuell vorliegenden Mischungslücke, welche durch die sog. Binodale (orangene Kurve in Abbildung 2.1) vom Gebiet der vollständigen Mischbarkeit abgetrennt wird, werden diese drei binären Wechselwirkungsparameter benötigt. Eine entsprechende numerische Routine wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Ähnliche Konzentrationen in beiden Phasen werden nicht ausgeschlossen, um den Übergang vom nicht mischbaren zum mischbaren Bereich darstellen zu können. Genauere Informationen zur Berechnungsroutine, einschließlich deren Validierung anhand der Phasengleichgewichtsberechnungen für unterschiedliche fiktive Systeme von Hsu und Prausnitz (1973) sind bereits publiziert und können der gemeinsamen Veröffentlichung mit Gracia (2020)³ entnommen werden.

Zur Modellierung der Interdiffusion eines ternären Polymer-Polymer-Lösemitel-Systems bei überlagerter Trocknung sind Untersuchungen zum thermodynamischen Gleichgewicht erforderlich. Dies gibt die Rahmenbedingung vor, ob es

³ Gracia-Medrano-Bravo, V. A.* and Merklein, L.*; Oberle, N., Batora, M., Scharfer, P., Schabel, W. (2021), „Determination of Binary Interaction Parameters for Ternary Polymer–Polymer–Solvent Systems Using Raman Spectroscopy“, *Advanced Materials Technologies*, 6(2), 2000149.

überhaupt zur Interdiffusion zweier Schichten kommt. Ist die Voraussetzung erfüllt, dass es sich um ein mischbares ternäres System handelt, ist eine ausführlichere Betrachtung der Prozessparameter, die sich auf die Stofftransportvorgänge auswirken, der nächste Schritt, welcher nachfolgend in Kapitel 2.2 adressiert wird.

2.2 Stofftransport

Zunächst wird der Stofftransport während der Trocknung eines einzelnen Polymerfilms betrachtet. Aufgrund der geringen Filmhöhe (Mikrometer), verglichen mit den lateralen Dimensionen (Zentimeter), wird der Trocknungsprozess als eindimensionaler Vorgang angenommen. Die mathematische Beschreibung des Trocknungsprozesses erfordert neben dem Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht grundsätzliche Gleichungen zum Stofftransport des Lösemittels in der Gasphase (Kapitel 2.2.1) und im Film (Kapitel 2.2.2). Ein typischer Trocknungsprozess für einen Polymer-Lösemittel-Film kann in unterschiedliche Abschnitte untergliedert werden, welche jeweils durch den dominierenden Stofftransportmechanismus charakterisiert sind. Zu Beginn ist aufgrund des hohen Lösemittelanteils der Lösemitteltransport im Film schnell und die Trocknung, welche mit konstanter Trocknungsrate erfolgt, wird durch den Lösemitteltransport in der Gasphase kontrolliert (1. TA). Infolge der Lösemittelverdunstung verringert sich der Lösemittelanteil im Film, wodurch sich der Lösemitteltransport verlangsamt und die Trocknungsrate sinkt (2. TA), sobald der Stofftransport im Film die Gesamttrocknung limitiert. Während dieses Abschnitts wird die Trocknung zunehmend durch die Lösemitteldiffusion im Film und das Gas-Flüssig-Gleichgewicht dominiert. Der letzte Abschnitt (sog. „Diffusionsplateau“) ist durch eine signifikant verringerte Trocknungsrate aufgrund von reduzierten Diffusionskoeffizienten gekennzeichnet, woraus steile Konzentrationsgradienten mit Lösemittelgehalten gegen Null an der Phasengrenze resultieren.

Abschließend werden in Kapitel 2.2.3 die theoretischen Grundlagen zur Interdiffusion zweier Polymerphasen (ohne Trocknung) erläutert und es wird ein Ansatz zur Modellierung der Polymer-Interdiffusion vorgestellt.

2.2.1 Lösemitteltransport in der Gasphase

Die Lösemittelverdunstung während der Trocknung eines Polymerfilms kann mit der Stefan-Maxwell-Gleichung beschrieben werden. Für ein ideales Gas bestehend aus einem n-Komponentensystem gilt danach:

$$\frac{d\tilde{y}_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\tilde{\rho}_{Luft} \cdot D_{ij}^{SM}} \cdot (\tilde{y}_i \cdot \dot{n}_j - \tilde{y}_j \cdot \dot{n}_i) \quad (2.2.1)$$

Mit $\tilde{y}_{i,j}$ als Molenbruch der Komponente i bzw. j in der Gasphase, z als Wegkoordinate, $\tilde{\rho}_{Luft}$ als molare Dichte der Luft, D_{ij}^{SM} als Stefan-Maxwell Diffusionskoeffizient und \dot{n}_i als flächenbezogener Stoffstrom der Komponente i bzw. j.

Im binären Fall und unter Annahme einseitiger Diffusion, reduziert sich das Gleichungssystem für den flächenbezogenen Lösemittelmassenstrom \dot{m}_S auf den nachfolgenden Ausdruck (integriert für die Wegstrecke von Gas-Flüssig-Phasengrenze zur Bulk-Gasphase):

$$\dot{m}_S = \tilde{M}_S \cdot \tilde{\rho}_{Luft} \cdot \beta_{S,Luft} \cdot \ln \left(\frac{1 - \tilde{y}_S^\infty}{1 - \tilde{y}_S^{Ph}} \right) \quad (2.2.2)$$

Zur Berechnung werden die molare Masse des Lösemittels \tilde{M}_S benötigt, sowie zum einen der Molanteil des Lösemittels an der Gas-Flüssig-Phasengrenze \tilde{y}_S^{Ph} , welcher - sofern das thermodynamische Gleichgewicht bekannt ist - nach dem Gesetz von Raoult-Dalton berechnet werden kann, siehe Gleichung (2.1.1). Zum anderen ist der Molanteil des Lösemittels in der Gasphase (Bulk) \tilde{y}_S^∞ erforderlich. Zudem wird für die Berechnung des flächenbezogenen Lösemittelmassenstroms der Stoffübergangskoeffizient des Lösemittels in Luft $\beta_{S,Luft}$ benötigt, welcher sich aus dem Verhältnis von Stefan-Maxwell Diffusionskoeffizient und Grenzschichtdicke (Integrations-Wegstrecke) zusammensetzt. Dieser kann mit Hilfe der Wärme-Stofftransport-Analogie beispielsweise über das Lewis-Gesetz für einen bekannten Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt werden. Der Wärme- bzw. Stoffübergangskoeffizient kann auch basierend auf Nusselt- bzw. Sherwood-Korrelationen für unterschiedliche Trockner-Geometrien und Überströmungsgeschwindigkeiten berechnet werden (VDI Wärmeatlas, 2013), wobei in dieser Arbeit mit der Korrelation für eine laminar überströmte Platte gerechnet wird (siehe 3.4) Entspricht die Position, ab der es zur Ausbildung der hydrodynamischen Grenzschicht kommt (Beginn der laminar überströmten Platte) nicht

der Position, ab welcher sich die Konzentrationsgrenzschicht ausbildet (Filmstart), sollte der Versatz in der Berechnung des lokalen Stoffübergangskoeffizienten berücksichtigt werden. Eine Abschätzung für den lokalen Stoffübergangskoeffizienten ist im Anhang zu finden (siehe Anhang A6).

Da nur das Lösemittel trocknet, kann die zeitliche Filmhöhenänderung anhand des flächenbezogenen Verdunstungsstroms unter der Annahme einer idealen eindimensionalen Filmschrumpfung und der Vernachlässigung von Exzessvolumina berechnet werden:

$$\frac{dh}{dt} = -\dot{m}_S \cdot \hat{V}_S \quad (2.2.3)$$

2.2.2 Lösemitteltransport im Polymerfilm

Für das Simulationsmodell zur Beschreibung der ternären Interdiffusion ohne Trocknung ist der genaue Wert der Lösemittelmobilität nicht erforderlich, da hierbei ein konstanter Lösemittelanteil vorliegt und Voruntersuchungen gezeigt haben, dass die Lösemitteldiffusion um Größenordnungen schneller abläuft als die Polymer-Interdiffusion (Raupp *et al.*, 2019). Somit ist die Lösemittelbeweglichkeit ohne Trocknung (im abgeschlossenen System) nicht limitierend und wurde bislang vereinfachend um einen Faktor 100 größer angenommen als die Polymer-Monomerbeweglichkeiten (Raupp *et al.*, 2019). Diese Vereinfachung kann für die Berücksichtigung einer überlagerten Trocknung nicht getroffen werden, da bei der Betrachtung von trocknenden Doppelschichten die Filmschrumpfung durch die Lösemittelmobilität kontrolliert wird. Um die Polymer-Interdiffusion mit überlagerter Trocknung vorherzusagen, muss zunächst die Lösemittelmobilität als Funktion der Lösemittelkonzentration und der Temperatur bestimmt werden. Dabei muss beachtet werden, dass die Lösemittelmobilität in den beiden unterschiedlichen Polymerphasen voneinander abweichen kann. Die Freie-Volumen-Theorie wurde entwickelt, um die starke Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im Bereich geringer Lösemittelkonzentrationen vorherzusagen und wurde von mehreren Autoren weiterentwickelt (Cohen and Turnbull, 1959; Fujita, 1961). Vrentas *et al.* (Vrentas and Duda, 1977a, 1977b; Vrentas *et al.*, 1985a, 1985b; Vrentas *et al.*, 1985c) und Zielinski *et al.* (Zielinski and Duda, 1992; Zielinski and Hanley, 1999) erweiterten das Modell

und wendeten es über einen weiten Konzentrationsbereich an. Für die Vorhersage des Diffusionskoeffizienten mit der Freien-Volumen-Theorie werden sehr viele Parameter benötigt, die in der Literatur nur für wenige Materialsysteme tabelliert sind. Eine weitere Option zur Beschreibung von Diffusionskoeffizienten besteht darin, die Freie-Volumen-Theorie auf einen Exponentialansatz mit drei Fitparametern (A , B , C) zu reduzieren, welche angepasst werden, indem simulierte Ergebnisse mit experimentellen Trocknungskurven abgeglichen werden. Die Diffusionskoeffizienten, welche durch die Anpassung einer simulierten Trocknungskurve an die IMRS-Messdaten eines Trocknungsversuches und die Profile im Film unter Variation des Diffusionskoeffizienten ermittelt wurden, führte für viele Materialsysteme bei weiteren Trocknungsversuchen zu einer signifikant besseren Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung als die Verwendung eines prädiktiv berechneten Diffusionskoeffizienten (Müller, 2013; Jeck *et al.*, 2011; Kachel, 2017; Siebel, 2017). Im Rahmen dieser Arbeit wurde analog dazu die Konzentrationsabhängigkeit des PMMA-Toluol-Diffusionskoeffizienten (in m^2/s) nach folgenden empirischen Exponentialansatz ermittelt:

$$D_{S,P}(T_{ref}) = \exp\left(-\frac{A + B \cdot X_S}{1 + C \cdot X_S}\right) \quad (2.2.4)$$

Zur Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf das Diffusionsverhalten finden in der Literatur unterschiedliche Modelle Verwendung, wie etwa ein *WLF*-Ansatz (*Williams-Landel-Ferry*), der ursprünglich auf Viskositätsbetrachtungen basiert und übertragen werden kann, um den Temperatureinfluss auf das Diffusionsverhalten zu beschreiben (Williams *et al.*, 1955). Neben dem Transportparameter bei einer Referenztemperatur werden noch zwei materialspezifische Konstanten benötigt. Der Ansatz erlaubt eine gute Vorhersage des Temperatureinflusses in der Nähe der Referenztemperatur (Müller, 2013; Kachel, 2017; Siebel, 2017; Shangguan *et al.*, 2017). Eine andere weitverbreitete Methode beschreibt den Temperatureinfluss mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes (Räderer, 2002; Zielinski and Duda, 1992). Der Ansatz benötigt den Diffusionskoeffizienten bei einer Referenztemperatur (Gleichung (2.2.4)) und eine Aktivierungsenergie, welche als Funktion der Konzentration bestimmt werden kann (Gleichung (2.2.6)), wenn der Diffusionskoeffizient bei einer weiteren Temperatur bekannt ist. Nachfolgend kann der Verlauf des Diffusionskoeffizienten für weitere Temperaturen entsprechend nach Gleichung (2.2.5) vorhergesagt werden (Siebel,

2017). Anhand dieses Vorgehens kann der Einfluss der Temperatur und Konzentration des PMMA-Toluol-Diffusionskoeffizienten (in m^2/s) mit den nachfolgenden Gleichungen berechnet werden:

$$D_{S,P}(T) = D_{S,P}(T_{ref}) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (2.2.5)$$

Mit:

$$E_A = \frac{d + e \cdot X_S}{1 + f \cdot X_S} \quad (2.2.6)$$

Eine Abschätzung für den Glasübergang eines Polymer-Lösemittelgemischs als Funktion des Lösemittelanteils Stoffsystems kann durch die Fox-Gleichung (siehe Gleichung (7.2.5)) vorgenommen werden. Da reines PMMA eine hohe Glasübergangstemperatur von $105\text{ }^\circ\text{C}$ aufweist, wird im Zuge von binären PMMA-Toluol-Trocknungsexperimenten, die bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden, der konzentrationsabhängige Glasübergang des Stoffsystems – nach der Fox-Gleichung - bei einem Lösemittelanteil von ca. 13 w-% unterschritten (siehe Anhang A14). Die Kenntnis der Konzentration, unterhalb der sich das Toluol-PMMA-System in einem glasartigen Zustand befindet, ist entscheidend bezüglich des erwarteten limitierenden Stofftransportmechanismus. Deshalb wurden zur Überprüfung der vorhergesagten Konzentrationsabhängigkeit des Glasübergangs nach der Fox-Gleichung Messungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an drei Lösungen unterschiedlicher Konzentration durchgeführt (detaillierte Informationen im Anhang A14). Der Einfluss des Unterschreitens des Glasübergangs und der daraus resultierende Einfluss auf das Trocknungsverhalten muss bei der Anpassung des PMMA-Toluol-Diffusionskoeffizienten beachtet werden.

Mit einem Koeffizientenvergleich zwischen Fickschen Ansatz für einen Diffusionsstrom, mit einem Konzentrationsgradienten ∇c_S , und dem Onsager-Ansatz, mit einem Gradienten des chemischen Potentials $\nabla \mu_S$, als Triebkraft, kann der Diffusionskoeffizient in eine Lösemittelbeweglichkeit L_{S0} überführt werden (Gleichung (2.2.11)). Die Berechnung des Gradienten des chemischen Potentials erfolgt, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, mit einem Flory-Huggins-Ansatz:

Fickscher Ansatz:

$$J_S = -D_S \cdot \nabla c_S = -D_S \cdot \frac{1}{\hat{V}_S} \cdot \nabla \phi_S \quad (2.2.7)$$

Onsager Ansatz (z. B. Kramer *et al.*, 1984):

$$J_S = -L_S \cdot \nabla \mu_S = -\phi_S \cdot \frac{L_{S0}}{\hat{V}_S} \cdot \nabla \mu_S \quad (2.2.8)$$

Mit einem Flory-Huggins-Ansatz (Polymer-Lösemittel) für den Gradienten des chemischen Potentials (Ableitung unter der Bedingung, dass die Summe der Volumenanteile 1 ergibt):

$$\nabla \mu_S = \tilde{R}T \cdot \left[\frac{1}{\phi_S} - 1 + \frac{1}{m_A} - 2\chi_{SP}(1 - \phi_S) \right] \nabla \phi_S \quad (2.2.9)$$

Folgt:

$$J_S = -\frac{L_{S0}}{\hat{V}_S} \cdot \tilde{R}T \cdot \left[1 - \phi_S \left(1 - \frac{1}{m_A} + 2\chi_{SP}(1 - \phi_S) \right) \right] \nabla \phi_S \quad (2.2.10)$$

Ein Koeffizientenvergleich zwischen dem Fickschen Ansatz (2.2.7) und dem Onsager-Ansatz (2.2.10) für den Diffusionsstrom liefert:

$$L_{S0} = \frac{D_S}{\tilde{R}T \cdot \left[1 - \phi_S \left(1 - \frac{1}{m_A} + 2\chi_{SP}(1 - \phi_S) \right) \right]} \quad (2.2.11)$$

In der Literatur findet man keine Angaben zur Toluolbeweglichkeit L_{S0} in einer PMMA-Phase. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit binäre Trocknungsexperimente mit Toluol-PMMA-Lösungen durchgeführt, um durch Variation des Diffusionskoeffizienten simulierte Trocknungskurven an diese Messdaten anzupassen und durch dieses Vorgehen einen konzentrations- und temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten (siehe Gleichung (2.2.5) mit (2.2.6)) zu ermitteln. Anschließend wird dieser Diffusionskoeffizient mithilfe des PMMA-Toluol-Wechselwirkungsparameters in die Lösemittelbeweglichkeit (nach Gleichung (2.2.11)) umgerechnet.

2.2.3 Interdiffusion von zwei Polymerphasen

In der Vorgängerarbeit (Raupp *et al.*, 2019) konnte eine exponentielle Abhängigkeit der Interdiffusions-Kinetik beider Polymere vom Toluolanteil (im untersuchten Konzentrationsbereich von 28 – 74 vol.% Toluol) bei einer konstanten Temperatur von 20 °C gezeigt werden. Die Bestimmung dieser Korrelation ermöglicht die prädiktive Simulation des Interdiffusionsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht mit konstantem Lösemittelanteil bei 20 °C zu beliebigen Zeitpunkten. Diese Korrelation wurde weiter verbessert, da im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkungsparameter durch unabhängige Messungen ermittelt wurden, statt diese an die Verläufe des jeweiligen Doppelschichtexperiments anzupassen. Zudem wurde die bestehende Korrelation bei 20 °C bezüglich des Molmassen-Einflusses unterhalb der kritischen Molmasse \tilde{M}_c erweitert, da bislang ausschließlich Polymere verwendet wurden, deren Molmasse oberhalb des kritischen Wertes lag. Aufgrund des stark veränderten rheologischen Verhaltens bei Molmassen kleiner als dieser kritische Grenzwert (da Silva, L. F. M. *et al.*, 2018), wird auch eine veränderte Abhängigkeit der Interdiffusions-Kinetik von der Molmasse bei Unterschreiten von \tilde{M}_c aufgrund der Abwesenheit von Ketten-Verhakungseffekten erwartet.

Der Diffusionsstrom J_i kann anhand des Onsager-Koeffizienten L_i und des Gradienten des chemischen Potentials $\nabla\mu_i$ als Triebkraft für die Interdiffusion beschrieben werden (Masaro and Zhu, 1999). Kreuzstrom-Onsager-Koeffizienten wurden nicht berücksichtigt.

Onsager-Ansatz:

$$J_i = -L_i \cdot \nabla\mu_i \quad (2.2.12)$$

In der Vorgängerarbeit wurden ausschließlich Polymere mit einem Polymerisationsgrad über der jeweiligen Entanglement-Länge $N_{e,i}$ verwendet. Deshalb wurde die Mobilität der Polymerketten auf dem Reptation-Modell basierend berechnet (de Gennes, 1971; Doi and Edwards, 1978a, 1978b; Kramer *et al.*, 1984; Zhao and Macosko, 2007).

Die Transportkinetik eines Polymersegments wird im Nachfolgenden als „Monomerbeweglichkeit“ L_{i0} bezeichnet. Der Vorteil der nachfolgenden Formulierung für den Onsagerkoeffizienten besteht in der Unabhängigkeit der Monomerbeweglichkeit vom Polymerisationsgrad N_i :

Onsagerkoeffizient:

$$L_i = \phi_i \cdot L_{i0} \cdot \frac{N_{e,i}}{N_i} \cdot \frac{1}{\hat{V}_i} \quad (2.2.13)$$

Darüber hinaus ist für die Beschreibung des Onsagerkoeffizienten L_i der Volumenanteil der Komponente ϕ_i , die Entanglement-Länge $N_{e,i}$ sowie das spezifische Volumen der Komponente \hat{V}_i erforderlich.

Aus Gleichung (2.2.13) folgt, dass der Onsagerkoeffizient L_i geteilt durch den Volumenanteil der Komponente ϕ_i proportional zum Produkt aus Monomerbeweglichkeit geteilt durch den Polymerisationsgrad bzw. Molmasse ist:

$$\frac{L_i}{\phi_i} \sim L_{i0} \cdot \frac{1}{N_i} \sim L_{i0} \cdot \bar{M}^{-1} \quad (2.2.14)$$

Der Gradient des chemischen Potentials der jeweiligen Komponente kann durch Differenzierung des chemischen Potentials (Gleichung (2.1.4)) nach der Ortskoordinate erhalten werden. Die getätigten Vereinfachungen können Raupp et al. (2019) entnommen werden. Nachfolgend der Diffusionsstrom exemplarisch für Komponente A:

$$\begin{aligned} J_A = - \frac{L_{A0}}{\hat{V}_A} \cdot \frac{N_{e,A}}{N_A} \cdot \tilde{R}T & \left[\nabla \phi_A \right. \\ & + \phi_A \left[\left(1 - \frac{m_A}{m_B} \right) + 2 m_A \chi_A (\phi_B + \phi_S) \right. \\ & \left. \left. + 2 m_A \chi_B \phi_B \right] \nabla \phi_B \right. \\ & \left. + \phi_A [(1 - m_A) + 2 m_A \chi_A (\phi_B + \phi_S) \right. \\ & \left. \left. + 2 m_A \chi_S \phi_S] \nabla \phi_S \right] \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

Mit der Ableitung der Schließbedingung, dass die Summe der Volumenanteile eins ergibt, kann der Gradient des Volumenanteils von Komponente B berechnet werden:

$$\nabla \phi_B = -\nabla \phi_A - \nabla \phi_S \quad (2.2.16)$$

Wird Gleichung (2.2.16) in Gleichung (2.2.15) eingesetzt und werden aus Gründen der besseren Übersicht die Volumenanteile, spezifischen Volumenanteile sowie Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter als Koeffizienten CA_1 und CA_2 (Gleichungen (2.2.18) und (2.2.19)) zusammengefasst, ergibt sich folgender Ausdruck für den Diffusionsstrom von Komponente A:

$$J_A = -L_{A0} \cdot \frac{N_{e,A}}{N_A} \cdot \tilde{R}T \left[(1 - \phi_A C A_1) \frac{\nabla \phi_A}{\hat{V}_A} - \phi_A (C A_1 - C A_2) \frac{\nabla \phi_S}{\hat{V}_A} \right] \quad (2.2.17)$$

Mit

$$C A_1 = \left(1 - \frac{m_A}{m_B} \right) + 2 m_A \chi_A (\phi_B + \phi_S) + 2 m_A \chi_B \phi_B \quad (2.2.18)$$

$$C A_2 = (1 - m_A) + 2 m_A \chi_A (\phi_B + \phi_S) + 2 m_A \chi_S \phi_S \quad (2.2.19)$$

Gleichung (2.2.17) kann durch das Einführen der Interdiffusionskoeffizienten I_{AA} und I_{AS} (Gleichungen (2.2.21) und (2.2.22)) weiter vereinfacht werden, welche den Diffusionsstrom von A aufgrund der Konzentrationsänderung von A bzw. von Komponente S bewirkt:

$$J_A = -I_{AA} \frac{\nabla \phi_A}{\hat{V}_A} - I_{AS} \frac{\nabla \phi_S}{\hat{V}_A} \quad (2.2.20)$$

Mit

$$I_{AA} = L_{A0} \cdot \frac{N_{e,A}}{N_A} \cdot \tilde{R}T \cdot (1 - \phi_A C A_1) \quad (2.2.21)$$

$$I_{AS} = L_{A0} \cdot \frac{N_{e,A}}{N_A} \cdot \tilde{R}T \cdot \phi_A (C A_2 - C A_1) \quad (2.2.22)$$

Zudem wird die Fast-Theorie berücksichtigt, d. h. ein konvektiver Transportterm, welcher der diffusiven Bewegung der drei Komponenten entgegengerichtet ist. Dabei stellt u_K die Konvektivgeschwindigkeit in einem eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem (ohne Bezug auf eine der Komponenten) dar, die der Summe der Diffusionsströme der drei Komponenten entgegenwirkt (Raupp *et al.*, 2019):

$$\frac{\partial u_K}{\partial z} = -\hat{V}_S \cdot \frac{\partial J_S}{\partial z} - \hat{V}_A \cdot \frac{\partial J_A}{\partial z} - \hat{V}_B \cdot \frac{\partial J_B}{\partial z} \quad (2.2.23)$$

Aufgrund der Massenerhaltung müssen sich die ein- und ausgehenden Stoffströme bei der Massenbilanzierung eines infinitesimal kleinen Volumenelements ausgleichen. Unter Berücksichtigung der Inkompressibilitäts-Bedingung sowie

der Annahme, dass keine Exzessvolumina vorliegen, kann die Massenbilanz in eine Volumenbilanz transferiert werden. Eine Volumenbilanz um ein infinitesimal kleines Volumenelement setzt sich unter Berücksichtigung eines konvektiven Transportterms (siehe Gleichung (2.2.23)) für jede Komponente aus einem diffusiven und konvektiven Teil zusammen:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\hat{V}_i \cdot \frac{\partial J_i}{\partial z} - \frac{\partial(\phi_i \cdot u_K)}{\partial z} = \hat{V}_i \cdot \frac{\partial J_i}{\partial z} - \phi_i \cdot \frac{\partial u_K}{\partial z} - u_K \cdot \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \quad (2.2.24)$$

Somit ergeben sich zwei partielle Differentialgleichungen, da die dritte Komponente über die Schließbedingung, dass die Summe der Volumenbrüche eins ergibt, bestimmt werden kann:

$$\frac{\partial \phi_S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [(I_{SS} - \phi_S(I_{SS} + I_{AS} + I_{BS})) \nabla \phi_S + (I_{SA} - \phi_S(I_{SA} + I_{AA} + I_{BA})) \nabla \phi_A] \quad (2.2.25)$$

$$\frac{\partial \phi_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [(I_{AA} - \phi_A(I_{AA} + I_{SA} + I_{BA})) \nabla \phi_A + (I_{AS} - \phi_A(I_{SS} + I_{AS} + I_{BS})) \nabla \phi_S] \quad (2.2.26)$$

Basierend auf den vorgestellten theoretischen Grundlagen zur Interdiffusion von zwei Polymerphasen, wird für den Einfluss der molaren Masse der Polymere als auch für den Temperatureinfluss jeweils eine Erwartungshaltung formuliert.

- Im Rahmen dieser Arbeit werden (abgeschlossene) Doppelschichtversuche ohne Trocknung mit Molmassen unterhalb des kritischen Werts durchgeführt, um die Hypothese zu validieren oder falsifizieren, dass sich die Molmassen-Abhängigkeit ober- und unterhalb von \tilde{M}_c unterscheiden. Um die Aussage durch eine möglichst große Datenbasis zu stützen, werden auch die Ergebnisse aus der Literatur von der Vorgängerarbeit von Raupp (2017) aus den Untersuchungen oberhalb von \tilde{M}_c verwendet. Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen werden die Polymermassen ausgewählt, welche für die Interdiffusions-Experimente mit überlagerter Trocknung eingesetzt werden sollen.
- Es wird für erhöhte Temperaturen eine stärkere Interdiffusion (bei Doppelschichten ohne Trocknung) aufgrund einer erhöhten Polymermobilität erwartet. Zur Bestimmung des Temperatureinflusses wurden im Rahmen dieser Arbeit abgeschlossene Doppelschichtversuche bei einer konstanten

Temperatur von 40 °C durchgeführt. Es soll die Hypothese überprüft werden, ob basierend auf diesen Daten sowie den ermittelten Kinetik-Korrelationen bei 20 °C die Abhängigkeit der Interdiffusionskinetik für weitere Temperaturen (z. B. 30 °C) mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes vorausgesagt werden kann, ähnlich wie dies für die Polymer-Lösemitteldiffusion der Fall ist.

2.3 Modellbildung: Interdiffusion während der Trocknung

Basierend auf der im vorherigen Kapitel vorgestellten Simulation zur Beschreibung der Polymer-Interdiffusion ohne Trocknung, d.h. in einer abgeschlossenen Doppelschicht, wird die Routine aus Vorgängerarbeiten im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt, um auch einen gleichzeitig ablaufenden Trocknungsprozess berücksichtigen zu können. Hierfür muss die Filmschrumpfung als bewegte Randbedingung implementiert werden. Da die Polymere als nicht-flüchtig zu betrachten sind, korrespondiert die Filmschrumpfrate mit der Lösemittelverdunstungsrate, unter der Annahme einer idealen Filmschrumpfung in eine Raumrichtung (nicht dreidimensional) und der Vernachlässigung von Exzessvolumina. Für das Vorhaben kann nicht mit einem auf ein einzelnes Polymer bezogenen sog. Polymerkoordinatensystem gearbeitet werden, wie es sich in Vorgängerarbeiten erfolgreich in der Arbeitsgruppe zur Beschreibung von Polymer-Multi-Lösemittel-Trocknungsvorgänge etabliert hat (z. B. Schabel, 2004; Scharfer, 2009; Siebel, 2017). Durch die Überführung auf die vorliegende Fragestellung würden beide Polymere durch eine Polymermatrix ersetzt werden und somit die entscheidende Information fehlen, in welcher Konzentration die drei Komponenten an jeder Filmposition vorliegen. Aus diesem Grund wird für die Simulationsroutine in dieser Arbeit ein eindimensionales kartesisches Koordinatensystem verwendet, wobei das Gitter für jeden Rechenschritt neu angepasst wird. Aufgrund der sog. Hautbildung wird die Lösemittelmobilität um Größenordnungen innerhalb weniger Mikrometer an der Phasengrenze abnehmen. Dieser Bereich des Films wird feiner aufgelöst, um eine stabile Berechnung trotz der starken Konzentrationsgradienten nahe der Phasengrenze zu realisieren, während ein gröberes Gitter für den weiteren Film verwendet wird, um die Rechenzeit möglichst kurz zu halten. Eine Gitterstudie wird durchgeführt, um die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Gitterweite zu demonstrieren.

Zur Berücksichtigung des Trocknungsvorgangs werden für die obigen partiellen Differentialgleichungen (siehe Gleichungen (2.2.25) und (2.2.26)) jeweils zwei Randbedingungen benötigt. An der Filmunterseite gilt, dass für beide Komponenten kein Stofftransport zwischen Substrat und Filmunterseite stattfindet, d. h. es gelten sog. Neumann-Randbedingungen. An der Filmoberseite liegt ein Stofftransport des Lösemittels in die Gasphase vor, während davon auszugehen ist, dass die Polymere nicht in die Gasphase übergehen. Anhand einer flächenbezogenen Massenbilanz um die gesamte Filmhöhe kann die lokale Konzentrationsänderung am Übergang zur Gasphase bestimmt werden (Price and Cairncross, 2000; Buss *et al.*, 2011):

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{1}{\hat{V}_s} \cdot \frac{d(h \cdot \phi_s)}{dt} = -\dot{m}_s \quad (2.3.1)$$

$$\phi_s \cdot \frac{dh}{dt} + h \cdot \frac{d\phi_s}{dt} = -\dot{m}_s \cdot \hat{V}_s \quad (2.3.2)$$

Mit Gleichung (2.2.3) ergibt sich:

$$h \frac{d\phi_s}{dt} = (1 - \phi_s) \frac{dh}{dt} \quad (2.3.3)$$

Es ist zu berücksichtigen, dass es sich bei dem Lösemittelvolumenanteil der rechten Seite, um den über die gesamte Filmhöhe gemittelten Wert handelt. Die linke Seite der Gleichung kann durch Gleichung (2.2.25) substituiert werden, wenn diese über die gesamte Filmhöhe integriert wird:

$$\begin{aligned} & (I_{SS} - \phi_s(I_{SS} + I_{AS} + I_{BS})) \nabla \phi_s \\ & + (I_{SA} - \phi_s(I_{SA} + I_{AA} + I_{BA})) \nabla \phi_A \\ & = (1 - \phi_s) \frac{dh}{dt} \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Analog zur Randbedingung für das Lösemittel kann auch die Randbedingung für das Polymer A formuliert werden:

$$\begin{aligned} & (I_{AA} - \phi_A(I_{AA} + I_{SA} + I_{BA})) \nabla \phi_A \\ & + (I_{AS} - \phi_A(I_{SS} + I_{AS} + I_{BS})) \nabla \phi_s \\ & = -(1 - \phi_s) \frac{dh}{dt} \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

Zur Vorhersage des Interdiffusionsvorgangs zweier Polymerschichten während der Trocknung werden zur Berücksichtigung des Stofftransports die Lösemittelbeweglichkeit und die Monomerbeweglichkeiten der beiden Polymere als Funktion der lokalen Zusammensetzung und Temperatur benötigt. Bislang gibt es aus der Vorarbeit zur Untersuchung der Interdiffusion im geschlossenen System nur Informationen zum Einfluss der Lösemittel-Konzentration auf die Monomerbeweglichkeit von PVAc und PMMA. Eine Korrelation als Funktion der Temperatur ist noch nicht vorhanden. Ebenso soll der Einfluss im Bereich kleiner Lösemittel-Konzentrationen und kleiner Molmassen erweitert werden, da diese für Trocknungsversuche von besonderem Interesse sind; vor allem für Anwendungen, die kein Lösemittel mehr enthalten dürfen. Zudem sind die binären Wechselwirkungsparameter der beiden Polymer-Lösemittel-Sub-Systeme wie auch der Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparameter erforderlich, um das thermodynamische Verhalten des ternären Systems beschreiben zu können. Für den binären Wechselwirkungsparameter PVAc-Toluol und PVAc-PMMA sind in der Literatur Werte zu finden, die jedoch ausschließlich an experimentelle Untersuchungen der entsprechenden binären Systeme angepasst wurden. In Voruntersuchungen muss der unbekannte binäre PMMA-Toluol-Wechselwirkungsparameter noch an geeignete Messdaten angepasst werden. Zudem stellt sich die Frage, inwiefern sich die Anwesenheit einer dritten Komponente auf einen binären Wechselwirkungsparameter auswirkt. Die letzte, bislang unbekannte Stoffsystemgröße zur Beschreibung der Interdiffusion bei gleichzeitiger Trocknung ist die Lösemittelbeweglichkeit L_{50} von Toluol in PMMA. Hierzu liegen in der Literatur nur einzelne Messdaten vor. Eine Korrelation, welche die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit berücksichtigt, ist nicht bekannt.

Im nachfolgenden Kapitel werden die unterschiedlichen Messaufbauten vorgestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet und entwickelt wurden, um diese erforderlichen, unbekanntenen Stoffgrößen zu bestimmen. Dies bedeutet, dass anschließend zur Simulation der Interdiffusion zweier Polymerschichten während der Trocknung keine Parameter mehr angepasst werden müssen, sondern dass es sich dann um eine reine Vorhersage-Simulation handelt.

3 Messtechnik

Die zu untersuchenden Filme weisen eine Filmdicke im μm -Bereich auf, wobei sich infolge der Trocknung starke Konzentrationsgradienten im Randbereich am Übergang zur Gasphase ergeben. Um an den gemessenen Konzentrationsprofilen die Parameter der Interdiffusionskinetik für beide Polymere anzupassen, ist es entscheidend, dass die Messtechnik mit großer Genauigkeit die quantitative Konzentrationsbestimmung aller Komponenten in der Polymer-Doppelschicht mit möglichst hoher örtlicher Auflösung im Mikrometerbereich ermöglicht. Zudem ist eine hohe zeitliche Messauflösung erforderlich, um anhand von binären PMMA-Toluol-Trocknungsversuchen die Lösemittelkinetik zu ermitteln und die vorausgesagten ternären Konzentrationsprofile einer trocknenden Polymer-Doppelschicht zu überprüfen.

3.1 Inverse Mikro-Raman-Spektroskopie

Die inverse Mikro-Raman-Spektroskopie (IMRS) und der spezielle Aufbau dazu wurde von Schabel (2004) entwickelt, um in-situ die lokalen Veränderungen eines Polymerfilms und Konzentrationsprofile während eines Trocknungsvorgangs zu untersuchen (Schabel, 2005). Hierfür wurde ein Raman-Spektroskop - das die zerstörungsfreie, quantitative Bestimmung aller Komponenten erlaubt - mit einem inversen Mikroskop gekoppelt. Zur Anregung des Polymer-Lösemittel-Systems wird ein Laser der Wellenlänge 514 nm bei einer Leistung von 85 mW eingesetzt. Mithilfe eines Objektivs, welches mit einem Piezo-Fokus in der Höhe, also axial verschoben werden kann, wird der Laserstrahl auf ein Messvolumen in der Doppelschicht fokussiert. Die zur anregenden Strahlung frequenzverschobene, inelastische Streustrahlung (Raman-Streuung) wird vom Objektiv wieder gesammelt und über mehrere Spiegel an einen CCD-Detektor weitergeleitet und als Spektrum ausgegeben. Die Messtechnik wurde auch in dieser Arbeit gewählt, um die Interdiffusion zweier Polymere unter Anwesenheit eines Lösemittels während dessen Trocknung zu charakterisieren. Der inverse Aufbau innerhalb eines Trocknungskanals ermöglicht es, die Polymer-Doppelschicht definierten Trocknungsrandbedingungen auszusetzen und gleichzeitig ohne Einflussnahme auf den Trocknungsvorgang die Konzentrationsprofile des

Lösemittels und der beiden Polymerkomponenten mit einer lokalen Auflösung von ca. 2 μm zu bestimmen, indem der Fokuspunkt des Lasers schrittweise durch die Doppelschicht bewegt wird. Insbesondere zur Untersuchung des Trocknungsvorgangs ist die hohe zeitliche Messauflösung von 1-2 s pro Messpunkt von Vorteil. In Abbildung 3.1 sind beispielhaft die gemessenen und normierten Raman-Spektren der reinen Komponenten PVAc (grün), PMMA (blau) und Toluol (orange) dargestellt.

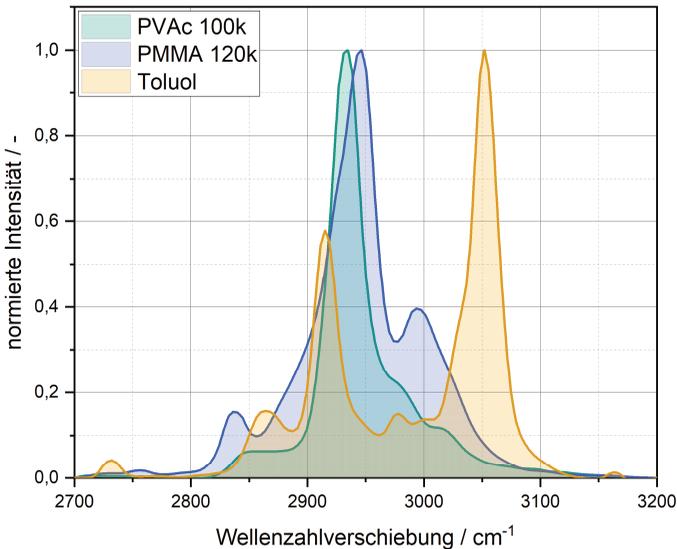


Abbildung 3.1: Raman-Spektren der Reinstoffe PVAc (100k) in grün, PMMA (120k) in blau und Toluol in orange. Aufgetragen ist für jeden Reinstoff die normierte Intensität über der Wellenzahlverschiebung gegenüber der Wellenlänge des eingestrahlichten Laserlichts.

Die Intensität der Strahlung einer Komponente ist linear von ihrer Konzentration abhängig. Somit setzt sich ein Gemischspektrum für jede Wellenzahl (innerhalb eines für das Stoffsystem charakteristischen Bereichs) aus einer gewichteten Überlagerung der Reinstoffspektren zusammen, weshalb es möglich ist mit Hilfe der Raman-Spektren der reinen Komponenten und einer Kalibrierkonstanten das vorliegende Konzentrationsverhältnis zu bestimmen. Die Kalibrierkonstante kann durch Raman-Messungen an Gemischproben bekannter Zusammensetzung

ermittelt werden. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt durch die am Institut entwickelte Simulationsroutine „Konturfit“. Durch eine Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen berechnetem und gemessenem Gemischspektrum werden die Gewichtungsfaktoren angepasst, wodurch die Intensitätsverhältnisse bestimmt werden können. Auf diese Weise können anhand der lokalen Intensitätsmessungen des Raman-Signals die Konzentrationsprofile der eingesetzten Komponenten ermittelt werden, sofern eine entsprechende Kalibrierung vorliegt. Betrachtet man keine absoluten Intensitäten der einzelnen Komponenten, sondern ist an der Bestimmung von Intensitätsverhältnissen interessiert, das heißt, bezieht man die Intensität einer Komponente i auf die Intensität einer Bezugskomponente j , ist die Kenntnis einiger konstanter experimenteller Faktoren nicht erforderlich. So sind der differentielle Streuquerschnitt $\partial\sigma_i/\partial\Omega$ und das Verhältnis der Molmassen \tilde{M}_j/\tilde{M}_i zwar spezifisch für die Komponenten, aber unabhängig von deren Konzentration und können somit als konstanter Proportionalitätsfaktor, nach Schabel (2004) als Kalibrierkonstante K_{ij} des jeweiligen Stoffsystems zusammengefasst werden (Schabel, 2004; Scharfer, 2009). Dementsprechend kann das Intensitätsverhältnis entsprechend nach Gleichung (3.1.1) mithilfe der Kalibrierkonstanten K_{ij} nach Schabel (2004) und des Konzentrationsverhältnisses (der Beladung X_{ij}) berechnet werden (Schabel, 2004):

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\frac{\partial\sigma_i}{\partial\Omega}}{\frac{\partial\sigma_j}{\partial\Omega}} \cdot \frac{\tilde{M}_j}{\tilde{M}_i} \cdot \frac{c_i}{c_j} = K_{ij} \cdot X_{ij} \quad (3.1.1)$$

Die im Rahmen dieser Arbeit für die Auswertung der Messungen benötigten Reinstoffspektren und Kalibriergeraden sind im Anhang (A2, A3) für die verschiedenen Polymer-Kombinationen aufgeführt. Die mittlere Abweichung bei der Bestimmung der Konzentrationen liegt je verwendeter Polymer-Kombination im Bereich von 0,21 – 1,29 vol. %.

Ein weiteres entscheidendes Kriterium für die Güte der Konzentrationsprofile ist die axiale Auflösung. Da der Laser nach dem Austritt aus dem Objektiv bis zum untersuchten Messvolumen in der Doppelschicht durch mehrere Medien (Immersionsöl, Glassubstrat) mit unterschiedlichen Brechungsindizes geleitet wird, erfolgt eine Aufweitung des Fokuspunkts in axialer Richtung. Die maximale Aufweitung („depth of focus“) kann mithilfe der bekannten Brechungsindizes bestimmt werden und wird kleiner, je ähnlicher die Brechungsindizes sind. Die

tatsächlich vorliegende Ortsauflösung kann durch einen Tiefenscan an einer Siliziumprobe ermittelt werden. Für den Idealfall, dass keine Aufweitung des Fokuspunktes vorliegt, wird für die Messung ein einzelnes Intensitätssignal erwartet. In der Realität kann jedoch die räumliche Aufweitung nicht komplett verhindert werden, entsprechend resultiert als Messergebnis stattdessen ein Intensitätspeak ähnlich einer Gaußkurve, womit der Verlust an Tiefenauflösung berechnet werden kann. Die entsprechenden Messungen zur Bestimmung der Ortsauflösung sowie ergänzende Informationen zum Vorgehen können dem Anhang (A20) entnommen werden. Sämtliche berechneten Ergebnisse wurden nachbearbeitet, um die messtechnische Limitierung hinsichtlich der Ortsauflösung zu berücksichtigen und dadurch einen sinnvollen Vergleich mit den Messdaten sicherzustellen. So resultieren bei der Messung von ideal getrennten Doppelschichten aufgrund der räumlichen Aufweitung des Fokuspunktes des Lasers keine rechteckigen Konzentrationsprofile als Messergebnis, sondern es liegt eine vermeintliche Interdiffusionszone vor. Scharfer (2009) hat für diese Messtechnik in seiner Arbeit diese Unschärfe mit Hilfe einer geeigneten Korrelation quantifiziert. Um diesen Effekt bei den simulierten Ergebnissen auch in dieser Arbeit zu berücksichtigen, wurden die berechneten Profile mithilfe einer Unschärfefunktion nach Scharfer (2009) transformiert, um einen direkten Vergleich mit den anhand von IMRS-Messungen erhaltenen Profilen zu ermöglichen (siehe Anhang A20).

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich die Zeit zur Aufnahme eines einzelnen Messpunkts zusammensetzt aus der Belichtungszeit und der Zeit, um den Piezo-Fokus zur nächsten Messposition zu verschieben. Dies bedeutet, dass die Aufnahme eines Konzentrationsprofils je nach Filmdicke und Anzahl der Messpunkte 1-2 Minuten dauern kann. Deshalb ist es sinnvoll nicht das simulierte Profil eines einzelnen Zeitpunkts als Vergleich heranzuziehen, sondern dieses aus den berechneten Profilen innerhalb des experimentellen Messzeitraums zusammenzusetzen (siehe Anhang A20). Detaillierte Informationen zur Raman-Spektroskopie, dem Aufbau der IMRS-Messtechnik sowie zu den durchgeführten Kalibrierungen und Korrekturen der aufgenommenen Daten können den einschlägigen Arbeiten von Schabel (2004), Scharfer (2009), Siebel (2017) und Raupp (2017) entnommen werden.

3.2 Aufbau zur Messung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Zur Ermittlung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten bei Multi-Lösemittelsystemen wurde die Raman-Spektroskopie z.B. von Thien, Bardow *et al.* (2017) als geeignete Messtechnik eingesetzt, jedoch erstmalig an Polymer-Polymer-Lösemittel-Systemen im Rahmen dieser Arbeit. Zur Messung des flüssig-flüssig Gleichgewichts wurden ternäre Lösungen bestehend aus zwei Polymeren (PS/PMMA oder PVAc/PMMA) und Toluol in Glasfläschchen angesetzt und je nach Lösemittelanteil 2-3 Wochen gemischt, um die Polymere zu lösen. Es wurden PS-PMMA-Toluol-Lösungen im Konzentrationsbereich von 50 – 95 vol.-% Toluol untersucht; bei geringeren Toluolanteilen konnten die Polymere nicht mehr gelöst werden. Zur Beschleunigung der Phasentrennung wurden die Proben für 12 h bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 3885 g zentrifugiert. Anschließend wurden Raman-Messungen an unterschiedlichen vertikalen Positionen des Probenbehälters durchgeführt, wie in Abbildung 3.2 (links) dargestellt ist. Die Konzentrationsmessungen über der Höhe der Probe ermöglichen eine Aussage darüber, ob sich das ternäre System in zwei Phasen getrennt hat und wie homogen die einzelnen Phasen vorliegen. Für das System PS/PMMA/Toluol ist eine Phasengrenze optisch mit bloßem Auge zu erkennen und dass eine Auftrennung in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung und somit mit unterschiedlichen Brechungsindizes stattgefunden hat. In Abbildung 3.2 (rechts) ist exemplarisch die Messung an einer PS/PMMA/Toluol-Probe mit 76,4 vol.-% Toluol zu sehen, wobei die Phasengrenze als Referenz für die Messposition gewählt wird. Zur Reproduktion werden jeweils 10 Messungen an 3 unterschiedlichen vertikalen Positionen in beiden Polymerphasen durchgeführt. Während eine PMMA-Konzentration von $27,9 \pm 0,5$ vol.-% in der unteren Phase gemessen wird, kann eine PS-Konzentration von $20,7 \pm 0,4$ vol.-% in der oberen Phase detektiert werden. Die Konzentrationsmessungen bestätigen das Auftrennen des Systems in zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. In beiden Phasen liegt eine vernachlässigbar geringe Konzentration von weniger als 0,5 vol.-% des jeweils anderen Polymers vor. Des Weiteren kann aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichte der Sub-Systeme PS/Toluol und PMMA/Toluol an der Phasengrenze eine Änderung der Lösemittelkonzentration von 5 vol.-% festgestellt werden. Die identischen Messungen wurden nach 3 Tagen wiederholt, um sicherzustellen, dass sich die Phasen im Gleichgewicht befinden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.1.1 aufgeführt.

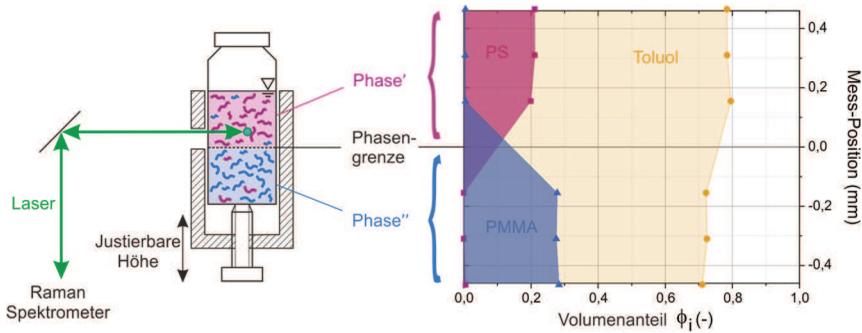


Abbildung 3.2: Links: Aufbau zur Bestimmung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte ternärer Polymer-Polymer-Lösemittel-Proben. Rechts: Exemplarische Konzentrationsmessung der drei Komponenten an der jeweiligen vertikalen Position in Bezug zur Phasengrenze. Die Punkte symbolisieren den gemessenen Volumenanteil der jeweiligen Komponente, PS in pink, PMMA in blau, Toluol in gelb. Der Versuchsaufbau und die Ergebnisse sind publiziert. (Gracia-Medrano-Bravo and Merklein *et al.*, 2020)³.

Der entscheidende Vorteil gegenüber anderen Methoden zur Bestimmung einer Phasenseparation (z. B. Trübungsmessungen) ist es, nicht nur eine Mischungslücke festzustellen, sondern die genaue Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmen zu können.

3.3 Aufbau zur Messung der Polymer-Interdiffusionskinetik

Zur Bestimmung der Interdiffusionskinetik von PVAc und PMMA wird wie folgt vorgegangen (siehe auch Raupp *et al.*, 2019). Es wird eine trockene Schicht PVAc, die sich auf einem Glassubstrat befindet, mit einem Nassfilm aus bestehend aus PMMA und Toluol, der ebenfalls auf einem Glassubstrat appliziert wurde, in Kontakt gebracht. Da die Seiten mit Klebeband abgedichtet werden (siehe Abbildung 1.4), kann keine Lösemitteltrocknung stattfinden. Anschließend wird die Interdiffusion der drei Komponenten zu unterschiedlichen Zeitpunkten mittels IMRS evaluiert. Um Konzentrationsprofile in der Doppelschichthöhe zu erhalten, wird der Fokuspunkt des Lasers mit Hilfe eines Piezo-Fokus in 1 μm -Schritten durch die Doppelschicht geführt. Die kleine Schrittweite wird gewählt, um insbesondere den Interdiffusionsbereich zwischen den

anfänglich getrennt vorliegenden Polymerschichten genau aufzulösen. Genauere Informationen zum experimentellen Vorgehen und der räumlichen Auflösung der Messmethode können Kapitel 3.1 und darüber hinaus der Veröffentlichung von Raupp et al. (2017c) entnommen werden. Da die Polymer-Interdiffusion bei den gewählten Randbedingungen auf einer Zeitskala von mehreren Tagen abläuft, wurden täglich Messungen an den abgeschlossenen Doppelschichten durchgeführt und diese zwischenzeitlich in einem Ofen bei konstanter Temperatur gelagert. Für die Doppelschichtexperimente bei höheren Temperaturen als der Raumtemperatur müssen die Polymerlösungen auf die Versuchstemperatur vortemperiert werden und auch die Rakelbeschichtung des Nassfilms muss auf einer entsprechend temperierten Platte erfolgen. Werden die abgeschlossenen Doppelschichten erst ab der ersten IMRS-Messungen temperiert, kommt es zur Bildung von Bläschen, da die Gaslöslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt und sich Luftbläschen bilden. Infolge dessen wäre eine weitere Evaluierung des Interdiffusionsverhaltens mit diesen Doppelschichten nicht mehr möglich. Neben dem Einfluss hoher Temperaturen wurde auch die Auswirkung der Verwendung von Molmassen kleiner der kritischen Molmasse auf die Interdiffusion zweier Polymere untersucht. Zudem wurden Doppelschichtversuche, basierend auf den Erkenntnissen zum ternären Phasengleichgewicht, mit dem System PS/PMMA/Toluol durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die Versuchsbedingungen der durchgeführten Experimente für beide Stoffsysteme aufgeführt.

Tabelle 3.1: Versuchsbedingungen zur Ermittlung des Interdiffusionsverhaltens der Stoffsysteme PS-PMMA-Toluol und PVAc-PMMA-Toluol.

System	Molmasse / kg mol ⁻¹	Toluol- Volumenanteil / vol%	Temperatur / °C
PS-PMMA- Toluol	PS: 35, 192 PMMA: 15, 120	35 - 60	20, 40
PVAc-PMMA- Toluol	PVAc: 15, 100, 500 PMMA: 15, 120, 350	18 - 65	20, 30, 40

Die in der Literatur gefundenen Angaben für die Entanglement-Molmasse \tilde{M}_e und die kritische Molmasse \tilde{M}_c für PVAc und PMMA sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Aufgrund dieser Daten wurden als „kurzkettiges“ System PVAc und

PMMA mit jeweils einer Molmasse von 15.000 g/mol (nachfolgend 15k) verwendet, um das Interdiffusionsverhalten unterhalb der kritischen Molmasse \tilde{M}_c zu untersuchen.

Tabelle 3.2: Entanglement-Molmasse und kritische Molmasse für PVAc und PMMA (Fetters *et al.*, 1999b)^a (Wool, 1993)^b. Die unterschiedlichen Werte für PMMA können durch die verschiedenen PMMA-Strukturen erklärt werden.

	PVAc	PMMA
$\tilde{M}_e / \text{g mol}^{-1}$	9.100 ^a	13.600 ^a
$\tilde{M}_c / \text{g mol}^{-1}$	24.500 ^b	18.400 - 29.500 ^{a,b}

3.4 Aufbau zur Messung von Trocknungsversuchen

Der verwendete IMRS-Messaufbau, welcher die Charakterisierung der Stofftransportvorgänge in Polymerfilmen bei deren gleichzeitig definierter Trocknung erlaubt, ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Durch den inversen Aufbau und die nicht-invasive Messtechnik kann die lokale Verteilung aller Komponenten im Film bei gleichzeitiger Trocknung ermittelt werden. Somit können zusätzlich zu integralen Trocknungskurven auch Konzentrationsprofile während des Trocknungsvorgangs bestimmt werden. Die IMRS, die ein inverses Mikroskop mit einem konfokalen Raman-Spektrometer kombiniert, ist hierfür in einen Trocknungskanal integriert, wie in der Schema-Skizze von Abbildung 3.3 dargestellt. Während eines Experiments ist der Polymerfilm definierten Trocknungsbedingungen bezüglich Temperatur und Überströmungsgeschwindigkeit ausgesetzt und gleichzeitig werden die sich im Film ausbildenden Konzentrationsprofile von der Filmunterseite mit einer hohen räumlichen Auflösung aufgenommen, indem der Fokuspunkt des zu Beginn des Kapitels erwähnten Lasers schrittweise durch den Film gelenkt wird (Schabel, 2005). Um eine isotherme Versuchsdurchführung zu ermöglichen, sind sowohl die Messingplatte, auf welcher sich das Glassubstrat mit dem Polymerfilm befindet, als auch die Luft um das Objektiv sowie der Luftstrom im Trocknungskanal temperiert. Die stufenlos einstellbare Strömungsgeschwindigkeit des Luftstroms zur Trocknung der Doppelschicht kann mit Hilfe eines Hitzedraht-Anemometers überprüft werden.

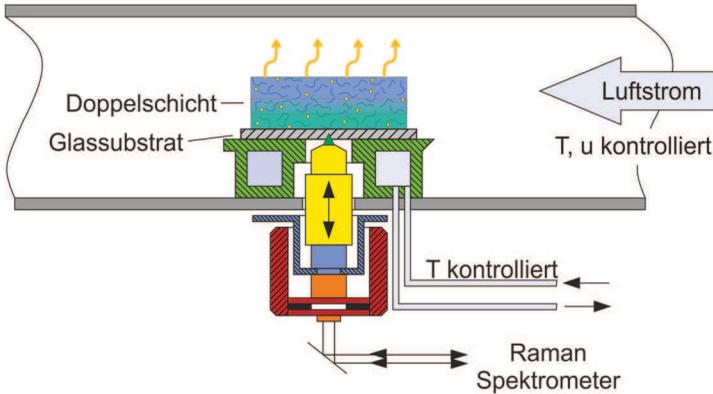


Abbildung 3.3: Messaufbau aus Schabel (2004) zur Charakterisierung der Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht mittels IMRS während gleichzeitiger isothermer Trocknung bei definierter Temperatur und Luftüberströmung.

Zunächst wurden binäre Trocknungsversuche mit PMMA-Toluol Filmen bei 20 °C und 40 °C mittels IMRS durchgeführt, um den Diffusionskoeffizient als Funktion der Konzentration jeweils für 20 °C und 40 °C durch Anpassung an die gemessenen Konzentrationsprofile zu bestimmen. Die Daten wurden anschließend genutzt, um auch den Temperatureinfluss auf den PMMA-Toluol Diffusionskoeffizienten beschreiben zu können (siehe Kapitel 2.2.2). Für alle binären PMMA-Toluol Trocknungsversuche wurde eine Polymerlösung mit einer Beladung von $3 \text{ g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{PMMA}}$ mit PMMA der Molmasse 120.000 g/mol (nachfolgend als PMMA120k bezeichnet) hergestellt. Die Lösung wurde zwei Wochen auf dem Rollenmischer gemischt und vor der Applikation im Ultraschallbad (Emmi-H60, EMAG AG) entgast, um gelöste Luft zu entfernen und Luftblasen im Polymerfilm zu verhindern. Die Toluol-PMMA Filme wurden per Rakelverfahren mit einem manuellen Filmapplicator (Länge von 10 cm, Proceq AG) hergestellt. Der Rakelspalt wurde für alle Nassfilme auf 250 μm eingestellt, um vergleichbare Nassfilmdicken zu gewährleisten. Nach dem Aufbringen des PMMA-Toluol Nassfilms auf das Glassubstrat wurde die IMRS-Messung zu Beginn mit einer Schrittweite von 10 μm gestartet, um der schnellen Dynamik der Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt Rechnung zu tragen und entsprechend möglichst schnell ein Profil über die gesamte Filmhöhe zu erhalten. Im späteren Verlauf der Trocknung, wenn die Filmschrumpfung deutlich langsamer erfolgt, da

der Trocknungsvorgang den diffusionskontrollierten Bereich der Trocknung erreicht hat, wurde die Schrittweite reduziert. Der Trocknungsvorgang ist nun weniger zeitkritisch; in diesem Bereich des Trocknungsvorgangs wurde eine feinere Schrittweite gewählt, um ausreichend Informationen bezüglich der Komponentenverteilung im Film zu erhalten. In Tabelle 3.3 sind die Versuchsbedingungen der binären Trocknungsversuche aufgeführt, welche mit dem Stoffsystem PMMA120k-Toluol durchgeführt wurden. Um einen Vergleich mit vorherigen Trocknungsuntersuchungen mit PVAc-Toluol zu ermöglichen, wurden entsprechende Überströmungsraten von 0,2 m/s und 0,5 m/s gewählt (Schabel *et al.*, 2003) und zudem die Auswirkung einer höheren Überströmungsrates von 1,0 m/s auf das Interdiffusions- und Trocknungsverhalten untersucht. Die Überströmungsgeschwindigkeit wurde mithilfe der Nusselt-Korrelation für eine laminar überströmte Platte in einen Wärmeübergangskoeffizienten umgerechnet (VDI Wärmeatlas, 2013). Die eingestellten Überströmungsgeschwindigkeit entsprachen einem Wärmeübergangskoeffizienten von 4,5-11,3 W/(m²·K).

Tabelle 3.3: Versuchsbedingungen der binären Trocknungsversuche des Stoffsystems PMMA120k-Toluol (PMMA mit der Molmasse 120.000 g/mol) mit einem Rakelspalt von 250 µm. Für sämtliche Versuche wurde eine Polymerlösung mit Beladung 3 g_{Tol}/g_{PMMA} verwendet.

Überströmungsgeschwindigkeit / m s ⁻¹	Temperatur / °C
0,2; 0,5; 1,0	20; 30; 40

Der identische Messaufbau (siehe Abbildung 3.3) wurde auch eingesetzt, um die Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht bei gleichzeitig definierter Trocknung zu charakterisieren. Bei der Versuchsdurchführung der ternären Trocknungsversuche wird jedoch der PMMA-Nassfilm nicht auf ein Glassubstrat, sondern auf eine bereits getrocknete PVAc-Schicht aufgerakelt. Um sicherzustellen, dass die untere PVAc-Schicht trocken ist und kein Restlösemittel enthält, wurde diese Schicht aus einer PVAc-Methanol Lösung hergestellt. Der auf einem Glassubstrat applizierte PVAc-Methanol-Nassfilm wurde (mindestens) 10 Tage in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet, um das Methanol vollständig zu entfernen. Bei den ternären Trocknungsversuchen wurde als anfängliche Schrittweite bei den Tiefenscans ein geringerer Wert (5 µm) als bei den binären Versuchen gewählt, da ein Kompromiss zu finden ist zwischen den

Anforderungen schneller Aufnahme des kompletten Tiefenscans aufgrund der Trocknung und ausreichender Auflösung der Phasengrenze zwischen den beiden Polymerfilmen. Im fortschreitenden Verlauf der Trocknung wurde die Ortschrittweite, analog zu den binären Trocknungsversuchen, kontinuierlich auf 1 μm reduziert.

Aufgrund der Lösemittelabnahme in der Doppelschicht durch den Trocknungsvorgang wird davon ausgegangen, dass sich die Polymermobilität mit der Zeit signifikant reduziert. Je nach den eingestellten Trocknungsbedingungen wird erwartet, dass der Trocknungsprozess deutlich schneller abläuft als der Interdiffusionsprozess der Polymere, insbesondere, wenn hochmolekulare Polymere ausgewählt werden. In Tabelle 3.4 sind die Versuchsbedingungen für die ternären Trocknungsversuche aufgeführt, welche mit dem Stoffsystem PVAc15k-PMMA15k-Toluol und PVAc100k-PMMA120k-Toluol durchgeführt wurden.

Tabelle 3.4: Versuchsbedingungen der ternären Trocknungsversuche der Stoffsysteme PMMA15k-PMMA15k-Toluol und PVAc100k-PMMA120k-Toluol.

Überströmungsgeschwindigkeit / m s^{-1}	Temperatur / $^{\circ}\text{C}$
0,2; 0,5; 1,0	20; 40

4 Experimentelle Untersuchungen

Zunächst sollen die vorgestellten Messtechniken genutzt werden, um die thermodynamischen (Kapitel 4.1) und stofftransportspezifischen (Kapitel 4.2 und 4.3) Informationen zu ermitteln, welche für die Vorhersage der Interdiffusion zweier Polymerschichten während der Trocknung erforderlich sind. Darüber hinaus werden die experimentellen Untersuchungen zur Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht während der Trocknung vorgestellt (Kapitel 4.4). Ein Teil der Messungen und einige theoretische Überlegungen wurden im Rahmen von studentischen Abschlussarbeiten von Lena Funk, Stefan Hodapp, Farzaneh Shakerian, Thomas Böcker, Manuel Batora, Nikolas Oberle, Niklas Könnecke, Max Schmid und Matthias Brosz getätigt, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurden.

4.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens des ternären Systems sind die drei binären Wechselwirkungsparameter der binären Sub-Systeme notwendig. Während die Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter in der Literatur zu finden sind, gibt es nur selten Werte für Polymer-Polymer Wechselwirkungsparameter. Die genaue Kenntnis des thermodynamischen Verhaltens ist aber entscheidend für eine korrekte Vorhersage der Interdiffusion. Zum Beispiel kann für ein anfänglich vollständig mischbares System eine Mischungslücke in Folge der Lösemittelverdunstung während der Trocknung erreicht werden (siehe Kapitel 2.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurde geprüft, inwiefern sich die Raman-Spektroskopie eignet, um das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht eines Polymer-Polymer-Lösemittel-Systems zu bestimmen. Diese Daten werden anschließend genutzt, um alle drei Wechselwirkungsparameter des Systems anzupassen. Neben dem Vergleich mit Literaturdaten werden auch binäre Phasengleichgewichtsdaten aus eigenen Sorptionsmessungen genutzt, um die Ergebnisse einzuordnen. Es wird eine Routine entwickelt, um basierend auf den ermittelten Wechselwirkungsparametern das ternäre Phasendiagramm (die Binodale) des Systems zu berechnen. Genauere Erläuterungen zur numerischen Routine wie auch deren

Validierung mit den Ergebnissen von Hsu und Prausnitz (1973) wurden in einer gemeinsamen Veröffentlichung mit Gracia publiziert (2020).

4.1.1 Ternäres Phasendiagramm PS-PMMA-Toluol

Die Ergebnisse, welche in diesem Unterkapitel vorgestellt werden, wurden im Rahmen einer gemeinsamen Publikation mit Gracia veröffentlicht (2020)³. Es ist aus der Literatur bekannt, dass das System PS-PMMA-Toluol bis zu einem Toluol-Volumenanteil von 80 vol.-% nicht mischbar ist (Venugopal and Krause, 1992). Aus diesem Grund wurden 5 ternäre Lösungen mit einer Konzentration von 70 – 95 vol.-% Toluol angesetzt und auf Phasentrennung hin untersucht, wie in Kapitel 2.1.2 erläutert. In Abbildung 4.1 sind die gemessenen Konzentrationen der koexistierenden Phasen im ternären Phasendiagramm als weiß-gefüllte Symbole dargestellt, die angesetzten Proben in pink. Die Zusammensetzung jeder Phase wurde an drei unterschiedlichen vertikalen Positionen des Probenfläschchens gemessen, um sicherzustellen, dass kein Konzentrationsgradient vorliegt. Die Fehlerbalken sind optisch nicht zu erkennen. Die Konoden (gestrichelte Linien), welche sich aus den gemessenen Konzentrationen der beiden Phasen ergeben, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den angesetzten Konzentrationen (pinke Symbole). Idealerweise sollten diese direkt auf der jeweiligen Konode liegen. Teilweise können leichte Abweichung von diesem Idealzustand (beispielsweise bei der Probe mit 80 vol.-% Toluol) festgestellt werden, welche auf eine mögliche Lösemittelverdunstung und die Genauigkeit der Messauflösung zurückzuführen sind. Die Gleichgewichtsdaten wurden genutzt, um die drei binären Wechselwirkungsparameter anzupassen (Kapitel 2.1.2); die resultierenden Werte sind im Anhang A4 aufgeführt. Auf der rechten Seite ist neben den experimentellen Daten die Binodale in grün eingezeichnet, welche anhand der ermittelten Wechselwirkungsparameter berechnet werden kann. Die Abweichung zwischen gemessenen Konzentrationen der koexistierenden Phasen und der berechneten Binodalen beträgt maximal 3 vol.-%. Nur für die Probe mit dem höchsten Toluol-Volumenanteil (95 vol.-%) konnte keine Phasentrennung beobachtet werden. Die Binodale wurde nach dem Vorgehen ermittelt, welches in Kapitel 2.1.2 vorgestellt wurde.

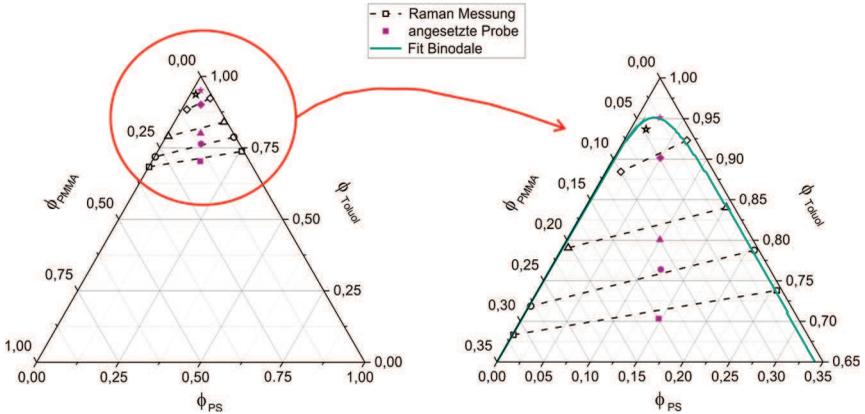


Abbildung 4.1: Ternäres Phasendiagramm des PS(192k)–PMMA(120k) und dem Lösemittel Toluol bei 20 °C. Links: Die gravimetrisch angesetzten Proben mit bekannter Zusammensetzung sind in pink dargestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den beiden Phasen nach der Entmischung in schwarz. Die gestrichelte Linie (Konode) verbindet zwei im Gleichgewicht befindliche Phasen. Rechts: Vergrößerung auf den rot markierten Bereich des linken Phasendiagramms. Ergänzend ist die Binodale in grün eingezeichnet, welche durch die ermittelten Wechselwirkungsparameter angepasst wird. Die Ergebnisse sind publiziert (Gracia-Medrano-Bravo and Merklein *et al.*, 2020)³.

Es wurde zudem der Einfluss einer höheren Temperatur sowie einer kürzeren Polymerkettenlänge untersucht, um die Flexibilität der numerischen Methode und der Messtechnik zu demonstrieren. Auf der linken Seite in Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse für das langkettige (L) System PS(192k)–PMMA(120k)–Toluol) zu sehen, welches bei 20 °C (L20) und 40 °C (L40) untersucht wurde, um den Einfluss der Temperatur auf die Mischbarkeit des Systems zu diskutieren. Die Ergebnisse bestätigen die Erwartung einer verbesserten Mischbarkeit für eine erhöhte Temperatur aufgrund des Anstiegs der Entropie (Gracia-Medrano-Bravo and Merklein *et al.*, 2020)³. Die ermittelte Mischungslücke beginnt für das langkettige Polymersystem bei 40 °C (L40, rot) bei einer geringeren Lösemittelkonzentration als bei 20 °C (L20, grün). Auf der rechten Seite sind die experimentellen Gleichgewichtsdaten wie auch die berechneten Binodalen für das langkettige System (L20) in Grün und ein kurzketziges System bestehend aus PS(35k)–PMMA(15k)–Toluol (S20) in Gelb jeweils bei 20 °C abgebildet. Die verbesserte Mischbarkeit des Materialsystems aufgrund der geringeren Polymer-

kettenlänge beider Polymere ist signifikant. So reduziert sich der Beginn der Mischungslücke von einem Lösemittelanteil von ca. 95 vol.-% auf 65 vol.-%. Allerdings funktioniert die numerische Methode zur Vorhersage der Binodalen für das kurzkettige System nicht so genau wie für die anderen Beispiele. Es wird vermutet, dass für eine korrekte Vorhersage die Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter in der numerischen Routine für den Bereich höherer Polymeranteile zunehmend gewichtiger wird. Die ermittelten Werte für die Wechselwirkungsparameter wie auch deren Vergleich mit Literaturdaten sind im Anhang (A4) aufgeführt (Gracia-Medrano-Bravo and Merklein *et al.*, 2020). Es kann festgehalten werden, dass sämtliche der bestimmten Werte in der Größenordnung liegen, die aus der Literatur für das Materialsystem bekannt sind. Eine detaillierte Gegenüberstellung der in dieser Arbeit ermittelten Werte mit Literaturdaten ist im Anhang aufgeführt (siehe Tabelle A 4).

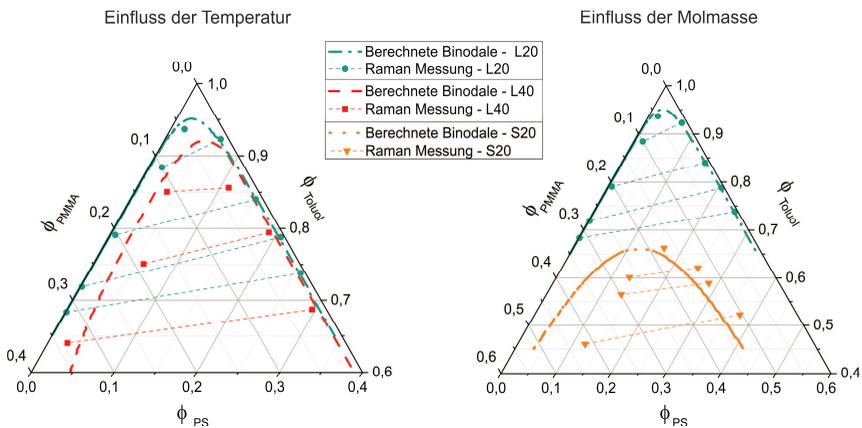


Abbildung 4.2: Links: Einfluss einer höheren Temperatur auf die Mischbarkeit des langkettigen (L) Systems PS192k-PMMA120k-Toluol. Während die Binodale bei 20 °C (L20) in Grün dargestellt ist, ist die verbesserte Mischbarkeit bei 40 °C (L40) in Rot zu sehen. Rechts: Einfluss einer kürzeren (S) Polymerkettenlänge auf die Mischbarkeit bei 20 °C (S20). Die Ergebnisse sind publiziert (Gracia-Medrano-Bravo and Merklein *et al.*, 2020)³.

Nachdem mit dem Stoffsystem PS-PMMA-Toluol der Grenzfall untersucht wurde, dass für den Großteil des Konzentrationsbereichs keine Mischbarkeit gegeben ist, soll anschließend das thermodynamische Verhalten eines mischbaren

ternären Modellstoffsystems untersucht werden, welches nachfolgende Untersuchungen hinsichtlich der Interdiffusionskinetik erlaubt.

4.1.2 Ternäres Phasendiagramm PVAc-PMMA-Toluol

Aus Vorarbeiten (Raupp *et al.*, 2017c) ist bekannt, dass PVAc-PMMA-Toluol bei 20 °C im für diese Arbeit relevanten Konzentrationsbereich von 40 - 90 vol.-% Toluol mischbar ist. Aus diesem Grund kann eine Bestimmung der drei Wechselwirkungsparameter für dieses System nicht über LL-Gleichgewichtsmessungen erfolgen. Der binäre Wechselwirkungsparameter PVAc-Toluol wurde z. B. von Schabel *et al.* (2007) durch Anpassung an gravimetrische Sorptionsdaten als Funktion des Toluol-Volumenanteils ermittelt:

$$\chi_{\text{PVAc,Tol}} = -0,35 \cdot \phi_{\text{Tol}} + 0,85 \quad (4.1.1)$$

Der fehlende binäre PMMA-Toluol Wechselwirkungsparameter wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von Sorptionsversuchen bestimmt, wofür die Messdaten einer Magnetschwebewaage mit unabhängigen Messungen einer Quarzkristallmikrowaage kombiniert wurden. Die Ergebnisse sind veröffentlicht (Merklein *et al.*, 2021)⁴ und detailliert im Anhang A12 zu finden. Die Messdaten konnten mit einem Flory-Huggins Ansatz wiedergeben werden, welcher den Toluol-PMMA Wechselwirkungsparameter wie folgt als Funktion des Toluol-Volumenanteils beschreibt:

$$\chi_{\text{PMMA,Toluol}} = -1,28 \cdot \phi_{\text{Tol}} + 1,28 \quad (4.1.2)$$

Für den binären PVAc-PMMA-Wechselwirkungsparameter haben Zheng *et al.* (1998) anhand eines experimentell ermittelten Phasendiagramms einen um 3 Größenordnungen kleineren Wert bestimmt, als er sich für die Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter ergibt:

$$\chi_{\text{PVAc,PMMA}} = -4,3 \cdot 10^{-4} \quad (4.1.3)$$

⁴ Merklein, L., Eser, J. C., Börnhorst, T., Könnecke, N., Scharfer, P., Schabel, W. (2021), „Different dominating mass transport mechanisms for drying and sorption of toluene-PMMA films—Visualized with Raman spectroscopy“, *Polymer*, 222, 123640.

Da die entwickelte numerische Routine zur Berechnung von ternären Phasendiagrammen konstante Wechselwirkungsparameter voraussetzt, wurden die drei Wechselwirkungsparameter vereinfachend für einen Toluol-Volumenanteil von 50 vol.-% verwendet, wodurch sich folgende mittlere Wechselwirkungsparameter ergeben: $\chi_{PVAc,Tol} = 0,68$; $\chi_{PMMA,Tol} = 0,64$; $\chi_{PVAc,PMMA} = -0,0004$. Das resultierende Phasendiagramm mit der berechneten Binodalen ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

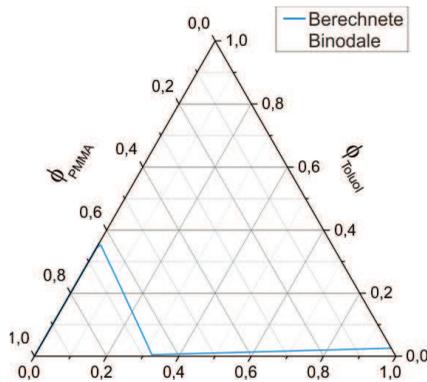


Abbildung 4.3: Phasendiagramm von PVAc-PMMA-Toluol mit berechneter Binodale (blaue Linie) basierend auf den mittleren Werten der Wechselwirkungsparameter der drei binären Sub-Systeme nach den Gleichungen (4.1.1) - (4.1.3) für einen Volumenanteil von 50 vol.-%: $\chi_{PVAc,Tol} = 0,68$; $\chi_{PMMA,Tol} = 0,64$; $\chi_{PVAc,PMMA} = -0,0004$

Das Resultat bestätigt die Erfahrung aus den Interdiffusionsuntersuchungen, dass dieses ternäre Stoffsystem nahezu im gesamten Konzentrationsbereich mischbar ist. Werden jedoch Lösungen mit einem PVAc-Anteil kleiner 33 vol.-% und einem Toluol-Volumenanteil kleiner 35 vol.-% betrachtet (linke untere Ecke in Abbildung 4.3), ist nach der Berechnung eine Auftrennung in zwei Phasen zu erwarten.

Es kann ausgeschlossen werden, dass der sprunghafte Verlauf der Mischungslücke durch die numerische Auflösung begründet ist, da die Berechnung mit 1 Mio. und 2,5 Mio. Rechenpunkten für die Ortsauflösung das identische Ergebnis ergibt. Es ist zu beachten, dass die drei Wechselwirkungsparameter empirisch durch experimentelle Untersuchung der drei binären Sub-Systeme ermittelt wurden und der Einfluss der Wechselwirkung der jeweiligen dritten Komponente

nicht berücksichtigt werden kann. Die Wechselwirkungsparameter der Sub-Systeme Toluol-PVAc und Toluol-PMMA wurden durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen berechneten und gemessenen Sorptionsdaten konzentrationsabhängig angepasst – jedoch ist der Wechselwirkungsparameter nach den Modellannahmen konzentrationsunabhängig (Flory, 1941). Es ist zu vermuten, dass in dieser Inkonsistenz der berechnete sprunghafte Verlauf des Phasendiagramms begründet und in der Realität weniger stark ausgeprägt ist. Die untersuchten ternären Trocknungsversuche wurden im Toluol-Konzentrationsbereich von 40-72 vol.-% durchgeführt. Somit ist für sämtliche durchgeführten Experimente von einem beobachtbaren Interdiffusionsverhalten auszugehen. Das Erreichen einer Mischungslücke infolge der Lösemittelverdunstung konnte für dieses Materialsystem ausgeschlossen werden.

In diesem Kapitel wurde demonstriert, dass sich die Raman-Spektroskopie eignet, um Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von ternären Polymer-Polymer-Lösemittel-Systemen zu bestimmen, beispielhaft gezeigt für PS-PMMA-Toluol. Die Messmethode ist flexibel und erlaubt es, sowohl den Einfluss der Temperatur als auch der Polymerkettenlänge auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht zu untersuchen. Basierend auf wenigen solcher Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen können die 3 binären Wechselwirkungsparameter der binären Sub-Systeme bestimmt werden, welche bei dem exemplarisch untersuchten Materialsystem durch Literaturwerte bestätigt werden konnten (Wertevergleich im Anhang A4). Demnach handelt es sich um eine zeitsparendere Methode im Vergleich zur rein experimentellen Bestimmung anhand von Trübungsuntersuchungen an Proben unterschiedlicher Konzentration. Zudem wurde eine numerische Routine entwickelt, die es erlaubt, anhand der drei binären Wechselwirkungsparameter das ternäre Phasendiagramm zu berechnen. Die Ergebnisse der Routine wurden erfolgreich mit Literaturdaten (Hsu and Prausnitz, 1973) validiert. Sie ermöglicht die Berechnung von Phasendiagrammen für mischbare Systeme sowie für Systeme mit beliebiger Mischungslücke. Am Beispiel des teilweise mischbaren PS-PMMA-Toluol-Systems konnte durch die Verringerung der Polymerkettenlänge von PS(192k)-PMMA(120k) auf PS(35k)-PMMA(15k) der Beginn der Mischungslücke von 95 vol.-% auf 65 vol.-% Toluol verringert werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird erwartet, dass bei Interdiffusionsuntersuchungen einer Doppelschicht, bestehend aus PS(192k)-PMMA(120k)-Toluol mit konstantem Toluol-Volumenanteil < 95 vol.-% keine Interdiffusion der beiden Polymere ineinander stattfindet. Für eine Doppelschicht, bestehend aus dem kurzkettenigen PS-PMMA System, wird für einen Toluol-Volumenanteil kleiner

68 vol.-% von dauerhaft separiert vorliegenden Polymerphasen ausgegangen. Zudem wird erwartet, dass bei einer Doppelschicht des langkettigen Systems beide Polymerphasen nahezu binär vorliegen, da die Mischungslücke fast direkt auf den Achsen des ternären Phasendiagramms verläuft, wohingegen beim kurz-kettigen System getrennte Phasen erwartet werden, allerdings unter der Anwesenheit beider Polymerkomponenten in beiden Phasen. Darüber hinaus wird vermutet, dass der Toluol-Konzentrationsprung an der Phasengrenze bei einer Doppelschicht des langkettigen Systems stärker ausgeprägt ist, da die Konoden hier steiler verlaufen als für das kurz-kettige System. Für das PVAc-PMMA-Toluol-System wird hingegen für beliebig eingestellte Versuchsbedingungen von einer Interdiffusion der beiden Polymerphasen ausgegangen, wobei es von der Polymerkettenlänge, der Temperatur und dem Toluol-Volumenanteil abhängt, wie schnell die Interdiffusion stattfindet.

4.2 Stofftransport im ternären System ohne Trocknung

Bei Materialsystemen, die eine Mischungslücke aufweisen, ist keine Interdiffusion für Zusammensetzungen zu erwarten, welche sich innerhalb der Binodalen befinden. Für Zusammensetzungen im mischbaren Bereich wird eine Polymerinterdiffusion erwartet. Dieser Hypothese soll für das System PS-PMMA-Toluol nachgegangen werden. Für komplett mischbare Materialsysteme bzw. für Zusammensetzungen im mischbaren Bereich wird ein abweichender Trend für die Abhängigkeit der Interdiffusionskinetik von der Molmasse erwartet, je nachdem ob Polymere mit einer Molmasse kleiner bzw. größer \tilde{M}_c verwendet werden. Es wird vermutet, dass der Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusionskinetik der Polymere analog zur Diffusion von Lösemittel in Polymeren mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann. Beide Hypothesen sollen mit dem Modellstoffsystem PVAc-PMMA-Toluol untersucht werden. Der Überprüfung der formulierten Hypothesen wird in den Kapitel 4.2.1 bis 4.2.3 nachgegangen, wobei jeweils der Messaufbau aus Kapitel 3.3 verwendet wird.

4.2.1 Einfluss der Thermodynamik auf die Interdiffusion

Zunächst soll die basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1 aufgestellte Hypothese überprüft werden, dass es bei einer langkettigen Doppelschicht, bestehend aus PS(192k)-PMMA(120k)-Toluol, zu keiner Interdiffusion kommt, selbst wenn hohe Lösemittelanteile (< 95 vol.-%) eingestellt werden. In Abbildung 4.4 ist das Konzentrationsprofil einer Doppelschicht aus einer getrockneten unteren PS192k Schicht (pink) und einem oberen PMMA(120k)-Toluol-Nassfilm mit einem Lösemittelanteil von circa 53 vol.-% zu sehen. Während links die erste IMRS-Messung direkt nach der Herstellung dargestellt ist, zeigt das rechte Diagramm, wie sich die Konzentrationsprofile der drei Komponenten nach einem Monat in der gleichen Schicht ausgebildet haben. Die Probe wird während dieser Zeit bei konstanter Temperatur gelagert. Es ist zu erkennen, dass auch nach einer langen Zeitdauer von 1 Monat wie erwartet keine Interdiffusion der beiden Polymerphasen stattgefunden hat. Die dünnere Gesamtfilmhöhe im Vergleich zur ersten Messung kann damit erklärt werden, dass die Filme (mit hohem Lösemittelanteil und geringeren Viskosität) dazu tendieren, sich bei langen Lagerzeiten (30 Tage) über ihre ursprünglich applizierte Fläche hinaus zu verbreitern, wodurch dann die Filmhöhe (hier ca. $6-7 \mu\text{m}$) abnimmt. Dieser Effekt wurde bereits in Vorgängerarbeiten (Raupp *et al.*, 2017c) beobachtet. Die zeitverzögerten Wiederholungsmessungen wurden möglichst an der identischen Position durchgeführt. Die vermeintliche Interdiffusions-Zone zwischen der Position $35-45 \mu\text{m}$ im Film kommt durch die Unschärfe der Messauflösung zustande und ist keine Interdiffusion (siehe Raupp *et al.*, 2017c).

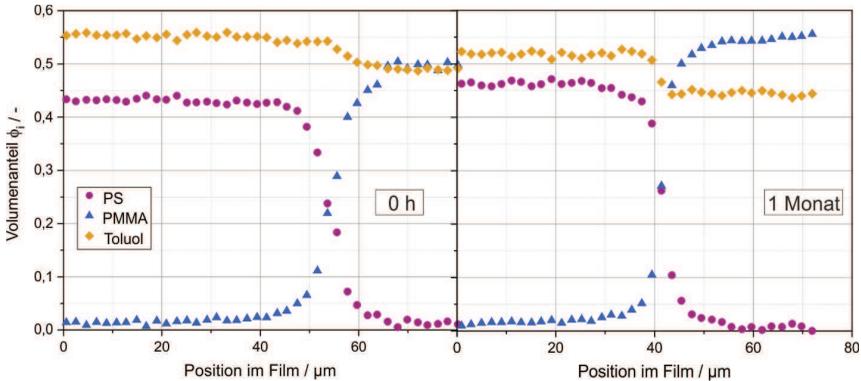


Abbildung 4.4: Doppelschichtversuch mit langkettigen Polymeren: PS(192k)-PMMA(120k)-Toluol (Lösemittelanteil von 53 vol.-%). Links, ist erste Messung (0 h) und rechts nach einem Monat abgebildet (an unterschiedlichen Positionen). Auch nach einem Monat hat keine Interdiffusion der beiden Polymerphasen stattgefunden.

Aufgrund der in Kapitel 4.1.1 gezeigten Ergebnisse wird keine Auftrennung in zwei Phasen für das kurzkettige System ab einem Toluolanteil über 65 vol.-% erwartet (siehe gelbe Binodale in Abbildung 4.2, rechts). Die Hypothese hinsichtlich eines erwarteten Interdiffusionsverhaltens einer PS(35k)-PMMA(15k)-Toluol Doppelschicht, sofern ein Lösemittelanteil > 65 vol.-% vorliegt, konnte nicht überprüft werden, da eine Applikation definierter Filme aufgrund der geringen Viskosität der kurzkettigen Polymerlösungen nicht möglich war. In Abbildung 4.5 ist eine Doppelschicht, bestehend aus dem kurzkettigen PS(35k)-PMMA(15k)-Toluol abgebildet, wobei ein mittlerer Lösemittelanteil von 41 vol.-% Toluol eingestellt wurde. Es findet auch nach einem Monat keine Interdiffusion der beiden Polymerphasen statt, wie das rechte Diagramm beweist. Jedoch kann bei dieser Doppelschicht nach einem Monat in jeder der beiden Polymerphasen auch die jeweils andere Polymerkomponente zu mindestens 10 vol.-% gemessen werden. Im Gegensatz dazu liegen die beiden Polymerphasen bei der untersuchten Doppelschicht des langkettigen Systems nahezu binär vor (Abbildung 4.4), was anhand des ermittelten Phasendiagramms erwartet wurde, da die Binodale des langkettigen Systems ab Lösemittelgehalten < 90 vol.-% fast auf den Achsen liegt (grüne Binodale in Abbildung 4.2, rechts). Hingegen befindet sich die Mischungslücke des kurzkettigen Systems (PS(35k)-PMMA(15k)-Toluol) mittiger im ternären Phasendiagramm (gelbe Binodale in Abbildung 4.2, rechts). Insbesondere die Messdaten zum Flüssig-Flüssig-

Gleichgewicht des kurzketigen PS(35k)-PMMA(15k)-Toluol-Systems lassen für eine Doppelschicht mit circa 40 vol.-% Toluol erwarten, dass ein Phasenzerrfall in eine Phase die zu 10 vol.-% aus PS und 50 vol.-% aus PMMA besteht, stattfindet, während sich die zweite Phase aus 50 vol.-% PS und 10 vol.-% PMMA zusammensetzt. Die Konzentrationsprofile des langketigen (L20) und kurzketigen (S20) Systems nach einem Monat bestätigen die Erwartung aus Kapitel 4.1.1, dass aufgrund der steileren Konoden im langketigen System auch der Toluol-Konzentrationsprung an der Phasengrenze einer Doppelschicht, bestehend aus dem langketigen PS(192k)-PMMA(120k)-System, stärker ausgeprägt ist (Abbildung 4.4), als dies bei einer Doppelschicht des kurzketigen PS(35k)-PMMA(15k)-Systems (Abbildung 4.5) der Fall ist.

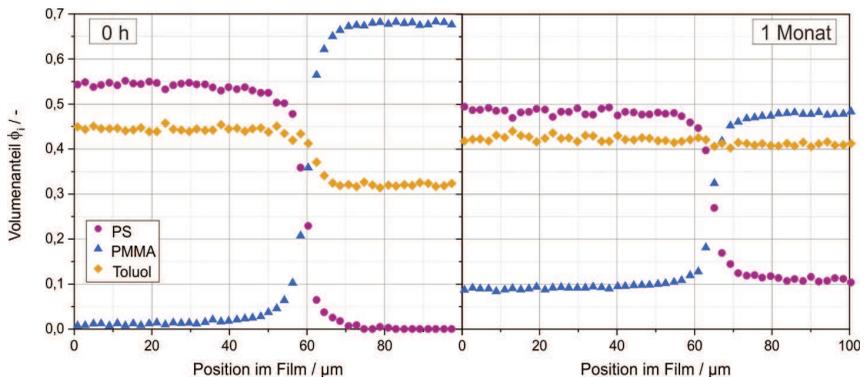


Abbildung 4.5: Doppelschichtversuch mit kurzketigen Polymeren: PS(35k)-PMMA(15k)-Toluol (Lösungsmittelanteil von 42 v%). Links, ist die erste Messung (0h) und rechts nach einem Monat abgebildet. Es hat eine partielle Interdiffusion des nicht-mischbaren Systems stattgefunden bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. In beiden Polymerphasen ist das jeweils andere Polymer zu ca. 10 vol.-% eingedrungen, aber die Polymerphasen sind scharf getrennt voneinander vor. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1. zur Bestimmung der ternären Phasendiagramme.

Die „Doppelschichtexperimente“ des PS-PMMA-Toluol-Systems konnten zeigen, dass ohne die thermodynamische Grundvoraussetzung hinsichtlich einer ausreichenden Mischbarkeit zweier Polymere eine Interdiffusion der Schichten verhindert werden kann. Es liegt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Phasengleichgewichtsuntersuchungen vor. Dabei ist zu beachten,

dass dies entsprechend der thermodynamischen Eigenschaften des Systems nicht bedeuten muss, dass beide Polymerphasen rein binär vorliegen, wie der Doppelschichtversuch zum kurzkettigen PS(35k)-PMMA(15k)-Toluol-System gezeigt hat. Für verbesserte Produkteigenschaften ist oftmals eine kontrollierte Interdiffusion der unterschiedlichen Schichten erwünscht, wobei sich die Frage stellt, mit welchen Parametern auf den Interdiffusionsgrad zweier Polymerschichten gezielt Einfluss genommen werden kann.

Aus diesem Grund soll nachfolgend auch das mischbare System PVAc-PMMA-Toluol, welches bereits in Vorarbeiten untersucht wurde, hinsichtlich seiner Interdiffusionskinetik weiter erforscht werden.

4.2.2 Einfluss der Molmasse auf die Interdiffusion

Zunächst soll der Einfluss der Molmasse auf das Interdiffusionsverhalten von PVAc-PMMA Doppelschichten untersucht werden. Insbesondere zur Untersuchung des Molmasseneinflusses auf die Interdiffusionskinetik ist es erforderlich, Polymere für die Experimente zu verwenden, welche eine schmale Molmassenverteilung aufweisen. Andernfalls ist keine eindeutige Aussage bezüglich des Zusammenhangs zwischen Molmasse und Interdiffusionsgeschwindigkeit möglich. Raupp et al. (2017c) konnte qualitativ anhand von Experimenten bei gleichem Lösemittelgehalt, aber variiert Polymer-Molmasse zeigen, dass die Interdiffusionskinetik mit steigender Molmasse langsamer verläuft. Dabei wurde beobachtet, dass sich die Konzentrationsprofile umso asymmetrischer ausbilden, je stärker sich die beiden Polymere hinsichtlich ihres Polymerisationsgrades unterscheiden, da das kurzkettigere Polymer aufgrund seiner höheren Mobilität schneller in die langkettigere Polymerphase eindiffundiert als andersherum (Raupp *et al.*, 2017c). Zudem konnte festgestellt werden, dass die simulierten Konzentrationsprofile von Doppelschichtexperimenten mit Polymeren mit hohem Polymerisationsgrad größere Abweichungen zu den Experimenten aufweisen als Experimente mit Polymeren mit kleinerem Polymerisationsgrad. Dies kann dadurch begründet werden, dass mit steigendem Polymerisationsgrad der Polydispersitätsindex (PDI) zunimmt, welcher ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung darstellt. Je breiter die Molmassenverteilung ist, desto unterschiedlicher schnell diffundieren die Polymere. Dies bedeutet, dass im Experiment der Anteil an kurzkettigen Polymeren schneller diffundiert, wohingegen in der Simulation noch keine sichtbare Interdiffusion stattfindet und zu einem späteren Zeitpunkt die Simulation die Interdiffusion überschätzt, da im Experiment

besonders langkettige Polymere langsamer diffundiert sind (Raupp *et al.*, 2019). Anhand der angepassten Monomerbeweglichkeiten durch Vergleich von Simulation und Experiment wurde festgestellt, dass der Onsager-Koeffizient des Polymers bezogen auf dessen Volumenanteil direkt reziprok von der Molmasse abhängt (Raupp *et al.*, 2019). Es wurden in den bisherigen Arbeiten jedoch ausschließlich Polymer-Molmassen oberhalb der jeweiligen kritischen Molmasse \tilde{M}_c untersucht.

In Kapitel 2.2.3 und 3.3 wurde erläutert, wie im Rahmen dieser Arbeit Doppelschichtversuche ohne Trocknung mit den kurzkettingen Polymeren PVAc15k und PMMA15k durchgeführt werden, um das Interdiffusionsverhalten von Polymeren auch unterhalb von \tilde{M}_c zu untersuchen und die Ergebnisse den Erkenntnissen bezüglich der Polymere mit Molmasse $> \tilde{M}_c$ gegenüberzustellen. In Abbildung 4.6 sind die Konzentrationsprofile für zwei Doppelschichten mit ähnlichem Lösemittelanteil direkt nach der Herstellung (oben), nach 1 h (mittig) und nach 1 Tag (unten) zum Vergleich nebeneinander gestellt. Während für beide Doppelschichten PMMA(120k) verwendet wurde, zeigt die linke Spalte die Profile für eine Doppelschicht mit PVAc der Molmasse $15.000 \text{ g/mol} < \tilde{M}_c$, und die rechte Spalte die Profile mit PVAc der Molmasse $100.000 \text{ g/mol} > \tilde{M}_c$. Trotz gleicher Temperatur ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und einem ähnlichen Lösemittelanteil zeigt die Doppelschicht mit PVAc(15k) bereits nach 1 Tag komplett ausgeglichene Konzentrationsprofile. Demgegenüber sind die beiden Polymerphasen der Doppelschicht mit PVAc(100k) im gleichen Zeitraum noch nicht vollständig durch die jeweils andere diffundiert.

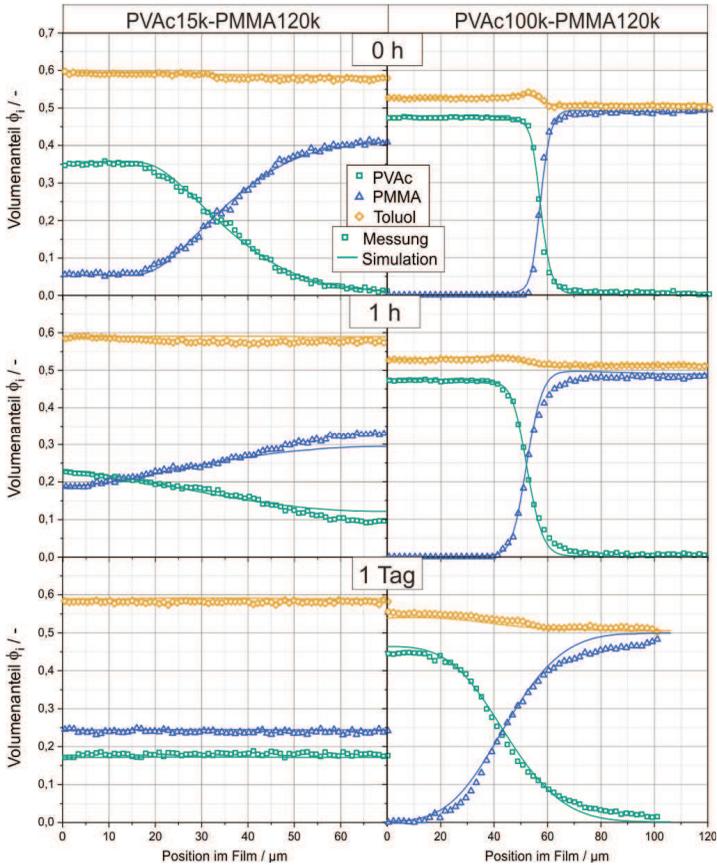


Abbildung 4.6: Einfluss der Molmasse von PVAc auf die Interdiffusion. Konzentrationsprofile direkt nach der Doppelschichtherstellung (oben), nach 1 h (mittig) und nach 1 Tag (unten) bei 20 °C. Links: Die Profile einer PVAc(15k)-PMMA(120k) Doppelschicht. Rechts: Die Profile einer PVAc(100k)-PMMA(120k) Doppelschicht. Neben den Messdaten (Symbole) sind als durchgezogene Linien die simulierten Profile eingetragen.

Wie erwartet erfolgt die Interdiffusion mit PVAc(15k) deutlich schneller als mit PVAc(100k). Es ist jedoch zu beachten, dass die Doppelschicht mit dem kurz-kettigen PVAc eine Filmhöhe von 70 μm aufweist, während die Doppelschicht mit PVAc(100k) mit 120 μm eine 1,7-fache Filmhöhe besitzt. Da für die Doppelschicht mit PVAc(100k) auch nach 1 Woche noch keine ausgeglichenen Profile vorliegen, ist die Ursache für die deutlich langsamere Interdiffusion nicht

nur die höhere Filmdicke, sondern auch die höhere Molmasse. Bei der Analyse der Konzentrationsprofile der Doppelschicht mit PVAc(15k) fällt auf, dass bereits bei der ersten Messung keine scharfe Trennung der beiden Polymerphasen zu beobachten ist. Es wird angenommen, dass aufgrund des geringen Polymerisationsgrades des PVAc(15k) das PMMA(120k) weniger beim Eindringen in die PVAc-Phase behindert wird, aber dass sich auch das PVAc selbst deutlich mobiler bezüglich des Eindiffundierens in die PMMA-Phase verhält. Dementsprechend ist auch der Konzentrationssprung des Toluols (entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts) zwischen den beiden Polymerphasen während der ersten Messung weniger stark ausgeprägt als für die Doppelschicht, bestehend aus den langkettigen Polymeren. Wird jedoch das kurzketttige PMMA(15k) mit PVAc beliebiger Kettenlänge kombiniert, ist bei der ersten Messung stets eine scharfe Phasengrenze zu beobachten (siehe Abbildung 4.7 mit PVAc15k-PMMA(15k), Abbildung A 18 mit PVAc(100k)-PMMA(15k)). Möglicherweise kann das unterschiedliche Verhalten durch die breitere Molmassenverteilung von PVAc(15k) (PDI von 2,79) gegenüber der von PMMA(15k) (PDI von 1,78) erklärt werden (siehe A8). Aufgrund der breiten Molmassenverteilung sind bei der Verwendung von PVAc(15k) auch Polymere mit einer Molmasse < 1.000 g/mol in der Doppelschicht, wodurch die Interdiffusion, die bereits bei der ersten Messung stattfindet, begründet werden kann.

Ergänzend zu den experimentell ermittelten Konzentrationsprofilen sind auch die simulierten Profile (Modell nach Raupp et al. 2019) zu den jeweiligen Zeitpunkten in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Monomerbeweglichkeiten für die beiden Polymere wurden, wie in Kapitel 1.1.2 erläutert, an die Messdaten angepasst. Da die Simulation zur Berechnung des Onsagerkoeffizienten den Zusatzfaktor $N_{e,i}/N_i$ nach dem Reptation-Modell berücksichtigt, sofern der Polymerisationsgrad den Entanglement-Polymerisationsgrad übersteigt, werden in Tabelle 4.1 die relevanten Werte aufgeführt, um die Gültigkeit des Reptation-Ansatzes zu überprüfen. Da sowohl für PVAc(15k) als auch für PMMA(15k) der Polymerisationsgrad über dem jeweiligen Entanglement-Polymerisationsgrad liegt, wurde auch für die Simulation des Interdiffusionsverhaltens der Doppelschichten mit PMMA(15k) und/oder PVAc(15k) der Zusatzfaktor zur Berechnung des Onsagerkoeffizienten einbezogen.

Tabelle 4.1: Polymerisationsgrad N_{15k} von PVAc(15k) und PMMA(15k) im Vergleich zum jeweiligen Entanglement-Polymerisationsgrad N_e . Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis von Entanglement-Molmasse \tilde{M}_e (siehe Tabelle 3.2) zu Molmasse der Monomereinheit \tilde{M}_{mono} .

	PVAc	PMMA
$\tilde{M}_{mono} / \text{g mol}^{-1}$	86,09	100,12
$N_e / -$	105,70	135,84
$N_{15k} / -$	174,23	149,82

Der Vergleich zwischen Simulation und Messdaten bestätigt die Abschätzung und zeigt, dass die Simulation mit den angepassten Monomerbeweglichkeiten auch für die Doppelschicht mit PVAc(15k)-PMMA(120k) die experimentellen Daten zu den unterschiedlichen Zeitpunkten sehr gut beschreiben kann. Für eine Doppelschicht bestehend aus PVAc(15k)-PMMA(15k) sind jedoch leichte Abweichungen zwischen den simulierten und gemessenen Konzentrationsprofilen erkennbar, wie beispielhaft in Abbildung 4.7 gezeigt. Am Anfang des Doppelschicht-Experiments kann die Simulation das Interdiffusionsverhalten sehr gut beschreiben. Nach einem Tag ist das simulierte Profil jedoch noch scharfkantiger als experimentell gemessen, d.h. die gemessene Interdiffusionskinetik der beiden Polymere ist schneller. Werden die Profile nach einem Tag verglichen, fällt auf, dass in der Simulation bereits ausgeglichene Profile vorliegen, während die Messdaten noch einen leichten Gradienten aufweisen. Demzufolge ist die simulierte Interdiffusionskinetik zunächst langsamer und anschließend schneller. Eine mögliche Erklärung für dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten liefert die Analyse der Molmassenverteilung, wonach die mittlere Molmasse des PMMA bei 12.600 g/mol liegt, wovon circa 20 % eine kleinere Molmasse als 5.000 g/mol besitzen (siehe A8). Entsprechend diffundieren diese Polymere schneller, weshalb bereits nach 1 h eine breitere Interdiffusionszone gemessen werden kann, als sie sich durch die Simulation ergibt, in welcher mit einer mittleren Molmasse und nicht mit einer Molmassenverteilung gerechnet wird. Der Anteil an Polymeren mit einer Molmasse von über 30.000 g/mol liegt bei circa 5 %. Diese langkettigeren Polymere verursachen eine langsamere Interdiffusion, als sie sich ausschließlich mit einer mittleren Molmasse ergeben würde, die circa um einen Faktor 2 kleiner ist, wodurch die Simulation bereits ausgeglichene Profile vorhersagt. Der Effekt wird durch das PVAc(15k) verstärkt, welches mit 2,79 einen relativ hohen PDI-Wert aufweist. Es kann beobachtet werden, dass sich durch die Verwendung von PMMA(15k) der Toluol-Konzentrationsunterschied

in beiden Phasen umdreht und somit der Toluol-Volumenanteil in der PMMA-Phase größer ist als in der PVAc-Phase (siehe Abbildung 4.7, Abbildung A 18). Um dieses Phasenverhalten auch anhand der Simulation beschreiben zu können, werden die thermodynamischen Wechselwirkungsparameter an die Messdaten des ersten Profils (0 h) angepasst. Für $\chi_{\text{PMMA,Toluol}}$ ergibt sich ein Wert von 0,9 und für $\chi_{\text{PVAc,Toluol}}$ ein Wert von 1,1.

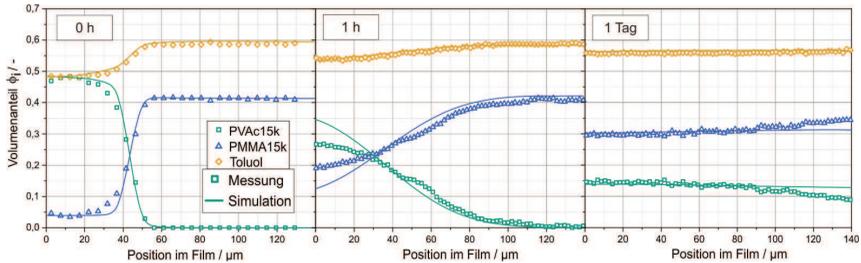


Abbildung 4.7: Konzentrationsprofile einer PVAc(15k)-PMMA(15k) Doppelschicht direkt nach der Doppelschichtherstellung (links), nach 1 h (mittig), sowie einem Tag (rechts) bei 20 °C. Neben den Messdaten (Symbole) sind dazu als durchgezogene Linien die simulierten Profile (mit mittlerer Molmasse) eingetragen. Die Wechselwirkungsparameter wurden an die erste Messung (0 h) mit $\chi_{\text{PMMA,Toluol}} = 0,9$ und $\chi_{\text{PVAc,Toluol}} = 1,1$ angepasst und für die Simulation verwendet.

Wird nur für eines der beiden Polymere eine Molmasse $< \tilde{M}_c$ gewählt, kann die Simulation sehr gut das Interdiffusionsverhalten zu beliebigen Zeitpunkten beschreiben (Abbildung 4.6). Für eine Doppelschicht bestehend aus zwei Polymerphasen mit einer Molmasse $< \tilde{M}_c$ (Abbildung 4.7), sind kleine Abweichungen erkennbar, die mit der Breite der Molmassenverteilung erklärt werden können. Aufgrund der reduzierten Verhakungseffekte bei Polymeren $< \tilde{M}_c$ und der veränderten Abhängigkeit der Nullviskosität von der Molmasse ab \tilde{M}_c , wird hier die These aufgestellt, dass auch die Interdiffusionskinetik für $\tilde{M} < \tilde{M}_c$ einer veränderten Abhängigkeit folgt als oberhalb der kritischen Molmasse. Zur Überprüfung dieser Hypothese sind in Abbildung 4.8 die angepassten Monomerbeweglichkeiten, die durch den Abgleich von Simulation und Doppelschichtexperiment ermittelt wurden, über dem Lösemittelanteil des jeweiligen Doppelschichtexperiments für PVAc aufgetragen. Während die unterschiedliche Symbolgeometrie angibt, welche PMMA-Kettenlänge verwendet wurde, ist durch die Symbolfarbe

festgelegt, welche PVAc-Kettenlänge eingesetzt wurde. Wird ein Trendlinie, basierend auf den Monomerbeweglichkeiten ermittelt, die aus Doppelschichtexperimenten mit Polymeren der Molmasse $> \tilde{M}_c$ resultieren, ergibt sich die lilafarbene Exponentialfunktion. Werden zusätzlich auch die Werte einbezogen, die auf Doppelschichtexperimenten beruhen, wobei das PVAc mit einer Molmasse $< \tilde{M}_c$ beteiligt war, ergibt sich die schwarze Trendlinie. Diese ist durch eine größere Steigung charakterisiert, da alle Monomerbeweglichkeiten von Doppelschichten mit mindestens PVAc $< \tilde{M}_c$ über den Werten für die Monomerbeweglichkeit liegen, wenn Polymere eingesetzt wurden, die langkettiger sind als die kritische Molmasse. Die analoge Beobachtung ergibt sich für die Monomerbeweglichkeit von PMMA, welche im Anhang zu finden ist (A10, Abbildung A 19).

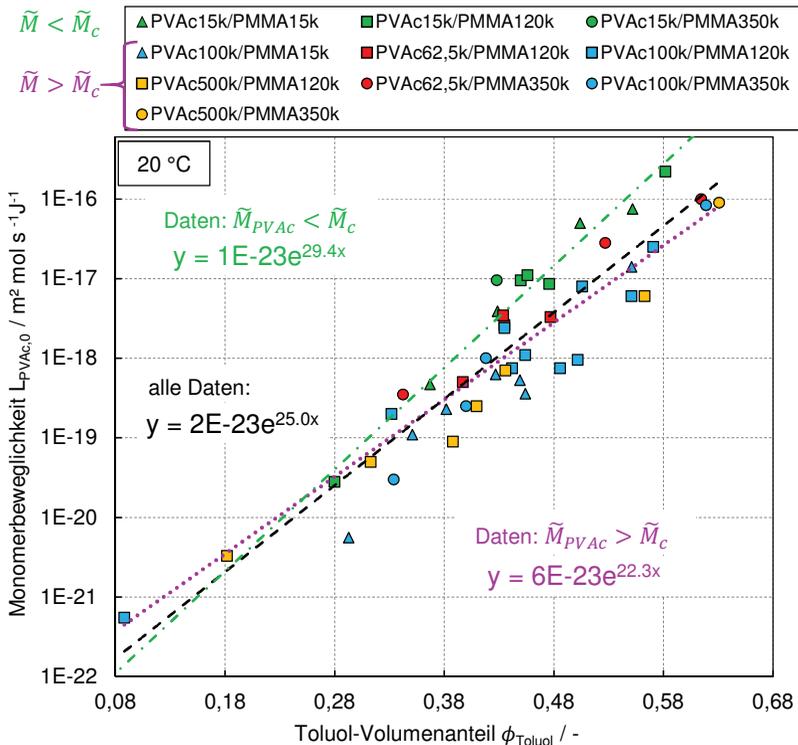


Abbildung 4.8: Monomerbeweglichkeit $L_{PVAc,0}$ über dem Toluol-Volumenanteil ϕ_{Tol} der jeweiligen Doppelschicht. Die unterschiedliche Symbolgeometrie zeigt, welche PMMA-

Kettenlänge eingesetzt wurde, und die Symbolfarbe kennzeichnet die verwendete PVAc-Kettenlänge. Ergänzend stellt die lilafarbene Trendlinie den Zusammenhang zwischen $L_{PVAc,0}$ und dem Toluol-Volumenanteil für Experimente mit Polymeren $> \tilde{M}_c$ dar, während für die schwarze Trendlinie auch Versuche einbezogen wurden, bei welchen mindestens PVAc $< \tilde{M}_c$ beteiligt war.

Werden alle Versuchsdaten verwendet um eine Trendlinie zu beschreiben, liegt das Bestimmtheitsmaß nur bei 0,87. Werden für die Daten, die mit Polymeren oberhalb bzw. unterhalb von \tilde{M}_c ermittelt wurden, separate Trendlinien erstellt, ist das Bestimmtheitsmaß deutlich höher (0,92 bzw. 0,98). Deshalb wurde für eine möglichst genaue Beschreibung der Interdiffusionskinetik als Eingabe bei der Simulation unterschieden, ob die Berechnung für Polymere mit Molmassen ober/- oder unterhalb von \tilde{M}_c erfolgen soll.

Für Polymere mit $\tilde{M} < \tilde{M}_c$:

$$L_{PVAc,0} = 1 \cdot 10^{-23} \cdot \exp(29,4 \cdot \phi_{Tot}) \quad (4.2.1)$$

Für Polymere mit $\tilde{M} > \tilde{M}_c$:

$$L_{PVAc,0} = 6 \cdot 10^{-23} \cdot \exp(22,3 \cdot \phi_{Tot}) \quad (4.2.2)$$

Nachfolgend wurden die angepassten Monomerbeweglichkeiten nach Gleichung (2.2.13) in den Onsagerkoeffizienten umgerechnet und sind geteilt durch den Volumenanteil PVAc über der Molmasse in Abbildung 4.9 aufgetragen. Es wurden drei Toluol-Volumenanteile ausgewählt und die jeweils ermittelten Onsagerkoeffizienten bezogen auf den Volumenanteil PVAc eingetragen, wobei anhand der Symbolfarbe auf den zugehörigen Lösemittelanteil geschlossen werden kann. Gefüllte Symbole charakterisieren Doppelschichten, bei denen PMMA(120k) zum Einsatz kam, während leere Symbole Doppelschichten mit PMMA(15k) kennzeichnen. Es wurde die kritische Molmasse \tilde{M}_c von PVAc als rote Linie eingezeichnet, unterhalb welchem eine Abweichung erwartet wird. Aus Vorgängerarbeiten (Raupp *et al.*, 2019) ist bekannt, dass die angepasste Onsagerkoeffizienten, die aus Experimenten mit Molmassen $> \tilde{M}_c$ resultieren, reziprok von der Molmasse abhängen (\tilde{M}_{PVAc}^{-1}) und können dementsprechend durch eine Gerade der Steigung -1 beschrieben werden (Abbildung 4.9). Das Reptation-Modell sagt eine zusätzliche Abhängigkeit des Onsagerkoeffizienten geteilt durch den Volumenanteil von \tilde{M}_{PVAc}^{-1} voraus (siehe Gleichung (2.2.14)).

Die ermittelten Werte für den Onsagerkoeffizienten für Doppelschichten mit $PVAc < \tilde{M}_c$ zeigen jedoch wie erwartet eine Abweichung von diesem Zusammenhang, wie bereits durch die qualitativ beobachtete schnellere Interdiffusion anhand der Messdaten und durch den Vergleich der Monomerbeweglichkeiten (Abbildung 4.8) ersichtlich war. Dabei ist festzustellen, dass sich höhere Werte für den Onsagerkoeffizienten ergeben, als sie der Zusammenhang \tilde{M}_{PVAc}^{-1} ergeben würde, unabhängig davon, ob das jeweils kombinierte PMMA eine Molmasse über (gefüllte Symbole) oder unter (leere Symbole) seiner kritischen Molmasse besaß.

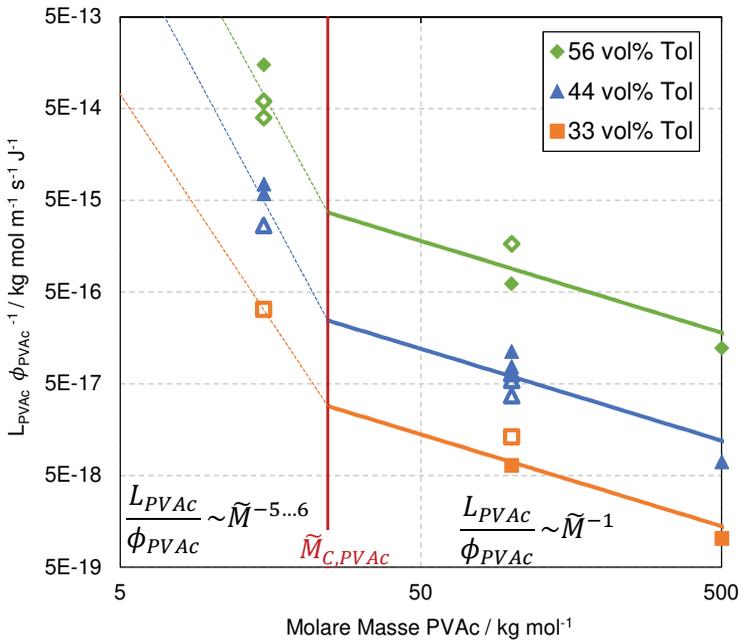


Abbildung 4.9: Interdiffusionskinetik von PVAc (L_{PVAc}/ϕ_{PVAc}) aufgetragen über der molaren Masse. Die drei Farben kennzeichnen, welche Doppelschichten den gleichen Toluol-Volumenanteil enthielten und deshalb deren Onsagerkoeffizienten hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Molmasse verglichen werden. Zur besseren Visualisierung der erwarteten Abhängigkeit für Molmassen größer \tilde{M}_c (= 24,5 kg/mol) wurden für die Toluol-Volumenanteile Geraden der Steigung -1

in dem logarithmisch skalierten Diagramm ergänzt (entspricht $\sim \tilde{M}^{-1}$). Wie erwartet, passt der Trend für Molmassen größer \tilde{M}_c sehr gut, für Molmasse kleiner \tilde{M}_c wird eine stärkere Abhängigkeit vermutet.

Es ergibt sich eine veränderte Abhängigkeit des Onsagerkoeffizienten von der Molmasse, wenn die kritische Molmasse unterschritten wird. Auf Basis der vorhandenen Daten unterhalb \tilde{M}_c wird eine deutlich stärkere Abhängigkeit von der Molmasse vermutet, welche in der Größenordnung von $\sim \tilde{M}^{-5...6}$ liegen könnte. Eine genauere Aussage bezüglich der Abhängigkeit im Bereich unterhalb der kritischen Molmasse ist erst möglich, wenn noch weitere Kinetikdaten zu weiteren Molmassen $< \tilde{M}_c$ ermittelt werden. Das qualitativ gleiche Verhalten des PMMA-Onsagerkoeffizienten bezogen auf den PMMA-Volmenanteil als Funktion der Molmasse ist im Anhang aufgeführt (Abbildung A 20). Die Kenntnis über den Einfluss der Molmasse der beiden Polymere auf das Interdiffusionsverhalten, einschließlich der Auswirkung des Überschreitens der kritischen Molmasse, ermöglicht erstmalig in dieser Arbeit die prädiktive Simulation des Interdiffusionsverhaltens für beliebige Molmassen.

Eine weitere entscheidende Einflussgröße für die Interdiffusionskinetik stellt die Temperatur dar. Dieser Einfluss wird im nachfolgenden Kapitel detailliert untersucht.

4.2.3 Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusion

Der Einfluss der Molmasse sowie der Einfluss des Lösemittelgehalts auf die Interdiffusion zweier Polymerphasen für 20 °C wurde bereits gezeigt und bildet mit den angepassten Monomerbeweglichkeiten als Funktion des Toluol-Volumenanteils die Basis für die Simulation des Stofftransports innerhalb einer Polymer-Doppelschicht. Insbesondere für Trocknungsversuche ist es interessant, wie sich eine erhöhte Temperatur auswirkt, da sowohl eine schnellere Interdiffusion aufgrund einer höheren Polymermobilität als auch eine langsamere Interdiffusion aufgrund der schnelleren Lösemittelabnahme durch die Trocknung zu erwarten wären. Um dieser Fragestellung nachgehen zu können, war es zunächst erforderlich, geschlossene Doppelschichtversuche – ohne einen Trocknungsvorgang – bei erhöhter Temperatur durchzuführen und die Monomerbeweglichkeit an Versuche mit unterschiedlichen Molmassen und Toluol-Volumenanteilen an-

zupassen. In Abbildung 4.10 sind die Konzentrationsprofile zweier Doppelschichten gezeigt, für welche jeweils die Polymere PVAc(100k) und PMMA(120k) verwendet wurden und ein ähnlicher mittlerer Toluol-Volumenanteil von ca. 50 vol.-% eingestellt wurde. Die Doppelschicht, deren Profile in der linken Spalte aufgeführt sind, wurden bei 20 °C gelagert. Die Doppelschicht, deren Profile auf der rechten Seite dargestellt sind, wurden bei 40 °C gelagert. Die Profile der bei 20 °C und 40 °C gelagerten Doppelschichten werden direkt nach der Herstellung (oben), nach 1 h (mittig), sowie nach 72 h (3 Tagen) bei 20 °C bzw. 16 h bei 40 °C (unten) miteinander verglichen. Direkt nach Herstellung der Doppelschicht lassen sich, wie erwartet, nahezu identische Ausgangsprofile feststellen. Nach einer Lagerzeit von 1 h ist der Einfluss der unterschiedlichen Temperaturen kaum zu erkennen. Die Doppelschicht bei 20 °C weist eine ähnlich breite Interdiffusionszone auf, wie direkt nach der Herstellung. Bei der 40 °C-Doppelschicht ist nach der gleichen Zeit (1 h) bereits eine leichte Verbreiterung der Interdiffusions-Zone zu erkennen. Sehr deutlich wirkt sich aber der Temperaturunterschied auf das Interdiffusionsverhalten nach einer längeren Lagerzeit aus. Nach 16 h liegen für die 40°C-Doppelschicht komplett ausgeglichene Konzentrationsprofile vor, wohingegen für die 20 °C-Doppelschicht auch nach 72 h (3 Tagen), noch deutliche Konzentrationsunterschiede in beiden Schichten gemessen werden.

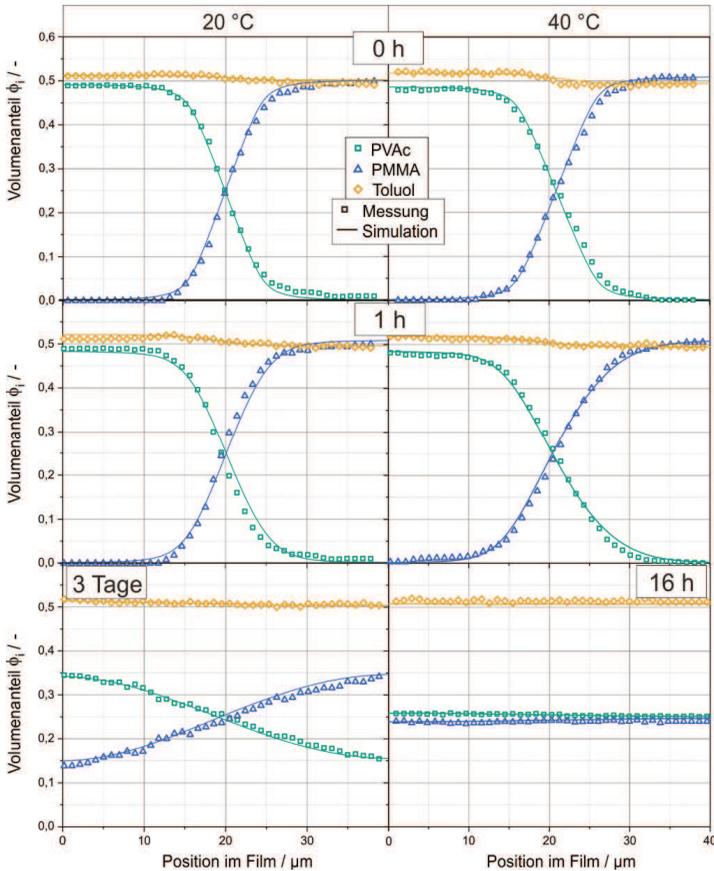


Abbildung 4.10: Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusion. Konzentrationsprofile einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Doppelschicht bei 20 °C (links) und bei 40 °C (rechts), jeweils bei einem Toluol-Volumenanteil von ca. 50 vol.-%. Die Profile sind direkt nach der Doppelschichtherstellung (0 h), nach 1 h und nach 3 Tagen (bei 20 °C) bzw. nach 16 h (bei 40 °C) dargestellt. Neben den Messdaten (Symbole) sind als durchgezogene Linien die simulierten Profile eingetragen.

Es wird für PVAc-PMMA-Toluol keine schnellere Interdiffusion mit weiter zunehmender Temperatur mehr erwartet, da bereits Crispim *et al.* (1998) berichten, dass dieses Stoffsystem ab 50 °C nicht mehr mischbar ist. Die untersuchte Zusammensetzung der Polymeranteile lag bei Crispim *et al.* (1998) im Bereich von 25 – 75 wt.-% PMMA. Ähnliche Trübungseffekte, wie sie Crispim *et al.* beo-

bachteten, traten auch im Rahmen dieser Arbeit bei den 60 °C gelagerte Doppelschichten (abhängig vom Toluol-Volumenanteil) nach 3 bis 7 Tagen auf. Ein Foto einer getrübbten PVAc(100k)-PMMA(120k)-Doppelschicht ist im Anhang (A12). Es wird vermutet, dass sich keine homogenen Phasen ausbilden, sondern ein Phasenzерfall in Form kleiner Tröpfchen unterschiedlicher Zusammensetzung stattfindet, die zu einer Lichtstreuung führen. In Abbildung 4.11 sind die Konzentrationsprofile einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Doppelschicht gezeigt, die bei 60 °C hergestellt (links) und bei 60 °C für 3 Tage gelagert wurde. Wie angenommen, liegt nach 3 Tagen im Vergleich zur 40 °C-Doppelschicht trotz der höheren Temperatur und einem um circa 7 vol.-% höheren Toluol-Volumenanteil keine schnellere Interdiffusion vor (vergleiche Abbildung 4.10, links unten). Im Gegenteil, es liegen zwei getrennte Polymerphasen vor und die gemessenen Konzentrationsprofile sind so ähnlich wie direkt nach der Herstellung. Das heißt die Abhängigkeit der Interdiffusionskinetik von der Temperatur ist auch vom Phasenverhalten bestimmt und kann nicht nur als Funktion der Temperatur dargestellt werden.

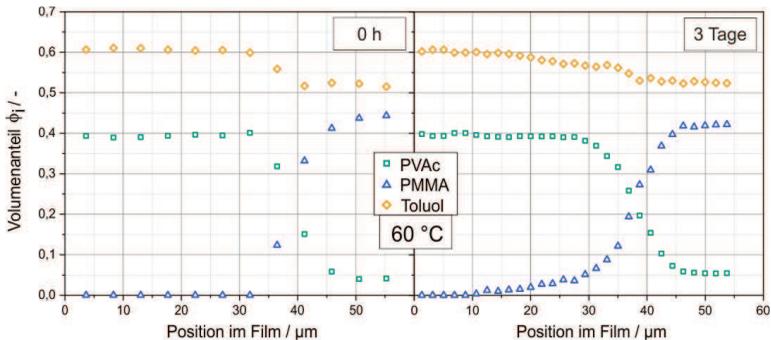


Abbildung 4.11: Einfluss einer Temperatur von 60 °C auf das Interdiffusionsverhalten. Konzentrationsprofile einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Toluol-Doppelschicht direkt nach der Herstellung (links) und nach 3 Tagen (rechts). Die Herstellung der Doppelschicht und deren Lagerung fand bei einer Temperatur von 60 °C statt.

Diese Ergebnisse bestätigen die bereits aufgestellten Hypothesen aus Kapitel 4.2.1, dass keine Polymerinterdiffusion stattfindet, falls das Stoffsystem nicht über eine ausreichende Mischbarkeit verfügt. Ist die Voraussetzung jedoch erfüllt, dass das ternäre System vollständig mischbar ist, kann, wie erwartet, eine

signifikant schnellere Interdiffusion für höhere Temperaturen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen beobachtet werden.

Ergänzend zu den gemessenen Konzentrationsprofilen (Symbole) bei 20 °C und 40 °C sind in Abbildung 4.10 die simulierten Konzentrationsprofile für die jeweiligen Zeitpunkte als durchgezogene Linien dargestellt. Es wird deutlich, dass das Modell auch sehr gut in der Lage ist, das gemessene Interdiffusionsverhalten bei 40 °C zu beschreiben, wenn eine höhere Monomerbeweglichkeit für PVAc von $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ mol} / (\text{J s})$ im Vergleich zu $9,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ mol} / (\text{J s})$ für 20 °C verwendet wird. Insgesamt wurden 15 Doppelschichten mit unterschiedlichem Toluol-Volumenanteil und Molmassenvariation bei 40 °C hergestellt und gelagert. Das Interdiffusionsverhalten wurde experimentell mittels IMRS charakterisiert und einzelne Werte der Monomerbeweglichkeit wurden durch Anpassung der Simulation an die jeweiligen Versuche bestimmt. Analog zu den Ergebnissen bei 20 °C kann auch für 40 °C beobachtet werden, dass sich die Monomerbeweglichkeit unabhängig von der Molmasse bei Doppelschichten mit gleichem Toluol-Volumenanteil verhält, d. h. der Zusammenhang zwischen Monomerbeweglichkeit und Toluol-Volumenanteil kann auch für 40 °C unabhängig von der Molmasse anhand einer einzelnen exponentiellen Trendlinie beschrieben werden. Im Anhang A11 sind die einzelnen angepassten Monomerbeweglichkeiten für PVAc und für PMMA über dem Toluol-Volumenanteil aufgetragen und es ist die ermittelte Trendlinie eingetragen (analog zu Abbildung 4.8 für 20 °C). In Abbildung 4.12 sind die angepassten Trendlinien für 20 °C (hellblau) und für 40 °C (dunkelblau) für PVAc eingetragen. Man erkennt, dass die Steigung der 40 °C-Trendlinie flacher verläuft als für 20 °C. Dies bedeutet, dass sich der Einfluss einer höheren Temperatur im Bereich kleiner Toluol-Volumenanteile etwas stärker auswirkt als bei hohen Toluol-Volumenanteilen. Ein ähnliches Verhalten ist auch für Polymer-Lösemittel-Systeme bekannt (siehe Kapitel 2.2.2).

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses auf die Monomerbeweglichkeit wurde analog vorgegangen wie bei der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mithilfe einer konzentrationsabhängigen Aktivierungsenergie (siehe Kapitel 2.2.2). Dies bedeutet, dass mit Hilfe einer Grenzfallbetrachtung für einen Toluolanteil gegen null sowie gegen eins, und durch Einsatz der entsprechenden Monomerbeweglichkeiten bei 20 °C bzw. 40 °C die zwei unbekannt Parameter (d , e) ermittelt werden können. Anschließend erlauben die nachfolgenden im Rahmen dieser Arbeit erstmals aufgestellten Gleichungen (4.2.3) und (4.2.4) eine Vorhersage der konzentrationsabhängigen Monomerbeweglichkeit für weitere Temperaturen.

$$L_{PVAc,0}(T) = L_{PVAc,0}(20\text{ °C}) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293,15\text{ K}}\right)\right) \quad (4.2.3)$$

Mit der Gleichung für die Aktivierungsenergie: (4.2.4)

$$E_A = d + e \cdot \phi_{Tol}$$

Für den Grenzfall $\phi_{Tol} \rightarrow 0$ ergibt sich $d = 87300$ und für die Grenzfallbetrachtung $\phi_{Tol} \rightarrow 1$ kann die Summe $d + e$ ermittelt werden, woraus $e = -56400$ berechnet werden kann. Der auf diese Weise vorhergesagte Verlauf für eine neue Temperatur dazwischen von 30 °C ist in Abbildung 4.12 als gelb gestrichelte Linie eingetragen.

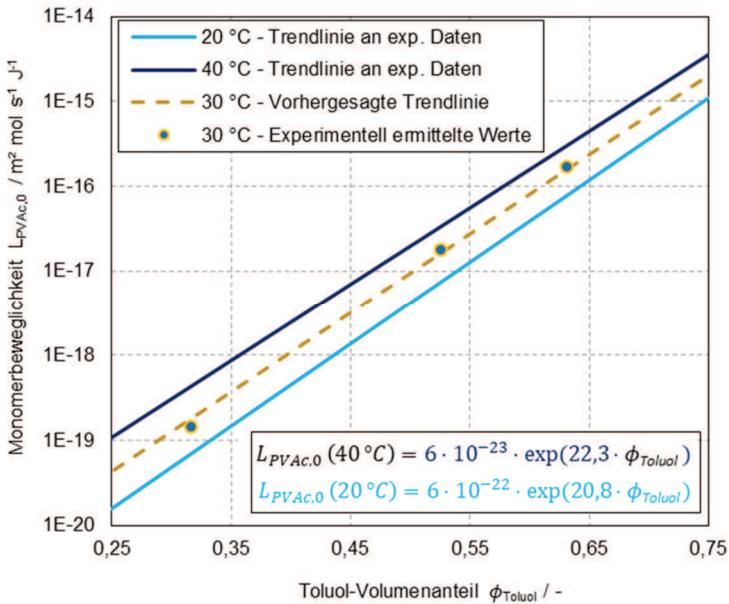


Abbildung 4.12: PVAc-Monomerbeweglichkeit als Funktion des Toluol-Volumenanteils für 20 °C (hellblau) und 40 °C (dunkelblau). Basierend auf diesen Daten wurde eine Vorhersage für die Abhängigkeit der Monomerbeweglichkeit von PVAc bei 30 °C nach Gleichung (4.2.3) und (4.2.4) gerechnet (gelb). Der vorhergesagte Verlauf für die Monomerbeweglichkeit bei 30 °C stimmt gut mit drei Monomerbeweglichkeiten überein, welche durch die direkte Anpassung der Simulation an Messdaten ermittelt wurden.

Unabhängig von dem vorhergesagten Verlauf für 30 °C wurden exemplarisch drei geschlossene Doppelschichten bei 30 °C hergestellt und gelagert, um Monomerbeweglichkeiten direkt durch einen Vergleich von Simulation und experimentellen Daten zu bestimmen und mit den für 30 °C vorhergesagten Werten (mit Gleichung (4.2.3) und der Temperaturabhängigkeit nach Gleichung (4.2.4)) zu vergleichen. In Abbildung 4.13 sind die gemessenen Konzentrationsprofile einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Doppelschicht mit einem Toluol-Volumenanteil von 63 vol.-% bei 30 °C direkt nach der Herstellung (links) und nach einer Zeit von 18 Tagen (rechts) abgebildet. Ergänzend ist die Simulation (Raupp *et al.*, 2019) aufgetragen, die mit den Monomerbeweglichkeiten erhalten wird, wenn diese direkt aus einem Vergleich von Simulation und Messdaten bestimmt werden (siehe Kreissymbol aus Abbildung 4.12 für einen Toluol-Volumenanteil von 63 vol.-%). Zum Vergleich sind die simulierten Konzentrationsprofile, die resultieren, wenn die Monomerbeweglichkeiten entsprechend der für 30 °C vorhergesagten Trendlinie verwendet werden, als schwarze Punkte eingezeichnet. Nach der ermittelten Trendlinie ergibt sich für 63 vol.-% Toluol eine PVAc-Monomerbeweglichkeit von $1,5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ mol}/(\text{J s})$, wohingegen der direkt an die Messdaten angepasste Wert mit $1,7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ mol}/(\text{J s})$ (durchgezogene Linie) minimal höher liegt. Eine geringe Abweichung ergibt sich für den vorhergesagten und angepassten Wert für die Monomerbeweglichkeit von PMMA. Die ermittelten Trendlinien können im Anhang Abbildung A 23 entnommen werden. Es ist nahezu kein Unterschied zwischen den beiden Simulationen in Abbildung 4.13 zu erkennen.

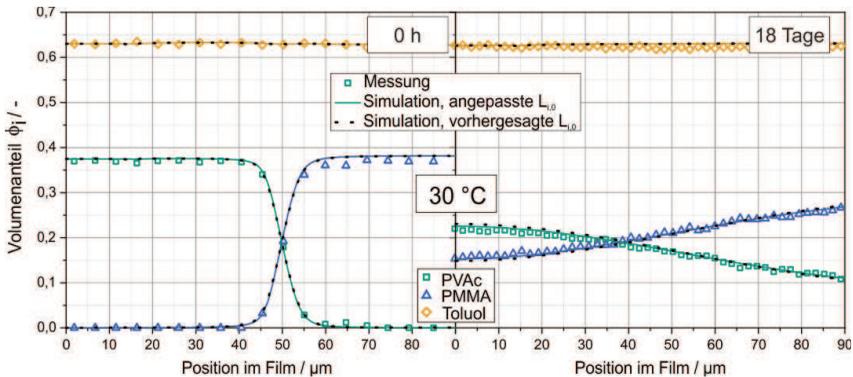


Abbildung 4.13: Konzentrationsprofile einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Toluol Doppelschicht direkt nach der Herstellung (links) und nach 18 Tagen (rechts) bei 30 °C. Während für die Simulation, welche in bunten, durchgezogenen Linien dargestellt ist, die Monomerbeweglichkeiten durch Anpassung der Simulation an die Messdaten bestimmt wurde, kamen für die Simulation, die mit schwarzen Punkten gekennzeichnet ist, die vorhergesagten Werte zum Einsatz. Die Deckung der farbigen Linien mit den schwarzen Punkten verdeutlicht die sehr gute Vorhersage durch den hier neu vorgestellten Ansatz (Gleichungen (4.2.3) und (4.2.4)).

Aufgrund der hohen Übereinstimmung zwischen vorhergesagtem Interdiffusionsverhalten bei 30 °C und den entsprechenden Messdaten kann festgehalten werden, dass sich der hier vorgestellte Ansatz eignet, um die Monomerbeweglichkeiten bei anderen Temperaturen im Bereich zwischen 20 °C und 40 °C vorherzusagen bzw. zu interpolieren. Eine Extrapolation auf das Interdiffusionsverhalten bei höheren Temperaturen wird nicht empfohlen, wenn keine Mischbarkeit des Stoffsystems mehr gegeben ist. Auf Basis dieser Untersuchungen werden die in dieser Arbeit vorgestellten Gleichungen verwendet, um die Monomerbeweglichkeiten von PVAc und PMMA als Funktion der Konzentration und Funktion der Temperatur in der ternären Simulation während der Trocknung zu implementieren. Um zu überprüfen, wie die Erkenntnisse hinsichtlich des Interdiffusionsverhaltens auf weitere Stoffsysteme transferiert werden können, wurden analoge Doppelschichtexperimente mit dem mischbaren System PEMA-PVC-Tetrahydrofuran durchgeführt (siehe Anhang A13). Es zeigte sich auch hier, dass die zur Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens benötigten Monomerbeweglichkeiten der beiden Polymere mit Trendlinien beschrieben werden können, die ausschließlich vom Lösemittel-Volumenanteil abhängen (siehe Abbildung A 25). Es wurde gezeigt, dass sich das Modell dazu eignet, auch das

Interdiffusionsverhalten weiterer mischbarer Stoffsysteme vorherzusagen (siehe Abbildung A 26). Weitere Informationen und Messungen sind in einer von mir betreuten Bachelorarbeit von Thomas Böcker zu finden.

Nach der Bestimmung der notwendigen Stoffgrößen zur Beschreibung der Polymer-Interdiffusion wird im nächsten Kapitel die noch unbekannte Stoffgröße der Lösemittelbeweglichkeit von Toluol in PMMA ermittelt, um auch das Trocknungsverhalten beschreiben zu können.

4.3 Trocknung binärer PMMA-Toluol Filme

Zur Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens während der Trocknung spielt die Toluol-Beweglichkeit in PMMA eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund wurde zunächst der Toluol-PMMA Diffusionskoeffizient konzentrations- und temperaturabhängig anhand von binären Trocknungsversuchen bestimmt und in eine Toluol-Beweglichkeit umgerechnet (siehe 2.2.2). Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in einer Fachzeitschrift veröffentlicht (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

In einem ersten Schritt wurden die drei Parameter des Exponentialansatzes aus Gleichung (2.2.4) durch den Vergleich von binärer Trocknungssimulation und Messdaten eines Trocknungsversuchs (Überströmungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s, Temperatur von 20 °C) isotherm angepasst. Das analoge Vorgehen wurde mit den Messdaten eines Trocknungsversuchs bei 40 °C wiederholt, um die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei beiden Temperaturen beschreiben zu können. Diese Daten wurden in einem nächsten Schritt genutzt, um die Temperaturabhängigkeit berücksichtigen zu können, wobei die Anpassung bei 20 °C als Referenz diente. Die Fitparameter für den Referenz-Diffusionskoeffizienten bei 20 °C nach Gleichung (2.2.4) wie auch die Fitparameter der konzentrationsabhängigen Aktivierungsenergie nach Gleichung (2.2.5) zur Beschreibung des Temperatureinflusses nach Gleichung (2.2.6) sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Parameter für den Exponentialansatz des Diffusionskoeffizienten PMMA-Toluol (siehe Gleichung (2.2.4) und (2.2.6)). Die Parameter wurden durch den Vergleich von Simulation und Experiment für zwei binäre Raman-Trocknungsversuche bei 20 °C und 40 °C angepasst, welche im mittleren Konzentrationsbereich von 11 – 75 wt.-% Toluol durchgeführt wurden. (Merklein *et al.*, 2021)

$T_{\text{ref}} / \text{K}$	A	B	C	d	e	f
293.15	52.60	393.27	18.95	158000	54529	47.50

Die Anpassung der Simulation an die Messdaten wurde im Konzentrationsbereich von 11 – 75 wt.-% Toluol (Mittelwerte) durchgeführt. In Abbildung 4.14 ist der ermittelte Diffusionskoeffizient über dem Toluol-Massenanteil für eine Temperatur von 30 °C (grün) aufgetragen. Der Konzentrationsbereich der gemessenen mittleren Toluol-Volumenanteile, die für die Anpassung verwendet wurden, ist hellgrün hinterlegt. Der Verlauf ist zudem dort als gestrichelte Linie dargestellt, wo er nicht mit Messdaten validiert wurde. Es ist ersichtlich, dass der validierte Bereich oberhalb der Konzentration endet, für welche der Glasübergang des Systems erwartet wird (markiert als rote Linie, siehe Anhang A14). Zusätzlich wurde der Toluol-PMMA-Diffusionskoeffizient nach der Freien-Volumen-Theorie (blauer Verlauf) berechnet, wobei die Parameter verwendet wurden, die Romdhane *et al.* (2001) für eine Temperatur von 25 °C für dieses Stoffsystem angegeben haben. Dieser erweiterte Ansatz der Freien-Volumen-Theorie berücksichtigt ein verändertes Diffusionsverhalten unterhalb des Glasübergangs (Vrentas and Vrentas, 1992). Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung des Freien-Volumen-Diffusionskoeffizienten mit dem Verlauf, der durch Anpassung der Simulation an eigene Trocknungsexperimente erhalten wird. Die geringe Abweichung bei sehr hohen Toluol-Volumenanteilen kann dadurch erklärt werden, dass der Freie-Volumen-Ansatz den Diffusionskoeffizient nach Wilke-Chang erreicht, der für reine Lösemittel anhand weniger Stoffgrößen vorhergesagt werden kann (Wilke and Chang, 1955). Es wurde ein Diffusionskoeffizient nach der Reindampfmethode von Mamaliga und Schabel (2004) mit den Messdaten einer Magnetschwebewaage ermittelt (lila Kreis). Der bestimmte Wert stimmt sehr gut mit dem Verlauf überein, der durch die Anpassung an Raman-Trocknungsversuche erhalten wurde, welcher somit anhand einer unabhängigen Messmethode bestätigt wurde. Ergänzend sind in dem Diagramm Literaturdaten eingetragen, die durch schwarze Symbole gekennzeichnet sind. Während die Messdaten von Dubreuil *et al.* (2003) mit einer Quarzkristallmikrowaage aufgenommen wurden, analysierten Wang *et al.* (2000) den Toluol-

strom durch eine HDPE-PMMA Membran. Für die ermittelten Diffusionskoeffizienten der beiden Autoren kann jedoch ein Unterschied bis um einen Faktor 1000 für nahezu die identische Konzentration und Temperatur festgestellt werden. Abweichungen vom Diffusionskoeffizienten aus Wangs Arbeit könnten dadurch erklärt werden, dass ein möglicher Einfluss des HDPE auf den detektierten Toluolstrom nicht berücksichtigt wird. Jedoch muss auch festgehalten werden, dass Dubreuil *et al.* PMMA-Filme untersuchten, deren Schichtdicke im Nanometerbereich lagen, wodurch sich sehr kurze Diffusionszeiten ergeben. Wird der Stofftransport bei Schichten betrachtet, deren Zusammensetzung im Bereich des Glasübergangs liegt, kann Polymerrelaxation als Limitierung auftreten. Eine Orientierung bietet die Diffusions-Deborah-Zahl, die aus dem Verhältnis von charakteristischer Relaxationszeit zu charakteristischer Diffusionszeit beschrieben werden kann und in der Literatur häufig herangezogen wird, um den dominierenden Stofftransport-Mechanismus abzuschätzen (Vrentas *et al.*, 1975). Da sich die charakteristische Diffusionszeit aus der quadrierten Diffusionslänge geteilt durch den Diffusionskoeffizienten zusammensetzt, resultieren kleine Diffusionszeiten für sehr dünne Schichten und somit hohe Deborah-Zahlen, welche typisch sind für Stofftransportvorgänge, die relaxationslimitiert sind (Thomas and Windle, 1981a; Wu and Peppas, 1993; Börnhorst *et al.*, 2021). Dies bedeutet, es kann nicht ausgeschlossen werden, dass von Dubreuil *et al.* Diffusionskoeffizienten an Trocknungsvorgänge angepasst wurden, welche durch Polymerrelaxation kontrolliert waren. Das Thema der Diffusions- und Relaxationsprozesse bei der Trocknung von nanometerskaligen Polymerschichten wird in der Dissertation von Börnhorst (2021) aus der Arbeitsgruppe ausführlich untersucht. Insgesamt kann festgehalten werden, dass der Verlauf des Diffusionskoeffizienten (grüne Kurve), der in dieser Arbeit anhand der Raman-Trocknungsversuche ermittelt wurde, in der Größenordnung der vereinzelt vorhandenen Literaturwerte liegt.

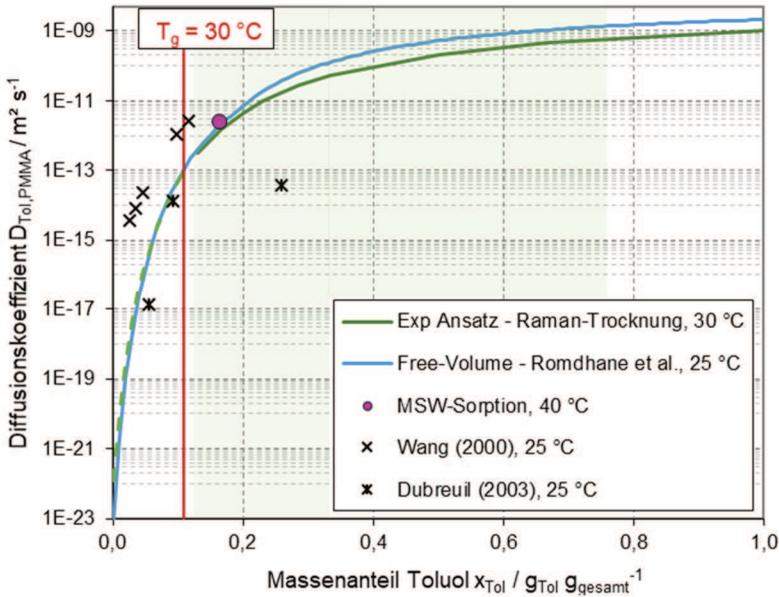


Abbildung 4.14: Diffusionskoeffizient von Toluol-PMMA über dem Toluol-Massenanteil bei 30 °C. Der Diffusionskoeffizient nach dem Exponentialansatz ist in grün dargestellt, wie auch der experimentell untersuchte Konzentrationsbereich grün hinterlegt ist. Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten, der sich nach der Freien-Volumen-Theorie ergibt, ist in blau zu sehen (Parameter der Arbeit von Romdhane et al.(2001) entnommen). Aus eigenen Sorptionsmessungen der Magnetschwebewaage wurde der als lila Kreis eingezeichnete Wert bestimmt. Andere Literaturdaten sind als schwarze Symbole eingezeichnet (Wang et al.(2000), Dubreuil et al.(2003)). Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

Der angepasste Diffusionskoeffizient (Abbildung 4.14, grüner Verlauf) wird nachfolgend eingesetzt, um das Trocknungsverhalten von Toluol-PMMA-Filmen bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen zu beschreiben. Im Anhang wird auch der Einfluss unterschiedlicher Gasphasenwiderstände auf das Trocknungsverhalten von Toluol-PMMA-Filmen bei 20 °C und 40 °C diskutiert und aufgezeigt, mit welcher Genauigkeit auch dieses Verhalten durch die Simulation vorausgesagt werden kann (A15). Je kleiner der Gasphasenwiderstand, desto höher der Stoffübergangskoeffizient in der Gasphase, woraus eine schnellere Lösemittelverdunstung während des ersten Trocknungsabschnitts (1. TA) resultiert. Nachfolgend wird der Einfluss von unterschiedlichen Temperaturen

bei gleichem Gasphasenwiderstand evaluiert. Solche Untersuchungen hat Schabel et al. (2003) beispielsweise für das Materialsystem PVAc-Toluol durchgeführt.

Einfluss der Temperatur

Die integralen Trocknungskurven von Toluol-PMMA-Filmen, die bei 20 °C (blau), 30 °C (orange) und 40 °C (grün), jeweils bei einer Luftüberströmung von 0,5 m/s getrocknet wurden, sind in Abbildung 4.15 abgebildet. Die Symbole kennzeichnen die Messdaten und die Linien repräsentieren die simulierten Verläufe. Für die Berechnung wurde das in der Arbeitsgruppe von Scharfer und Schabel (2007) entwickelte Programm für Trocknungsvorgänge – NuSFiD (Numerical Simulation of Film Drying) - verwendet. Es wird für das Experiment bei 40 °C die schnellste Trocknung während des 1. TA erwartet (gasseitig limitierter Stofftransport), da der Toluol-Dampfdruck um einen Faktor 2,7 (79 mbar) höher ist als bei 20 °C (29 mbar). Zusätzlich ergibt sich für höhere Temperaturen ein höherer Stoffübergangskoeffizient beispielsweise aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten von Toluol in Luft. Dies wird durch die größere Steigung der Trocknungsverlaufskurve von 40 °C im 1. Trocknungsabschnitt im Vergleich zur Steigung bei 20 °C bestätigt. Aufgrund der größeren Toluolmobilität bei erhöhten Temperaturen im Film wird auch im 2. TA ein schnelleres Trocknungsverhalten für höhere Temperaturen erwartet. Dieses Verhalten im 2. TA ist aus den abgebildeten Daten bei verschiedenen Filmdicken nicht eindeutig zu erkennen. Dies ist damit begründet, dass die erhöhte Temperatur den Rakelprozess beeinflusst (Viskosität) und daher die Nassfilmdicken nicht gleich waren, obwohl die gleiche anfängliche Lösemittelbeladung verwendet wurde. Die Trockenschichtdicke variiert von 33 µm für das Experiment bei 20 °C bis 43 µm für 40 °C. Zudem ist der Temperatureinfluss auf den Toluol-PMMA Diffusionskoeffizienten nicht so stark ausgeprägt, wie dies für andere Polymer-Lösemittel Systeme bekannt ist, wie z. B. für PVAc-Toluol (Schabel, 2004; Siebel, 2017). Die höhere Mobilität bei erhöhter Temperatur ist in der Simulation durch den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten berücksichtigt und es kann gezeigt werden, dass die simulierten Verläufe sehr gut den Temperatureinfluss wie auch den Einfluss unterschiedlicher Schichtdicken auf das Trocknungsverhalten bei allen drei Experimenten beschreiben. Der Schichtdickenunterschied zwischen dem Experiment bei 40 °C und 30 °C beträgt 5 µm und dennoch ist keine schnellere Trocknung für das Experiment bei 40 °C zu beobachten. Erhöhte Trocknungsbedingungen (d. h. höhere Überströmungsrate, höhere Temperatur)

zeigen kaum einen Einfluss, um einen geringeren Restlösemittelgehalt zu erreichen (siehe Abbildung A 29, Abbildung A 30, Abbildung 4.15), da das System stark zur sog. „Hautbildung“ neigt und die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nur schwach ausgeprägt ist.

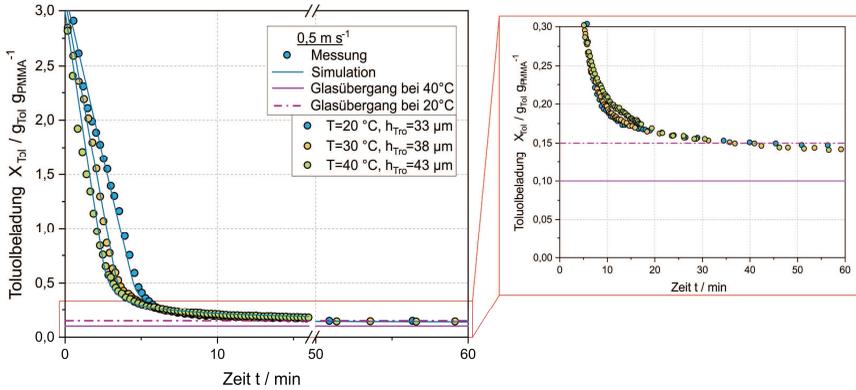


Abbildung 4.15: Trocknungsverlaufskurven von Toluol-PMMA-Filmen mit Toluol bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s bei 20 °C (blau), 30 °C (orange) und 40 °C (grün), die Trockenschichtdicke ist für jedes Experiment angegeben. Die Messdaten sind als Symbole dargestellt, während die simulierten Trocknungskurven als Linien erkennbar sind. Die Zeitachse wurde von 16 – 50 min unterbrochen, um die Visualisierung des 1. TA zu verbessern. Zur besseren Darstellung des 2. TA, ist die Toluolbeladung in der rechten Vergrößerung bis 0,3 g/g aufgetragen, einschließlich der Beladungen, bei welchen der Glasübergang bei 40 °C bzw. 20 °C erwartet wird. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

Der Vergleich der Messdaten mit der Simulation demonstriert, dass der bestimmte Verlauf für den Diffusionskoeffizienten und das Phasengleichgewicht eine gute Vorhersage des Trocknungsvorgangs erlauben, sowohl für unterschiedliche Gasphasenwiderstände als auch verschiedene Temperaturen. Es ist wichtig hier anzunehmen, dass die integrale Trocknungskurve des 20 °C-Experiments die Toluol-Beladung unterschreitet, ab welcher ein glasartiger Zustand für den PMMA-Toluol Film erwartet wird (Vergrößerung von Abbildung 4.15). Zur genauen Beurteilung, welcher Anteil des Films diese Konzentration unterschreitet und um zu überprüfen, inwiefern die Simulation geeignet ist, auch die lokale Konzentration an Toluol im Film zu beschreiben, wird zunächst das Konzentrationsprofil des 40 °C-Experiments diskutiert. Hierfür ist in Abbildung 4.16 die

lokale Toluolbeladung über der Filmdicke aufgetragen. Während die Position Null der Filmunterseite am Übergang zum Substrat entspricht, ist die Filmoberseite einer definierten Luftüberströmungsgeschwindigkeit ausgesetzt. Die mittlere Zeit, zu welcher jeder Scan durch den Film durchgeführt wurde, ist in der Legende angegeben. Die Messdaten und die Simulation für den entsprechenden Zeitpunkt sind in der gleichen Farbe dargestellt. Da im Fokus steht, wie gut die Simulation die Messdaten im 2. TA beschreiben kann - insbesondere sobald der Glasübergang erreicht ist - ist in der Vergrößerung Abbildung 4.16 (rechts) die Toluolbeladung nur bis 0,5 g/g aufgetragen. Bereits während der Messung nach 4 Minuten (lila) hat sich ein starker Gradient ausgebildet, sodass an der Filmunterseite (Position 0 μm) eine Beladung von 0,45 g/g detektiert werden kann, während die letzte Messung an der Filmoberseite (Position 64 μm) experimentell lediglich einen Wert von 0,20 g/g ergibt. Der starke Effekt der Hautbildung führt zu einem extrem verlangsamten Toluoltransport im Film, da der Diffusionskoeffizient Richtung Phasengrenze um Größenordnungen abnimmt. Daraus resultiert, dass zwischen 10-60 Minuten kaum eine Filmschrumpfung stattfindet, der mittlere Lösemittelanteil nimmt in diesem Zeitraum lediglich um 0,06 g/g ab. Die „Haut“, d.h. der Randbereich des Films am Übergang zur Gasphase, in welchem der starke Konzentrationsabfall (von 0,12 g/g auf < 0,01 g/g) vorliegt, hat eine Dicke von weniger als 1 μm , was unter der Messauflösung der IMRS-Messtechnik liegt. Dies erschwert die Überprüfung der simulierten Profile insbesondere am Übergang zur Gasphase.

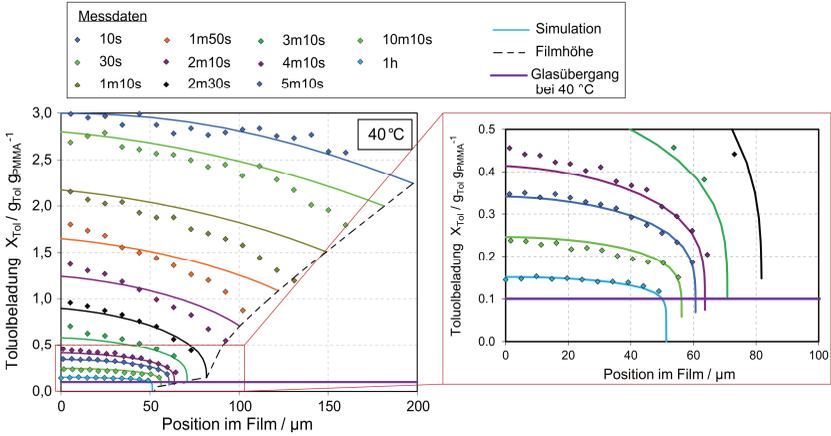


Abbildung 4.16: Konzentrationsprofile eines Toluol-PMMA-Films während der Trocknung ($T = 40\text{ °C}$; $u = 0,5\text{ m/s}$; $d_{PMMA} = 43\text{ }\mu\text{m}$). Die IMRS-Messungen sind als Symbole dargestellt und die simulierten Profile als Linien. Die gleiche Farbe wurde gewählt, um zu kennzeichnen, dass Messung und Simulation die gleiche Zeit beschreiben. Die Toluolbelastung von PMMA, unterhalb der bei 40 °C ein glasartiges Polymersystem erwartet wird, ist als lila Linie eingezeichnet. Zur besseren Visualisierung des 2. TA ist die Toluolbelastung bis $0,5\text{ g/g}$ in der rechten Vergrößerung aufgetragen. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

Aufgrund der starken Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze erreicht die integrale Konzentration nicht den Glasübergang, wohingegen die Filmoberfläche diese Grenzkonzentration in der Simulation unterschreitet (Abbildung 4.16, Vergrößerung). Die Trocknung der Filmoberfläche von einer anfänglichen Beladung von 3 g/g auf $0,1\text{ g/g}$ (T_g bei 40 °C) dauert lediglich 4 Minuten und tritt nur in einem schmalen Randbereich auf. So befindet sich selbst nach 1 Stunde eine „Haut“ mit einer Dicke von weniger als $2\text{ }\mu\text{m}$ unterhalb des theoretischen Glasübergangs. In Abbildung 4.17 sind die gemessenen Konzentrationsprofile während des Trocknungsexperiments bei 20 °C und $0,5\text{ m/s}$ vergleichend mit der Simulation abgebildet. Wie aufgrund der integralen Trocknungskurve vermutet, befindet sich aufgrund der höheren Glasübergangskonzentration bei 20 °C , verglichen mit dem 40 °C -Experiment, ein größerer Anteil des Films im glasartigen Zustand. Da die oberen $5\text{ }\mu\text{m}$ des Films den Glasübergang bereits nach 15 Minuten erreichen, wurde nicht erwartet, dass die Simulation mit dem angepassten Diffusionskoeffizienten die Messdaten so genau beschreiben kann, wie dies dennoch der Fall ist (siehe in Abbildung 4.17). Es ist jedoch zu beachten, dass die

räumliche Auflösung der Messpunkte im Bereich von 2-3 μm liegt und es somit nicht möglich ist, auch den äußersten Randbereich des Profils mit Messdaten zu verifizieren. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass Abweichungen zwischen Messung und Simulation für die letzten Mikrometer an der Phasengrenze vorliegen. Da der integrale Verlauf für sehr lange Zeiträume so gut beschrieben werden kann, wird davon ausgegangen, dass auch die Konzentrationsprofile an der Filmoberfläche gut übereinstimmen.

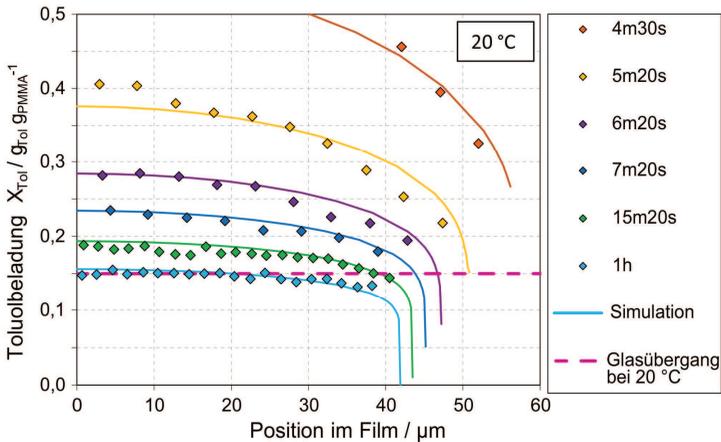


Abbildung 4.17: Konzentrationsprofile eines Toluol-PMMA-Films während der Trocknung ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $u = 0,5\text{ m/s}$; $d_{PMMA} = 33\text{ }\mu\text{m}$). Die IMRS-Messungen sind als Symbole dargestellt und die simulierten Profile als Linien. Die gleiche Farbe wurde gewählt, um zu kennzeichnen, dass Messung und Simulation die gleiche Zeit beschreiben. Die Toluolbeladung unterhalb der bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein glasartiges Polymer system erwartet wird, ist als pinke Linie eingezeichnet. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

Aus der Literatur würde man erwarten, dass der Diffusionskoeffizient im Bereich hoher Lösemittelkonzentration entsprechend der Diffusionstheorie für verdünnte Polymerlösungen erkennbar von der molaren Masse des Polymers abhängt. Für das Stoffsystem Polystyrol-Ethylenbenzol schließt sich ein Übergangsbereich mit einer schwachen Abhängigkeit von der molaren Masse an (Vrentas and Duda, 1977b). Bei hohen Polymerkonzentrationen ist der Diffusionskoeffizient bei einer Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgrund fehlender freier Lückenvolumina für

Polymere unterschiedlicher molarer Masse nicht mehr zu unterscheiden sein (Vrentas and Duda, 1977b).

In den hier durchgeführten Versuchen kann der anhand von langkettigen PMMA(120k)-Toluol-Trocknungsversuchen ermittelte Diffusionskoeffizient auch dazu verwendet werden, um Trocknungsversuche eines kurz-kettigen PMMA(15k)-Toluol Films zu beschreiben. Der entsprechende Vergleich zwischen der Simulation basierend auf dem Diffusionskoeffizienten aus Abbildung 4.14 und einem Trocknungsexperiment eines PMMA(15k)-Toluol-Films ist sowohl integral als auch lokal im Anhang (A16) gezeigt. Diese Eignung ist Voraussetzung, um den Diffusionskoeffizienten - umgerechnet in eine Toluol-Beweglichkeit – als Eingabe-Stoffgröße für die ternäre Simulation der Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht während der Trocknung für unterschiedliche Molmassenkombinationen nutzen zu können.

Sorptionsverhalten von Toluol in PMMA

Im vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass die simulierten Verläufe – basierend auf der Diffusion als stofftransportlimitierenden Mechanismus – die Trocknungsexperimente sehr gut beschreiben können, obwohl die PMMA-Filme den theoretisch berechneten Glasübergang am Rand unterschritten hatten. In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, welcher Einfluss des Glasübergangs auf den Stofftransport besteht, wenn sich nicht nur der Rand, sondern der komplette Film im glasartigen Zustand befindet. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zu den bereits diskutierten Trocknungsexperimenten (Lösemittelabnahme) das Sorptionsverhalten (Lösemittelaufnahme) einer trockenen PMMA-Schicht mit den zwei unterschiedlichen Messtechniken IMRS (Schabel, 2005) und einer Magnetschwebewaage nach dem Reindampfprinzip (Schabel, 2004; Eser, 2021) bei den gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Zunächst wurde die Toluol-Sorption einer 15 μm dicken PMMA-Schicht über 80 Tage hinweg mit der Magnetschwebewaage gemessen. Diese Messdaten sind in Abbildung 4.18 als pinkfarbene Kreise dargestellt. Da sich der PMMA-Film während des gesamten Experiments unterhalb des theoretischen Glasübergangs befindet, wird erwartet, dass der Stofftransport durch den Mechanismus der Polymerrelaxation limitiert wird. Wird der Sorptionsvorgang dennoch mit dem angepassten Diffusionskoeffizienten simuliert, ergibt sich der grüne Verlauf. Für die Berechnung wurde das gleiche Simulationsmodell nach Scharfer (NuSFid) wie für die Beschreibung der Trocknungsexperimente im letzten Abschnitt verwendet. Aller-

dings wurde als obere Randbedingung nicht von trockener Luft, wie bei der Berechnung eines Trocknungsvorgangs ausgegangen, sondern von einer Toluol-Aktivität in der Gasphase von 0,6, entsprechend den experimentellen Randbedingungen. Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt, dass die Simulation mit dem Diffusionskoeffizienten, der anhand der Trocknungsexperimente bestimmt wurde, zu schnell ist, um das gemessene Sorptionsverhalten zu beschreiben. Zudem zeigt die gemessene Massenaufnahme nach einer anfänglich stärkeren Steigung, einen nahezu linearen Verlauf, d.h. das Lösemittel dringt dann mit konstanter Geschwindigkeit in die PMMA-Schicht ein. Dies kann als Hinweis angesehen werden, dass Polymerrelaxation den Vorgang dominiert (Vrentas *et al.*, 1975; Wu and Peppas, 1993).

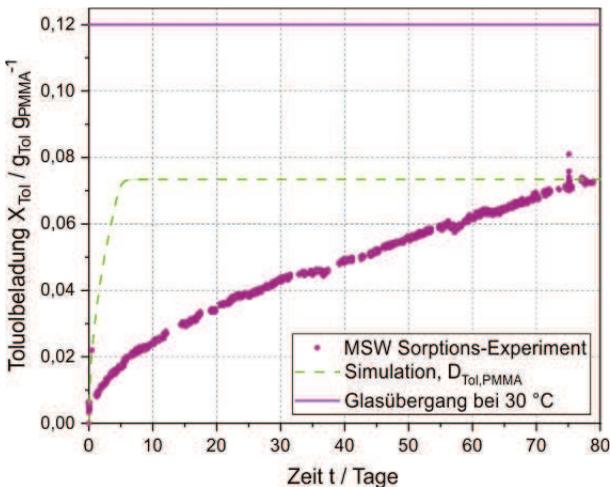


Abbildung 4.18: Sorptionsexperiment mit einer Magnetschwebewaage (MSW) über 80 Tage ($T = 30\text{ °C}$; $a_{Tol} = 0,6$; $d_{PMMA} = 15\text{ }\mu\text{m}$), als pinke Kreise. Der PMMA-Film befindet sich während des gesamten Experiments unterhalb des Glasübergangs. Die Beladung ($0,12\text{ g}_{Tol}/\text{g}_{PMMA}$), welche den Glasübergang bei 30 °C markiert, ist als lila Linie eingezeichnet. Die Messdaten können nicht mit der Simulation mit dem aus Trocknungsversuchen bestimmten Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann (grüner Verlauf). Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

Eine bessere Beurteilung des Stofftransportes während des Sorptionsvorgangs erlauben die mittels IMRS (Schabel, 2005) detektierten Konzentrationsprofile, welche in Abbildung 4.19 dargestellt sind (gleiche Sorptionsbedingungen wie

mit der MSW). Die zeitlich zunehmende Toluolbeladung an der Phasengrenze (ca. Position 15 μm) kann dadurch erklärt werden, dass sich in der Gasphase der Sorptionszelle erst zeitverzögert eine stationäre Toluolbeladung einstellt. Eine weitere Erklärung dafür, dass die Toluolbeladung entsprechend dem Phasengleichgewicht der Gasphase nicht von Anfang an konstant gemessen werden kann, könnte die begrenzte räumliche Auflösung der Messtechnik darstellen. Die final gemessene Beladung am Rand von 0,073 g/g entspricht sehr genau der Toluolbeladung, welche aufgrund des ermittelten Phasengleichgewichts bei einer Aktivität von 0,6 zu erwarten ist (siehe Anhang Abbildung A 28). Die gemessenen Profile zeigen die Form einer scharfkantigen Front auf, die zunehmend in den Film eindringt. Dies bestärkt die Vermutung, dass der Sorptionsvorgang durch die Relaxation der Polymere kontrolliert wird, in der Literatur auch häufig als "Case II-Diffusion" bezeichnet (Wu and Peppas, 1993). Aufgrund der langsamen Sorptionskinetik und der begrenzten räumlichen Messauflösung gibt es auch nach 9 Tagen nur 4-5 Messpunkte in dem Teil des Films, in welchen bereits Toluol eingedrungen ist. Zwar ist die Anzahl der Messpunkte im Bereich des zunehmend eindringenden Toluols gering, die geringe Toluolaufnahme selbst nach 9 Tagen sowie die scharfkantigen Profile weisen auf eine Stofftransportlimitierung durch die Polymerrelaxation hin.

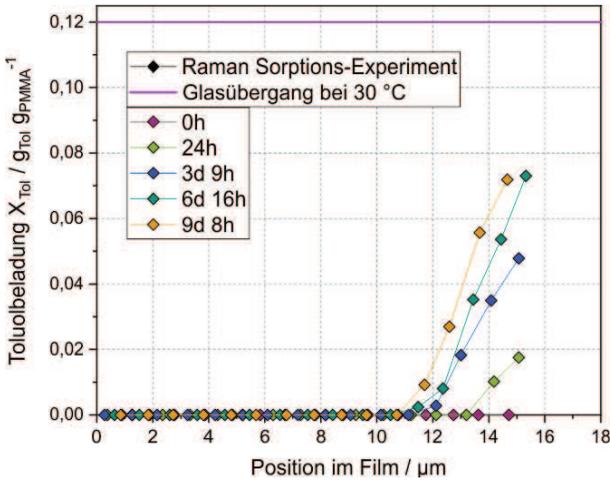


Abbildung 4.19: Konzentrationsprofil während der Sorption von Toluol in eine anfänglich trockene PMMA-Schicht ($T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $d_{\text{PMMA}} = 15\text{ }\mu\text{m}$; $a_{\text{Tol}} = 0,6$). Die IMRS-Messpunkte sind als Rauten dargestellt und mittels Linien verbunden, um die einzelnen Profile besser zu visualisieren. Die Beladung ($0,12\text{ g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{PMMA}}$), welche den Glasübergang bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ markiert, ist als lila Linie eingezeichnet. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2021)⁴.

Während der Lösemittelsorption können sich im Film mechanische Spannungen aufbauen, die zur Rissbildung führen, wie z. B. für Methanol-PMMA oder andere Polymersysteme in der Literatur berichtet (Thomas and Windle, 1981b; Wu and Peppas, 1993). Folglich kann das Lösemittel auch durch die Filmrisse direkt zum Substrat gelangen und von der Filmunterseite in die Polymerschicht eindringen; genau dies konnte anhand von Raman-Sorptionsmessungen nach 12 Tagen beobachtet werden (siehe Anhang, Abbildung A 33).

Aufgrund der Neigung zur Rissbildung während der Trocknung von PMMA-Filmen wurden für die Untersuchungen des Interdiffusionsverhaltens von PVAc-PMMA-Doppelschichten ausschließlich getrocknete PVAc-Schichten (als untere Schicht) mit einem PMMA-Toluol-Nassfilm kombiniert. Der den Stofftransport limitierende Mechanismus, welcher das Eindringen des Toluols in eine trockene PMMA-Schicht beschreibt, muss somit für die ternäre Trocknungssimulation in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Der untersuchte Konzentrationsbereich der ternären Trocknungsversuche ist vergleichbar

mit dem der binären Toluol-PMMA-Trocknungsversuche. Ein signifikantes Unterschreiten des Glasübergangs wird auch während der Trocknung des ternären Systems nicht erwartet. Soll zukünftig auch eine inverse Schichtarchitektur oder statt eines Trocknungsvorgangs ein Sorptionsvorgang einer PVAc-PMMA Doppelschicht berechnet werden, wäre aus dem Grund eine Erweiterung der Modellierung des Stofftransports erforderlich. Zur Beschreibung der Polymerrelaxation könnte beispielsweise ein Maxwell-Element dienen, welches in der mechanischen Analogie einer Serienschaltung von viskosem Dämpfer und elastischer Feder besteht (Börnhorst *et al.*, 2021). Ist es von Interesse, sämtliche Sorptionsphänomene beschreiben zu können, insbesondere auch die Überlagerung von Polymerrelaxation und Lösemitteldiffusion als limitierende Mechanismen, ist ein kombiniertes Diffusions-Relaxationsmodell notwendig (Borrmann *et al.*, 2021). Borrmann *et al.* (2021) berücksichtigen hierbei die Überlagerung von zwei Stoffströmen, basierend auf der mechanischen Triebkraft aufgrund eines Spannungsgradienten (Relaxation) sowie die thermodynamische Triebkraft aufgrund eines Konzentrationsgradienten (Diffusion).

Es bleibt festzuhalten, dass die PVAc-PMMA-Interdiffusion mit den untersuchten Polymerkettenlängen und im betrachteten Konzentrationsbereich in der Größenordnung von mehreren Wochen abläuft, während die Lösemitteltrocknung eines Toluol-PMMA-Nassfilms auf der Zeitskala von Stunden bis hin zu Tagen erfolgt. Dies bedeutet, dass davon ausgegangen wird, dass bei Interdiffusionsversuchen bei gleichzeitiger Trocknung das PVAc der unteren Schicht nicht signifikant in die obere PMMA-Schicht diffundieren kann, da die Lösemitteltrocknung in der Regel schneller ist als die Interdiffusion. Darauf basierend erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Trocknung einer PVAc-PMMA-Doppelschicht – bestehend aus einer unteren PVAc-Schicht und einem oberen, im Kontakt zur Gasphase stehenden PMMA-Toluol-Nassfilm - nur mit der Toluolbeweglichkeit in der PMMA-Phase beschrieben werden kann. Diese zuvor unbekannte Toluolbeweglichkeit in PMMA kann entsprechend nach Gleichung (2.2.11) aus dem ermittelten Toluol-PMMA-Diffusionskoeffizienten berechnet werden. In Abbildung 4.20 ist die auf diese Weise bestimmte Toluolbeweglichkeit in PMMA als Funktion des Toluol-Volumenanteils aufgetragen, für eine Temperatur von 20 °C als durchgezogene Linie (orange) und für 40 °C als gestrichelte Linie (orange). Ergänzend ist auch der Toluol-PMMA-Diffusionskoeffizienten für eine Temperatur von 20 °C als durchgezogene Linie (lila) und für 40 °C als gestrichelte Linie (lila) abgebildet. Es wird für beide Transportkoeffizienten eine geringe Temperaturabhängigkeit erwartet.

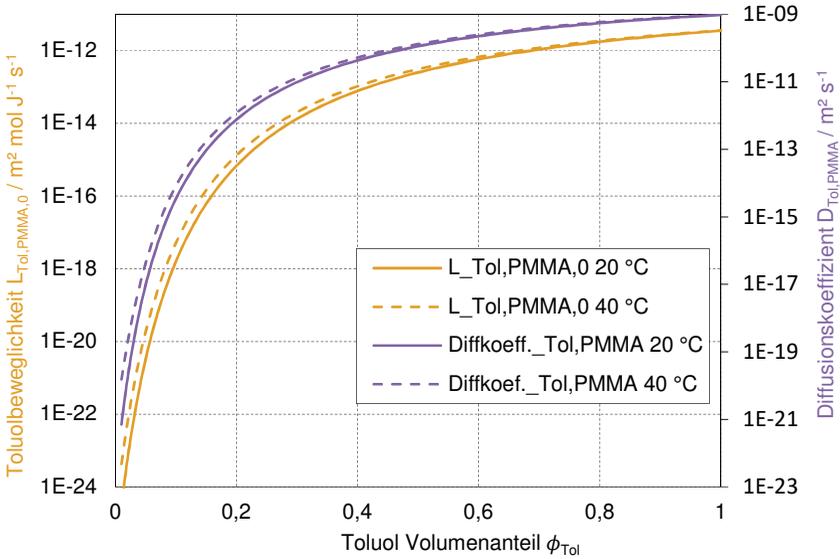


Abbildung 4.20: Onsager-Toluolbeweglichkeit in PMMA $L_{Tol,PMMA}$ über dem Toluol-Volumenanteil ϕ_{Tol} aufgetragen für 20 °C als durchgezogene (orange) und für 40 °C als gestrichelte (orange) Linie. Die Berechnung der Beweglichkeit des Toluols erfolgt nach Gleichung (2.2.11) basierend auf dem ermittelten Toluol-PMMA-Diffusionskoeffizienten. Dieser Toluol-PMMA-Diffusionskoeffizient ist auch eingetragen, in 20 °C als durchgezogene (lila) und für 40 °C als gestrichelte (lila) Linie.

Die in Abbildung 4.20 dargestellten Verläufe für die Toluolbeweglichkeit dienen als Eingangsgröße für die Simulation zur Vorhersage der Interdiffusion einer PVAc-PMMA-Doppelschicht während der Trocknung, wie in Kapitel 2.3 erläutert.

In diesem Kapitel wurde zunächst anhand von PS-PMMA-Doppelschichten die Hypothese verifiziert, dass auch unter günstigen Interdiffusionsbedingungen (kleine Molmasse, hoher Lösemittelanteil) keine Polymer-Interdiffusion stattfindet, wenn das System eine Mischungslücke aufweist. Erfüllt das Stoffsystem jedoch die Grundvoraussetzung einer ausreichenden Mischbarkeit (wie für PVAc-PMMA-Toluol), wurde im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, dass die Molmasse eine interessante Einflussgröße auf die Interdiffusionskinetik darstellt. Während für Molmassen $> \overline{M}_c$ der direkt reziproke Zusammenhang nach der Reptation-

Theorie zwischen Onsagerkoeffizient und dem Polymerisationsgrad (siehe Gleichung (2.2.13), bestätigt werden konnte, liegen die Werte im Exponenten für Polymere $< \tilde{M}_c$ höher. Zur genaueren Bestimmung der Abhängigkeit der Interdiffusionskinetik für Polymere mit Molmassen kleiner der kritischen Molmasse sind noch weitere Untersuchungen mit einer weiteren Molmasse $< \tilde{M}_c$ erforderlich. Da \tilde{M}_c den Grenzwert der Molmasse darstellt, ab welcher die Interdiffusionskinetik mit unterschiedlichen Trendlinien zu beschreiben ist, stellt im Umkehrschluss der Schnittpunkt der ermittelten Trendlinien die Molmasse \tilde{M}_c dar. Die Bestimmung der unterschiedlichen Abhängigkeiten würde somit auch die unabhängige Bestimmung der kritischen Molmasse erlauben, einer Größe, die für viele Anwendungen essentiell notwendig, aber deren Bestimmung oftmals mit aufwendigen Messungen verbunden ist. Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Interdiffusionskinetik stellt die Temperatur dar. Wie erwartet, wird die Interdiffusionskinetik mit steigender Temperatur beschleunigt. Durch Bestimmung der Monomerbeweglichkeit aus einem Vergleich von simulierten und experimentell untersuchten Doppelschichtexperimenten bei 40 °C konnte auch für diese Temperatur eine mathematische Beschreibung gefunden werden, welche die Monomerbeweglichkeit unabhängig von der Molmasse als Funktion des Toluol-Volumenanteils beschreibt. Durch eine Grenzfallbetrachtung der ermittelten Gleichungen für 20 °C und 40 °C wurden Fitparameter angepasst und eine Vorhersage bezüglich der Gleichung für 30 °C getroffen. Mit den auf diese Weise vorhergesagten Werten für die Monomerbeweglichkeiten der beiden Polymere ist eine sehr gute Beschreibung des experimentell bestimmten Interdiffusionsverhaltens bei 30 °C möglich. Die bestimmten Korrelationen für die Monomerbeweglichkeiten von PVAc und PMMA als Funktion von Lösemittelgehalt und Temperatur können somit als erforderliche Eingabegrößen zur Beschreibung der Polymer-Interdiffusionskinetik in die Simulation eingebunden werden, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wird, um die Interdiffusion einer Doppelschicht während der Trocknung vorherzusagen. Zur Beschreibung des Lösemitteltransports im Film während der Trocknung wurde der Diffusionskoeffizient für PMMA-Toluol anhand von binären IMRS-Trocknungsexperimenten als Funktion von Lösemittelkonzentration und Temperatur bestimmt. Damit können die untersuchten binären Trocknungsexperimente bei 20 °C – 40 °C sowohl integral als auch lokal beschrieben werden, obwohl der äußerste Rand der Filmoberseite den Glasübergang unterschritten hat. Wird jedoch ein Toluol-Sorptionsvorgang in eine trockene und somit vollständig glasartige PMMA-Schicht betrachtet, wird der Stofftransport durch Polymerrelaxationsvorgänge dominiert.

Die ermittelte Korrelation für den Diffusionskoeffizienten wurde anschließend in eine Onsager-Toluolbeweglichkeit in PMMA umgerechnet und dient als letzte unbekannte Stoffgröße, welche für die Simulation der Interdiffusion einer Doppelschicht während der Trocknung erforderlich ist.

4.4 Ternäre Interdiffusionsexperimente während der Trocknung

Nach der Untersuchung des thermodynamischen Verhaltens des PVAc-PMMA-Toluol-Systems, der Bestimmung der Stofftransportkinetik der beiden Polymere ineinander sowie der Toluolbeweglichkeit in PMMA sind alle Stoffgrößen ermittelt, welche als Eingabe für das Simulationsmodell in dieser Arbeit zur Vorhersage der Interdiffusion einer Doppelschicht während der Trocknung notwendig sind. Zur Validierung des neuen Simulationsmodells sind geeignete ternäre (d.h. PVAc-PMMA-Toluol) Interdiffusionsexperimente mit überlagerter Trocknung notwendig, deren Ergebnisse in diesem Kapitel im Detail vorgestellt werden.

Da die Polymerinterdiffusion eine starke Funktion des Lösemittelgehalts und um Größenordnungen langsamer als die Lösemitteltrocknung stattfindet, wird erwartet, dass kaum eine Polymerinterdiffusion zu beobachten ist, wenn die Doppelschicht gleichzeitig trocknet. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde ein ternärer Trocknungsversuch durchgeführt, bei welchem auf der einen Seite die Trocknungsbedingungen für eine langsame Trocknungsrate und auf der anderen Seite die Interdiffusionsbedingungen für eine begünstigte Interdiffusion gewählt wurden. Das heißt es wurde eine Doppelschicht bestehend aus dem kurzkettigen PVAc(15k)-PMMA(15k) System in Kombination mit einem Toluol-Volumenanteil von größer 60 vol.-% im Nassfilm gewählt. Diese Doppelschicht wurde bei 20 °C mit einer Überströmungsrate von 0,1 m/s getrocknet. In Abbildung 4.21 sind die mittels IMRS-Messungen aufgenommenen Konzentrationsprofile direkt nach der Herstellung dieser Doppelschicht, nach 1 h, nach 1 Tag und nach 3 Tagen Trocknungszeit abgebildet. Bei der ersten Messung direkt nach der Herstellung (links, oben) ist gut zu erkennen, wie das Toluol am Übergang zur Gasphase, durch die Trocknung, einen Konzentrationsgradienten ausbildet, während es gleichzeitig noch nicht vollständig in die untere PVAc-Schicht eingedrungen ist. Dabei ist zu beachten, dass das abgebildete Konzentrationsprofil nicht einem

einzelnen Zeitpunkt entspricht, sondern einen Zeitraum von hier 11 - 46 s abbildet, da die Doppelschicht ausgehend von der Position 0 (Übergang Glassubstrat/PVAc-Schicht) schrittweise mit IMRS vermessen wird. Des Weiteren wird deutlich, dass das Stoffsystem stark zur Hautbildung neigt und nach 1 h noch ein mittlerer Toluol-Volumenanteil von 25 vol.-% im Film detektiert wird, der sich selbst nach 3 Tagen nur auf 14 vol.-% verringert. Dementsprechend wird nach 3 Tagen auch lediglich eine Filmschrumpfung von 16 μm mit der IMRS-Messtechnik gemessen. Wie bereits die geschlossenen Versuche gezeigt haben, kann am Übergang der beiden unterschiedlichen Polymerphasen ein Sprung im Lösemittelprofil beobachtet werden. Dieser weist einen höheren Toluol-Volumenanteil in der (oberen) PMMA-Phase auf als in der (unteren) PVAc-Phase, wie bereits für geschlossene Doppelschichtversuche mit PMMA(15k) (siehe Abbildung 4.7) beobachtet wurde.

Wie erwartet, liegen die beiden Polymerphasen nach 3 Tagen scharf getrennt voneinander vor, obwohl eine langsame Überströmungsrate sowie eine geringe Temperatur für eine möglichst langsame Trocknung und gleichzeitig kurzkettige Polymere sowie ein hoher anfänglicher Toluol-Volumenanteil für möglichst günstige Interdiffusionsbedingungen gewählt wurden. Es ist zu beachten, dass eine geringere Temperatur aber gleichzeitig auch zu einer langsameren Interdiffusion führt. Die vermeintliche Interdiffusions-Zone zwischen der Position 40-60 μm im Film (nach 3 Tagen) kann durch die Messauflösung erklärt werden (Raupp *et al.*, 2017c).

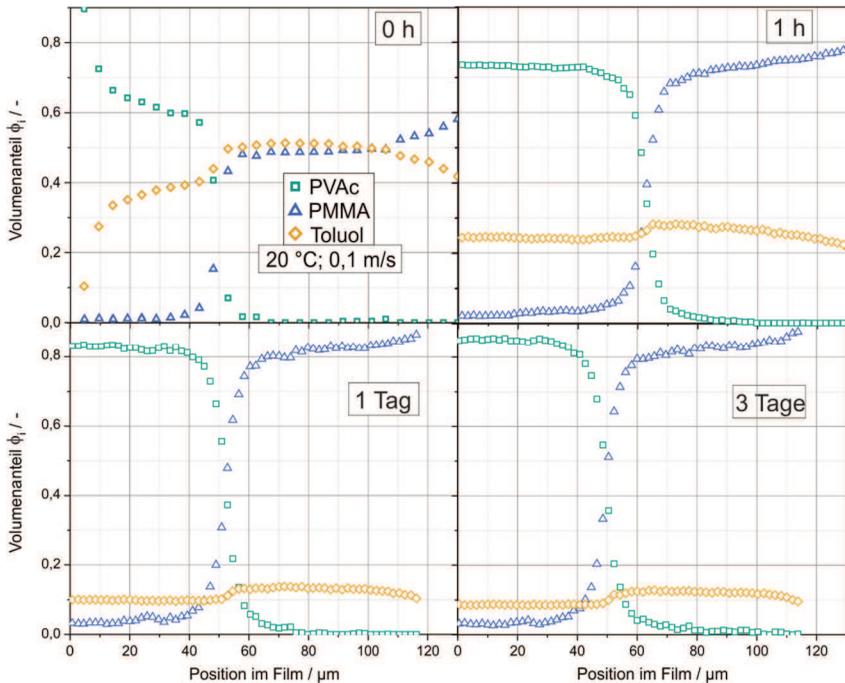


Abbildung 4.21: Trocknungsversuch einer Doppelschicht, bestehend aus einer anfänglich trockenen PVAc15k-Schicht und einem PMMA15k-Toluol Nassfilm (62 vol.-% Tol) bei 20 °C, 0,1 m/s. Das Interdiffusionsverhalten bei gleichzeitiger Trocknung wird direkt nach der Doppelschichtherstellung, nach 1 h, 1 Tag und 3 Tagen mit Hilfe von IMRS-Messungen charakterisiert.

Aufgrund der starken Tendenz zur Hautbildung des binären Toluol-PMMA Systems wird angenommen, dass auch der Trocknungsvorgang der Doppelschicht frühzeitig – abhängig vom anfänglichen Lösemittelgehalt – durch die Lösemitteldiffusion im Film limitiert sein wird. In diesem Fall würde eine Änderung des Gasphasenwiderstands den Trocknungsvorgang nicht beeinflussen und es wird eine ähnlich starke Ausprägung der Interdiffusion erwartet. Zunächst wurde die integrale Trocknungskurve einer PVAc-PMMA Doppelschicht mit der Trocknungskurve einer PMMA-PMMA-Doppelschicht verglichen, jeweils exemplarisch bei 20 °C und einer Überströmungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s. Da in beiden Versuchen die Trockenschichtdicke 55 μm beträgt, wird, wie erwartet, das Diffusionsplateau bei einer ähnlichen mittleren Beladung erreicht (siehe Anhang Abbildung A 34). In beiden Versuchen ist kein ausgeprägter 1. TA zu erkennen.

Dementsprechend ist der Stofftransport bereits zu Beginn der Trocknung filmseitig kontrolliert und kein Einfluss einer höheren Überströmungsgeschwindigkeit zu erwarten. Theoretisch wäre es denkbar, den anfänglichen Toluolanteil zu erhöhen, um den Trocknungsvorgang eher im 1. TA zu beginnen. Die geringe Viskosität der PMMA(15k)-Toluol-Lösungen ermöglicht jedoch keine definierte Applikation von Doppelschichten mit einer anfänglichen Toluol-Beladung von größer $1,0 \text{ g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$. Um den vermutlich vernachlässigbaren Einfluss des Gasphasenwiderstandes neben dem Trocknungs- auch auf das Interdiffusionsverhalten zu überprüfen, wurden zwei Experimente bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, mit einer Überströmungsrate von $0,1 \text{ m/s}$ bzw. $0,5 \text{ m/s}$. Für beide Doppelschichten wurde ein mittlerer anfänglicher Lösemittelanteil von circa 45 vol.-% eingestellt. In Abbildung 4.22 sind die Konzentrationsprofile abgebildet, die sich in den beiden Doppelschichten nach 15 min (links) und 1 h (rechts) Trocknungsdauer ausbildeten. Da die beiden Versuche nicht die identische Schichtdicke aufwiesen, wurde die x-Achse des Experiments bei $0,5 \text{ m/s}$ verschoben, sodass sich der Polymerphasenübergang beider Experimente an der gleichen Position befindet und dadurch ein besserer Vergleich des Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens möglich ist. In den nach 15 min gemessenen Konzentrationsprofilen ist bereits das PMMA(15k) zu einem geringen Anteil von circa 4 vol.-% in die zuvor trockene PVAc-Schicht eindiffundiert, ähnlich wie es für das kurzkettige Polymer bereits in der Untersuchung einer abgeschlossenen Doppelschicht (Abbildung 4.7) beobachtet wurde. Nach einer kurzen Trocknungsdauer von 15 min ist noch ein Unterschied im mittleren Toluol-Volumenanteil von 33 vol.-% für die langsamere Überströmungsrate im Vergleich zu 29 vol.-% für die höhere Überströmungsrate zu erkennen. Je länger die Trocknungsdauer, desto stärker gleichen sich die Profile an. So ist nach 1 h nahezu kein Unterschied zwischen den mit unterschiedlicher Überströmung getrockneten Doppelschichten zu erkennen. Dementsprechend sind auch keine Auswirkungen auf das Interdiffusionsverhalten der beiden Polymerphasen zu beobachten und es bestätigt, dass der gaseitige Stofftransportwiderstand bei diesem Stoffsystem keinen messbaren Einfluss auf das Interdiffusionsverhalten hat.

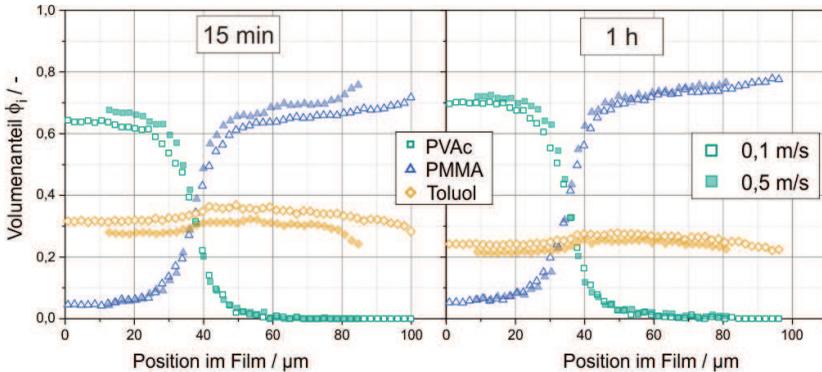


Abbildung 4.22: Zwei ternäre PVAc15k-PMMA15k-Toluol-Trocknungsexperimente (20 °C) bei unterschiedlicher Überströmungsrate im Vergleich nach 1 h. Während die offenen Symbole die Profile der Doppelschicht darstellen, die bei 0,1 m/s getrocknet wurde, kennzeichnen die geschlossenen Symbole die Doppelschicht, welche mit 0,5 m/s überströmt wurde. Das Experiment bei 0,5 m/s wurde auf der x-Achse verschoben, um das Interdiffusionsverhalten beider Experimente besser vergleichen zu können.

Nachfolgend wird (bei konstantem Gasphasenwiderstand) der Einfluss der Temperatur auf das Trocknungs- und Interdiffusionsverhalten diskutiert. Bei einer Erhöhung der Temperatur kommt es zu einem Wettbewerb gegensätzlicher Einflüsse auf die Interdiffusionskinetik und es ist vorab nicht eindeutig, welcher dominieren wird. Zum einen wird erwartet, dass die Polymermobilität mit höherer Temperatur ansteigt und dadurch zu einer schnelleren Interdiffusion führt. Gleichzeitig bedeutet eine höhere Temperatur aber auch einen Anstieg der Lösemitteltrocknung, u. a. aufgrund des erhöhten Dampfdrucks. Als Ergebnis wird der geringere Lösemittelanteil im Film zu einer Abnahme der Polymermobilität und damit zu einem geringeren Interdiffusionsgrad führen. Eine kurze Rechnung zeigt die Erwartungshaltung. Wie in Abbildung 4.23 abgebildet, wurde zunächst die PVAc-PMMA-Doppelschicht vereinfachend als reine PMMA-Schicht aufgefasst und das Lösemittelprofil für einen binären Trocknungsversuch ($\phi_{S,0} = 0,5$; $u = 0,5 \frac{m}{s}$; $d_{PMMA} = 54 \mu m$) nach einer Trocknungszeit von 1 h bei 20 °C (pink durchgezogene Linie) und 40 °C (pink gestrichelte Linie) berechnet (Simulationsmodell NuSFid, wie in Kapitel 4.3). Aufgrund der schnelleren Lösemitteltrocknung bei erhöhter Temperatur liegen die Toluol-Volumenanteile über

der gesamten Filmhöhe bei 40 °C unter den Werten vom Versuch bei 20 °C. Mithilfe dieser Lösemittelprofile und den ermittelten Polymerkinetik-Korrelationen (siehe Gleichung (4.2.2) und Abbildung A 19) wurden für beide Temperaturen die resultierenden Monomerbeweglichkeiten von PVAc (blau) und PMMA (grün) an jeder Position im Film berechnet. Für beide Polymere liegen die berechneten Werte für die Monomerbeweglichkeit bei 40 °C (gestrichelte Linie grün bzw. blau) an jeder Position im Film über der Monomerbeweglichkeit bei 20 °C (durchgezogene Linie grün bzw. blau), trotz der geringeren Toluol-Volumenanteile. Aufgrund dieser exemplarischen Abschätzung wird für die Doppelschichtversuche während der Trocknung tendenziell eine stärker ausgeprägte Interdiffusion bei höheren Temperaturen erwartet.

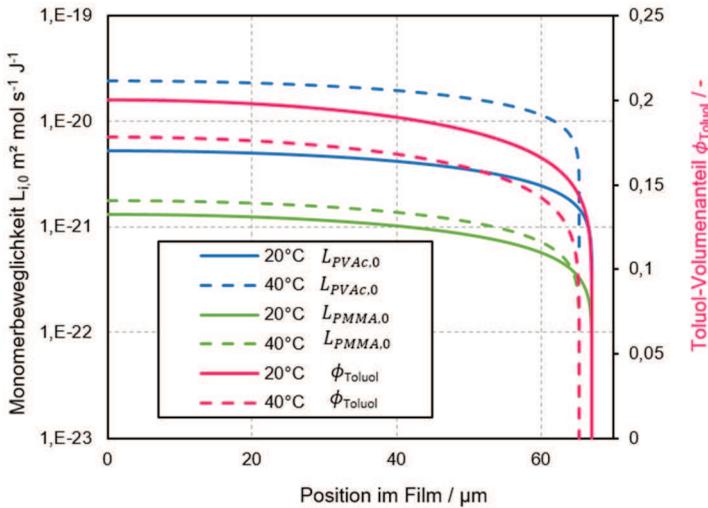


Abbildung 4.23: Abschätzung der gegenläufigen Einflussfaktoren des Toluol-Volumenanteils und der Temperatur auf die Monomerbeweglichkeit der beiden Polymere während einer exemplarischen Trocknung nach 1 h bei 20 °C (durchgezogene Linien) bzw. 40 °C (gestrichelte Linien) mit $\phi_{S,0} = 0,5$; $u = 0,5 \frac{m}{s}$; $d_{PMMA} = 54 \mu m$. Für die Berechnung wurde das Simulationsmodell NuSFid, wie in Kapitel 4.3 verwendet. Man erkennt die starke Abhängigkeit der Monomerbeweglichkeiten vom Toluolanteil und dass die Monomerbeweglichkeit weniger von der Temperatur abhängt.

Zur Überprüfung der Erwartung, dass der Einfluss der höheren Polymermobilität bei höherer Temperatur auf die Interdiffusionskinetik gegenüber dem schneller

100

trocknenden Lösemittel überwiegt, werden in Abbildung 4.24 die gemessenen Profile von zwei Doppelschichten verglichen, die bei 20 °C bzw. 40 °C getrocknet wurden ($\phi_{S,0} = 0,5; u = 0,5 \text{ m/s}$). Links sind die Profile direkt nach der Doppelschichtherstellung abgebildet und rechts nach einer Trockenzeit von 1 h. Für beide Temperaturen kann im anfänglichen Profil das Eindringen des Toluols in die trockene untere PVAc-Schicht beobachtet werden, während sich an der Gas-Flüssig-Phasengrenze ein Gradient aufgrund der Trocknung ausbildet. Die Profile nach 1 h Trocknungsdauer bei 20 °C bzw. 40 °C sind kaum zu unterscheiden. Der Toluol-Konzentrationsgradient ist an der Gas-Flüssig-Phasengrenze für beide Temperaturen ähnlich stark ausgebildet. Dies wurde auch erwartet, da der Temperatureinfluss auf die Toluolbeweglichkeit nur gering ausgeprägt ist (siehe Abbildung 4.20). In beiden Doppelschichten ist erkennbar, dass das PMMA zu circa 6 vol.-% in die untere Schicht diffundiert ist. Doch hinsichtlich des Interdiffusionsgrades ist keine eindeutige Aussage möglich. Die Erwartung aus der Beispielrechnung (siehe Abbildung 4.23) einer breiteren Interdiffusions-Zone für das Doppelschicht-Experiment bei 40 °C kann somit anhand der Messdaten nicht eindeutig bestätigt werden.

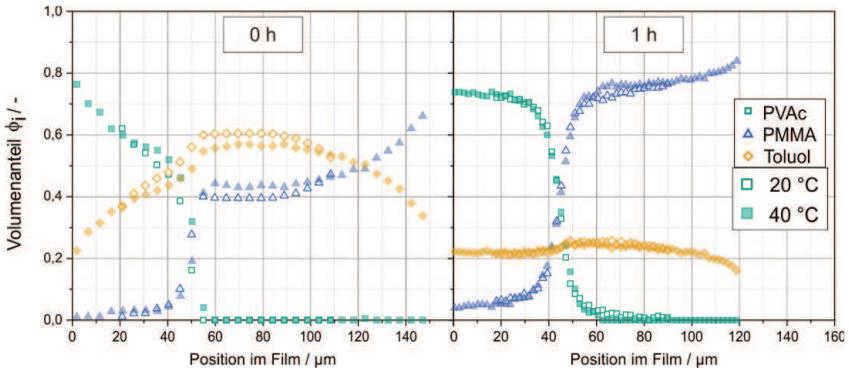


Abbildung 4.24: Zwei ternäre PVAc(15k)-PMMA(15k)-Toluol-Trocknungsexperimente (0,5 m/s) bei unterschiedlichen Temperaturen (20 °C und 40 °C) im Vergleich direkt nach der Herstellung und nach 1 h. Während die offenen Symbole die Profile der Doppelschicht darstellen, die bei 20 °C getrocknet wurde, kennzeichnen die geschlossenen Symbole die Doppelschicht, welche mit 40 °C getrocknet wurde. Es ist kein Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusion und Trocknung zu erkennen.

Da unter den bisher beschriebenen Trocknungsbedingungen (Überströmung, Temperatur) selbst bei kleinen molaren Massen für beide Polymere (PVAc(15k)-PMMA(15k)) keine Interdiffusion zu beobachten ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass dies auch bei höheren molaren Massen nicht der Fall sein wird. Um den Stofftransport der Polymere während der Trocknung ausführlicher beobachten zu können, wird die Trocknungsrate reduziert, wodurch die Lösemittelabnahme und somit auch die Verringerung der Polymermobilität verlangsamt werden. Zur Reduktion der Trocknungsrate wurde eine ternäre Doppelschicht auf 20 °C temperiert und mithilfe einer umgedrehten Petrischale abgedeckt und somit keiner definierten Überströmungsrate ausgesetzt, wodurch sich Toluol in der Gasphase anreichert. Infolge sinkt der Partialdruckgradient des Lösemittels in der Gasphase und die Trocknungsrate wird entsprechend reduziert. Durch den langsameren Trocknungsprozess kann die Interdiffusion genauer untersucht werden. In Abbildung 4.25 sind die gemessenen Konzentrationsprofile einer PVAc(15k)-PMMA(15k)-Toluol-Doppelschicht kurz nach der Herstellung (ca. 120 s nach Applikation) sowie nach 1 h abgebildet. Nach einstündiger Versuchsdauer hat sich der mittlere Toluol-Volumenanteil von 56 vol.-% auf 47 vol.-% verringert, wobei nur ein geringer Lösemittelgradient am Übergang zur Gasphase erkennbar ist, woraus geschlossen werden kann, dass sich das kleine Gasvolumen innerhalb der Petrischale schnell mit Toluol des Nassfilms aufsättigt und infolgedessen die Trocknungsgeschwindigkeit reduziert. Durch den nach 1 h noch relativ hohen Toluol-Volumenanteil kann eine Verbreiterung der Interdiffusionszone im Vergleich zur Ausgangssituation beobachtet werden. Während anfangs das PVAc ab 50 µm nicht mehr detektiert werden konnte, war es 1 h später bereits bis zu einer Höhe von 80 µm in den PMMA-Film eindiffundiert.

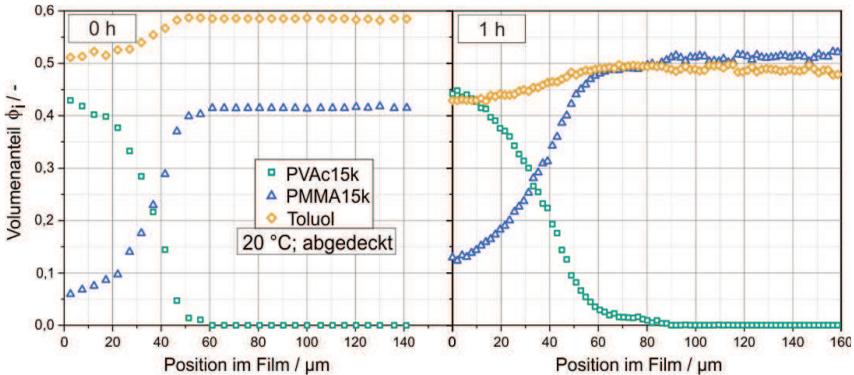


Abbildung 4.25: Konzentrationsprofile einer PVAc(15k)-PMMA(15k)-Toluol-Doppelschicht kurz nach der Herstellung (links) und nach 1 h (rechts) bei 20 °C. Die Doppelschicht wurde direkt nach der Herstellung mit einer umgedrehten Petrischale abgedeckt, um die Trocknung zu verlangsamen. Durch die reduzierte Trocknung, ist die Monomerbeweglichkeit ausreichend hoch, um eine Interdiffusion bereits nach 1 h messen zu können.

Als Folge der geringen Anfangsbeladung bei den PVAc-PMMA-Toluol Trocknungsexperimenten ist der Trocknungsprozess der ternären Trocknungsversuche frühzeitig filmseitig limitiert. Dementsprechend zeigen unterschiedliche Gasphasenwiderstände kaum einen Einfluss auf das Trocknungs- und Interdiffusionsverhalten. Eine Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 40 °C bei gleicher Überströmungsgeschwindigkeit steigert die Monomerbeweglichkeit der Polymere, verursacht aber gleichzeitig eine schnellere Lösemitteltrocknung. Am Übergang zur Gasphase bildet sich für beide Temperaturen nach 1 h Trocknungszeit der Toluol-Konzentrationsgradient ähnlich stark aus, was aufgrund des geringen Temperatureinflusses auf die Toluolbeweglichkeit auch so erwartet wurde. Die Messdaten ermöglichen keine eindeutige Aussage bezüglich des Temperatureinflusses auf das Interdiffusionsverhalten. Nur bei einer sehr milden Trocknung durch Abdeckung einer Doppelschicht mit einer Petrischale konnte eine Interdiffusion parallel zur Trocknung beobachtet werden.

5 Modellierung der Interdiffusion während der Trocknung

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse zur Interdiffusion in Polymer-Doppelschichten ohne Trocknung sowie das Modell zur Beschreibung der Trocknung von binären Polymer-Lösemittel-Systemen zusammengeführt. Nach der Validierung der Modellierung an den Grenzfällen der binären Polymer-Lösemittel-Trocknung und der Interdiffusion des ternären Systems ohne Trocknung folgt der Vergleich der simulierten Vorhersage mit experimentellen Ergebnissen zum Interdiffusionsverhalten einer Polymer-Doppelschicht während der Trocknung.

5.1 Validierung des ternären Modells

Für die Validierung des ternären Modells erfolgt der Abgleich mit NuSFid (Schabel, 2004; Scharfer *et al.*, 2007), der numerischen Routine, die bereits vielfach anhand von Messdaten verifiziert wurde. Diese Routine wurde in Excel-VBA geschrieben und nutzt Fick'sche Diffusion zur Beschreibung der Lösemitteldiffusion im Film während der Trocknung, basierend auf einem sog. Polymerkoordinatensystem (Saure *et al.*, 1998). In dieser Arbeit wurde für die Entwicklung der Simulation zur Beschreibung der ternären Interdiffusion während der Trocknung schrittweise vorgegangen und zunächst ein binäres Trocknungsprogramm entwickelt, das auf Fick'scher Diffusion beruht, aber den Trocknungsvorgang in einem kartesischen Koordinatensystem berechnet. Genutzt wird zur Lösung der partiellen Differentialgleichung der PDEPE-Solver, welchen die MatLab-Umgebung zur Verfügung stellt. Ein beispielhafter Trocknungsversuch wurde mit beiden Routinen gerechnet und der Vergleich ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Es kann gezeigt werden, dass die gleichen Anfangs- und Randbedingungen für die beiden Simulationsmodelle basierend auf Fick'scher Diffusion in Polymerkoordinaten (rosa) und kartesischen Koordinaten (blau) den gleichen Trocknungsverlauf ergeben. Das Verhalten im 1. TA kann zudem durch Bilanzierung mit einem konstanten Massenstrom in die Gasphase (rot) abgeschätzt werden und bestätigt das Ergebnis der beiden Routinen. Auch die weiteren Entwicklungsstufen der Routine zur Verwendung des Onsager-Ansatzes, um den

Diffusionsstrom zu beschreiben (grün), sowie die Nutzung der kommerziellen Software NAG Toolbox (D03PC Solver) (hellblau) resultiert (analog zur numerischen Simulation mit NAG und FORTRAN von Schabel (2004)) in den identischen Ergebnissen sowohl integral als auch bezüglich der sich im Film ausbildenden Konzentrationsprofile. Somit kann die entwickelte Simulation zur Beschreibung des Trocknungsverhaltens, basierend auf dem Onsager-Ansatz in einem kartesischen Koordinatensystem, welche die NAG-Library nutzt um die hergeleiteten partiellen Differentialgleichungen zu lösen, als erfolgreich validiert und gezeigt werden.

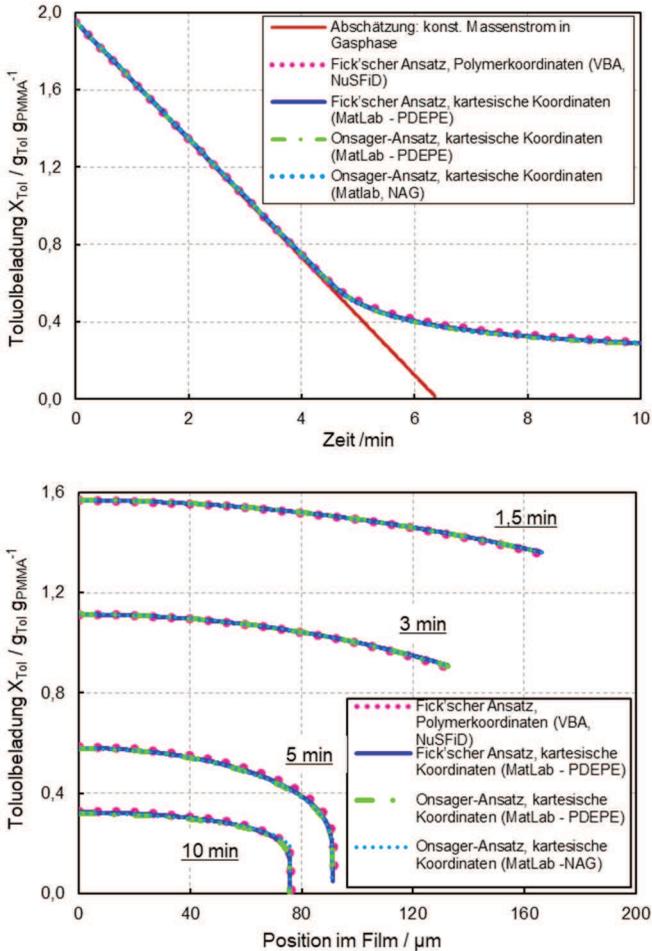


Abbildung 5.1: Vergleich verschiedener Ansätze zur Vorhersage des Interdiffusionsverhaltens einer Doppelschicht während der Trocknung. Ein fiktiver Trocknungsversuch ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\beta = 3,0 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$, $X_0 = 1,95 \frac{g_{Tol}}{g_{PMMA}}$, $h_0 = 200 \mu m$) wurde mit den unterschiedlichen Simulationsroutinen berechnet. Die Ergebnisse sind zum Vergleich oben integral und unten lokal dargestellt. Da dieselben Trocknungsbedingungen zu den identischen Trocknungsverläufen führen, ist die entwickelte Routine, basierend auf dem NAG-Solver (hellblau) erfolgreich validiert.

Neben der Validierung der Simulationsroutine hinsichtlich der korrekten Beschreibung des Trocknungsverhaltens binärer Filme wurde nachfolgend das berechnete Interdiffusionsverhalten der Doppelschichten überprüft. Hierfür wird exemplarisch ein „abgeschlossenes“ Doppelschicht-Experiment – ohne Trocknung – berechnet und die Ergebnisse werden mit denen einer Vorgängerarbeit von Raupp (gestrichelte Linien) sowie mit experimentellen Daten verglichen. Es ist zu berücksichtigen, dass die Simulation von Raupp noch einige Vereinfachungen beinhaltet, so wird mit einem zeitlich konstanten Lösemittelanteil gerechnet und dementsprechend auch konstante Werte für die Monomerbeweglichkeiten beider Polymere sowie für das Phasengleichgewicht verwendet. Für die Lösemittelbeweglichkeit wurde ein Wert gewählt der dem Hundertfachen der Monomerbeweglichkeit der Polymere entspricht. In Abbildung 5.2 ist der Doppelschichtversuch bei 20 °C aus Kapitel 4.2.3 um die Konzentrationsprofile ergänzt, welche mit der Simulationsroutine dieser Arbeit erhalten werden (durchgezogene Linien). Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten sowie beider Simulationsmodelle. Es sind nur minimale Unterschiede im PMMA- und im PVAc-Verlauf nach 3 Tagen zu erkennen. Sie können dadurch erklärt werden, dass in dem neu entwickelten Simulationsmodell an jeder Gitterstelle die ermittelten Korrelationen für die Stofftransportkinetik-Größen (Monomerbeweglichkeiten von PMMA und PVAc, sowie Toluol-Beweglichkeit) sowie das thermodynamische Gleichgewicht der beiden Polymerphasen mit Toluol berücksichtigt werden. Im Vergleich dazu wird für die Simulationsroutine der Vorgängerarbeit jeweils ein konstanter Wert für das gesamte Doppelschicht-Experiment verwendet.

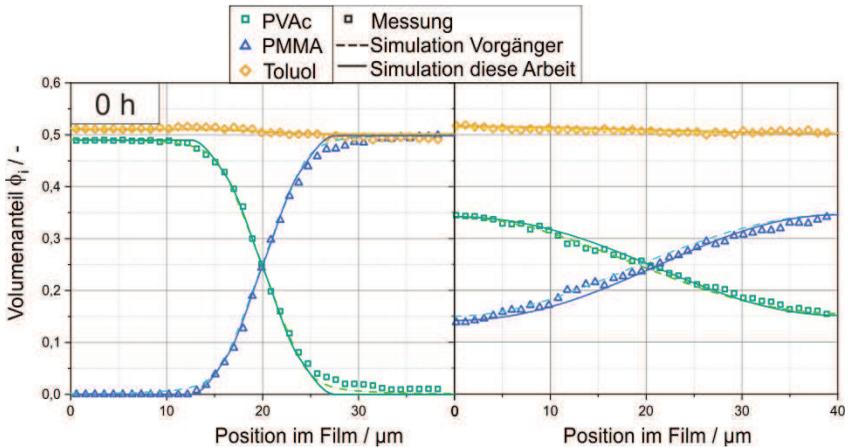


Abbildung 5.2: Vergleich des geschlossenen Doppelschicht-Experiments bei 20 °C aus Kapitel 4.2.3 (PVAc100k-PMMA120k) mit den berechneten Verläufen des Vorgänger-Simulationsmodells (gestrichelte Linien) sowie mit den Ergebnissen der Simulation dieser Arbeit (durchgezogene Linien).

Nach der erfolgreichen Validierung des Trocknungsvorgangs am binären System mit vorherigen Simulationsroutinen sowie nach erfolgreicher Überprüfung des Interdiffusionsverhaltens unter Ausschluss einer Trocknung mit dem Vorgänger-Modell wurde zudem eine Gitterstudie durchgeführt. Hierfür wurde ein beispielhafter ternärer Trocknungsversuch mit einem Gitternetz von 100, 200, 500 und 1000 Zellen berechnet und die Ergebnisse wurden miteinander verglichen (siehe Anhang Abbildung A 36). Wird ein Gitter mit $N_z = 100$ gewählt, ist dieses zu grob, um die starken Gradienten am Übergang der beiden Polymerphasen fehlerfrei abzubilden; es resultieren Oszillationen. Wird jedoch eine Gitterweite von 200 oder größer gewählt, werden identische Ergebnisse - unabhängig von der Gitterweite N_z - erhalten. Um einen Einfluss der Gitterweite auf die berechneten Ergebnisse ausschließen zu können, wurde für die folgenden Simulationen eine Zellenzahl von $N_z = 500$ gewählt.

5.2 Vergleich der ternären Simulation mit experimentellen Daten

Das erweiterte Simulationsmodell zur Vorhersage der Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht während der Trocknung erfordert als Eingabe-Stoffgrößen die konzentrationsabhängigen Polymer-Lösemittel-Wechselwirkungsparameter, welche im Rahmen von Kapitel 4.1.2 ermittelt wurden, um das thermodynamische Verhalten des PVAc-PMMA-Toluol Systems zu beschreiben. In den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 wurde der Einfluss der Molmasse für Polymere kleiner der kritischen Molmasse sowie der Einfluss der Temperatur auf das Interdiffusionsverhalten von PVAc-PMMA unter Anwesenheit eines konstanten Toluol-Volumenanteils untersucht. Die ermittelten konzentrations- und temperaturabhängigen Korrelationen dienen als Eingabe-Stoffgröße zur Berücksichtigung der Interdiffusionskinetik. Zudem wurde das Diffusionsverhalten von Toluol in einem PMMA-Film evaluiert und ein konzentrations- sowie temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient ermittelt. Die in eine Toluol-Beweglichkeit überführte Stoffgröße ist erforderlich (siehe Kapitel 4.3), um den ternären Trocknungsprozess korrekt beschreiben zu können. Es wird erwartet, dass die entwickelte ternäre Simulation zur Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht während der Trocknung eine Vorhersage der gemessenen Konzentrationsprofile der drei Komponenten für unterschiedliche Trocknungsbedingungen zu beliebigen Zeitpunkten ermöglicht. Die Messung eines kompletten Konzentrationsprofils kann je nach Doppelschichtdicke und eingestellter Schrittweite über 100 s dauern. Würde dieses gemessene Konzentrationsprofil mit einem simulierten Profil zu einem einzelnen Zeitpunkt, beispielsweise dem mittleren Messzeitpunkt, verglichen werden, sind Abweichungen an der Filmunter- und Oberseite zu erwarten. Zur Berücksichtigung des zeitlichen Verzugs, der durch das Belichten und Verschieben des Fokuspunkts zustande kommt, wird aus der Gesamtheit der berechneten Profile ein aus den Volumenanteilen des Messzeitraums zusammengesetzter Vektor erstellt, welcher als „simuliertes Profil“ mit den Messdaten verglichen wird. Genauere Informationen zum Vorgehen sind im Anhang zu finden (Abbildung A 39).

In Abbildung 5.3 ist der Vergleich zwischen den experimentellen Daten eines ternären PVAc100k-PMMA120k-Toluol-Trocknungsversuchs und der mit den entsprechenden Versuchsdaten prädiktiv simulierten integralen Trocknungskurve (Linie) gezeigt. Die eingestellten experimentellen Trocknungsbedingun-

gen ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 4,7\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$) wurden als Eingabeparameter für die Simulation gewählt. Die Startbeladung für die Simulation von $1,6\text{ g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$ wurde durch Extrapolation der experimentellen Werte zum Versuchsstart bestimmt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der simulierten Vorhersage des Trocknungsverhaltens und den experimentellen Werten gegeben. Wie basierend auf den binären PMMA-Toluol-Trocknungsversuchen vermutet, ist der Trocknungsvorgang frühzeitig durch den filmseitigen Stofftransport limitiert. Die Simulation sagt sehr genau den gemessenen Übergang vom 1. TA zum 2. TA zwischen 6 und 7 Minuten voraus.

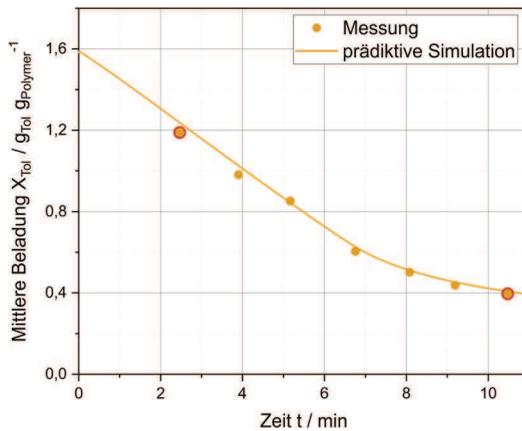


Abbildung 5.3: Vergleich einer vorhergesagten integralen Trocknungskurve (Linie) und Messdaten (Punkte) für einen ternären PVAc(100k)-PMMA(120k)-Toluol-Trocknungsversuch ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 4,7\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$). Der Vergleich der Konzentrationsprofile für den ersten und letzten Messpunkt (rot markiert) ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

In Abbildung 5.4 ist der Vergleich zwischen den gemessenen (Symbole) und den prädiktiv simulierten Konzentrationsprofilen (Linien) für eine Trocknungszeit von 2,5 min (links) und 17 min (rechts) für die markierten Zeitpunkte des Trocknungsversuches aus Abbildung 5.3 dargestellt.

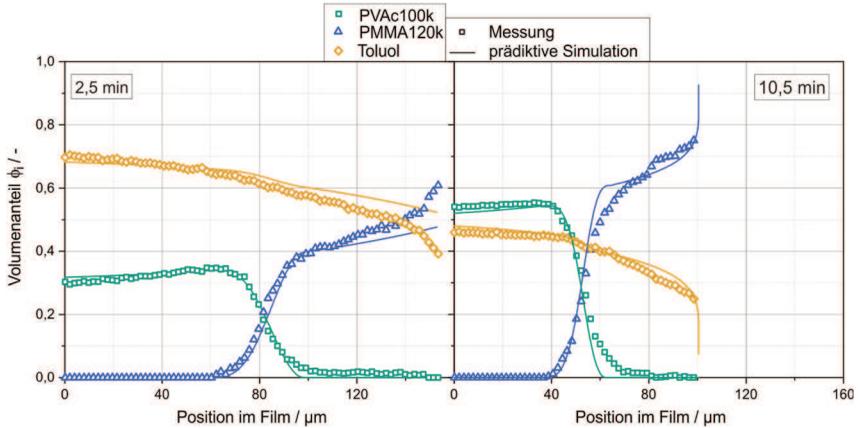


Abbildung 5.4: Vergleich der gemessenen Konzentrationsprofile eines ternären PVAc(100k)-PMMA(120k)-Toluol-Versuchs (Symbole) und vergleichend die per Simulation vorhergesagten Profile (Linie). Links: der Vergleich nach einer Trocknungszeit von 2 min, rechts: nach 20 min. Trocknungsbedingungen: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 4,7\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, $d_{\text{PVAc}} = 28,5\text{ }\mu\text{m}$, $d_{\text{PMMA}} = 32,5\text{ }\mu\text{m}$.

Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem vorhergesagten Verlauf mithilfe des neu entwickelten Simulationsmodells und den experimentellen Daten. Für den ersten Messpunkt nach 2,5 min ist der Konzentrationsgradient am Übergang zur Gasphase stärker ausgebildet als in der Simulation. Die Simulation berücksichtigt die Zeitdauer, die benötigt wird, um den kompletten Tiefenscan durchzuführen, d. h. der dargestellte Simulationsverlauf setzt sich aus simulierten Profilen vom Zeitpunkt 98-198 s zusammen. Dass bei der Messung die Trocknung am Rand bereits weiter fortgeschritten scheint, kann durch den Zeitverzug beim Messstart – bedingt durch den experimentellen Ablauf (Nassfilm rakeln, Laser/Messung starten) – erklärt werden. Beim Vergleich zwischen prädictiver Simulation und Messung nach 10,5-minütiger Trocknungszeit fällt auf, dass die in der Realität erfolgte Filmschrumpfung bis auf $2\text{ }\mu\text{m}$ genau vorausgesagt werden kann. Auch die vorausgesagte Toluol-Konzentration stimmt sehr gut mit den gemessenen Werten überein, wie aufgrund des passenden integralen Verlaufs erwartet werden konnte. Dementsprechend werden auch die Volumenanteile der beiden Polymere korrekt vorausberechnet, sowie die Position der Interdiffusionszone. Die Trockenschichtdicke entspricht für beide Polymere dem jeweiligen Anfangswert – $28,5\text{ }\mu\text{m}$ unten und $32,5\text{ }\mu\text{m}$ oben –, womit die Massenerhaltung gegeben ist.

In Abbildung 5.5 ist ein Vergleich von Experiment und Simulation für das kurz-kettige Stoffsystem PVAc15k-PMMA15-Toluol gezeigt. Als Eingangsparameter wurden die thermodynamischen Wechselwirkungsparameter verwendet, welche durch unabhängige Messungen mit dem langkettigen System bestimmt wurden. Es wird erwartet, dass hiermit der Lösemittelsprung zwischen den beiden Polymerphasen nicht perfekt beschrieben werden kann, da sich bei den kurz-kettigen Doppelschicht-Experimenten ohne einen Trocknungsschritt gezeigt hat, dass das PVAc mehr Toluol „speichert“ (siehe Abbildung 4.7). Um die Unabhängigkeit der Simulation zu gewährleisten wird keine Anpassung der Wechselwirkungsparameter vorgenommen, auch wenn dieses Vorgehen eine bessere Beschreibung der Versuchsdaten ermöglichen würde.

Für die Vorhersage wurde die Korrelation der Monomerbeweglichkeiten eingesetzt, welche anhand der geschlossenen Doppelschicht-Experimente mit Polymeren mit einer Molmasse kleiner der kritischen molaren Masse ermittelt wurden.

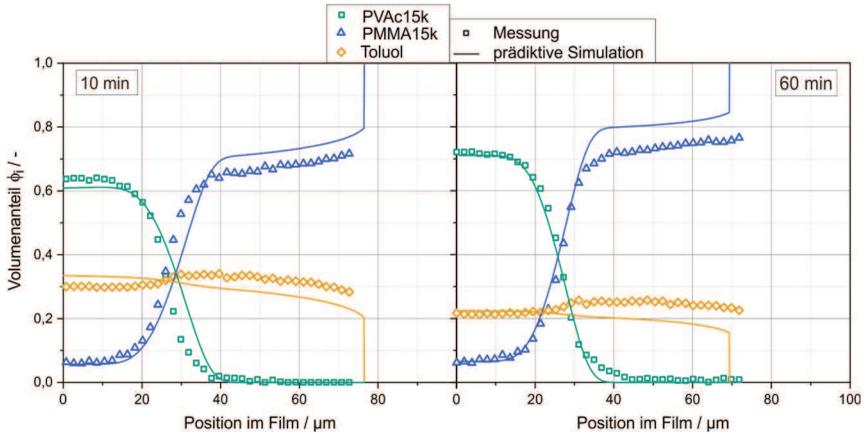


Abbildung 5.5: Vergleich der gemessenen Konzentrationsprofile eines ternären PVAc(15k)-PMMA(15k)-Toluol-Versuchs (Symbole) und vergleichend die per Simulation vorhergesagten Profile (Linie). Links: der Vergleich nach einer Trocknungszeit von 10 min, rechts: nach 60 min. Trocknungsbedingungen: ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 5,5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$, $d_{\text{PVAc}} = 18 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{\text{PMMA}} = 32 \text{ }\mu\text{m}$.)

Die Ergebnisse des Interdiffusionsversuchs mit gleichzeitiger Trocknung bestätigen die Erkenntnisse, welche anhand des Vergleichs für ein Doppelschicht-Experiment mit langkettigen Polymeren gewonnen wurden. Die entwickelte Simulation, bei der es sich ausschließlich um eine Vorhersage handelt, ist in der Lage, die Gesamtfilmschrumpfung sowie die Volumenanteile der drei Komponenten korrekt zu beschreiben, sowohl für unterschiedliche Trocknungsbedingungen als auch Filmdicken und sogar Polymer-Molmassen. Die leichten Abweichungen in der Filmdicke zwischen Simulation und Experiment können dadurch erklärt werden, dass die experimentellen Trockenschichtdicken beider Polymere nach 60 min um 2-3 μm größer sind als bei den Profilen nach 10 min. Möglicherweise zieht sich das kurzketzige Polymersystem während des Trocknungsvorgangs lateral zusammen, wodurch die Filmdicke scheinbar weniger schrumpft. Für die Simulation wurden Werte zwischen diesen beiden Grenzen gewählt. Aus diesem Grund erscheint die simulierte Filmdicke nach 10 min etwas zu groß, hingegen nach 60 min etwas zu gering gewählt. Die korrekte Vorhersage des gemessenen integralen Trocknungsverlaufs ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die beiden Zeitpunkte, für welche die Konzentrationsprofile in Abbildung 5.5 dargestellt sind, sind mit einem roten Kreis markiert. Beim Vergleich der integralen Trocknungsverläufe scheint der simulierte Verlauf schneller zu trocknen als der gemessene Verlauf. Die Konzentrationsprofile haben hier jedoch gezeigt, dass dies auch

durch den umgekehrt berechneten Toluolsprung zwischen den beiden Polymerphasen erklärt werden kann.

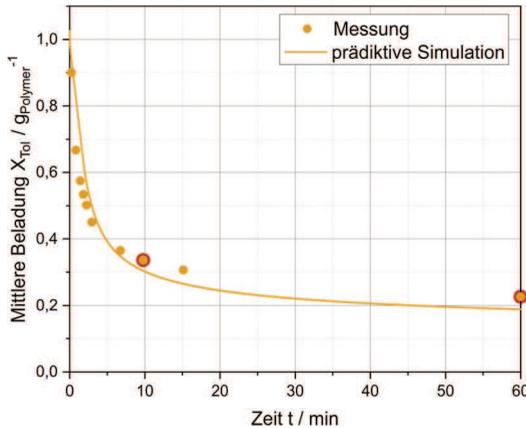


Abbildung 5.6: Vergleich der vorhergesagten integralen Trocknungskurve (Linie) und Messdaten (Punkte) für den ternären PVAc15k-PMMA15k-Toluol-Trocknungsversuch, dessen Profile in Abbildung 5.5 dargestellt sind. ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 5,5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$).

5.3 Fallstudien und Grenzfälle der ternären Modellierung

Im Rahmen dieses Kapitels sollen mithilfe der entwickelten Simulation einige Fallstudien und Grenzfälle betrachtet werden, um die Bedeutung der gewonnenen Erkenntnisse für verschiedene Anwendungen aufzuzeigen.

Beim ersten Beispiel wird der interessanten Frage nachgegangen, was der Erkenntnistransfer für die 3D-Drucktechnologie bedeutet. Bei Fertigungsverfahren wie dem „Fused Deposition Modeling“ (FDM) werden Bauteile Schicht für Schicht aus geschmolzenen Polymeren (ohne Lösemittel) hergestellt. Um eine ausreichende Stabilität der Bauteile in vertikaler Richtung (Haftung) sicherzustellen, ist eine ausreichende Polymerinterdiffusion der einzelnen Schichten erforderlich. Daran angelehnt wurde mithilfe der Simulation berechnet, wie schnell z.B. zwei reine PMMA-Schichten ineinander diffundieren, wobei die Anfangs- und Randbedingungen der Simulation möglichst nach den realen Bedingungen des Fertigungsverfahrens eingestellt wurden. Extruder-Temperaturen liegen laut

Herstellerangaben von PMMA-Filamenten zwischen 235 – 265 °C. Es wurde für die Monomerbeweglichkeit die ermittelte Korrelation von PMMA (siehe Abbildung A 19) für eine Temperatur von 250 °C und einen Lösemittelanteil gegen null (d.h. reine Schmelze) extrapoliert und mit einer Schichtdicke von 1,75 mm gerechnet (siehe Homepage „www.filamentworld.de“). Da für diese Bedingungen war auch nach 1 Woche keine signifikante Interdiffusion bei der Simulation zu erkennen war, wurde die Doppelschichtdicke auf jeweils 0,5 mm verringert und die Monomerbeweglichkeit auf einen Wert entsprechend einem Lösemittelanteil von 5 vol.-% erhöht. Hiermit ergeben sich die in Abbildung 5.7 berechneten Konzentrationsprofile: zu Beginn (schwarze Linie), nach 1 Woche (blaue Linie) und nach 2 Wochen (rosa Linie). Zur besseren Beurteilung des Interdiffusionsverhaltens ist rechts in der Abbildung eine Vergrößerung des rot markierten Übergangsbereichs der beiden Polymerphasen gezeigt.

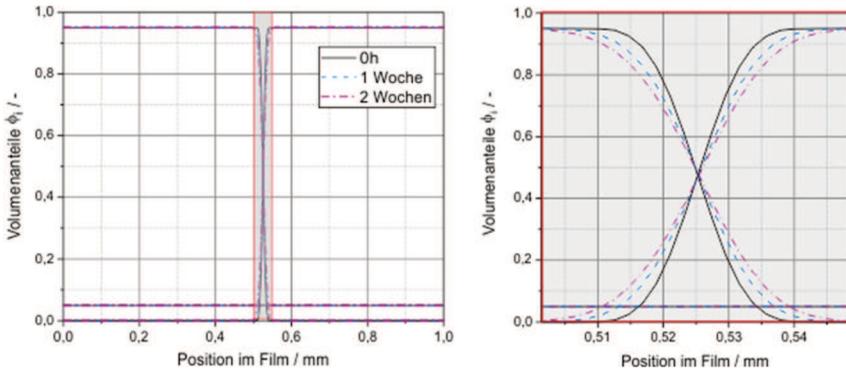


Abbildung 5.7: Simulierter Grenzfall der Interdiffusion zweier 0,5 mm dicker PMMA-Schichten bei einem Toluol-Anteil von 5 vol.-%. Links: Bei der Betrachtung der gesamten Doppelschicht ist nach 2 Wochen keine Verbreiterung der Interdiffusionszone erkennbar in der Auftragung von 0 – 1 mm. Rechts: Vergrößerung des Übergangsbereichs (0,50 – 0,55 mm) der beiden Polymerphasen des linken Diagramms (rotes Rechteck).

Aufgrund der vergleichsweise geringen Interdiffusion kann gefolgert werden, dass die innerhalb dieser Arbeit bestimmte Stofftransport-Kinetik von in Toluol gelöstem PMMA innerhalb einer PVAc-Schicht nicht geeignet ist, das Interdiffusionsverhalten einer PMMA-Schmelze vorherzusagen. Es ist anzunehmen, dass der größte Fehler bei der Extrapolation der Temperatur-Korrelation auf 250 °C entsteht, welche im Bereich von 20 - 40 °C aufgestellt wurde. Es ist da-

von auszugehen, dass der Temperatureinfluss der Interdiffusions-Kinetik oberhalb von T_g ($T_{g,PMMA} = 97\text{ }^\circ\text{C}$, siehe Anhang A14) eine andere Abhängigkeit aufweist.

Beim zweiten Beispiel wird ein anderes 3D-Druckverfahren adressiert: für das Fertigungsverfahren „PolyJet“ werden wie bei einem Tintenstrahldrucker flüssige Monomere auf bereits polymerisierte Schichten aufgesprüht und mittels UV-Licht ausgehärtet. Angelehnt an dieses Vorgehen, wird im nächsten Beispiel der Grenzfall simuliert, dass Monomereinheiten von Methacrylsäuremethylester (MMA) in eine polymerisierte Schicht (PMMA120k) diffundieren und berechnet, wie schnell diese bei einer Temperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ in der unteren Schicht vorliegen. Hierbei wird erstens der Fall ohne Trocknungsvorgang (siehe Abbildung 5.8, links), sowie zweitens der Fall unter Berücksichtigung eines Trocknungsvorgangs mit einem Wärmeübergangskoeffizient $\alpha = 4,4\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ (siehe Abbildung 5.8, rechts), berechnet. Da die Schichtdicken laut Patent zum „PolyJet“-Prozess (DE102014007562A1) ca. $16\text{ }\mu\text{m}$ betragen, wird simuliert, wie eine obere MMA-Schicht (mit $16\text{ }\mu\text{m}$ Trockenschichtdicke) mit zwei unteren bereits polymerisierten PMMA-Schichten (zusammen $32\text{ }\mu\text{m}$ Trockenschichtdicke) interdiffundiert. Da über die genaue Zusammensetzung bei den Herstellern keine Angaben zu finden sind, wird hier mit einem Lösemittelanteil von 20 vol.-% gerechnet. Die berechneten Konzentrationsprofile geben eindeutig das erwartete asymmetrische Diffusionsverhalten aufgrund des unterschiedlichen Polymerisationsgrads und somit der unterschiedlichen Mobilität wieder. In der entwickelten Simulation ist der Onsagerkoeffizient indirekt proportional zum Polymerisationsgrad (siehe Gleichung (2.2.13)). Für die abgeschlossene Doppelschicht – ohne Trocknung – (rechtes Diagramm) ist das MMA (obere Schicht, hellblau) trotz des geringen Toluol-Volumenanteils von 20 vol.-% bereits nach 1 Tag (durchgezogene Linien) bis zur Unterseite des PMMA(120k)-Films diffundiert. Dies entspricht einer Strecke von $40\text{ }\mu\text{m}$. Dahingegen ist das polymerisierte PMMA120k in der gleichen Zeit lediglich $12\text{ }\mu\text{m}$ in die MMA-Phase diffundiert. Wird für die gleiche Ausgangssituation nun ein überlagerter Trocknungsvorgang berücksichtigt, ist das asymmetrische Interdiffusionsverhalten weniger markant ausgeprägt. Aufgrund des trocknenden Lösemittels (d.h. abnehmender Lösemittelanteil im Film) ist die Interdiffusion deutlich reduziert, die MMA-Phase ist nur um die Hälfte der Strecke in die PMMA-Phase diffundiert.

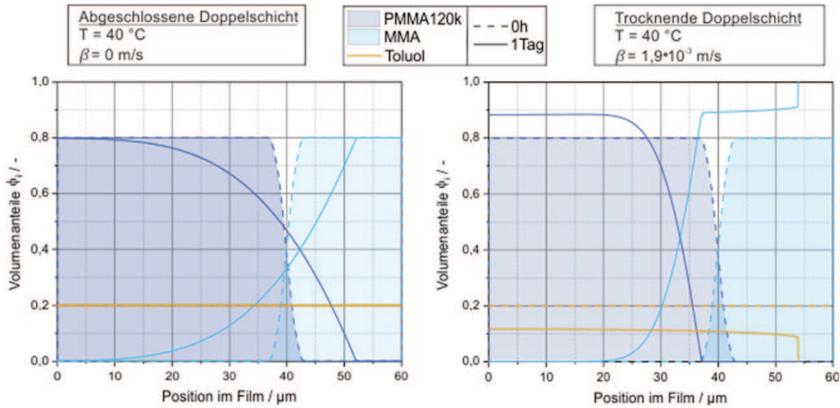


Abbildung 5.8: Simulierter Grenzfalle der Interdiffusion eines nicht-polymerisierten MMA-Films (hellblau) und einer polymerisierten PMMA120k-Schicht (dunkelblau). Links: das Interdiffusionsverhalten einer ohne Trocknung. Rechts: die Profile einer Doppelschicht mit identischer Ausgangssituation, aber mit überlagerter Trocknung ($\alpha = 4,4 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$), beide Vorgänge bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Rechts ist die Abnahme des Toluolanteils aufgrund der Trocknung zu erkennen, es resultiert eine langsamere Interdiffusion.

Im dritten Beispiel wird überprüft, ob auch das Interdiffusionsverhalten von Doppelschichten mit Trockendicken im Nanometerbereich berechnet werden kann, wie sie bei Organischen Leuchtdioden verwendet werden. Hierfür wurde zunächst vom Standardsystem PMMA(120k)-PVAc(100k) ausgegangen und analoge Trocknungsbedingungen gewählt wie in Abbildung 5.4 (d. h. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 4,7 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$). Es wurde jedoch für beide Polymerphasen die Trockenschichtdicke um den Faktor 1000 von der Mikrometer- auf die Nanometerskala reduziert ($d_{\text{PVAc}} = d_{\text{PMMA}} = 40 \text{ nm}$). Da die Materialien, welche in der Organischen Elektronik eingesetzt werden, meist eine geringe Löslichkeit aufweisen, sind Lösemittelanteile von 90 vol.-% durchaus üblich (Merklein *et al.*, 2019b)¹ und wurden deshalb für diesen Grenzfalle der Simulation gewählt. Die berechneten Konzentrationsprofile sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten in Abbildung 5.9 abgebildet. Bereits nach 5 ms sind beide Polymere in die jeweils andere Polymerphase eindiffundiert, nach 100 ms ist kein Konzentrationsgradient mehr erkennbar. Dahingegen sind die Auswirkungen des Trocknungsvorgangs wie Filmschrumpfung und Verringerung des Toluol-Volumenanteils erst nach 1000 ms ersichtlich. Für diese Versuchsbedingungen findet die Interdiffusion so-

mit um 3 Größenordnungen schneller statt als die Trocknung. Basierend auf diesem Ergebnis ist davon auszugehen, dass auch durch eine stark erhöhte Trocknungsrate eine Interdiffusion thermodynamisch mischbarer Nanoschichten nicht verhindert werden kann. Das gilt insbesondere dann, wenn man berücksichtigt, dass die in der Organischen Elektronik eingesetzten Small Molecule Materialien deutlich kleinere Molmassen von beispielsweise 655 g/mol (TPBi, Sigma Aldrich) gegenüber von 120.000 g/mol (PMMA) aufweisen und somit die Interdiffusion tendenziell noch schneller abläuft als in der Beispielrechnung. Dies wurde in Vorgängerarbeiten (Peters, 2015; Raupp, 2017) beobachtet, aber konnte bisher noch nicht rechnerisch gezeigt werden.

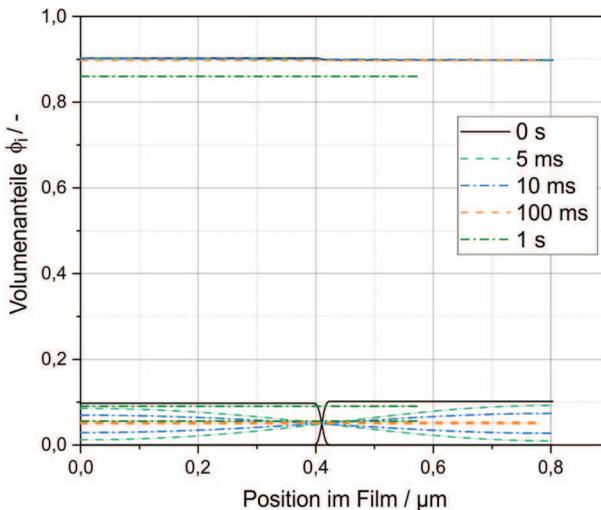


Abbildung 5.9: Vergleich von Interdiffusions- und Trocknungskinetik. Simulierter Grenzfall 3: der Interdiffusion und Trocknung ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 4,7\text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$) einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Toluol Doppelschicht mit jeweils einer Trockenschichtdicke von 40 nm und einem Toluol-Volumenanteil von 90 vol.-%. Nach 5 ms liegen die Polymere in der jeweils anderen Polymerphase vor, nach 100 ms sind die Phasen ausgeglichen. Die Filmschrumpfung aufgrund der Trocknung ist jedoch erst nach 1 s ersichtlich.

Um zu überprüfen, ob auch bei extremen Trocknungsbedingungen die Interdiffusionskinetik schneller ist als die Trocknungskinetik, wurde die Simulation von Grenzfall 3 (siehe Abbildung 5.9) nochmal gerechnet und ausschließlich der

Wärmeübergangskoeffizient um ca. einen Faktor 20 auf $100 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ erhöht. In Abbildung 5.10 ist das Ergebnis, das Interdiffusions- und Trocknungsverhalten einer PVAc(100k)-PMMA(120k) Doppelschicht gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Profile der beiden Polymerphasen bereits nach 50 ms ausgeglichen sind, trotz der schnellen Lösemittel-trocknung um ca. 5 vol.% innerhalb dieses kurzen Zeitraums.

Dies bedeutet, dass selbst bei scharfen, industriellen Trocknungsbedingungen ($100 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$) die Interdiffusionskinetik schneller ist als die Trocknungskinetik (siehe Abbildung 5.10). Somit bleibt festzuhalten, dass die Interdiffusion zweier Nanoschichten bei einem hohen Lösemittelanteil von 90 vol.% auch durch eine extrem schnelle Trocknung nicht verhindert werden kann. Es wird darauf hingewiesen, dass die Profile in Abbildung 5.10 ohne nachträgliche Ortskorrektur (wie bei den bisherigen Simulationen zum besseren Vergleich mit den Messdaten) dargestellt sind, da keine Experimente auf Nanometer-Skala vorhanden sind.

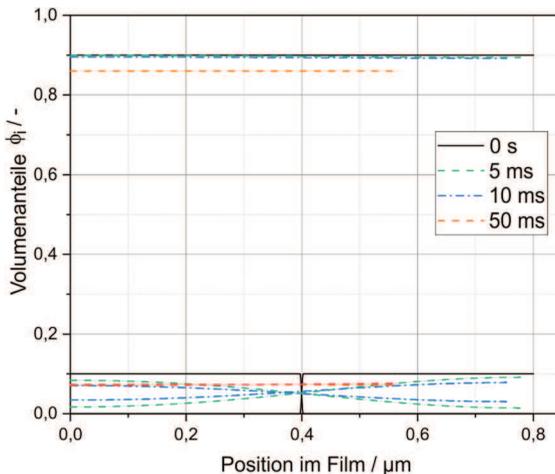


Abbildung 5.10: Vergleich von Interdiffusions- und Trocknungskinetik. Simulierter Grenzfall 3-Modifikation schnelle Trocknung: der Interdiffusion und Trocknung ($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha=100 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$) einer PVAc(100k)-PMMA(120k)-Toluol Doppelschicht mit jeweils einer Trockenschichtdicke von 40 nm und einem Toluol-Volumenanteil von 90 vol.-%. Nach 5 ms liegen die Polymere in der jeweils anderen Polymerphase vor, nach 10 ms sind die Phasen ausgeglichen und die Filmschrumpfung aufgrund der Trocknung ist bereits ersichtlich. Die Profile sind hier ohne nachträgliche Ortskorrektur abgebildet.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulation bietet erstmalig die Möglichkeit, die bisherige empirische Vorgehensweise für das Einstellen getrennter oder vermischter Schichten theoretisch vorauszuberechnen und konnte mehrfach an Experimenten (mit Abbildungsfehlern) in der Mikrometer-Skala verifiziert werden. Zudem kann die Simulation von der Mikrometer-Skala auf die Nanometer-Skala übertragen werden und ermöglicht erstmalig die Vorhersage des Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens von einer Doppelschicht auf Nanometer-Skala.

Im nachfolgenden Kapitel soll am Beispiel von Organischen Leuchtdioden⁵ eine Anwendung von Polymer-Multilagenbeschichtungen (auf Nanometer-Skala) betrachtet werden, bei welcher die Interdiffusionsvorgänge für die Produktqualität von zentraler Bedeutung sind. Wird die Interdiffusion der unterschiedlichen funktionalen Schichten nicht gezielt verhindert, kann dies zu z. B. einem kompletten Bauteilversagen führen.

⁵ Große Teile dieser Arbeit erfolgten im Rahmen eines BMBF-Projekts POESIE „Das Potential der Gedruckten Organischen Elektronik: Optimierte Materialien, Fluide und Flüssigphasenprozesse“ in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Darmstadt, Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg und dem Zentrum für Organische Elektronik Köln. Die experimentellen Arbeiten wurden am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt. Infolge des Projekts entstanden die Publikationen:

- **Merklein, L.**, Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2019), „Comparative study of printed multilayer OLED fabrication through slot die coating, gravure and inkjet printing, and their combination“, *Colloids and Interfaces*, 3(1), 32.
- **Merklein, L.**, Scharfer, P., Schabel, W. *et al.* (2019), „Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers“, *Journal of Coatings Technology and Research*, 16(6), 1643-1652.
- Raupp, S. M., **Merklein, L.**, Scharfer, P., & Schabel, W. *et al.* (2017), „An experimental study on the reproducibility of different multilayer OLED materials processed by slot die coating“, *Chemical Engineering Science*, 160, 113-120.
- Raupp, S. M., **Merklein, L.**, Scharfer, P., & Schabel, W. *et al.* (2017), „Slot die-coated blue SMOLED multilayers“, *Journal of Coatings Technology and Research*, 14(5), 1029-1037.
- Raupp, S., **Merklein, L.**, Scharfer, P. Schabel, W. *et al.* (2017), „Slot die coated and flexo printed highly efficient SMOLEDs“, *Advanced Materials Technologies*, 2(2), 1600230.

6 Anwendung von Polymer-Multilagenbeschichtungen

Eine wichtige Multilagen-Anwendung, bei der es für die Funktionalität besonders relevant ist, wie die einzelnen Schichten miteinander wechselwirken, sind Organische Leuchtdioden, sog. OLEDs. Diese bestehen aus mehreren organischen Nanoschichten, welche zwischen Anode und Kathode eingebracht werden (Meerholz, 2005). Während als Anode üblicherweise ITO (engl. Indium Tin Oxide) verwendet wird, kommen auf Seite der Kathode unterschiedliche Metalle (wie z. B. Aluminium) zum Einsatz, die hinsichtlich ihres Energieniveaus ausgewählt werden und meist aus der Gasphase abgeschieden werden (Thejo Kalyani and Dhoble, 2012). Die organischen Nanoschichten erfüllen jeweils eine bestimmte Funktion, um den Ladungsträgertransport in die lichtemittierende Aktivschicht zu optimieren (Meerholz, 2005). Die Schichtdicke einer einzelnen Schicht liegt im Bereich zwischen 10 – 100 nm (Thejo Kalyani and Dhoble, 2012). Für effiziente sowie langlebige Bauteile müssen die Schichten getrennt sein (Rehmann *et al.*, 2007; Aizawa *et al.*, 2014). Findet eine Vermischung der Schichten statt, wirkt sich dies negativ auf den Ladungsträgertransport und somit auf die Effizienz der OLEDs aus. Wie die simulative Grenzfallbetrachtung der Interdiffusion und Trocknung zweier Nanoschichten demonstriert hat, erfolgt die Interdiffusion aufgrund der kurzen Diffusionswege, der hohen Lösemittelanteile und kleinen Molmassen innerhalb von wenigen Millisekunden (siehe Kapitel 5.3). Aus diesem Grund ist es nicht möglich, eine Interdiffusion zweier OLED-Schichten durch scharf gewählte Trocknungsbedingungen zu verhindern, weshalb für diese Anwendung andere Konzepte notwendig sind. Zwei weit verbreitete Ansätze zur Realisierung getrennter Nanoschichten aus der Flüssigphase sind die Verwendung von vernetzbaren Materialien oder der Einsatz orthogonaler Lösemittel (Gong *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2009; Ahrens *et al.*, 2018; Köhnen *et al.*, 2011). Der orthogonale Lösemittel-Ansatz nutzt die unterschiedlichen Polaritäten der Materialien und ist deshalb universeller, da nicht speziell funktionalisiertes Material notwendig ist. Allerdings haben häufig die organischen Halbleiter eine ähnliche chemische Struktur, wodurch es sich als schwierig erweisen kann, orthogonale Lösemittel zu finden. Die Lösemittelauswahl ist somit limitiert, um eine Interdiffusion zu verhindern. Das Lösemittel der oberen Schicht ist

so zu wählen, dass davon das Material der unteren Schicht nicht angelöst wird. Dies kann erfolgen, indem ein polares Lösemittel verwendet wird, um die obere Schicht auf einem unpolaren Material zu applizieren. Dies bedeutet, dass entweder umfangreiche experimentelle Voruntersuchungen hinsichtlich der Löslichkeit notwendig sind, um sicherzustellen, dass das Lösemittel der oberen Schicht zwar das Material der oberen Schicht ausreichend löst, aber das Material der unteren Schicht nicht anlost. Hansen entwickelte, basierend auf den Vorarbeiten von Hildebrand, ein Modell zur Löslichkeitsbeschreibung eines Materials mithilfe von drei Parametern, welche neben dispersen und polaren Wechselwirkungen auch die Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigen (Hansen, 1967). In einem dreidimensionalen Diagramm der drei Wechselwirkungsparameter ergibt sich für jedes Material ein sphärischer Raum, innerhalb dessen sich die Lösemittel befinden, die das Material gut lösen, wohingegen die Lösemittel, die es schlecht lösen, außerhalb der Kugel zu finden sind. Dabei ist zu beachten, dass sich je nach Anwender die Löslichkeitsgrenze sowie die abgewartete Zeit deutlich unterscheiden können, wodurch verschiedene Kugelradien für dasselbe Material zu finden sind (Steven Abbott & Charles M. Hansen, 2013). Die Verwendung des Multilagenkonzepts der „vernetzbaaren Materialien“ erfordert einen geringeren Aufwand an experimentellen Voruntersuchungen, jedoch müssen hierfür die Materialien mit reaktiven Gruppen funktionalisiert werden, sodass im Anschluss an die Applikation der Film polymerisiert wird. Der Polymerisations-Schritt kann beispielsweise mit UV-Licht oder einer Temperaturbehandlung initiiert werden und somit eine unlösliche Schicht erzeugen. Der Vorteil dieses Ansatzes ist es, dass das gleiche Lösemittel für die nachfolgende Schicht eingesetzt werden kann, ohne eine Interdiffusion zu verursachen (Köhnen *et al.*, 2011; Ho *et al.*, 2015; Stolz *et al.*, 2016).

Bei den Herstellungsprozessen für diese Nanoschichten kann unterschieden werden, ob die Applikation durch Verdampfungs-/Sublimationsverfahren aus der Gasphase erfolgt oder ob die Materialien in Lösemittel gelöst werden und somit aus der Flüssigphase appliziert werden. Der Vorteil bei der Herstellung aus der Flüssigphase besteht darin, dass energieeffiziente Druck- und Beschichtungstechniken wie Inkjet-Druck, Tiefdruck oder das Schlitzgießen verwendet werden können, welche sich zudem durch geringe Materialverluste auszeichnen und eine einfache Hochskalierung ermöglichen.

Im Rahmen der Arbeit wurde auch den folgenden drei Hypothesen nachgegangen:

- Schlitzgießen ist ein Verfahren, das sich zur Applikation homogener großflächiger Nanoschichten eignet – im Vergleich zu anderen Beschichtungs-/Druckverfahren wie Inkjet- oder Tiefdruck.
- Findet eine Interdiffusion der unterschiedlichen funktionalen Nanoschichten statt, wirkt sich dies negativ auf die OLED-Effizienz aus (siehe auch Peters *et al.*, 2016).
- Mit Verfahren des Schlitzgießens können getrennte Multilagen im Nanometerbereich über das Konzept der „orthogonalen Lösemittel“ wie auch der „vernetzbaaren Materialien“ realisiert werden.

6.1 Theoretische Grundlagen und experimentelle Strategie

In diesem Kapitel wird zunächst auf die wichtigsten theoretischen Grundlagen der Beschichtungstechnik des Schlitzgießens eingegangen und anschließend erläutert, anhand welcher Kriterien die Homogenität der hergestellten Einzelschichten charakterisiert wird. Die Beurteilung hinsichtlich einer Interdiffusion der unterschiedlichen funktionalen Schichten erfolgt an OLED-Bauteilen variiert Schicht-Architektur.

6.1.1 Schlitzgießen von Nanoschichten

Beim Schlitzgießen handelt es sich um ein vordosierendes Verfahren, d.h. durch den vorgegebenen Volumenstrom sowie die gewählte Beschichtungsgeschwindigkeit kann für eine entsprechende Düsenbreite direkt die Nassfilmhöhe eingestellt werden. Somit resultieren keine Materialverluste. Während des Beschichtungsvorgangs wird das zu applizierende Fluid beispielsweise mit einer Spritzenpumpe durch den Schlitz einer Düse auf ein Substrat oder Band appliziert, welches mit konstanter Geschwindigkeit unter der Düse gefördert wird (siehe Abbildung 6.1). Zwischen den beiden Düsenbacken können sog. „Shim“-Folien eingebracht werden, deren Dicke die Schlitzweite festlegt und durch deren Geometrie Einfluss auf die Beschichtungsbreite sowie das Höhenprofil genommen werden kann. Mithilfe einer an die Viskosität des Fluids angepassten Auswahl des Shims sowie der Kavitäten an den Backeninnenseiten wird eine

gleichmäßige Verteilung des Fluids innerhalb der Düse sichergestellt, die Grundvoraussetzung für eine homogene Beschichtung. Während des Beschichtungsvorgangs bildet sich zwischen der Düse und dem Substrat eine Flüssigkeitsbrücke aus, deren Stabilität den Beschichtungsvorgang hinsichtlich minimaler Filmdicke bzw. maximaler Beschichtungsgeschwindigkeit limitiert. Während des Beschichtungsvorgangs können unterschiedliche Defekte wie Streifen in Beschichtungsrichtung, quer dazu oder eingeschlossene Luftblasen auftreten. Detaillierte Informationen sind u. a. bei Kistler und Schweizer (1997) zu finden. Der Defekt, welcher bei der Beschichtung (ohne den Einsatz einer Vakuumkammer) von dünnen Filmen den Prozess limitiert, ist das sog. „Air Entrainment“ (Diehm *et al.*, 2020). Wird beispielsweise die Beschichtungsgeschwindigkeit zu hoch gewählt, reicht der Druck des strömenden Beschichtungsmediums im Spalt zwischen Düsenlippe und Substrat nicht aus und es entsteht ein Unterdruck, welcher zum Aufbrechen des Upstream-Meniskus führen kann (siehe Abbildung 6.1, rechts). Als Folge wird Luft in Richtung des Downstream-Meniskus gezogen, es können streifenartige Muster im Film in Beschichtungsrichtung resultieren. Es ist zu beachten, dass abhängig vom Stoffsystem der gleiche Fehlermechanismus zu unterschiedlichen optischen „Defektbildern“ führen kann. Während bei niedrigviskosen Medien der Upstream-Meniskus meist dauerhaft an einigen Positionen unterbrochen ist, woraus sich die typischen Streifen ergeben, tritt bei hochviskosen Pasten häufig ein alternierendes Aufbrechen und Schließen des Upstream-Meniskus auf, wodurch sich typische Lochmuster ergeben.

In einem sogenannten Beschichtungsfenster wird die Nassfilmdicke über der Beschichtungsgeschwindigkeit aufgetragen. Über eine Berechnung der Druckverteilung im Beschichtungsspalt kann die minimale Nassfilmdicke berechnet werden, für welche noch eine stabile Beschichtung zu erwarten ist (gestrichelte Linie, Abbildung 6.1). Wird die Beschichtungsgeschwindigkeit darüber hinaus erhöht oder der zugeführte Volumenstrom reduziert, sind infolge des Unterschreitens der minimalen Nassfilmhöhe Defekte zu erwarten. Detaillierte Informationen dazu wie sich die einzelnen Druckverlustbeiträge berechnen lassen, können der Literatur entnommen werden (Schmitt *et al.*, 2015).

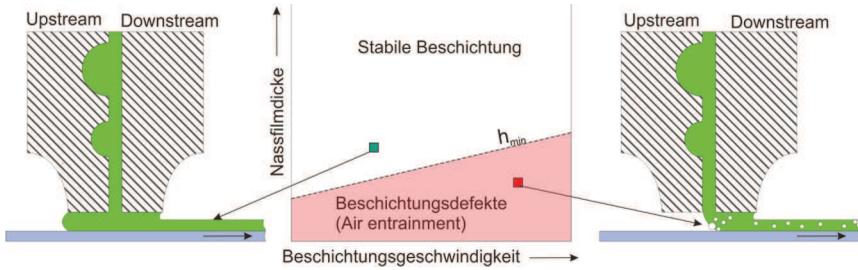


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer Schlitzdüse während des Beschichtungsvorgangs auf einem beweglichen Substrat. Mittig ist beispielhaft ein Beschichtungsfenster dargestellt, in welchem die Nassfilmdicke über der Beschichtungsgeschwindigkeit aufgetragen ist. Links: ein stabiler Beschichtungsvorgang. Rechts: Beschichtungsdefekte infolge von Air Entrainment.

Werden die Prozessparameter so gewählt, dass sich der Betriebspunkt im stabilen Bereich des Beschichtungsfensters befindet, wird die Herstellung homogener Nanoschichten erwartet. Die Charakterisierung einer Nanoschicht wird im nachfolgenden Kapitel adressiert.

6.1.2 Charakterisierung einer Nanoschicht

Die Charakterisierung der hergestellten Schichten mithilfe unterschiedlicher Applikationsverfahren erfolgt zum einen hinsichtlich ihrer Flächen-Homogenität, beurteilt mittels Imaging Color Reflectometry sowie bezüglich ihrer Morphologie, analysiert anhand von Messungen mittels Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Measurements, kurz AFM).

Zur Charakterisierung der Flächen-Homogenität von Druck-Defekten wurde am Institut für Druckmaschinen und Drucktechnik der Universität Darmstadt eine Messtechnik, die sog. Imaging Color Reflectometry (ICR) entwickelt, die optische Interferenzeffekte an dünnen Schichten ausnutzt. Die Messmethode ermöglicht es, anhand der detektierten Interferenz ein Schichtdicken-Mapping der obersten Schicht eines Multilagen-Aufbaus durchzuführen, sofern die einzelnen Brechungsindizes der unterschiedlichen Schichten bekannt sind, indem Messdaten mit einem optischen Modell abgeglichen werden. Genauere Informationen

bezüglich des entwickelten Algorithmus der ICR können den angegebenen Referenzen entnommen werden (Raupp *et al.*, 2016; Bornemann, 2014; Bornemann *et al.*, 2011). Der Vorteil der Messtechnik besteht darin, nicht nur an einzelnen Positionen eine Information bezüglich der lokalen Schichtdicke zu erhalten, sondern großflächige Schichtdicken-Erfassung mit den Abmaßen bis zu $150 \times 100 \text{ mm}^2$ erstellen zu können und damit eine Beurteilung hinsichtlich der Flächen-Homogenität zu ermöglichen. In Abbildung 6.2 (rechts) ist das Funktionsprinzip skizziert. Ein Multilagen-Aufbau mit Schichten unterschiedlicher Brechungsindizes wird beleuchtet. Die von der Wellenlänge der Lichtquelle abhängige Interferenz wird mittels eines CCD- oder CMOS-Sensors detektiert und mithilfe eines theoretischen Modells kann die unbekannte oberste Schichtdicke berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei flüssigphasenprozessierte Schichten anhand von drei unterschiedlichen Beschichtungs- bzw. Drucktechniken charakterisiert. In Summe wurden 288 unterschiedliche Schichten vermessen.

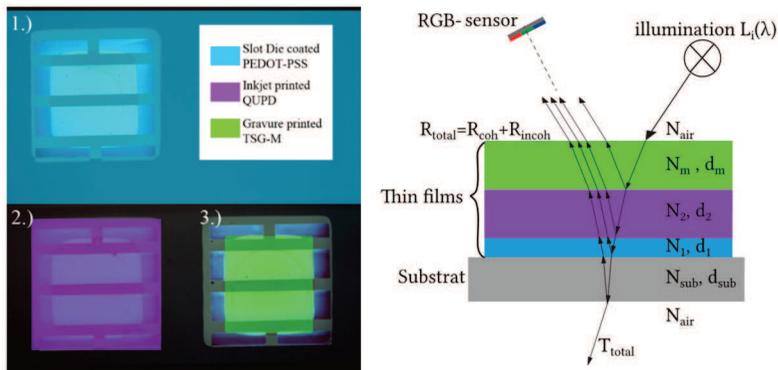


Abbildung 6.2: Links: Überblick über die drei unterschiedlichen funktionalen Schichten, welche mit den unterschiedlichen Techniken appliziert wurden. Rechts: Funktionsprinzip der ICR: Der Multilagen-Aufbau wird mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge beleuchtet und die Interferenz wird mittels eines RGB-Detektors analysiert. Bei bekanntem Brechungsindex der einzelnen Schichten kann die Dicke der obersten Schicht berechnet werden.

Schicht berechnet werden. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2019a)⁶

Ergänzend zu den ICR-Messungen zur Beurteilung der Flächen-Homogenität, wurden zudem Rasterkraftmikroskop (AFM)-Messungen durchgeführt, um die Oberflächenbeschaffenheit der Schichten zu analysieren. Die Messungen erfolgten für diese Arbeit im Kontakt-Modus, wobei neben der arithmetisch gemittelten Rauheit auch der Peak-to-Valley-Wert von Interesse war, um die maximale Schichtdickenänderungen einordnen zu können, welche die Funktionalität der Bauteile beispielsweise durch die Bildung von Pinholes beeinträchtigen kann (Raupp *et al.*, 2017a; Choi *et al.*, 2016). Die Messungen erfolgten auf einer Fläche von 10 x 10 µm mit einer Geschwindigkeit von 13 µm/s mit einem DME Scan Tool (Danish Micro Engineering A/S, Herlev, Denmark), wobei je Schicht jeweils mindestens drei Messungen durchgeführt wurden, um sicherzustellen, dass es sich um repräsentative Ergebnisse handelt.

6.1.3 Charakterisierung der Interdiffusion

Eine erste qualitative Beurteilung, ob eine Interdiffusion der unterschiedlichen funktionalen Schichten stattgefunden hat, kann durch die visuelle Beurteilung der durch UV-Licht angeregten Schichten erfolgen, da die unterschiedlichen Schichten aufgrund der jeweiligen Energieniveaus eine charakteristische Lichtemission besitzen. Zur genaueren quantitativen Evaluation wird jedoch der Effizienzvergleich von OLEDs unterschiedlicher Architektur herangezogen. Kann durch eine Erweiterung der OLED-Architektur um eine zusätzliche funktionale Schicht eine Steigerung der Effizienz gegenüber der einfacheren Architektur erzielt werden, ist davon auszugehen, dass die Schichten getrennt vorliegen, da andernfalls der Ladungstransport negativ beeinflusst wäre (Raupp *et al.*, 2017a).

Die maximale untersuchte OLED-Architektur bestand aus vier per Schlitzguss applizierten funktionalen Schichten und ist schematisch in Abbildung 6.3 (A)

⁶ Merklein, L., Daume, D., Braig, F., Schliiske, S., Rödlmeier, T., Mink, M., Kourkoulos, D., Ulber, B., Di Biase, M., Meerholz, K., Hernandez-Sosa, G., Lemmer, U., Sauer, H. M., Dörsam, E., Scharfer, P., Schabel, W. (2019), „Comparative study of printed multilayer OLED fabrication through slot die coating, gravure and inkjet printing, and their combination“, *Colloids and Interfaces*, 3(1), 32.

dargestellt. Eine einfache OLED-Architektur bestehend aus zwei per Schlitzguss hergestellten Schichten - einer Lochinjektionsschicht PEDOT:PSS und einer grünen lichtemittierenden Schicht TSG-M - diente als Referenz-OLED. Zunächst wurde der Ansatz der vernetzbaren Materialien untersucht, um eine zusätzliche Lochtransportschicht zwischen PEDOT:PSS und TSG-M einzubringen und dadurch den Transport der Ladungsträger in die lichtemittierende Schicht besser auszugleichen. Da es sich bei PEDOT:PSS um eine polare Polymer-Dispersion handelt, wurde das nachfolgende Lochtransportmaterial QUPD im unpolaren Lösemittel Toluol gelöst, um dem Ansatz der orthogonalen Lösemittel zu entsprechen. Das QUPD wurde mit einer geringen Menge eines Fotoinitiators versetzt, um eine ausreichende Vernetzungsreaktion, initiiert durch UV-Licht, sicherzustellen. Da die Lochtransportschicht vernetzt wurde, konnte für die Beschichtung der nachfolgenden lichtemittierenden Schicht ebenfalls Toluol als Lösemittel verwendet werden, ohne ein Anlösen und infolgedessen eine Interdiffusion mit der unteren QUPD-Schicht zu verursachen. In einem darauffolgenden Schritt wurden OLEDs mit einer weiteren Schicht hergestellt, wofür eine Elektronentransportschicht zwischen lichtemittierender Schicht und Kathode appliziert wurde. Diese Elektronentransportschicht wurde basierend auf dem Ansatz der orthogonalen Lösemittel ergänzt, um den Ladungsträgertransport in die lichtemittierende Schicht auch auf Seite der Elektronen zu erhöhen und durch den verbesserten Ausgleich an Ladungsträgern die Effizienz der OLED zu steigern. Sofern die vierlagigen OLEDs mit der vernetzten Lochtransportschicht und der Elektronentransportschicht, die mittels orthogonalem Lösemittel-Ansatz appliziert wurden, eine bessere Effizienz aufweisen als die OLEDs mit zwei funktionalen Schichten, wird davon ausgegangen, dass die vier Schichten homogen beschichtet wurden und keine Interdiffusion aufgetreten ist. Um die Vergleichbarkeit der OLEDs trotz ihrer unterschiedlichen Architektur sicherzustellen, wurde darauf geachtet, die Gesamtdicke der Bauteile, d.h. die Summe der einzelnen Schichtdicken, konstant zu halten, da andernfalls das Emissionsspektrum beeinträchtigt werden kann (Gather *et al.*, 2010). Dafür wurden die Zielschichtdicken an die erwünschte OLED-Architektur angepasst, um eine vergleichbare Gesamtdicke der OLEDs zu erreichen. Für dreilagige OLEDs wurde die Schichtdicke des TSG-M von 70 nm auf 60 nm reduziert und für PEDOT:PSS von 40 nm auf 35 nm, im Vergleich zur zweilagigen Referenz-OLED. Bei den vierlagigen OLEDs wurde die Dicke der TSG-M Schicht auf 50 nm reduziert. In Abbildung 6.3 sind Fotos von OLEDs im Betriebszustand abgebildet, in B) einer dreilagigen OLED und in C) einer vierlagigen OLED.

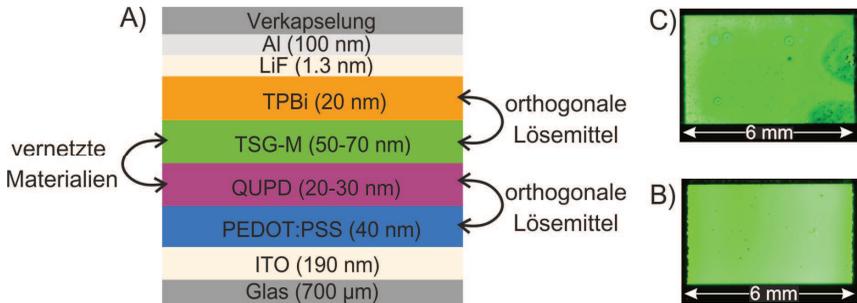


Abbildung 6.3: A) Schematische Darstellung der maximalen OLED-Architektur mit vier per Schlitzguss applizierten funktionalen Schichten, sowie den jeweils angestrebten Schichtdicken und der angewendeten Konzepte zur Vermeidung von Interdiffusionseffekten. Rechts: Fotos von OLEDs im Betriebszustand der Größe 24 mm², in B) eine dreilagige OLED und in C) eine vierlagige OLED. (Merklein *et al.*, 2019b)¹

6.1.4 OLED-Prozesskette

Zunächst wurden die flächig mit ITO beschichteten Glassubstrate der Größe 150 x 150 mm² (10 Ω/sq, von Kintec, Kowloon, Hong Kong) mit einer Ätzpaste strukturiert, die mittels Siebdruck appliziert wurde. Die Aktivfläche der hergestellten OLEDs betrug 4 x 6 mm². Das PEDOT:PSS (PVPAl 40.83 SG von Heraeus) wurde in einem Gemisch aus Wasser, 1-Propanol (wasserfrei, > 99.7%, von Sigma-Aldrich, Merck KGaA) gelöst, wobei eine geringe Menge des Additivs Triton X-100 ($1 \cdot 10^{-6}$ wt.-%) ergänzt wurde, um die Oberflächenspannung der Dispersion zu reduzieren und dadurch Entzettelungseffekte während des Beschichtungsvorgangs zu vermeiden. Die Dispersion wurde vor der Beschichtung mit einem PVDF-Filter der Porengröße 0,45 µm gefiltert, um aggregierte PEDOT:PSS-Partikel zu entfernen. Die PEDOT:PSS-Schichten wurden anschließend bei 200 °C für 4 min getempert und vor der Beschichtung mit der Lochtransportschicht erneut für 15 min auf 100 °C aufgeheizt, um sorbiertes Wasser zu entfernen. Das vernetzbare Material QUPD, das als Lochtransportmaterial eingesetzt wurde, wurde mit 2 wt.-% des Fotoinitiators OPPI ((4-octyloxyphenyl) phenyliodonium hexafluoroantimonat) in Toluol (wasserfrei, > 99.8%, von Sigma-Aldrich, Merck KGaA) mit einer Konzentration von 15 mg/ml gelöst und die Lösung mit einem 0,2 µm PTFE-Filter gefiltert. Die QUPD-Lösung entzettelte stark auf PEDOT:PSS, weshalb die PEDOT:PSS-Schichten für 2 min mit

Argon-Plasma behandelt wurden. In der Literatur wird häufig eine Vorbehandlung mit Argon-Plasma durchgeführt, um durch die ätzende Wirkung die Oberflächenenergie der behandelten Schichten zu erhöhen (Kim, 2000; Hegemann *et al.*, 2003). Der positive Einfluss auf die Benetzungseigenschaften der QUPD-Lösung wird in der Veröffentlichung (Merklein *et al.*, 2019b) genauer diskutiert. Die Substrate wurden anschließend in eine Glovebox transferiert, da der Vernetzungsschritt möglichst unter Sauerstoff- und Luftfeuchte-Ausschluss durchgeführt werden sollte. Nach einer Belichtungszeit von 30 s mit UV-Licht und anschließender Schichtaushärtung bei 110 °C für 3 min, wurden die Schichten mit reinem Toluol abgespült, um restliches noch unvernetztes QUPD zu entfernen, bevor die Substrate bei 180 °C für 30 min nachbehandelt wurden. Das TSG-M wurde auch in Toluol gelöst (30 mg/ml). Die einzigen Lösemittel, die die Orthogonalitäts-Anforderung (Löslichkeit für TPBi > 5 mg/ml; Löslichkeit für TSG-M < 0,5 mg/ml) erfüllten, waren Ethanol und eine Mischung aus Methanol/Essigsäure (Merklein *et al.*, 2019b)¹. Es wurden Voruntersuchungen durchgeführt, um die Benetzungs- und Interdiffusionseigenschaften der beiden Lösemittel zu untersuchen. Da sich Methanol/Essigsäure als sehr gut geeignet erwies, wurde das Elektronentransportmaterial TPBi (Lumtec, Hsin-Chu, Taiwan) in einer Lösemittelmischung aus Methanol mit 0,5 wt.-% Essigsäure gelöst. Sowohl die TSG-M als auch die TPBi-Lösung wurden vor dem Beschichtungsvorgang mit einem 0,2 µm PTFE-Filter gefiltert. Als Kathode wurde 1,3 nm Lithiumfluorid (LiF) und 100 nm Aluminium (Al) bei einem Druck von $1,5 \cdot 10^{-5}$ Pa aufgedampft. Anschließend wurden die OLEDs mit einem Glassubstrat und UV-Kleber (Delo) verkapselt, um eine Degradierung der organischen Nanoschichten zu vermeiden.

Die hergestellten OLEDs wurden mit einem sog. BOTEST-Aufbau (Botest Systems GmbH, Wertheim, Deutschland) charakterisiert. Die angelegte Spannung wurde schrittweise von 0 V auf 14 V erhöht und währenddessen die resultierende Stromdichte und Leuchtdichte gemessen. Diese Daten ermöglichen das Erstellen der charakteristischen LIV-Kennlinien (Leuchtdichte-Stromdichte-Spannungs-Diagramm) für OLEDs. Die Effizienz kann als Stromeffizienz in „*cd/A*“ oder als Lichtausbeute „*lm/W*“ angegeben werden, wobei letztere Größe beschreibt, wie effizient die OLED die eingebrachte elektrische Leistung (Watt) in einen Lichtstrom (Lumen) umsetzt. Eine weitere interessante Größe ist die Einschaltspannung, d.h. die Spannung, ab welcher eine Lichtauskopplung erfolgt. Es werden

geringe Einschaltspannungen angestrebt, da eine hohe Betriebsspannung mit kritischen Degradationsmechanismen einhergeht (Höfle, 2014).

6.2 Ergebnisse

Zunächst wird die Homogenität der hergestellten Einzelschichten anhand der ICR- und AFM-Messungen beurteilt. Anschließend werden die Kennlinien der OLEDs variiert Schichtarchitektur diskutiert, um zu evaluieren, welchen Einfluss eine Interdiffusion auf die Effizienz hat und wie erfolgreich die Multilagenkonzepte „orthogonale Lösemittel“ und „vernetzbar Materialien“ mittels Schlitzgießens realisiert werden können. Ein Teil der Messungen und einige theoretische Überlegungen wurden im Rahmen von studentischen Bachelor- und Master-Abschlussarbeiten von Martin Zürn, Lukas Ketterle, Saïda Boucetta und Marvin Mink getätigt, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurden.

6.2.1 Homogenität der Einzelschicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Schichten mit einer Hochpräzisionsschlitzgussanlage hergestellt, die in Kooperation mit TSE Troller AG (Murgenthal, Schweiz) entwickelt wurde. Die Herstellung der OLEDs erfordert eine partikelreduzierte Arbeitsatmosphäre, weshalb sämtliche Beschichtungen in einem Reinraum ISO 6 durchgeführt wurden. Die Beschichtungen wurden im Sheet-to-Sheet-Verfahren bei einer Geschwindigkeit von 0,6 m/min appliziert und der Spalt zwischen Düsenlippe und Glassubstrat betrug 130 μm . In Abbildung 6.4 ist das Beschichtungsfenster unterschiedlicher Materialien beispielhaft für die Materialklassen Dispersion in grün (PEDOT:PSS), Small Molecules in blau (QUPD, TSG-M), Polymere in blau (F8BT) und Nanopartikel in pink (Polystyrol) dargestellt. Ergänzend sind die eingestellten Betriebspunkte als Symbole eingezeichnet. Die Linien kennzeichnen die nach dem Fehlermechanismus Air Entrainment berechnete minimale Nassfilmdicke, ab welcher eine stabile Beschichtung erwartet werden kann. Aufgrund der geringen Konzentration der verwendeten Beschichtungslösungen (< 5 wt.-%) ist das Benetzungs- und Rheologieverhalten der Lösungen QUPD-Toluol, TSG-M-Toluol und F8BT-Toluol vergleichbar, weshalb diese drei Beschichtungslösungen mit einem einzigen kritischen Nassfilmdickenverlauf beschrieben werden können (blau). Genaue Informationen zur Konzentration, der Oberflächenspannung und Viskosität sind

im Anhang A21 aufgeführt. Am Beispiel von QUPD wird ersichtlich, dass eine homogene Beschichtung erfolgt, sofern der Betriebspunkt im stabilen Bereich des Beschichtungsfensters liegt (blaue, gefüllte Raute). Wird der Volumenstrom jedoch konstant gehalten und die Beschichtungsgeschwindigkeit über den berechneten kritischen Wert hinaus erhöht, sodass der Betriebspunkt im instabilen Bereich liegt (blaue, leere Raute), treten – wie erwartet – streifenförmige Defekte in der Beschichtung auf. Die Fotos der hergestellten Schichten zeigen, dass mit dem Schlitzgießen sämtliche Materialien der unterschiedlichen Materialklassen homogen beschichtet werden können, sofern stabile Betriebspunkte eingestellt werden.

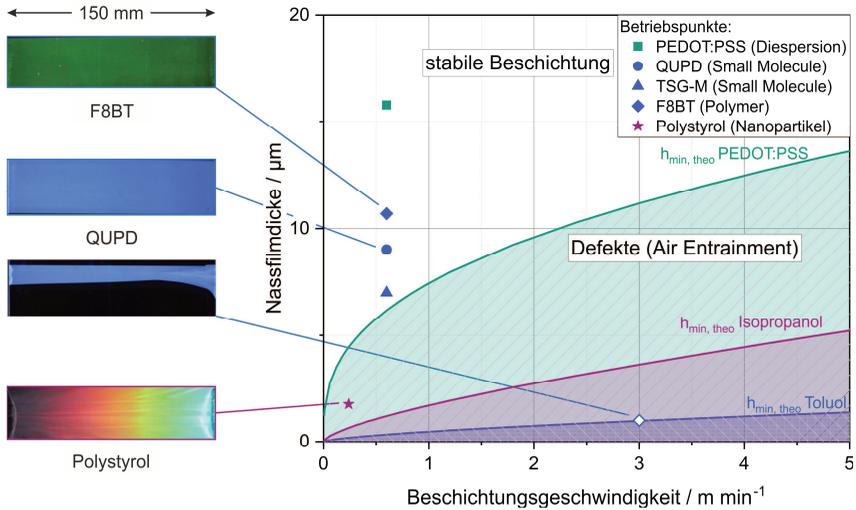


Abbildung 6.4: Beschichtungsfenster exemplarisch für die unterschiedlichen Materialklassen der Organischen Elektronik. Die Kurvenverläufe kennzeichnen die berechnete minimale Nassfilmdicke für PEDOT:PSS in grün (Dispersion), für Polystyrol:Isopropanol (Nanopartikel) in Pink und für geringkonzentrierte Toluol-Lösungen (Small Molecules, Polymere) in Blau. Die verschiedenen Symbole zeigen die verwendeten Betriebspunkte, bei welchen die abgebildeten Schichten hergestellt wurden. Das Schlitzgießen ermöglicht die Herstellung homogener Schichten für sämtliche untersuchten Materialien, sofern stabile Betriebspunkte eingestellt werden. (Fotos der hergestellten Schichten von Merklein, Raupp, Morfa)

Zur Beurteilung, wie gut sich die industrienahen Verfahren Schlitzgießen, Inkjet-Druck und Tiefdruck im Vergleich eignen, um OLED-Materialien zu applizieren, wurden Multilagen-Stacks bestehend aus einer PEDOT:PSS-Schicht, einer Small Molecule Lochtransportschicht und einer Small Molecule Aktivschicht hergestellt. Die Schichtdicke sowie die Homogenität der einzelnen Schichten wurden mittels ICR-Mappings analysiert. Ergänzend wurden taktile Profilometer-Messungen durchgeführt, um die ICR-Ergebnisse zu überprüfen. Da nur eine gewisse Menge des teuren Aktivmaterials zur Verfügung stand, konnte die Kalibrierung der Druckparameter nicht vollständig optimiert werden, weshalb die Trockenschichtdicken je nach eingesetzter Applikationstechnik Abweichungen aufzeigen. Während es möglich war, PEDOT:PSS mittels Schlitzgießen und Inkjet-Druck zu applizieren, konnte keine geeignete Tintenformulierung für den Tiefdruck gefunden werden. Aufgrund der Bildung von Agglomeraten konnten

diese Schichten nicht für die Herstellung von OLEDs verwendet werden. Der Grund wird darin vermutet, dass während des Tiefdruck-Vorgangs hohe Scherkräfte auftreten, welche eine Phasenseparation hervorrufen könnten. Nach jeder aufgetragenen Schicht wurde der Multilagen-Stack mittels ICR vermessen, um die Flächenhomogenität der jeweils obersten Schicht im Multilagenaufbau zu evaluieren und darauf basierend zu beurteilen, wie sich die unterschiedlichen Verfahren eignen, um funktionale Nanoschichten zu applizieren. In Abbildung 6.5 sind die resultierenden Schichtdicken-Mappings von PEDOT:PSS, QUPD und TSG-M gezeigt, welche in dieser Reihenfolge aufeinander mittels Schlitzgießen appliziert wurden. Für jedes Mapping ist der quadratische Mittelwert (sog. Root Mean Square *RMS*) angegeben. Die Small Molecule Schicht QUPD konnte mit Tiefdruck wie auch Schlitzgießen homogen appliziert werden und zeigte mit beiden Verfahren ähnliche *RMS*-Werte, während die per Inkjet-gedruckten Schichten eine wolkenähnliche Struktur erkennen ließen, die vermutlich durch inhomogene Trocknungsbedingungen resultierten (siehe Merklein *et al.*, 2019a)⁶. Die dritte funktionale Schicht TSG-M konnte ausschließlich gelöst in Toluol – ohne die Zugabe von Additiven - mittels Schlitzguss homogen appliziert werden. Für die Verfahren Inkjet-Druck und Tiefdruck wurde die Tintenformulierung durch die Zugabe von Lösemittel mit niedrigem Dampfdruck wie Tetralin oder Indan angepasst, um den Prozessanforderungen nach einer längeren Nivellier- und Trocknungszeit nachzukommen. Durch diese Anpassung der Tintenformulierung konnte das TSG-M Material mit allen drei Prozessen homogen appliziert werden und es konnten jeweils *RMS*-Werte im angestrebten Bereich von 75 - 90 nm eingestellt werden. Genauere Informationen zur Reproduzierbarkeit der mit dem jeweiligen Verfahren eingestellten Schichtdicke können der Veröffentlichung von Merklein *et al.* (2019a)⁶ entnommen werden. Die großflächige Homogenität kann qualitativ auch anhand einer Sichtprüfung unter UV-Licht erfolgen. Die Multilagen unterschiedlicher Architektur mit einer Substratlänge von 150 mm sind im Anhang (Abbildung A 40) zu finden.

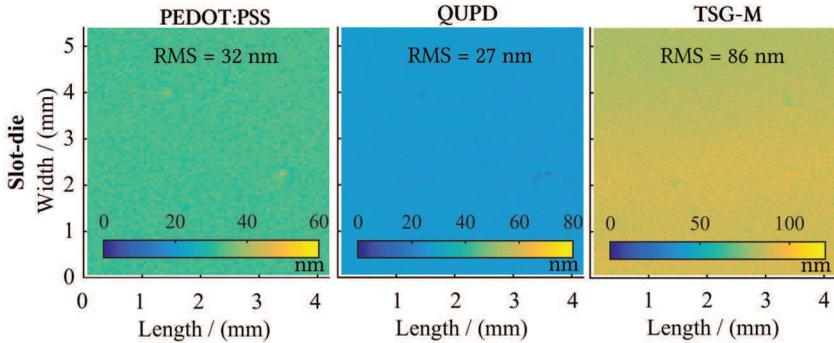


Abbildung 6.5: ICR-Mappings der drei funktionalen OLED-Schichten PEDOT:PSS (links), QUPD (mittig) und TSG-M (rechts), appliziert mittels Schlitzgießen von links nach rechts. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2019a)⁶

Ausschließlich mittels Schlitzgießen konnten die drei unterschiedlichen funktionalen Nanoschichten homogen appliziert werden. Die Gesamtdicke der drei sukzessive flüssigprozessierten Schichten variierte bei 32 OLEDs um weniger als 30 nm. Da der Prozessvergleich die Eignung des Schlitzgießens zur Herstellung homogener Nanoschichten reproduzierbarer Schichtdicke aufzeigte, wurde dieses Verfahren gewählt, um nachfolgend den Einfluss des Lösemittels auf die Morphologie der flüssigphasenprozessierten Schichten anhand von AFM-Messungen zu untersuchen. Zur Erlangung eines besseren Verständnisses der Film-morphologie innerhalb einer OLED wurden die zu untersuchenden Schichten nicht einzeln auf Glas beschichtet und vermessen, sondern auf die gleichen Schichten aufgebracht und anschließend vermessen, wie die Architektur im Bauteil vorliegen würde. So wurde beispielsweise die TSG-M-Schicht auf eine PEDOT:PSS/QUPD-Schicht appliziert und vermessen. In der Veröffentlichung von Merklein *et al.* (2019b)¹ sind die durchschnittlichen Werte der Rauheit sowie die Werte der Peak-to-valley-Rauheit sämtlicher eingesetzter Schichten aufgeführt. Die durchschnittlichen Rauheits-Werte aller per Schlitzgießen applizierten Schichten befanden sich im Bereich von 0,21 – 0,74 nm. Dabei wies die unterste Schlitzguss-Schicht, die Polymer-Dispersion PEDOT:PSS, die höchsten Werte auf ($R_a = 0,74 \text{ nm}$; $R_{PV} = 8,2 \text{ nm}$), wie in Abbildung 6.6 gezeigt. Damit ist die Schicht etwas weniger rau als bei einer vorherigen Studie (Raupp *et al.*, 2017a). Beim Vergleich der Messungen B) (QUPD unvernetzt) und C) (QUPD

vernetzt) in Abbildung 6.6 kann kein eindeutiger Einfluss des Vernetzungsschritts auf die Morphologie der QUPD-Schicht festgestellt werden. Bei den nachfolgend beschichteten Materialien (QUPD, TSG-M, TPBi) handelt es sich ausschließlich um sog. „Small Molecule“ – also „kleine Moleküle“ im Vergleich zu langkettigen Polymeren. Diese Materialklasse neigt zu Kristallisationseffekten während der Trocknung aufgrund der häufig geringen Löslichkeit, woraus sich hohe Rauheitswerte ergeben. In dieser Arbeit lagen jedoch die R_a -Werte der Small-Molecule-Schichten im Bereich von 0,21 – 0,28 nm und somit deutlich geringer als für solche Schichten bislang in der Literatur berichtet (Raupp *et al.*, 2017a; Choi *et al.*, 2015; Choi *et al.*, 2016). Choi *et al.* (2016) konnten durch die Zugabe eines Polymers zur Beschichtungslösung die durchschnittliche Rauheit einer Schlitzguss-Small-Molecule-Schicht von über 100 nm auf 0,6 nm verringern. Zudem konnte die Rauheit der TPBi-Schicht signifikant gegenüber einer vorherigen Studie von einem R_{PV} -Wert von 13 nm auf 3,2 nm reduziert werden (Raupp *et al.*, 2017a). Die geringere Rauheit könnte auf eine Optimierung der Lösemittelformulierung mit einem erhöhten Anteil an Essigsäure zurückzuführen sein oder durch einen positiven Einfluss der geringen Rauheit der zuvor applizierten Schichten erklärt werden.

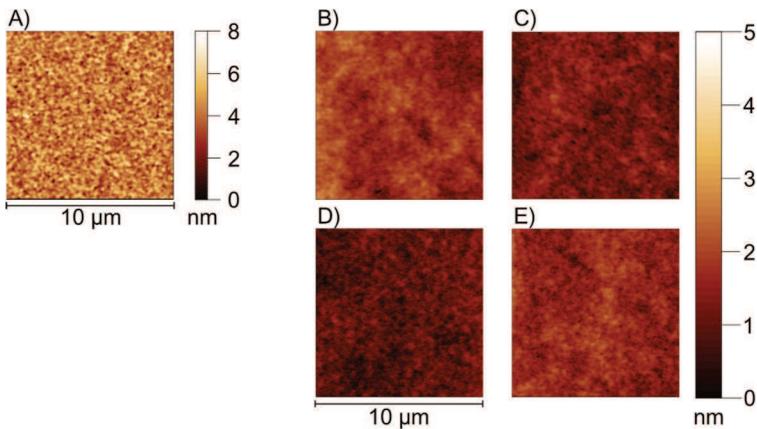


Abbildung 6.6: AFM-Messungen der unterschiedlichen funktionalen Nanoschichten, welche ausschließlich per Schlitzgießen appliziert wurden: A) PEDOT:PSS; B) QUPD – unvernetzt auf A) appliziert; C) QUPD - vernetzt und mit Toluol gespült auf A) appliziert; D) TSG-M auf PEDOT:PSS/QUPD beschichtet. E) TPBi appliziert auf PEDOT:PSS/QUPD/TSG-M. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2019b)¹

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch geeignet gewählte Betriebspunkte über das Verfahren Schlitzgießen sämtliche Materialien homogen beschichtet werden konnten, die beispielhaft für die in der Organischen Elektronik relevanten Materialklassen - Dispersionen, Small Molecules, Polymere und Nanopartikel – untersucht wurden. Der Vergleich mit anderen industrierelevanten Drucktechniken zeigt die besondere Eignung des Schlitzgießens für die Prozessierung der unterschiedlichen Materialien. Dabei wurde die flächige Homogenität der hergestellten Schichten auf cm-Skala mittels ICR überprüft und ergänzend mit AFM-Messungen die Morphologie analysiert, da hier bei flüssigphasenproduzierten Small-Molecule-Schichten häufig für die Funktionalität kritische Werte erreicht werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der bei der Herstellung von homogenen Einzelschichten innerhalb eines Multilagen-Aufbaus zu berücksichtigen ist, ist beispielsweise eine ausreichende Benetzbarkeit der Beschichtungslösung auf der zuvor applizierten Schicht. Ist die Oberflächenspannung größer als die Oberflächenenergie der unteren Schicht, wird die Lösung anstreben, die Fläche zu reduzieren und Tröpfchen anstelle einer homogenen Schicht zu bilden. Entsprechende Abschätzungen können mithilfe eines sog. „Wetting Envelopes“

getroffen werden. Dabei werden der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung getrennt betrachtet und es kann von einer homogenen Beschichtung ausgegangen werden, sofern die Oberflächenspannung der Lösung innerhalb der Einhüllenden der Oberflächenenergie der unteren Schicht liegt (Peters *et al.*, 2014). Ist dies nicht der Fall, gibt es unterschiedliche Möglichkeiten Einfluss zu nehmen. Durch eine Plasmabehandlung mit z. B. Sauerstoff oder Argon kann die Oberflächenenergie der unteren Schicht erhöht werden, oder durch die Zugabe von Additiven, die sich an der Oberfläche der Lösung ansammeln, kann die Oberflächenspannung der Lösung reduziert werden. Beide Strategien würden die Benetzbarkeit verbessern. Jedoch ist je nach Anwendung zu beachten, dass eine Plasmabehandlung auch die Morphologie der unteren Schicht verändern kann, ebenso können oberflächenaktive Additive die Funktionalität der oberen Schicht beeinträchtigen. Weitere Informationen zur Einflussnahme auf die Benetzung, beispielsweise für eine bessere Benetzung der QUPD-Lösung auf der PEDOT:PSS-Schicht, können der Veröffentlichung Merklein *et al.* (2019b)¹ entnommen werden.

6.2.2 Einfluss unterschiedlicher OLED-Architekturen auf die Effizienz

Eine erste Beurteilung bezüglich der großflächigen Homogenität der applizierten Schichten, wie auch bezüglich einer möglichen Interdiffusion der Multilagene, erlaubt die visuelle Sichtprüfung unter UV-Licht (siehe im Anhang Abbildung A 40). Während bei einem dreilagigen Aufbau (PEDOT:PSS/QUPD/TSG-M) mit einer unvernetzten QUPD-Schicht nur eine grüne Lichtemission des TSG-M Materials zu erkennen ist, erfolgt bei gleichem Aufbau mit einer vernetzten QUPD-Schicht eindeutig auch eine blaue Emission, die dem QUPD-Material zugeordnet werden kann. Es wird angenommen, dass aufgrund des fehlenden Vernetzungsschrittes das QUPD während der Beschichtung von TSG-M angelöst und infolge teilweise vom Substrat gespült sowie mit dem TSG-M vermischt wird. Aufgrund der Vermischungseffekte, die optisch ersichtlich sind aufgrund der inhomogeneren Beschichtung als die des zweilagigen Aufbaus (PEDOT:PSS/TSG-M), wird erwartet, dass die Effizienz einer dreilagigen OLED mit einer unvernetzten QUPD-Schicht einen geringeren Wert aufweist als eine zweilagige OLED. Ergänzend wurden Absorptionsmessungen mit einer unvernetzten sowie vernetzten QUPD-Schicht durchgeführt, wobei diese mehrmals mit unterschiedlichen Lösemitteln abgespült wurden. Bei den vernetzten QUPD-

Schichten wurde unabhängig vom Lösemittel keine Änderung in der Absorption festgestellt. Dies bestärkt die Annahme, dass die Vermischung einer vernetzten QUPD-Schicht mit einer nachfolgend applizierten TSG-M-Schicht ausgeschlossen werden kann. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Multilagen-OLEDs mit drei Schichten (PEDOT:PSS/QUPD/TSG-M) hergestellt und deren Effizienz (Stromeffizienz in „cd/A“ und Lichtausbeute in „lm/W“, siehe Kapitel 6.1.4) mit derjenigen zweilagiger OLEDs (PEDOT:TSG-M) verglichen. Ein Effizienzanstieg der dreilagigen OLEDs würde darauf hinweisen, dass der Ansatz der vernetzbaren Materialien erfolgreich eingesetzt wurde, um eine Interdiffusion der Nanoschichten zu verhindern. Zur Überprüfung, welche Auswirkungen eine Interdiffusion der Schichten hat, wurden zudem dreilagige OLEDs mit einer unernetzten QUPD-Schicht hergestellt und charakterisiert. In Abbildung 6.7 ist die durchschnittliche Stromeffizienz (schwarz) sowie die durchschnittliche Lichtausbeute (rot) über der am Bauteil angelegten Spannung aufgetragen. Wird die Referenz-OLED (Quadrate) um eine vernetzte QUPD-Schicht (Dreiecke) erweitert, kann die Lichtausbeute um bis zu 70 % verglichen mit dem Maximalwert der zweilagigen OLED (Quadrate) gesteigert werden. Zudem kann durch die zusätzliche Lochtransportschicht die Betriebsspannung von 9 V auf 7 V reduziert werden, die notwendig ist, um eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² zu erreichen, was auf einen verbesserten Ladungstransport hinweist (Merklein *et al.*, 2019b)¹. Im Gegensatz dazu zeigten die dreilagigen OLEDs mit einer unernetzten QUPD-Schicht (Rauten) eine sehr geringe Effizienz, die deutlich unter den Werten der zweilagigen Referenz-OLED liegt. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass während des nachfolgenden TSG-M Beschichtungsschritts das unernetzte QUPD angelöst wurde und sich stark mit dem TSG-M vermischte und möglicherweise sogar abgetragen wurde. Basierend auf diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die dreilagigen OLEDs mit einer vernetzten QUPD-Schicht erfolgreich ohne Interdiffusionseffekte per Schlitzguss appliziert werden konnten.

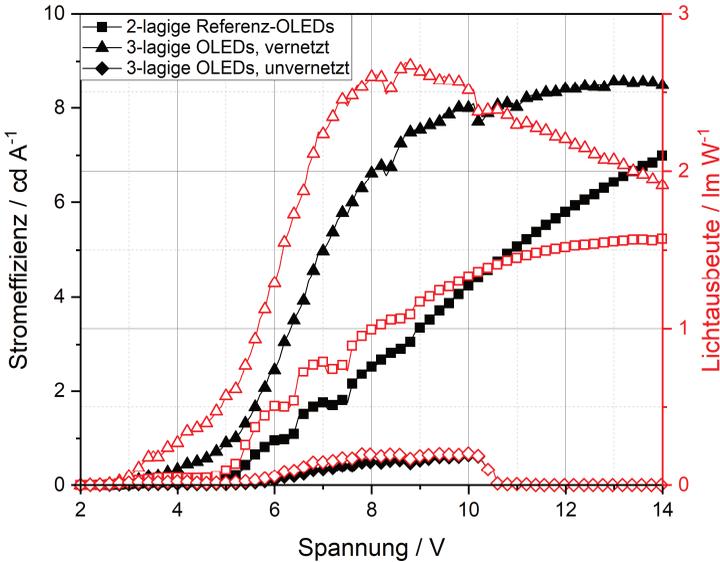


Abbildung 6.7: Durchschnittliche Stromeffizienz (schwarz) und durchschnittliche Lichtausbeute (rot) aufgetragen über der angelegten Spannung. Die Werte zweilagiger OLEDs (PEDOT:PSS/TSG-M) sind als Quadrate dargestellt, dreilagige OLEDs (PEDOT:PSS/QUPD/TSG-M) mit Vernetzungsschritt als Dreiecke und dreilagige OLEDs mit einer unvernetzten QUPD-Schicht als Rauten. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2019b)¹.

Im nächsten Schritt wurden OLEDs mit vier funktionalen Schichten aus der Flüssigphase hergestellt, die sich gegenüber der zuvor vorgestellten Architektur durch eine zusätzliche Elektronentransportschicht auszeichnen. Es wird erwartet, dass sich dadurch ein verbesserter Ladungsträger-Ausgleich in der lichtemittierenden Schicht ergibt und dadurch die OLED-Effizienz weiter gesteigert werden kann. Aufgrund der vorausgegangenen Löslichkeitsuntersuchungen wird keine Interdiffusion der TSG-M-Schicht und der TPBi-Schicht erwartet, sofern das TPBi gelöst in Methanol/Essigsäure appliziert wird. Zudem zeigten die AFM-Messungen keine Kristallisation, wenn diese Lösemittelmischung für die Lösung des TPBi verwendet wurde, weshalb eine weitere Effizienzsteigerung gegenüber den dreilagigen OLEDs erwartet wird. In Abbildung 6.8 wird die Effizienz von zweilagigen (Quadrate), dreilagigen – mit vernetzter QUPD-Schicht – (Dreiecke) und vierlagigen (Kreise) OLEDs verglichen. Dabei wird ersichtlich, dass die vierlagigen OLEDs eine um den Faktor 2,2 höhere Effizienz besitzen als die

zweilagigen Referenz-OLEDs, d.h. Werte in der Lichtausbeute bis zu 3,5 lm/W erzielen. Zudem konnte die Betriebsspannung, bei welcher eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² erreicht wird, weiter auf einen Wert von 6 V verringert werden. Darauf basierend wird angenommen, dass OLEDs erfolgreich mit vier per Schlitzguss applizierten funktionalen Nanoschichten hergestellt werden konnten, wobei eine Interdiffusion der Schichten durch Kombination des Ansatzes der vernetzbaren Materialien und des Konzepts der orthogonalen Lösemittel verhindert werden konnte. Eine detaillierte statistische Auswertung der Betriebsdaten der OLEDs unterschiedlicher Architektur ist in der Veröffentlichung Merklein *et al.* von (2019b) zu finden.

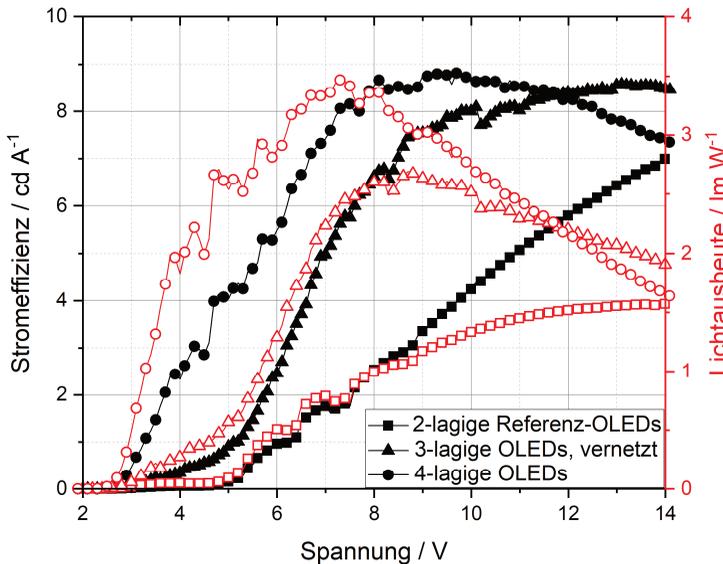


Abbildung 6.8: Durchschnittliche Stromeffizienz (schwarz) und durchschnittliche Lichtausbeute (rot) aufgetragen über der angelegten Spannung. Die Werte zweilagiger OLEDs (PEDOT:PSS/TSG-M) sind als Quadrate dargestellt, die der dreilagigen OLEDs (PEDOT:PSS/QUPD/TSG-M) mit Vernetzungsschritt als Dreiecke und die Werte der vierlagigen OLEDs (PEDOT:PSS/QUPD/TSG-M/TPBi) sind als Kreise symbolisiert. Die Ergebnisse sind publiziert (Merklein *et al.*, 2019b)¹.

Es kann somit festgehalten werden:

- Werden stabile Beschichtungsparameter eingestellt, können unterschiedlichste Materialklassen (Dispersionen, Polymere, Small Molecules, Nanopartikel) großflächig homogen mittels Schlitzgießen appliziert werden. Es werden geringere Rauheitswerte für Small-Molecule-Schichten erreicht, als bislang in der Literatur berichtet.
- Der Vergleich in dieser Arbeit mit anderen industrierelevanten Beschichtungs-/Drucktechniken wie Inkjet-Druck oder Tiefdruck bestätigte die besondere Eignung des Schlitzgießens, homogen unterschiedliche Materialien zu beschichten.
- Werden vernetzbare Materialien eingesetzt, aber die Schicht nicht vernetzt, kommt es während des nachfolgenden Beschichtungsvorgangs zur Interdiffusion der unterschiedlichen Schichten und infolgedessen zum nahezu kompletten Versagen der OLED-Funktionsfähigkeit.
- Schlitzgießen eignet sich, um sowohl das Konzept der vernetzbaren Materialien als auch den orthogonalen Lösemittel-Ansatz zu realisieren und mit jeder zusätzlichen Schicht die Effizienz zu steigern.

Die limitierte thermodynamische Mischbarkeit zu nutzen, bietet eine Möglichkeit, gezielt getrennte Schichten herzustellen. Für den vorgestellten Anwendungsfall ist man häufig auf bestimmte Materialien festgelegt, weshalb hier der Ansatz verfolgt wurde, die begrenzte Löslichkeit eines Materials in einem Lösemittel auszunutzen. Bei anderen Anwendungen kann eine Einschränkung hinsichtlich des Lösemittels gegeben sein, weshalb dann eine Limitierung der beiden Feststoffe hinsichtlich ihrer Mischbarkeit von Interesse ist. In diesem Fall kann gezielt eine Interdiffusion durch langkettige Polymere oder chemisch vernetzte Strukturen reduziert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die erarbeiteten Ergebnisse werden in diesem Kapitel zusammengefasst und basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wird ein Ausblick gegeben. Zu Beginn dieser Arbeit wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt, die nachfolgend betrachtet werden.

7.1 Zusammenfassung

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war es, ein grundsätzliches Verständnis zum Stofftransport in Polymer-Doppelschichten zu generieren, um die Interdiffusionsvorgänge in Polymer-Polymer-Lösemittel-Systemen unter definierten Trocknungsbedingungen gezielt beeinflussen und sogar vorhersagen zu können. Am Beispiel von Organischen Leuchtdioden (OLEDs) als wichtige Anwendung von Polymer-Multilagenbeschichtungen wurde der Einfluss der Interdiffusion auf die Funktionalität untersucht.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Verifizierung oder Falsifizierung der Hypothese, dass die Interdiffusion von zwei Polymerphasen während der Trocknung vorausgesagt werden kann, sofern die erforderlichen Eingabeparameter, die thermodynamischen und diffusionsspezifischen Stoffwerte bekannt sind. Hierfür wurde ein mathematisches Modell einer Vorgängerarbeit, welches die Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Polymer-Doppelschichten (ohne einen Trocknungsschritt) ermöglicht, und eine in der Arbeitsgruppe entwickelte numerische Routine (NuSFid – Numerical Simulation of Film Drying), welche die Beschreibung der Trocknung von binären Polymer-Lösemittel Systemen ermöglicht, zusammengeführt und erweitert. Da es sich bei der entwickelten Simulation um eine reine Vorhersage handelt, sind als Eingabeparameter sowohl thermodynamische Größen als auch Kinetik-Korrelationen zum Interdiffusionsverhalten der beiden Polymere, sowie zum Trocknungsverhalten des Lösemittels erforderlich. Diese notwendigen, aber größtenteils in der Literatur unbekannten Stoffwerte wurden durch umfangreiche Voruntersuchungen ermittelt:

- Zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens des ternären Systems werden die binären Wechselwirkungsparameter der beiden Polymer-Lösemittel-Subsysteme wie auch die der Polymer-Polymer-Wechselwirkungsparameter benötigt. Im Rahmen der Arbeit wurde erstmalig demonstriert, dass sich die Raman-Spektroskopie eignet, um Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von ternären Polymer-Polymer-Lösemittel-Systemen zu bestimmen. Bereits wenige Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen sind ausreichend, um die drei binären Wechselwirkungsparameter anzupassen, welche beim exemplarisch untersuchten Modellstoffsystem PS-PMMA-Toluol durch Literaturwerte bestätigt werden konnten. Mithilfe der drei Wechselwirkungsparameter ist es möglich, das ternäre Phasendiagramm des Systems zu berechnen. Das Vorgehen ist somit deutlich zeitsparender als die rein experimentelle Bestimmung von Phasendiagrammen anhand von Trübungsuntersuchungen an Proben unterschiedlicher Konzentration. Am Beispiel des teilweise mischbaren PS-PMMA-Toluol-Systems kann durch die Verringerung der Polymerkettenlänge der Bereich der Mischungslücke reduziert werden (Kapitel 4.1.1). Für PS-PMMA-Interdiffusionsexperimente mit Doppelschichten, deren Zusammensetzung sich innerhalb der Mischungslücke befindet, wurde erwartet, dass keine Interdiffusion der beiden Polymerphasen ineinander stattfindet. Da beim langkettigen System die Mischungslücke annähernd auf den Achsen des ternären Phasendiagramms verläuft, wurde bei den Doppelschichtexperimenten erwartet, dass beide Polymerphasen nahezu binär vorliegen, wohingegen beim kurzkettingen System von getrennten Phasen, jedoch mit signifikanter Anwesenheit der jeweils anderen Polymerkomponente ausgegangen wurde. Zudem wurde vermutet, dass der Toluol-Konzentrationsprung bei einer Doppelschicht des langkettigen Systems stärker ausgeprägt ist, da die Konoden steiler verlaufen als für das kurzkettinge System (Kapitel 4.1.1). Für das PVAc-PMMA-Toluol-System wurde aufgrund der Wechselwirkungsparameter und des damit berechneten Phasendiagramms für beliebig eingestellte Versuchsbedingungen von einer Interdiffusion der beiden Polymerphasen ausgegangen (Kapitel 4.1.2).
- Die Doppelschichtexperimente des PS-PMMA-Toluol-Systems können die Hypothesen basierend auf den Untersuchungen zum Phasengleichgewicht bestätigen: Ohne die thermodynamische Grundvoraussetzung hinsichtlich einer ausreichenden Mischbarkeit, kann eine Interdiffusion der Schichten gezielt verhindert werden. Dabei ist zu beachten, dass dies entsprechend

der thermodynamischen Eigenschaften des Systems nicht bedeuten muss, dass beide Polymerphasen rein binär vorliegen, wie die Doppelschichtexperimente zum kurzkettigen PS-PMMA-Toluol-System bestätigt haben (Kapitel 4.2.1).

Zur Untersuchung des Einflusses der Molmasse (Kapitel 4.2.1) und der Temperatur (4.2.2) auf das Interdiffusionsverhalten wurden umfangreiche Doppelschichtexperimente ohne einen Trocknungsvorgang für das mischbare System PVAc-PMMA-Toluol durchgeführt. Wie erwartet, ergibt sich eine veränderte Abhängigkeit der Transportkinetik von der Molmasse, wenn die kritische Molmasse der Polymere unterschritten wird. Eine genauere Aussage bezüglich der Abhängigkeit im Bereich unterhalb der kritischen Molmasse ist erst möglich, wenn noch weitere Kinetikdaten zu weiteren Molmassen $< \tilde{M}_c$ ermittelt werden. Eine weitere entscheidende Einflussgröße für die Interdiffusionskinetik stellt die Temperatur dar. Auch für Doppelschichtexperimente bei 40 °C konnte eine Trendlinie für die Monomerbeweglichkeit bestimmt werden, welche ausschließlich eine Funktion vom Toluol-Volumenanteil darstellt. Dabei fällt auf, dass die Steigung der 40 °C-Trendlinie flacher verläuft als für 20 °C. Dies bedeutet, dass sich der Einfluss einer höheren Temperatur im Bereich kleiner Toluol-Volumenanteile stärker auswirkt als bei hohen Toluol-Volumenanteilen. Wird das Interdiffusionsverhalten bei noch höherer Temperatur untersucht, wurde für das PVAc-PMMA-Toluol-System keine schnellere Interdiffusion mit zunehmender Temperatur erwartet, da aus der Literatur bekannt ist, dass dieses Stoffsystem ab 50 °C nicht mehr mischbar ist (Crispim *et al.*, 1998). Die Trübungseffekte, die im Rahmen dieser Arbeit bei Doppelschichten auftraten, die bei 60 °C gelagert wurden, bestätigten dies. Es wurde die Hypothese überprüft, ob der Temperatureinfluss auf die Monomerbeweglichkeit analog wie die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei Polymer-Lösemittel-Systemen mit einem Arrhenius-Ansatzes erfolgen kann. Hierfür wurde die Monomerbeweglichkeit bei 20 °C als Referenz genutzt und mithilfe des Verlaufs bei 40 °C wurden Fitparameter für eine konzentrationsabhängige Aktivierungsenergie angepasst. Die auf diese Weise vorhergesagten Monomerbeweglichkeiten für eine Temperatur von 30 °C zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung mit den Werten, die direkt an Messdaten angepasst wurden. Ein konzentrationsabhängiger Arrhenius-Ansatz ist somit gut geeig-

net, um die Monomerbeweglichkeiten bei anderen Temperaturen im validierten Temperaturbereich vorherzusagen. Die anhand von Doppelschichtversuchen ohne einen Trocknungsschritt bestimmten Trendlinien für die Monomerbeweglichkeiten von PVAc und PMMA als Funktion des Toluol-Volumenanteils und der Temperatur können als Eingabeparameter für die ternäre Simulation verwendet werden. Zudem konnten Doppelschichtexperimente mit dem mischbaren System PEMA-PVC-Tetrahydrofuran demonstrieren, dass die gewonnenen Erkenntnisse auch auf ein weiteres Stoffsystem transferierbar sind (Anhang A13).

- Zur Beschreibung des Lösemitteltransports im Film während der Trocknung wurde der Diffusionskoeffizient für PMMA-Toluol anhand von binären IMRS-Trocknungsexperimenten als Funktion von Lösemittelkonzentration und Temperatur bestimmt (Kapitel 4.3). Damit können die untersuchten Trocknungsexperimente bei 20 °C – 40 °C sowohl integral als auch lokal beschrieben werden, obwohl der äußerste Rand der Filmoberseite den Glasübergang unterschritten hat. Wird jedoch ein Toluol-Sorptionsvorgang in eine trockene und somit vollständig glasartige PMMA-Schicht betrachtet, erfolgt der gemessene Stofftransport langsamer als er sich mit einer Berechnung basierend auf dem angepassten Fick'schen Diffusionskoeffizienten ergibt. Da zudem die Konzentrationsprofile des eindringenden Toluols einen scharfkantigen Verlauf aufweisen, wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport durch Polymerrelaxation kontrolliert wird. Aufgrund der entstehenden Spannungen im Film während des Sorptionsvorgangs kann es zur Rissbildung kommen. Aus diesem Grund wurde für die ternären Interdiffusionsexperimente während der Trocknung ausschließlich die Doppelschichtarchitektur bestehend aus einer trockenen PVAc-Schicht in Kombination mit einem PMMA-Toluol-Nassfilm untersucht. Die ermittelte Korrelation für den Diffusionskoeffizienten wurde in eine Toluol-Beweglichkeit umgerechnet, um als letzte unbekannte Stoffgröße für die ternäre Simulation genutzt werden zu können.

Für die Validierung des ternären Modells bezüglich des Trocknungsverhaltens erfolgte der Abgleich mit der vielfach verifizierten Routine NuSFiD. Während diese den Fick'schen Ansatz zur Beschreibung der Lösemitteldiffusion im Film während der Trocknung basierend auf einem sog. Polymerkoordinatensystem nutzt, wurde davon ausgehend zunächst ein binäres Trocknungsprogramm ent-

wickelt, welches auf dem Onsager-Ansatz in einem kartesischen Koordinatensystem beruht. Der Vergleich beider Programme für die Berechnung eines fiktiven Trocknungsversuchs zeigt den identischen Trocknungsverlauf, sowohl integral betrachtet als auch bezüglich der sich im Film ausbildenden Konzentrationsprofile (Kapitel 5.1). Für die Validierung des ternären Modells hinsichtlich des berechneten Interdiffusionsverhaltens erfolgte der Abgleich mit Messdaten eines Doppelschicht-Experiments – ohne Trocknung – sowie mit dem Vorgänger-Simulationsmodell. Es sind minimale Unterschiede zum Vorgänger-Modell in den Polymerkonzentrationsverläufen nach mehreren Tagen zu erkennen, welche dadurch erklärt werden können, dass in dem neuen Simulationsmodell an jeder Gitterstelle mit den ermittelten Korrelationen für die Stofftransportkinetik-Größen gerechnet wird, wohingegen in der Simulationsroutine der Vorgängerarbeit jeweils ein konstanter Wert für das gesamte Doppelschicht-Experiment verwendet wurde. Somit kann die entwickelte Simulation zur Beschreibung des Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht als erfolgreich validiert angesehen werden (Kapitel 5.1).

Die experimentelle Untersuchung des Interdiffusions- und Trocknungsverhaltens einer Polymer-Doppelschicht erfolgte mithilfe von konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie Messungen an trocknenden Polymer-Doppelschichten (Kapitel 4.4). Der inverse Messaufbau ist innerhalb eines Trocknungskanals montiert, d.h. der Fokuspunkt des Lasers kann schrittweise durch die Doppelschicht bewegt werden, um die lokale Konzentration der drei Komponenten zu ermitteln, während gleichzeitig die Doppelschicht unterschiedlichen definierten Trocknungsbedingungen ausgesetzt ist. Die auf diese Weise bestimmten experimentellen Lösemittel- und Polymer-Konzentrationsprofile wurden genutzt, um zu überprüfen, ob eine in dieser Arbeit entwickelte Simulation in der Lage ist, das reale Verhalten vorherzusagen. Für PVAc-PMMA-Toluol-Interdiffusions- und Trocknungsexperimente konnten keine anfänglichen Toluolbeladungen - bezogen auf die Gesamtschichtdicke - größer $1 \text{ g}_{\text{Tol}}/\text{g}_{\text{Polymer}}$ realisiert werden, da aufgrund des niedrigviskosen Nassfilms keine beliebig hohen Beladungen für eine definierte Applikation geeignet sind. Als Folge der geringen Anfangsbeladung war der Trocknungsprozess der ternären Trocknungsversuche frühzeitig filmseitig limitiert. Dementsprechend zeigten unterschiedliche Gasphasenwiderstände einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Trocknungs- und Interdiffusionsverhalten. Eine Erhöhung der Temperatur bei gleicher Überströmungsgeschwindigkeit steigert die Monomerbeweglichkeit der Polymere, verursacht aber gleichzeitig eine schnellere Lösemitteltrocknung. Am Übergang zur Gasphase

bildet sich nach 1 h Trocknungszeit ein ähnlich starker Toluol-Konzentrationsgradient aus, was durch den geringen Temperatureinfluss auf die Toluolbeweglichkeit erklärt werden kann. Die Untersuchungen zeigen aufgrund der gegenläufigen Effekte keine eindeutige Aussage bezüglich des Temperatureinflusses auf die Polymermobilität (Kapitel 4.4).

Beim Vergleich der ternären Simulation mit den Messdaten für ein exemplarisches Doppelschichtexperiment während der Trocknung erfolgt die korrekte Vorhersage des integralen Verlaufs. Entsprechend stimmt sowohl die Filmschrumpfung als auch die Toluol-Konzentration sehr gut mit den gemessenen Werten überein. Der Übergang der beiden Polymerphasen wird selbst nach einstündiger Trocknungszeit korrekt vorhergesagt. Dies bedeutet, dass die PVAc- ebenso wie die PMMA-Schichtdicke konstant erhalten bleibt. Die Simulation ist in der Lage, für unterschiedliche Molmassenkombinationen (innerhalb der experimentell validierten Grenzen) sowie Lösemittelkonzentrationen das Interdiffusionsverhalten für verschiedene Temperaturen korrekt vorherzusagen (Kapitel 5.2). Wird zudem ein gleichzeitiger Trocknungsschritt berücksichtigt, erfolgt eine sehr genaue Vorhersage des Filmschrumpfungsverhaltens sowie der Ausbildung der Konzentrationsprofile der drei Komponenten während des Trocknungsvorgangs. Basierend auf diesen Ergebnissen kann die aufgestellte Hypothese, dass die Interdiffusion von zwei Polymerphasen während der Trocknung vorausgesagt werden kann, sofern die erforderlichen Eingabeparameter bekannt sind, als erfolgreich verifiziert angesehen werden (Kapitel 5.2).

Eine Anwendung von Multilagenbeschichtungen, bei welchen die Interdiffusionsvorgänge einen entscheidenden Einfluss auf die finale Produktqualität aufweisen, sind Organische Leuchtdioden (OLEDs). Der Vergleich unterschiedlicher industrierelevanter Beschichtungs-/und Drucktechniken bestätigte die Eignung des Schlitzgießens zur Applikation von Multilagen im Nanometerbereich. Durch das Einstellen stabiler Beschichtungsparameter können unterschiedliche Materialklassen großflächig homogen appliziert werden. Die Funktionsfähigkeit der Organischen Leuchtdioden erfordert es, dass die unterschiedlichen funktionalen Schichten getrennt vorliegen. Wird zur Schichttrennung das Konzept verfolgt, vernetzbare Materialien einzusetzen, kann durch die zusätzliche Schicht der Ladungstransport im Bauteil verbessert und damit die Effizienz gesteigert werden. Wird diese Schicht jedoch nicht der UV-Behandlung zur Vernetzung unterzogen, resultiert eine Interdiffusion mit der nachfolgenden Schicht während deren Applikation und infolgedessen kommt es – wie

erwartet - zum nahezu kompletten Versagen der OLED-Funktion. Das Schlitzgießen eignet sich, sowohl mit dem Konzept der vernetzbaren Materialien als auch mit dem orthogonalen Lösemittel-Ansatz getrennte Multilagen zu realisieren und dadurch mit jeder zusätzlichen Schicht die Effizienz der OLED zu erhöhen. Für den vorgestellten Anwendungsfall ist man häufig auf bestimmte Materialien festgelegt. Dementsprechend bietet sich der orthogonale Lösemittel-Ansatz an, der die begrenzte Löslichkeit eines Materials in einem Lösemittel ausnutzt. Bei anderen Anwendungen kann jedoch eine Begrenzung auf bestimmte Lösemittel gegeben sein. Dann ist eine Limitierung der beiden Feststoffe hinsichtlich ihrer Mischbarkeit von Interesse. In diesem Fall kann gezielt eine Interdiffusion durch langkettige Polymere oder chemisch vernetzte Strukturen reduziert werden.

7.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein grundsätzliches Verständnis bezüglich der Interdiffusion einer Polymer-Doppelschicht bei gleichzeitiger Trocknung entwickelt werden. Anhand von umfangreichen Voruntersuchungen konnten thermodynamische und stofftransportkinetische Stoffgrößen ermittelt werden, welche als Eingabeparameter für eine neu entwickelte Simulation erforderlich waren. Dies bietet erstmalig die Möglichkeit, das Interdiffusions- und Trocknungsverhalten einer Polymer-Doppelschicht vorherzusagen und stellt somit ein wertvolles Werkzeug für das Prozessdesign von flüssigphasenprozessierten Multilagenbeschichtungen für unterschiedlichste Anwendungsbereiche dar. Zudem konnte exemplarisch für die Anwendung von Multilagen-Beschichtungen der Einfluss von Interdiffusionseffekten auf die Produktqualität bei Organischen Leuchtdioden demonstriert werden und es konnten unterschiedliche Konzepte vorgestellt werden, um die Effizienz der Bauteile signifikant zu erhöhen.

Für die Vorhersage des Interdiffusions- und Trocknungsverhalten einer Polymer-Doppelschicht sollten weitere numerische Untersuchungen mit dem entwickelten ternären Simulationsprogramm durchgeführt werden. Um zu berücksichtigen, dass die für die Experimente verwendeten Polymere jeweils eine Molmassenverteilung besitzen, sollte zukünftig auch die reale Verteilung in der Simulation integriert werden, da andernfalls die Interdiffusionsvorgänge teilweise unter- bzw. überschätzt werden. Insbesondere für den zunehmend wachsenden Anwendungsbereich des 3D-Drucks wären weitere Untersuchungen zum

Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusionskinetik im Bereich oberhalb der Schmelztemperatur sehr interessant. Zudem ist es sinnvoll, das Simulationsprogramm so weiterzuentwickeln, dass für den Fall, dass ein bestimmter Vermischungsgrad erreicht werden soll, die erforderlichen Versuchsparameter berechnet werden. Um auch das Interdiffusionsverhalten einer PVAc-PMMA-Doppelschicht während eines Sorptionsvorgangs mathematisch beschreiben zu können, ist es erforderlich, die Relaxationskinetik des PMMA zu implementieren. Die binären PMMA-Toluol-Experimente haben bereits gezeigt, dass sich während des Sorptionsvorgangs der reine PMMA-Film bei Experimenten bei Raumtemperatur im glasartigen Zustand befindet und dementsprechend die Polymerrelaxation den Stofftransport des Toluols im Film und somit auch das Interdiffusionsverhalten der Doppelschicht limitiert. Sollen auch Trocknungsvorgänge berechnet werden, bei welchen der Stofftransport durch eine Überlagerung von Lösemitteldiffusion und Polymerrelaxation limitiert wird, ist es erforderlich, auch die mechanischen Spannungen aufgrund der Polymerausrichtung durch einen entsprechenden Modell-Ansatz – beispielsweise durch ein Maxwell-Element – in der Modellierung zu berücksichtigen. Im entwickelten Simulationsprogramm werden ausschließlich isotherme Trocknungsvorgänge berechnet. Da die meisten realen Trocknungsvorgänge jedoch nicht isotherm ablaufen, wäre es sinnvoll, eine Temperaturberechnung zu implementieren, um zukünftig anwendungsbezogene Aussagen bezüglich des Interdiffusionsverhaltens von Polymer-Multilagen bei gleichzeitiger Trocknung tätigen zu können. Die durchgeführten Doppelschichtexperimente mit unterschiedlichen Molmassen zeigten eine veränderte Abhängigkeit der Transportkinetik von der Molmasse für Polymere, deren Polymerisationsgrad unterhalb der kritischen Molmasse liegt. Für eine genaue Aussage bezüglich der Abhängigkeit sind weitere Untersuchungen mit Molmassen in diesem Bereich notwendig. Für eine genauere Beschreibung des Lösemitteltransports aus der unteren PVAc-Schicht in Richtung Phasengrenze, sollte zukünftig auch die Toluol-Beweglichkeit in PVAc in der Simulation implementiert werden. Darüber hinaus kann auch eine bessere Beschreibung des Toluol-Transports in PVAc-PMMA-Mischphasen erfolgen, wenn ermittelt wurde wie die Toluolbeweglichkeit in PMMA und PVAc in eine mathematische Beschreibung für die Toluolbeweglichkeit einer PVAc-PMMA-Mischphase überführt werden kann.

8 Literaturverzeichnis

- Ahrens, L., Schliske, S., Strunk, K.-P., Hinkel, F., Melzer, C., Bunz, U.H.F., Lemmer, U., Hernandez-Sosa, G., Jänsch, D., Freudenberg, J. and Müllen, K. (2018), "Solubility Modulation of Polyfluorene Emitters by Thermally Induced (Retro)-Diels-Alder Cross-Linking of Cyclopentadienyl Substituents", *Chemistry of Materials*, Vol. 30 No. 12, pp. 4157–4167.
- Aizawa, N., Pu, Y.-J., Watanabe, M., Chiba, T., Ideta, K., Toyota, N., Igarashi, M., Suzuri, Y., Sasabe, H. and Kido, J. (2014), "Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission", *Nature communications*, Vol. 5, p. 5756.
- Alsoy, S. and Duda, J.L. (1999), "Modeling of multicomponent drying of polymer films", *AIChE Journal*, Vol. 45 No. 4, pp. 896–905.
- Arya, R.K. and Bhargava, C.K. (2015), "Simulation analysis of drying of ternary polymeric solution coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 78, pp. 155–167.
- Bardow, A., Göke, V., Koß, H.-J. and Marquardt, W. (2006), "Ternary diffusivities by model-based analysis of Raman spectroscopy measurements", *AIChE Journal*, Vol. 52 No. 12, pp. 4004–4015.
- Bornemann (2014), "Characterization and Investigation of Large-Area, Ultra-Thin Gravure Printed Layers", Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2014.
- Bornemann, N., Sauer, H.M. and Dörsam, E. (2011), "Gravure Printed Ultrathin Layers of Small-Molecule Semiconductors on Glass", *Journal of Imaging Science and Technology*, Vol. 55 No. 4, p. 40201.
- Börnhorst, T. (2021), "Über die Diffusions- und Relaxationsprozesse bei der Trocknung von nanometerskaligen Polymerschichten", Dissertation, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2021.
- Börnhorst, T., Frankenhauser, L., Scharfer, P. and Schabel, W. (2020), "Drying kinetic measurements of polymer nanolayers – Experimental results with a model-based validation and interpretation of solvent diffusion", *Polymer*, Vol. 200, p. 122595.

- Börnhorst, T., Scharfer, P. and Schabel, W. (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*.
- Borrmann, D., Danzer, A. and Sadowski, G. (2021), "Generalized Diffusion-Relaxation Model for Solvent Sorption in Polymers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 60 No. 43, pp. 15766–15781.
- Brandrup, J., Immergut, E.H. and Grulke, E.A. (1999), *Polymer Handbook*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Brochard, F., Jouffroy, J. and Levinson, P. (1983), "Polymer-polymer diffusion in melts", *Macromolecules*, Vol. 16 No. 10, pp. 1638–1641.
- Burns, C.M. and Kim, W.N. (1988), "Solution blending of polystyrene and poly(methyl methacrylate)", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 28 No. 21, pp. 1362–1372.
- Buss, F., Göcke, J., Scharfer, P. and Schabel, W. (2015), "From Micro to Nano Thin Polymer Layers. Thickness and Concentration Dependence of Sorption and the Solvent Diffusion Coefficient", *Macromolecules*, Vol. 48 No. 22, pp. 8285–8293.
- Buss, F., Roberts, C.C., Crawford, K.S., Peters, K. and Francis, L.F. (2011), "Effect of soluble polymer binder on particle distribution in a drying particulate coating", *Journal of colloid and interface science*, Vol. 359 No. 1, pp. 112–120.
- Carl L. Yaws (1999), *Chemical Properties Handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*, McGraw-Hill, New York.
- Chen, C.-Y., Chang, H.-W., Chang, Y.-F., Chang, B.-J., Lin, Y.-S., Jian, P.-S., Yeh, H.-C., Chien, H.-T., Chen, E.-C., Chao, Y.-C., Meng, H.-F., Zan, H.-W., Lin, H.-W., Horng, S.-F., Cheng, Y.-J., Yen, F.-W., Lin, I.-F., Yang, H.-Y., Huang, K.-J. and Tseng, M.-R. (2011), "Continuous blade coating for multi-layer large-area organic light-emitting diode and solar cell", *Journal of Applied Physics*, Vol. 110 No. 9, p. 94501.
- Choi, K.-J., Lee, J.-Y., Park, J. and Seo, Y.-S. (2015), "Multilayer slot-die coating of large-area organic light-emitting diodes", *Organic Electronics*, Vol. 26, pp. 66–74.
- Choi, K.-J., Lee, J.-Y., Shin, D.-K. and Park, J. (2016), "Investigation on slot-die coating of hybrid material structure for OLED lightings", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 95, pp. 119–128.

- Cohen, M.H. and Turnbull, D. (1959), "Molecular Transport in Liquids and Glasses", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 31 No. 5, pp. 1164–1169.
- Cole, P.J., Cook, R.F. and Macosko, C.W. (2003), "Adhesion between Immiscible Polymers Correlated with Interfacial Entanglements", *Macromolecules*, Vol. 36 No. 8, pp. 2808–2815.
- Covitz, F.H. and King, J.W. (1972), "Solute Absorption into Molten Polystyrene", *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Vol. 10 No. 3, pp. 689–699.
- Cowie, J.M.G. and Arrighi, V. (2007), *POLYMERS: CHEMISTRY AND PHYSICS OF MODERN MATERIALS*, third edition, Taylor and Francis Group.
- Crispim, E.G., Rubira, A.F. and Muniz, E.C. (1998), "Solvent effects on the miscibility of poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl acetate) blends I: Using differential scanning calorimetry and viscometry techniques", *Polymer*, pp. 5129–5135.
- Cussler, E.L. (1976), *Multicomponent Diffusion*, Elsevier, Amsterdam.
- da Silva, L. F. M., Öchsner, A. and Adams, R.D. (2018), *Handbook of Adhesion Technology*, 2nd edition, Springer-Verlag.
- de Gennes, P.G. (1971), "Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 55 No. 2, pp. 572–579.
- de Gennes, P.G. (1982), "Kinetics of diffusion-controlled processes in dense polymer systems. II. Effects of entanglements", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 76 No. 6, pp. 3322–3326.
- Diehm, R., Müller, M., Burger, D., Kumberg, J., Spiegel, S., Bauer, W., Scharfer, P. and Schabel, W. (2020), "High-Speed Coating of Primer Layer for Li-Ion Battery Electrodes by Using Slot-Die Coating", *Energy Technology*, Vol. 8 No. 9, p. 2000259.
- Doi, M. and Edwards, S.F. (1978a), "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 2.-Molecular Motion under Flow", *Molecular and Chemical Physics*, Vol. 74, pp. 1802–1817.
- Doi, M. and Edwards, S.F. (1978b), "Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part1. - Brownian Motion in the Equilibrium State", *Molecular and Chemical Physics*, Vol. 74, pp. 1789–1801.
- Dubreuil, A.-C., Doumenc, F., Guerrier, B. and Allain, C. (2003), "Mutual Diffusion in PMMA/PnBMA Copolymer Films: Influence of the Solvent-Induced Glass Transition", *Macromolecules*, Vol. 36 No. 14, pp. 5157–5164.

- Eser, J.C. (2021), "Über das Stofftransport- und Sorptionsverhalten im Nachtrocknungsprozess von Elektroden für Li-Ionen-Batterien", Dissertation, KIT, Karlsruhe, 2021.
- Eser, J.C., Wirsching, T., Weidler, P.G., Altvater, A., Börnhorst, T., Kumberg, J., Schöne, G., Müller, M., Scharfer, P. and Schabel, W. (2020), "Moisture Adsorption Behavior in Anodes for Li-Ion Batteries", *Energy Technology*, Vol. 8 No. 2, p. 1801162.
- Ferry, J.D. (1980), *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York.
- Fetters, L.J., Lohse, D.J. and Graessley, W.W. (1999a), "Chain dimensions and entanglement spacings in dense macromolecular systems", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, pp. 1023–1033.
- Fetters, L.J., Lohse, D.J., Milner, S.T. and Graessley, W.W. (1999b), "Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights", *Macromolecules*, Vol. 32 No. 20, pp. 6847–6851.
- Flory, P.J. (1941), "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 9 No. 8, pp. 660–661.
- Flory, P.J. (1953), *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, New York.
- Flory, P.J. (1970), "Fifteenth Spiers Memorial Lecture. Thermodynamics of polymer solutions", *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 49 No. 0, p. 7.
- Fujita, H. (1961), "Diffusion in polymer-diluent systems", *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Vol. 3 No. 1, pp. 1–47.
- Fuller, E.N., Schettler, P.D. and Giddings, J.C. (1966), "NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 58 No. 5, pp. 18–27.
- Gather, M.C., Kronenberg, N.M. and Meerholz, K. (2010), "Monolithic integration of multi-color organic LEDs by grayscale lithography", *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 22 No. 41, pp. 4634–4638.
- Gholami, F., Pakzad, L. and Behzadfar, E. (2020), "Morphological, interfacial and rheological properties in multilayer polymers: A review", *Polymer*, Vol. 208, p. 122950.

- Gong, X., Wang, S., Moses, D., Bazan, G.C. and Heeger, A.J. (2005), "Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes. White-Light Emission with High Efficiency", *Advanced Materials*, Vol. 17 No. 17, pp. 2053–2058.
- Gracia-Medrano-Bravo and Merklein, Oberle, Batora, Scharfer and Schabel (2020), "Determination of Binary Interaction Parameters for Ternary Polymer–Polymer–Solvent Systems Using Raman Spectroscopy", *Advanced Materials Technologies*, Vol. 16, p. 2000149.
- Gross, J. and Sadowski, G. (2001), "Perturbed-Chain SAFT. An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 40 No. 4, pp. 1244–1260.
- Haarmann, N., Enders, S. and Sadowski, G. (2018), "Modeling binary mixtures of n-alkanes and water using PC-SAFT", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 470, pp. 203–211.
- Hansen, C. (1967), "The Three Dimensional Solubility Parameter And Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance In Surface Coating Formulation", Dissertation, Copenhagen, 1967.
- Hegemann, D., Brunner, H. and Oehr, C. (2003), "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 208, pp. 281–286.
- Heinz Brauer (1971), *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktionen*, Aarau.
- Ho, S., Liu, S., Chen, Y. and So, F. (2015), "Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes", *Journal of Photonics for Energy*, Vol. 5 No. 1, p. 57611.
- Höfle, S. (2014), "Flüssigprozessierte organische Tandem-Leuchtdioden", Dissertation, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, KIT, Karlsruhe, 18 December.
- Hsu, C.C. and Prausnitz, J.M. (1973), "Thermodynamics of Polymer Compatibility in Ternary Systems", *Macromolecules*, pp. 320–324.
- Jabbari, E. and Peppas, N.A. (1994), "Polymer-Polymer Interdiffusion and Adhesion", *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Vol. 34 No. 2, pp. 205–241.
- Jeck, S. (2012), "Zum Phasengleichgewicht und Stofftransport in vernetzten Polymersystemen", Dissertation, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2012.

- Jeck, S., Scharfer, P., Schabel, W. and Kind, M. (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*, Vol. 50 No. 5-6, pp. 543-550.
- Kachel, S. (2017), "Water absorption and transport in protein-polymer mixtures for biosensor films", Dissertation, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, KIT, 2017.
- Kachel, S., Scharfer, P. and Schabel, W. (2017), "Measurements and predictive modeling of water diffusion coefficients in bovine serum albumin/polymer blends for biosensors", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134 No. 40, p. 45368.
- Kim, S.R. (2000), "Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film by chemical etching, plasma, and ion beam treatments", *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 1913-1920.
- Kistler, S.F. and Schweizer, P.M. (1997), *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications*, Chapman & Hall.
- Köhnen, A., Riegel, N., Müller, D.C. and Meerholz, K. (2011), "Surface-Initiated Phase Separation-Fabrication of Two-Layer Organic Light-Emitting Devices in a Single Processing Step", *Advanced Materials*, Vol. 23 No. 37, pp. 4301-4305.
- Kok, C.M. and Rudin, A. (1982), "Prediction of Flory-Huggins interaction parameters from intrinsic viscosities", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 27, pp. 353-362.
- Kramer, E.J., Green, P. and Palmstrøm, C.J. (1984), "Interdiffusion and marker movements in concentrated polymer-polymer diffusion couples", *Polymer*, Vol. 25 No. 4, pp. 473-480.
- Lau, W.W.Y., Burns, C.M. and Huang, R.Y.M. (1987), "Interaction parameters in mixtures of Polystyrene-Polymer (methyl methacrylate)-Toluene", *European Polymer Journal*, Vol. 23 No. 1, pp. 37-39.
- Lechner, M.D., Gehrke, K. and Nordmeier, E.H. (2010), *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Birkhäuser Basel, Basel.
- Lee, J.-H., Kim, S., Kim, H. and Lee, J. (2018), "Solvent-dependent performance of solution-processed small-molecule organic field-effect transistors", *Organic Electronics*, Vol. 52, pp. 184-189.

- Lindvig, T., Michelsen, M.L. and Kontogeorgis, G.M. (2002), "A Flory–Huggins model based on the Hansen solubility parameters", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 203 No. 1-2, pp. 247–260.
- Lipatov, Y.S. and Nesterov, A.E. (1975), "The Influence of Thickness of Polymeric Stationary Phase on Its Properties Determined by Gas Chromatography", *Macromolecules*, Vol. 8 No. 6, pp. 889–894.
- Mamaliga, I., Schabel, W. and Kind, M. (2004), "Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 43 No. 6, pp. 753–763.
- Masaro, L. and Zhu, X. (1999), "Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids", *Progress in Polymer Science*, Vol. 24 No. 5, pp. 731–775.
- Meerholz, K. (2005), "Enlightening solutions", *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 437, pp. 327–328.
- Merklein, L., Daume, D., Braig, F., Schliske, S., Rödlmeier, T., Mink, M., Kourkoulos, D., Ulber, B., Di Biase, M., Meerholz, K., Hernandez-Sosa, G., Lemmer, U., Sauer, H., Dörsam, E., Scharfer, P. and Schabel, W. (2019a), "Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination", *Colloids and Interfaces*, Vol. 3 No. 1, p. 32.
- Merklein, L., Eser, J.C., Börnhorst, T., Könnecke, N., Scharfer, P. and Schabel, W. (2021), "Different dominating mass transport mechanisms for drying and sorption of toluene-PMMA films – Visualized with Raman spectroscopy", *Polymer*, Vol. 222, p. 123640.
- Merklein, L., Mink, M., Kourkoulos, D., Ulber, B., Raupp, S.M., Meerholz, K., Scharfer, P. and Schabel, W. (2019b), "Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 16 No. 6, pp. 1643–1652.
- Mieth, A., Hoekstra, E. and Simoneau, S. (2016), *Guidance for the identification of polymers in multilayer films used in food contact materials: User guide of selected practices to determine the nature of layers*.
- Müller, M. (2013), "Zum Stofftransport schwer flüchtiger Additive in Polymerbeschichtungen. Untersuchungen mit Hilfe der konvokalen Mikro-Raman-Spektroskopie", Dissertation, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, KIT, Karlsruhe, 2013.

- Nedoma, A.J., Robertson, M.L., Wanakule, N.S. and Balsara, N.P. (2008), "Measurements of the Flory–Huggins Interaction Parameter Using a Series of Critical Binary Blends", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47 No. 10, pp. 3551–3553.
- Onogi, S., Kimura, S., Kato, T., Masuda, T. and Miyanaga, N. (1966), "Effects of molecular weight and concentration on flow properties of concentrated polymer solutions", *Journal of Polymer Science*, No. 15, pp. 381–406.
- Onsager, L. (1931a), "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I", *Physical Review*, Vol. 37 No. 4, pp. 405–426.
- Onsager, L. (1931b), "Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II", *Physical Review*, Vol. 38 No. 12, pp. 2265–2279.
- Onsager, L. (1945), "Theories and problems of liquid diffusion", *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 46 No. 5, pp. 241–265.
- Panayiotou, C. and Vera, J.H. (1984), "Thermodynamics of Polymer-Polymer-Solvent and Block Copolymer-Solvent Systems II. Theoretical Treatment of Data with the Nonrandom New Flory Theory", *Polymer Journal*, pp. 103–112.
- Peters, K. (2015), "Flüssigprozessierung von Multischicht-OLEDs aus kleinen Molekülen".
- Peters, K., Raupp, S., Hummel, H., Bruns, M., Scharfer, P. and Schabel, W. (2016), "Formation of blade and slot die coated small molecule multilayers for OLED applications studied theoretically and by XPS depth profiling", *AIP Advances*, Vol. 6 No. 6, p. 65108.
- Peters, K., Wengeler, L., Scharfer, P. and Schabel, W. (2014), "Liquid film coating of small molecule OLEDs", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 11 No. 1, pp. 75–81.
- Price, P.E. and Cairncross, R.A. (2000), "Optimization of single-zone drying of polymer solution coatings using mathematical modeling", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 78, pp. 149–165.
- Price, P.E. and Romdhane, I.H. (2003), "Multicomponent diffusion theory and its applications to polymer-solvent systems", *AIChE Journal*, Vol. 49 No. 2, pp. 309–322.
- Räderer, M. (2002), "A thin film dryer approach for the determination of water diffusion coefficients in viscous products", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 86 No. 1-2, pp. 185–191.

- Ragaert, K., Delva, L. and van Geem, K. (2017), "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste", *Waste management (New York, N.Y.)*, Vol. 69, pp. 24–58.
- Raupp, S., Daume, D., Tekoglu, S., Merklein, L., Lemmer, U., Hernandez-Sosa, G., Sauer, H.M., Dörsam, E., Scharfer, P. and Schabel, W. (2016), "Slot Die Coated and Flexo Printed Highly Efficient SMOLEDs", *Advanced Materials Technologies*, p. 1600230.
- Raupp, S.M. (2017), "Processing and Interdiffusion in Multilayer OLEDs", Dissertation, Thermische Verfahrenstechnik, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2017.
- Raupp, S.M., Kitz, P.G., Siebel, D.K., Wunsch, A., Merklein, L., Scharfer, P. and Schabel, W. (2019), "Modeling of interdiffusion in poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate)-toluene multicomponent systems", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 136 No. 8, p. 47092.
- Raupp, S.M., Merklein, L., Hietzschold, S., Zürn, M., Scharfer, P. and Schabel, W. (2017a), "Slot die-coated blue SMOLED multilayers", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 10 No. 8, pp. 1029–1037.
- Raupp, S.M., Merklein, L., Pathak, M., Scharfer, P. and Schabel, W. (2017b), "An experimental study on the reproducibility of different multilayer OLED materials processed by slot die coating", *Chemical Engineering Science*, Vol. 160, pp. 113–120.
- Raupp, S.M., Siebel, D.K., Kitz, P.G., Scharfer, P. and Schabel, W. (2017c), "Interdiffusion in Polymeric Multilayer Systems Studied by Inverse Micro-Raman Spectroscopy", *Macromolecules*, Vol. 50 No. 17, pp. 6819–6828.
- Rehmann, N., Hertel, D., Meerholz, K., Becker, H. and Heun, S. (2007), "Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts", *Applied Physics Letters*, Vol. 91 No. 10, p. 103507.
- Romdhane, I.H., Price, P.E., Miller, C.A., Benson, P.T. and Wang, S. (2001), "Drying of Glassy Polymer Films", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 40 No. 14, pp. 3065–3075.
- Rubinstein, M. and Colby, R.H. (2003), *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York.
- Saure, R. and Schlünder, E.-U. (1995), "Sorption isotherms for methanol, benzene and ethanol on poly(vinyl acetate) (PVAc)", *Chemical*

- Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 34 No. 3, pp. 305–316.
- Saure, R., Wagner, G.R. and Schlünder, E.-U. (1998), “Drying of solvent-borne polymeric coatings: I. Modeling the drying process”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 99 No. 3, pp. 253–256.
- Schabel, W. (2004), “Trocknung von Polymerfilmen. Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-Spektroskopie”, Dissertation, Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT), KIT, 2004.
- Schabel, W. (2005), “Inverse Mikro-Raman-Spektroskopie - Eine neue Messmethode zur Untersuchung lokaler Stofftransportvorgänge in dünnen Filmen, Folien und Membranen”, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 77 No. 12, pp. 1915–1926.
- Schabel, W., Scharfer, P., Kind, M. and Mamaliga, I. (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*, Vol. 62 No. 8, pp. 2254–2266.
- Schabel, W., Scharfer, P., Müller, M., Ludwig, I. and Kind, M. (2003), “Messung und Simulation von Konzentrationsprofilen bei der Trocknung binärer Polymerlösungen”, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 75 No. 9, pp. 1336–1344.
- Schaber, K. (2010), *Skriptum Technische Thermodynamik: Technische Thermodynamik I*, Karlsruhe.
- Scharfer, P. (2009), “Zum Stofftransport in Brennstoffmembranen. Untersuchungen mit Hilfe der konfokalen Mikro-Raman-Spektroskopie”, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe, 2009.
- Scharfer, P., Schabel, W. and Kind, M. (2007), “Mass transport measurements in membranes by means of in situ Raman spectroscopy—First results of methanol and water profiles in fuel cell membranes”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 303 No. 1-2, pp. 37–42.
- Schmitt, M., Raupp, S., Wagner, D., Scharfer, P. and Schabel, W. (2015), “Analytical determination of process windows for bilayer slot die coating”, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 12 No. 5, pp. 877–887.

- Shangguan, Y., Chen, F., Jia, E., Lin, Y., Hu, J. and Zheng, Q. (2017), "New Insight into Time-Temperature Correlation for Polymer Relaxations Ranging from Secondary Relaxation to Terminal Flow. Application of a Universal and Developed WLF Equation", *Polymers*, Vol. 9 No. 11, p. 567.
- Siebel, D., Scharfer, P. and Schabel, W. (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*, Vol. 48 No. 23, pp. 8608–8614.
- Siebel, D., Scharfer, P. and Schabel, W. (2016), "Prediction of diffusion in a ternary solvent-solvent-polymer blend by means of binary diffusion data. Comparison of experimental data and simulative results", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133 No. 36, p. 25.
- Siebel, D.K. (2017), "Zur Mehrkomponentendiffusion in Polymer-Lösemittel-Systemen. Untersuchungen im Kontext der Polymerfilmtrocknung mittels inverser Mirko-Raman-Spektroskopie", Dissertation, KIT, Karlsruhe, 2017.
- Sillescu, H. (1984), "Relation of interdiffusion and self-diffusion in polymer mixtures", *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, pp. 519–523.
- Sillescu, H. (1987), "Relation of interdiffusion and tracer diffusion in polymer blends", *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, pp. 393–399.
- Simha R. and Somcynsky T. (1969), "On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids", *Spherical and chain molecule fluids*, Vol. 2 No. 4, pp. 342–350.
- Smith, L.S.A. and Schmitz, V. (1988), "The effect of water on the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate)", *Polymer*, Vol. 29 No. 10, pp. 1871–1878.
- Steven Abbott & Charles M. Hansen (2013), *Hansen Solubility Parameters in Practice*, 4th edition.
- Stolz, S., Petzoldt, M., Kotadiya, N., Rödlmeier, T., Eckstein, R., Freudenberg, J., Bunz, U.H.F., Lemmer, U., Mankel, E., Hamburger, M. and Hernandez-Sosa, G. (2016), "One-step additive crosslinking of conjugated polyelectrolyte interlayers. Improved lifetime and performance of

- solution-processed OLEDs”, *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 4 No. 47, pp. 11150–11156.
- Tait, P. and Abushihada, A.M. (1977a), “Comparative studies on the use of gas chromatographic and vapour pressure techniques for the determination of the interaction energy parameter”, *Polymer*, Vol. 18 No. 8, pp. 810–816.
- Tait, P.J.T. and Abushihada, A.M. (1977b), “Use of a Gas Chromatographic Technique for the Study of the Variation of the Interaction Energy Parameter with Temperature”, *Macromolecules*, Vol. 11 No. 5, pp. 918–922.
- Thejo Kalyani, N. and Dhoble, S.J. (2012), “Organic light emitting diodes. Energy saving lighting technology—A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16 No. 5, pp. 2696–2723.
- Thien, J., Peters, C., Brands, T., Koß, H.-J. and Bardow, A. (2017), “Efficient Determination of Liquid–Liquid Equilibria Using Microfluidics and Raman Microspectroscopy”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 56 No. 46, pp. 13905–13910.
- Thomas, N.L. and Windle, A.H. (1981a), “A theory of Case II diffusion”, *Polymer*, pp. 529–542.
- Thomas, N.L. and Windle, A.H. (1981b), “Diffusion mechanics of the system PMMA- methanol”, *Polymer*, Vol. 22 No. 5, pp. 627–639.
- Thompson, R.L., McDonald, M.T., Lenthall, J.T. and Hutchings, L.R. (2005), “Solvent Accelerated Polymer Diffusion in Thin Films”, *Macromolecules*, Vol. 38 No. 10, pp. 4339–4344.
- Ullmann, F. (Ed.) (2005-), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7th ed., John Wiley & Sons, [Hoboken, N.J.].
- Utracki, L.A. and Wilkie, C.A. (2014), *Polymer Blends Handbook*, 2nd edition, Springer-Verlag, New York.
- VDI Wärmeatlas (2013), *VDI-Wärmeatlas*, 11th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Venugopal, G. and Krause, S. (1992), “Development of phase morphologies of poly(methyl methacrylate)-polystyrene-toluene mixtures in electric fields”, *Macromolecules*, No. 18, pp. 4626–4634.
- Vrentas, J.S. and Duda, J.L. (1977a), “Diffusion in polymer—solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 15 No. 3, pp. 403–416.

- Vrentas, J.S. and 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*, Vol. 15 No. 3, pp. 417-439.
- Vrentas, J.S., Duda, J.L. and Ling, H.-C. (1985a), "Enhancement of impurity removal from polymer films", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30 No. 12, pp. 4499-4516.
- Vrentas, J.S., Duda, J.L. and Ling, H.-C. (1985b), "Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. I. Conceptual differences in theories", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 23 No. 2, pp. 275-288.
- Vrentas, J.S., Duda, J.L., Ling, H.-C. and Hou, A.-C. (1985c), "Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. II. Predictive capabilities", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 23 No. 2, pp. 289-304.
- Vrentas, J.S., Jarzebski, C.M. and Duda, J.L. (1975), "A Deborah number for diffusion in polymer-solvent systems", *AIChE Journal*, Vol. 21 No. 5, pp. 894-901.
- Vrentas, J.S. and Vrentas, C.M. (1992), "Fickian diffusion in glassy polymer-solvent systems", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 30 No. 9, pp. 1005-1011.
- Vrentas, J.S. and Vrentas, C.M. (1996), "Hysteresis Effects for Sorption in Glassy Polymers", *Macromolecules*, Vol. 29 No. 12, pp. 4391-4396.
- Vrentas, J.S. and Vrentas, C.M. (2003), "Diffusion in glassy polymers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 41 No. 8, pp. 785-788.
- Vrentas J. S. and Vrentas, C.M. (1991), "Sorption in glassy polymers", *Macromolecules*, Vol. 24 No. 9, pp. 2404-2412.
- Wang, B.-G., Yamaguchi, T. and Nakao, S.-I. (2000), "Solvent diffusion in amorphous glassy polymers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 38 No. 6, pp. 846-856.
- Washiyama, J., Kramer, E.J. and Hui, C.-Y. (1993), "Fracture mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers: transition from chain pullout to crazing", *Macromolecules*, Vol. 26 No. 11, pp. 2928-2934.
- Wilke, C.R. and Chang, P. (1955), "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions", *AIChE Journal*, Vol. 1 No. 2, pp. 264-270.

- Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D. (1955), "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77 No. 14, pp. 3701–3707.
- Wool, R.P. (1993), "Polymer entanglements", *Macromolecules*, Vol. 26 No. 7, pp. 1564–1569.
- Wool, R.P. (2006), "Adhesion at polymer–polymer interfaces. A rigidity percolation approach", *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9 No. 1, pp. 25–44.
- Wu, J.C. and Peppas, N.A. (1993), "Modeling of penetrant diffusion in glassy polymers with an integral sorption Deborah number", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 31 No. 11, pp. 1503–1518.
- Xu, Y., Yang, R., Peng, J., Mikhailovsky, A.A., Cao, Y., Nguyen, T.-Q. and Bazan, G.C. (2009), "Solvent effects on the architecture and performance of polymer white-light-emitting diodes with conjugated oligoelectrolyte electron-transport layers", *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 21 No. 5, pp. 584–588.
- Yook, K.S. and Lee, J.Y. (2014), "Small molecule host materials for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes", *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Vol. 26 No. 25, pp. 4218–4233.
- Zhao, R. and Macosko, C.W. (2007), "Polymer–polymer mutual diffusion via rheology of coextruded multilayers", *AIChE Journal*, Vol. 53 No. 4, pp. 978–985.
- Zheng, S., Huang, J., Li, J. and Guo, Q. (1998), "Phase behavior and properties of poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl acetate) blends prepared via in situ polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, pp. 675–684.
- Zielinski, J.M. and Alsoy, S. (2001), "Onsager consistency checks for multicomponent diffusion models", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39 No. 13, pp. 1496–1504.
- Zielinski, J.M. and Duda, J.L. (1992), "Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory", *AIChE Journal*, Vol. 38 No. 3, pp. 405–415.
- Zielinski, J.M. and Hanley, B.F. (1999), "Practical friction-based approach to modeling multicomponent diffusion", *AIChE Journal*, Vol. 45 No. 1, pp. 1–12.

9 Anhang

A1. Stoffdaten

Berechnung von Satttdampfdrücken von reinem Toluol nach der Antoine-Gleichung, die gültig ist im Temperaturbereich von 178,18 K – 591,79 K (Carl L. Yaws, 1999):

$$\log_{10} \left(\frac{p_{Tol}^*}{mm\ Hg} \right) = 34,0775 - \frac{3037,9}{\frac{T}{K}} - 9,1635 \cdot \log_{10} \left(\frac{T}{K} \right) + 1,0289 \\ \cdot 10^{-11} \cdot \frac{T}{K} + 2,7035 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{T}{K} \right)^2$$

Die Umrechnung von Millimeter-Quecksilbersäule in die Einheit Pascal erfolgt über den Zusammenhang:

$$1\ mm\ Hg = 133,322\ Pa$$

Die notwendigen Stoffwerte zur Berechnung der Brechungsindizes und Reinstoffdichten sind in Tabelle A 1 und Tabelle A 2 aufgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes der Reinstoffe wurde mit nachfolgendem Ausdruck durchgeführt: $n = A_i \cdot T/^\circ C + B_i$

Tabelle A 1: Brechungsindizes von PS, PMMA, PVAc und Toluol (eigene Messungen).

Brechungsindex	$A_i /$	$B_i /$
PS		1,59
PMMA	$-4,2 \cdot 10^{-3}$	1,513
PVAc		1,47
Toluol	$-5,7 \cdot 10^{-3}$	1,508

Die Temperaturabhängigkeit der Reinstoffdichten wurde berücksichtigt mit: $\rho_i / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = A_i \cdot T/^\circ C + B_i$

Tabelle A 2: Reinstoffdichten von PS, PMMA, PVAc und Toluol (Herstellerangabe Sigma Aldrich).

Dichte	A _i /	B _i /
PS		1059
PMMA		1188
PVAc		1180
Toluol	-0,9209	885,91

Die Berechnung des binären Toluol-Luft Diffusionskoeffizienten erfolgt nach der Fullergleichung: (VDI Wärmeatlas, 2013)

$$\frac{D_{i,j}}{m^2/s} = 10^{-4} \cdot 0,00143 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{1}{\tilde{M}_i} + \frac{1}{\tilde{M}_j}} / \left[\frac{p}{bar} \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\sum v_i^{\frac{1}{3}} + \sum v_j^{\frac{1}{3}} \right)^2 \right]$$

Die erforderlichen Stoffwerte zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten, die molare Masse sowie die Diffusionsvolumina sind in Tabelle A 3 gegeben.

Tabelle A 3: Stoffwerte zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Toluol in Luft nach Fuller (VDI Wärmeatlas, 2013).

	\tilde{M}_i / g mol ⁻¹	$\sum v_i$ / -
Toluol	92,14	111,48
Luft	28,95	19,7

Somit ergibt sich beispielsweise für den Toluol-Luft Diffusionskoeffizienten bei 20 °C ein Wert von $7,82 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$.

A2. Raman-Spektren der reinen Komponenten

Die normierten Reinstoffspektren des nicht-mischbaren PS-PMMA-Toluol Systems sind in Abbildung A 1 dargestellt. Alle Reinstoffspektren wurden bei $T = 20$ °C aufgenommen.

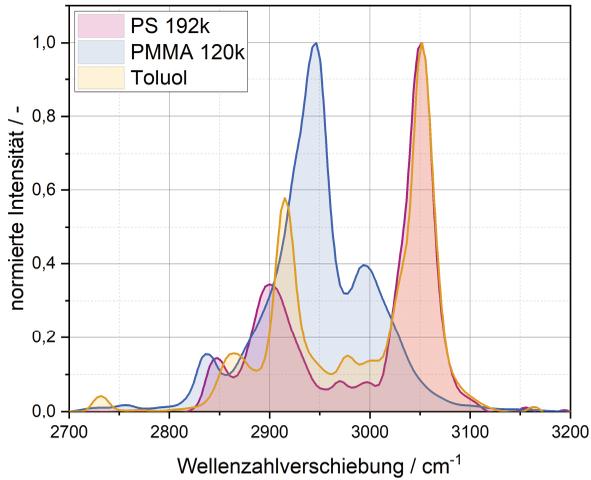


Abbildung A 1: Raman-Spektren der Reinstoffe PS (192k) in pink, PMMA (120k) in blau und Toluol in orange. Aufgetragen ist für jeden Reinstoff die normierte Intensität über der Wellenzahlverschiebung.

Nachfolgend sind die Reinstoffspektren von PMMA (Abbildung A 2), PVAc (Abbildung A 3) und PS (Abbildung A 4) mit jeweils unterschiedlichen Polymerisationsgrad dargestellt.

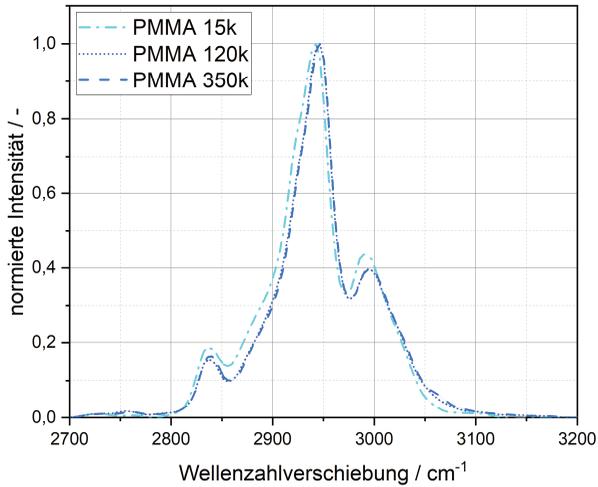


Abbildung A 2: Reinstoffspektren von PMMA unterschiedlichen Polymerisationsgrades. In hellblau ist das Spektrum von PMMA 15k abgebildet (< Mc), als gepunktete Linie das standardmäßig eingesetzte PMMA 120k und als gestrichelte Linie ist das Spektrum des PMMA 350k zu sehen.

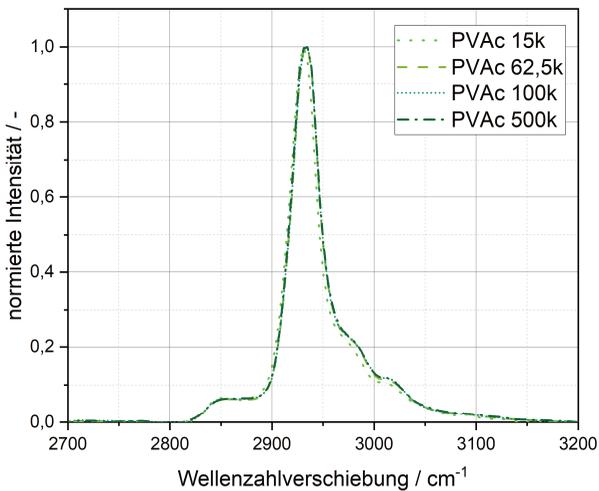


Abbildung A 3: Reinstoffspektren von PVAc unterschiedlichen Polymerisationsgrades. In hellgrün ist das Spektrum von PVAc 15k abgebildet (< Mc), als olivgrün gestrichelte

Linie PVAc 62,5k, als gepunktete Linie das standardmäßig eingesetzte PVAc 100k und in dunkelgrün ist das Spektrum von PVAc 500k zu sehen.

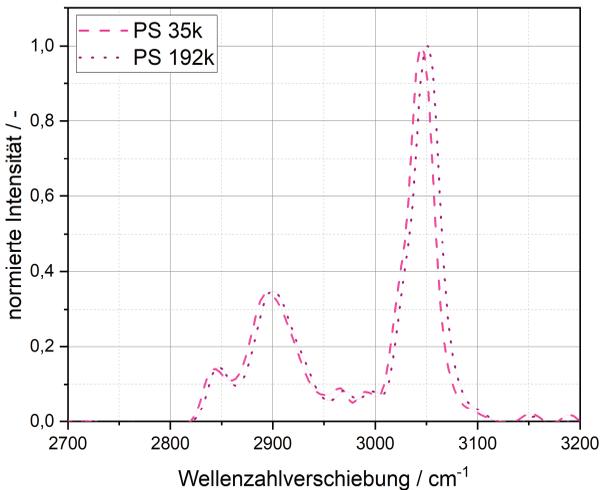


Abbildung A 4: Reinstoffspektren von PS unterschiedlichen Polymerisationsgrades. In rosa gestrichelt ist das Spektrum von PS 35k abgebildet und als gepunktete lila Linie ist das langkettige PS192k zu sehen.

A3. Kalibrierung der IMRS-Messungen

Zur Bestimmung der Beladung anhand der Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen gemessenen Spektren und gewichteter Überlagerung der Reinstoffspektren wird ein Kalibrierfaktor benötigt, der den Zusammenhang zwischen dem Intensitäts- und Konzentrationsverhältnis zweier Komponenten darstellt. Hierfür werden die Spektren von Kalibrierproben aufgenommen, d.h. an binäre und ternäre Polymer-Lösungen, deren genaue Zusammensetzung bekannt ist. Durch die gemessenen Intensitätsverhältnisse für die jeweiligen Konzentrationsverhältnisse kann eine Ausgleichsgerade gelegt werden, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt (siehe Gleichung (3.1.1)). In der nachfolgenden Abbildung A 5 bis Abbildung A 15 sind diese Kalibriermessungen einschließlich der ermittelten Kalibrierkonstanten für die unterschiedlichen Polymer-Kombinationen enthalten.

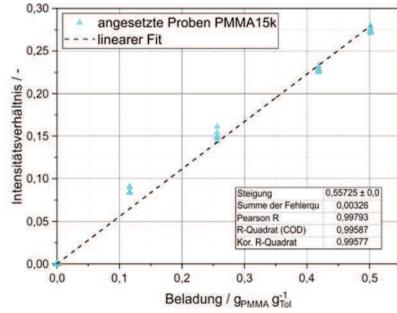
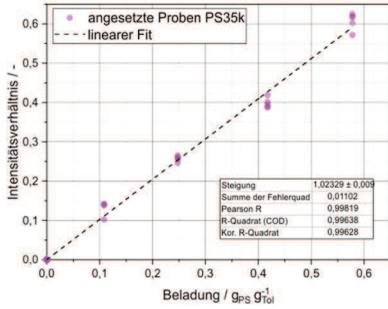


Abbildung A 5: Kalibrierung des kurzketigen nicht-mischbaren Systems PS35k-PMMA15k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

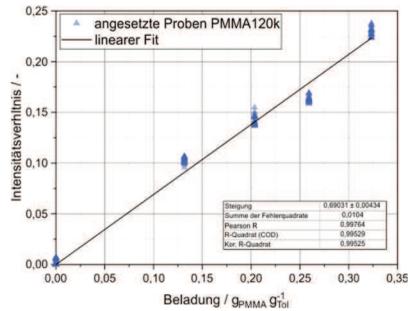
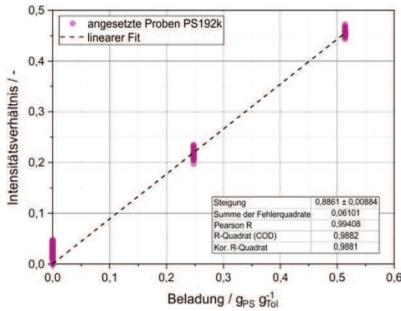


Abbildung A 6: Kalibrierung des langketigen nicht-mischbaren Systems PS192k-PMMA120k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

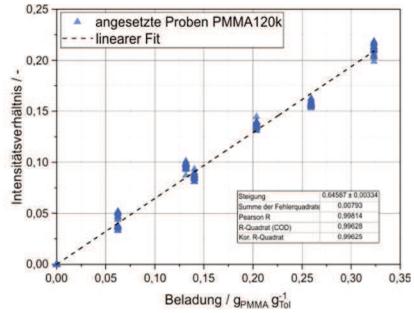
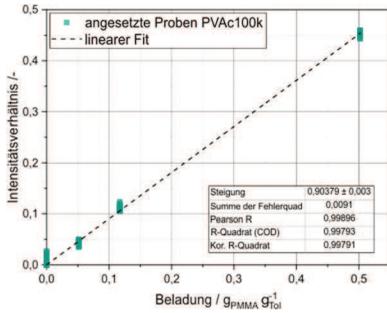


Abbildung A 7: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc100k-PMMA120k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

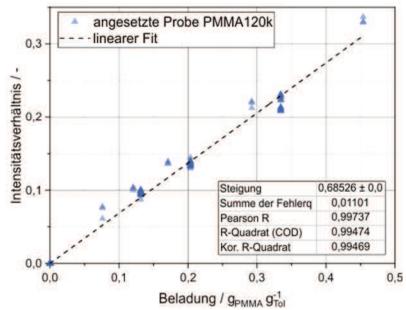
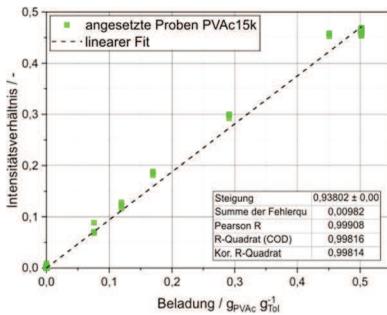


Abbildung A 8: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc15k-PMMA120k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

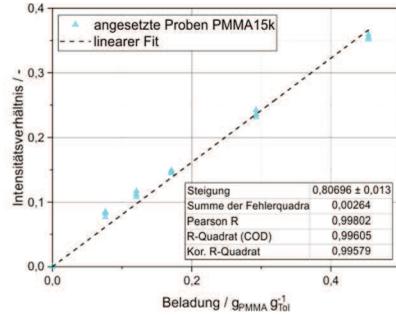
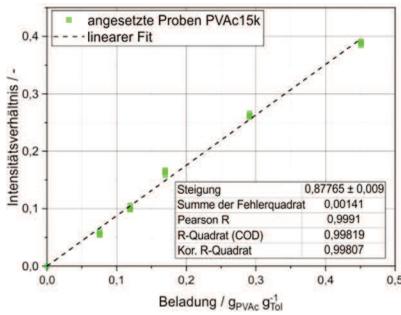


Abbildung A 9: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc15k-PMMA15k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

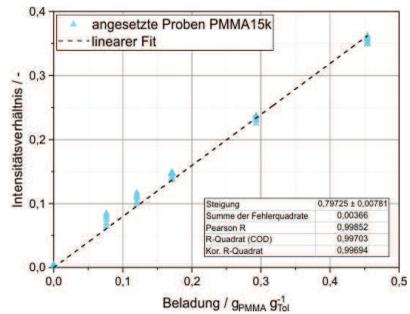
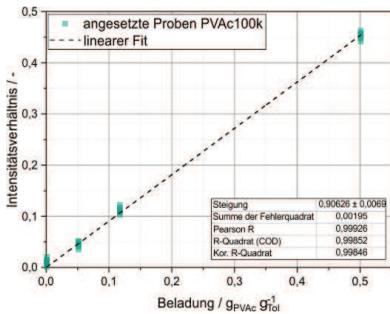


Abbildung A 10: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc100k-PMMA15k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

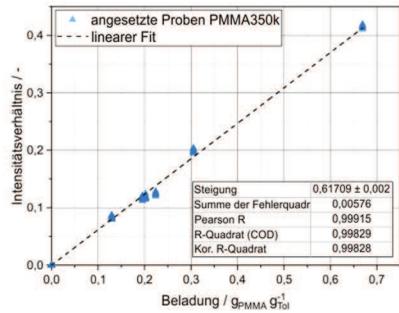
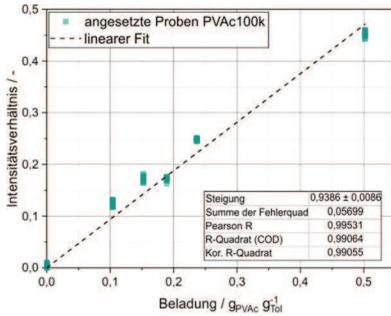


Abbildung A 11: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc100k-PMMA350k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

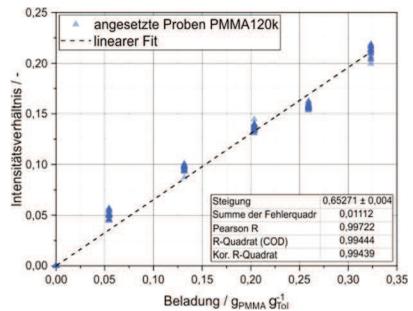
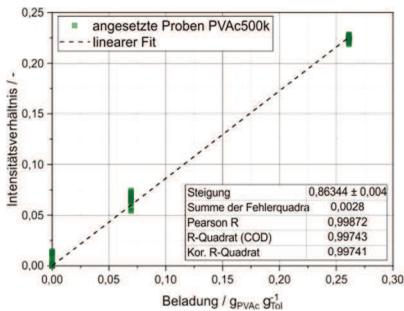


Abbildung A 12: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc500k-PMMA120k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

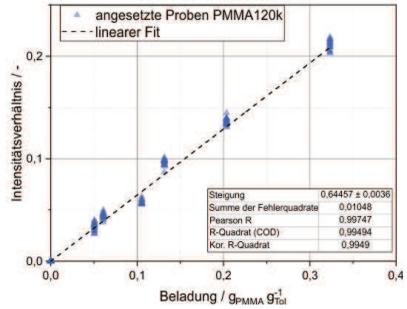
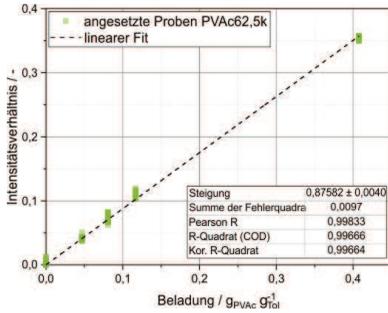


Abbildung A 13: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc62,5k-PMMA120k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

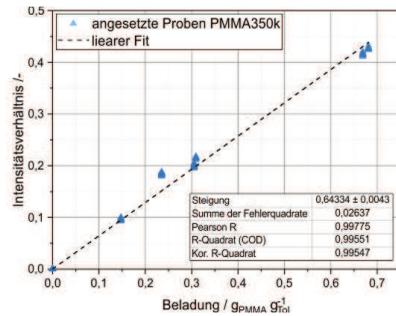
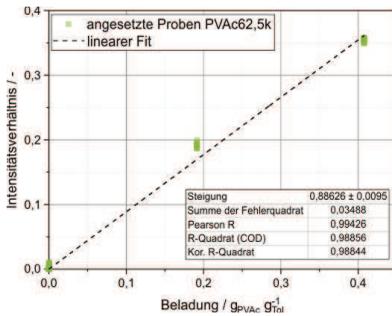


Abbildung A 14: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc62,5k-PMMA350k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

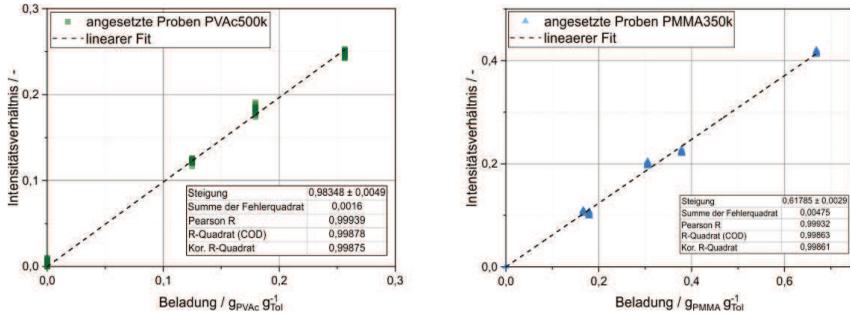


Abbildung A 15: Kalibrierung des mischbaren Standardsystems PVAc500k-PMMA350k-Toluol. Anhand der gemessenen Intensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Beladungen ergibt sich eine Ursprungsgerade, deren Steigung die Kalibrierkonstante darstellt.

A4. Binäre Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter für das nicht-mischbare Stoffsystem PS-PMMA-Toluol

In Tabelle A 4 sind in den ersten drei Zeilen die binären Wechselwirkungsparameter aufgeführt, die anhand eigener LL-Gleichgewichtsmessungen mittels Raman-Spektroskopie für PS-PMMA-Toluol für zwei unterschiedliche Temperaturen sowie Molmassen bestimmt werden konnten. Zudem sind für die drei binären Wechselwirkungsparameter jeweils Wertebereiche angegeben, die in der Literatur für vergleichbare Messbedingungen zu finden sind.

Tabelle A 4: Binäre Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter für das binäre PS-PMMA-Toluol System. In den ersten drei Reihen sind die Wechselwirkungsparameter angegeben, die an eigene Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen angepasst wurden. (Gracia-Medrano-Bravo and Merklein *et al.*, 2020) Ergänzend sind für das Stoffsystem Literaturwerte angegeben, die unter ähnlichen Messbedingungen generiert wurden. (Lau *et al.*, 1987; Burns and Kim, 1988; Kok and Rudin, 1982; Covitz and King, 1972; Lipatov and Nesterov, 1975; Tait and Abushihada, 1977b)

Probe	Temperatur °C	Molare Masse kg mol ⁻¹		$\chi_{PS,PMMA}$ -	$\chi_{PS,Tol}$ -	$\chi_{PMMA,Tol}$ -
		PS	PMMA			
L20	20	192	120	$3,70 \cdot 10^{-3}$	0,541	0,581
L40	40	192	120	$3,26 \cdot 10^{-3}$	0,378	0,476
S20	20	35	15	$1,62 \cdot 10^{-2}$	0,278	0,444
Literatur	23-150	9-190	18-211	6,8-29 10^{-3}	0,322- 0,868	0,448- 0,947

A5. Grundlagen zur Diffusion in Mehrkomponentensystemen

Üblicherweise werden in der Literatur zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Mehrkomponentensystemen die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen herangezogen (Onsager, 1945). Für ein ternäres System (Polymer A – Polymer B – Lösemittel S) ergeben sich danach die folgenden drei Gleichungen ($L_{ij}=L_{ji}$):

$$J_S = -L_{SS} \cdot \nabla \mu_S - L_{SA} \cdot \nabla \mu_A - L_{SB} \cdot \nabla \mu_B \quad (7.2.1)$$

$$J_A = -L_{AA} \cdot \nabla \mu_A - L_{AB} \cdot \nabla \mu_B - L_{AS} \cdot \nabla \mu_S \quad (7.2.2)$$

$$J_B = -L_{BB} \cdot \nabla \mu_B - L_{BA} \cdot \nabla \mu_A - L_{BS} \cdot \nabla \mu_S \quad (7.2.3)$$

In die Gleichungen gehen die drei Haupt-Onsagerkoeffizienten L_{ii} und die Kreuzstrom-Onsagerkoeffizienten L_{ij} ein, die gewöhnlich eine Größenordnung kleiner sind (Cussler, 1976). Die vollständige physikalische Beschreibung von Diffusionsvorgängen in Mehrkomponentensystemen erfordert auch die Berücksichtigung der Kreuzstrom-Onsagerkoeffizienten, jedoch steigert sich dadurch deutlich die Komplexität der Modellierung. Da in der Literatur zudem oftmals keine bessere Beschreibung von experimentellen Daten zur Polymerfilmtrocknung festgestellt wurde, wurden in dieser Arbeit Kreuzstrom-Onsagerkoeffizienten nicht berücksichtigt (Price and Romdhane, 2003; Zielinski and Alsoy, 2001; Arya and Bhargava, 2015; Alsoy and Duda, 1999; Siebel *et al.*, 2016).

A6. Abschätzung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten

Für die Berechnung der lokalen Sherwood-Zahl kann der nachfolgende Ausdruck nach Brauer (Heinz Brauer, 1971) verwendet werden:

$$Sh(x) = 0,332 \cdot Re(x)^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot \left(1 - \left(\frac{x_0}{x}\right)^{\frac{3}{4}}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (7.2.4)$$

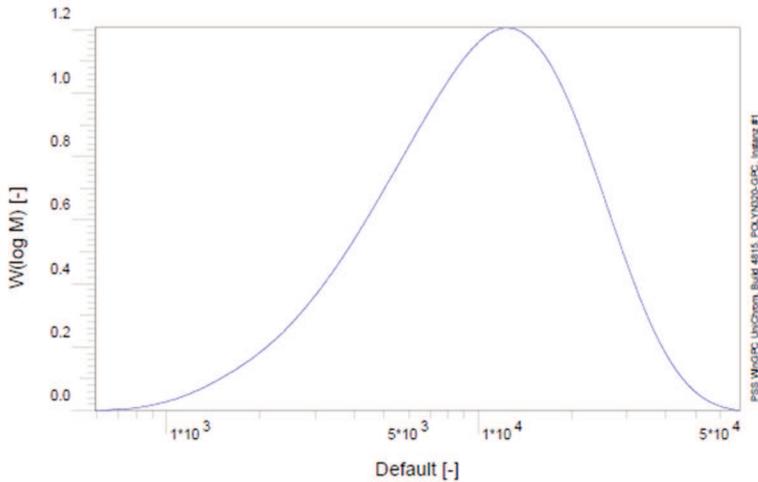
Dabei ist x als Lauflänge zu betrachten und x_0 als Versatz zwischen den Grenzschichten des Überströmungs- und Konzentrationsfeldes. Die Korrelation wurde verwendet, um den lokalen Stoffübergangskoeffizienten für die jeweiligen Trocknungsversuche zu bestimmen, und wurde auch als Eingabegröße für die Trocknungssimulation genutzt.

A7. Numerische Routine zur Bestimmung ternärer Phasendiagramme

Die numerische Routine zur Bestimmung ternärer Phasendiagramme benötigt die drei binären Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter. Es wird für jeden Punkt im Phasendiagramm untersucht, ob er sich innerhalb oder außerhalb der Binodale befindet, wobei die Binodale als Grenze betrachtet wird. Da jeder Punkt im ternären Phasendiagramm durch die Konzentration von zwei Komponenten eindeutig festgelegt ist, ist als Kriterium, ob sich der Punkt innerhalb einer Mischungslücke befindet, eine zweidimensionale Betrachtung erforderlich. Zur besseren Visualisierung soll das Kriterium eindimensional vorgestellt werden. Hierfür wird die freie Mischungsenthalpie nur über der Konzentration einer Komponente aufgetragen und nicht über der Konzentration von zwei Komponenten, wie es für eine vollständige Beschreibung erforderlich wäre. Es wird eine Tangente an den zu untersuchenden Punkt (Konzentration) angelegt und geprüft, ob weitere Punkte (Konzentrationen) existieren, deren Tangente in einer geringeren Mischungsenthalpie resultieren. In diesem Fall befindet sich die Zusammensetzung des Punktes nicht im energetisch günstigsten Zustand und liegt somit innerhalb einer Mischungslücke. Folglich wird eine Lösung mit dieser Zusammensetzung in zwei Phasen zerfallen. Die Konzentration des Lösemittels kann über die Schließbedingung berechnet werden, da die Summe der Volumenbrüche der drei Komponenten Eins ergeben muss. Genauere Informationen zur Berechnungsroutine einschließlich deren Validierung anhand der Phasengleichgewichtsberechnungen für unterschiedliche fiktive Systeme von Hsu & Prausnitz (1973) können der gemeinsamen Veröffentlichung mit Gracia (2020) entnommen werden.

A8. Molmassenverteilung von PMMA15k und PVAc15k

Zur Ermittlung der genauen Molmassenverteilung der verwendeten kurzkettigen Polymere wurden GPC-Messungen von Mitarbeitern des ITCP aus der Polymeric Materials Group (AK Prof. Wilhelm) durchgeführt, denen an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die Messung von PMMA (15.000 g/mol) ergab einen PDI von 1,78 bei einer mittleren Molmasse von 12.627 g/mol, wie Abbildung A 16 zu entnehmen ist. Die GPC-Analyse des PVAc mit einer Kettenlänge von 15.000 g/mol ist in Abbildung A 17 aufgeführt.

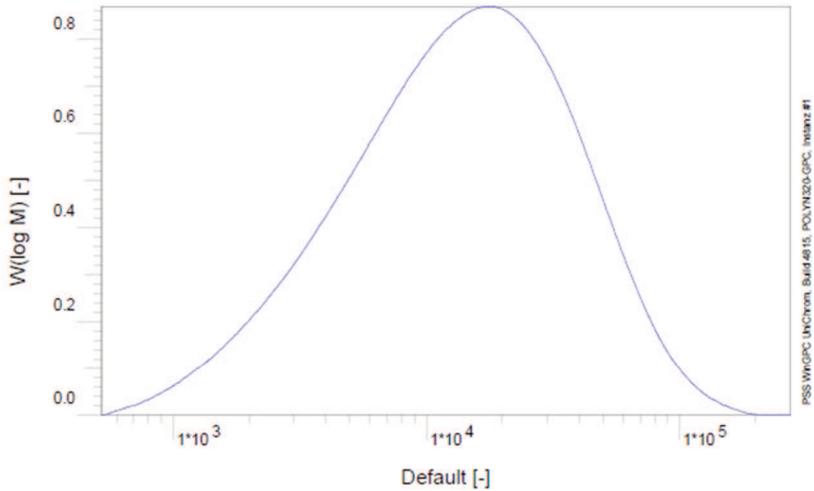


Probe :	PMMA		
Integration von :	Freitag	29.11.19	14:38:04
Integration bis :	Freitag	29.11.19	14:45:45
Kalibration :	Aug2019	PS.CAL	
MHK - A (Kal.):	0.000E+0		14.405 ml
Int.Stand.-K :	26.771 ml		21.101 ml
Pumpe :	n.a.		THF
Konzentration :	3.780 g/l		1.000E+0 ml/g
Säule 1 :	Vorsäule		----- ml
Säule 2 :	SDV-Lux-1000		1.000 ml/min
Säule 3 :	SDV-Lux-10 ⁴ 5		100.000 μ l
Detektor 1 :	UV		Temperatur : 0.000 $^{\circ}$ C
Detektor 2 :	DRI		Temperatur : 0.000 $^{\circ}$ C
Detektor 3 :	Visco IP		Temperatur : 0.000 $^{\circ}$ C
Detektor 4 :	Visco DP		Versatz : 0.000 ml
Detektor 5 :	PSS SLD 7000/BI-MwA		Versatz : 0.433 ml
Operateur :	Poly		Versatz : 0.433 ml
			Versatz : 0.083 ml
			Messintervall : 1.000 sec

DRI

Mn :	7.0731e3	g/mol
Mw :	1.2627e4	g/mol
Mz :	1.9026e4	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.7852e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.6849e1	ml
Mp :	1.2134e4	g/mol
FI :	3.200e-2	ml ³ /V
< 590	0.00	
w% :	100.00	
> 69016	0.00	

Abbildung A 16: GPC Messung des Polymer PMMA15k.



Probe :	PVAc		
Integration von :	Freitag 29.11.19 15:12:43	13.501 ml	
Integration bis :	Freitag 29.11.19 15:20:24	21.186 ml	
Kalibration :	Aug2019_P.S.CAL	THF	
MHK - A (Kal.):	0.000E+0	MHK - K (Kal.):	1.000E+0 ml/g
Int.Stand.-K :	26.771 ml	Int.Stand.-M :	----- ml
Pumpe :	n.a.	Flussrate :	1.000 ml/min
Konzentration :	3,840 g/l	Injektvolumen :	100.000 ul
Säule 1 :	Vorsäule	Temperatur :	0.000 °C
Säule 2 :	SDV-Lux-1000	Temperatur :	0.000 °C
Säule 3 :	SDV-Lux-10 ⁵	Temperatur :	0.000 °C
Detektor 1 :	UV	Versatz :	0.000 ml
Detektor 2 :	DRI	Versatz :	0.433 ml
Detektor 3 :	Visco IP	Versatz :	0.433 ml
Detektor 4 :	Visco DP	Versatz :	0.433 ml
Detektor 5 :	PSS SLD 7000/BI-MwA	Versatz :	0.083 ml
Operateur :	Poly	Messintervall :	1.000 sec

DRI

Mn :	7.4905e3	g/mol
Mw :	2.0903e4	g/mol
Mz :	4.2214e4	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	2.7907e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	1.6858e1	ml
Mp :	1.7786e4	g/mol
Fl :	2.040e-2	ml ³ /V
< 520 :	0.00	
w% :	100.00	
> 274660 :	0.00	

Abbildung A 17: GPC-Messung des Polymers PVAc15k.

A9. Doppelschichtversuch ohne Trocknung des PVAc100k-PMMA15k-Toluol-Systems

Wird PMMA15k mit PVAc beliebiger Kettenlänge für einen Doppelschichtversuch kombiniert, ist bei der ersten Messung eine scharfe Phasengrenze zu beobachten wie in Abbildung A 18 deutlich wird. Die GPC-Messung für PMMA15k (A8) zeigt auch die Anwesenheit von langkettigen Polymeren bis zu 50000 g/mol, weshalb hier – anders als bei der Verwendung von PVAc15k – bei der ersten Messung noch eine scharfe Phasengrenze zwischen den Polymeren detektiert wird. Der Vergleich zwischen der Simulation mit der ermittelten Korrelation für die Monomerbeweglichkeiten und den Messdaten zeigt für eine Doppelschicht bestehend aus PVAc100k-PMMA15k (ohne Trocknung) eine sehr gute Übereinstimmung.

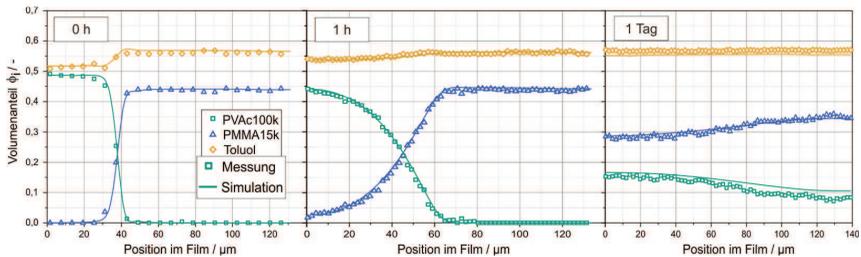


Abbildung A 18: Doppelschichtversuch ohne Trocknung des Systems PVAc100k-PMMA15k-Toluol.

A10. Monomerbeweglichkeit von PMMA über dem Toluol-Volumenanteil für 20 °C

In Abbildung A 19 ist eine Übersicht über die angepassten PMMA-Monomerbeweglichkeiten über dem jeweiligen mittleren Toluol-Volumenanteil der Doppelschicht für unterschiedliche Polymerkettenlängen aufgetragen. Während die Symbolgeometrie die verwendete PMMA-Kettenlänge kennzeichnet, informiert die Symbolfarbe über die eingesetzte PVAc-Kettenlänge. Werden ausschließlich die Monomerbeweglichkeiten zur Berechnung einer Trendlinie berücksichtigt, die an Konzentrationsprofile in Doppelschichten mit Polymeren $>\tilde{M}_c$ gefittet wurden, ergibt sich die lilafarbene Exponentialfunktion. Werden jedoch zusätzlich die Werte einbezogen, die auf Doppelschichtexperimenten mit Polymeren $<\tilde{M}_c$ beruhen, folgt der steilere schwarze Verlauf, der auf einen stärkeren Einfluss des mittleren Toluol-Volumenanteils hinweist.

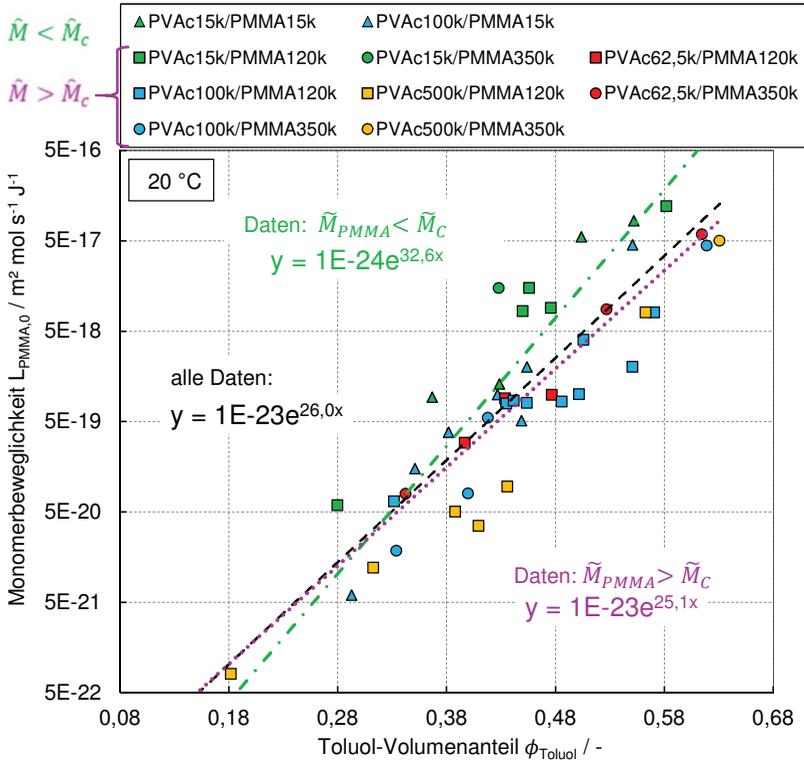


Abbildung A 19: Monomerbeweglichkeit von PMMA über dem Toluol-Volumenanteil.

Ergänzend sind in Abbildung A 20 die angepassten PMMA-Onsagerkoeffizienten bezogen auf den PMMA-Volumenanteil über der PMMA-Molmasse aufgetragen.

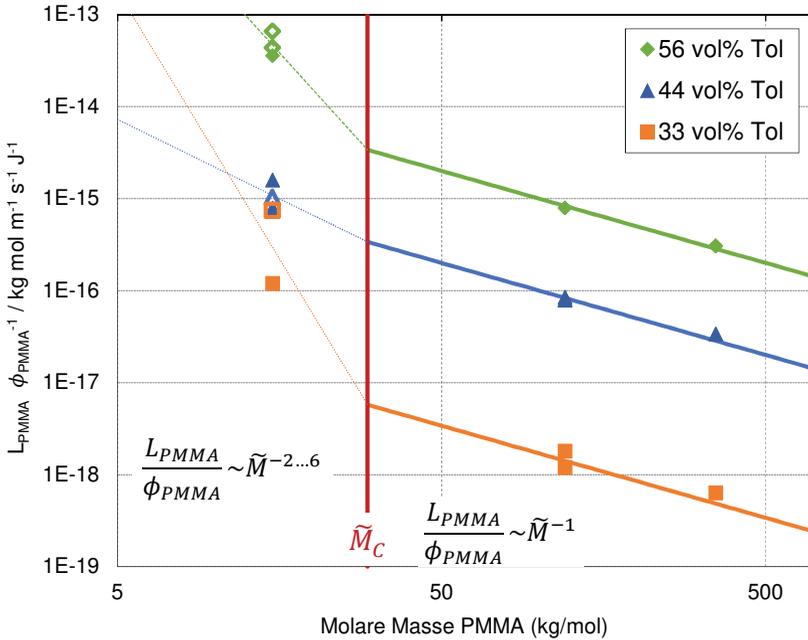


Abbildung A 20: Interdiffusionskinetik von PMMA (L_{PMMA}/ϕ_{PMMA}) aufgetragen über der molaren Masse. Die drei Farben kennzeichnen, welche Doppelschichten den gleichen Toluol-Volumenanteil enthielten und deshalb deren Onsagerkoeffizienten hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Molmasse verglichen werden. Zur besseren Visualisierung der erwarteten Abhängigkeit für Molmassen größer \tilde{M}_c ($= 29,5 \text{ kg/mol}$) wurden für die Toluol-Volumenanteile Geraden der Steigung -1 in dem logarithmisch skalierten Diagramm ergänzt (entspricht $\sim \tilde{M}^{-1}$). Wie erwartet, passt der Trend für Molmassen größer \tilde{M}_c sehr gut und für Molmasse kleiner \tilde{M}_c liegt eine andere Abhängigkeit vor, die in der Größenordnung $\sim \tilde{M}^{-2...6}$ liegt.

A11. Monomerbeweglichkeit von PVAc und PMMA über dem Toluol-Volumenanteil für 40 °C

Übersicht über die angepassten Monomerbeweglichkeiten von PVAc in Abbildung A 21 und PMMA in Abbildung A 22 für Doppelschichtversuche bei 40 °C.

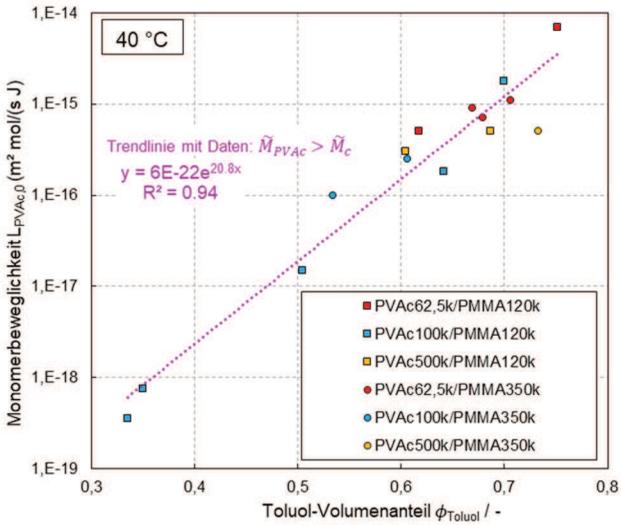


Abbildung A 21: Monomerbeweglichkeit von PVAc bei 40 °C über dem Toluol-Volumenanteil für unterschiedliche Molmassenkombinationen.

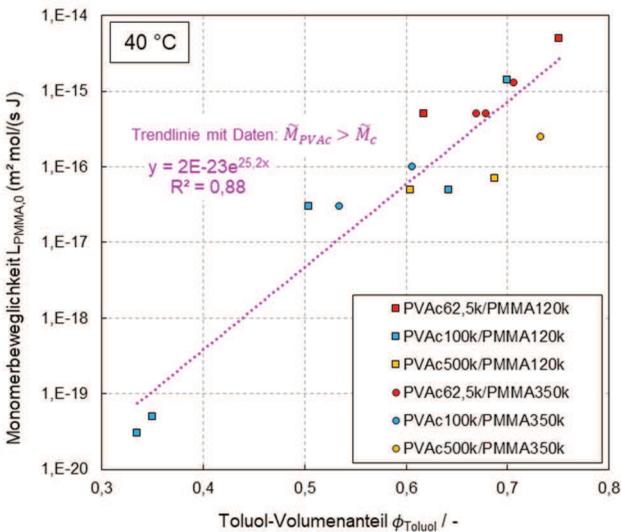


Abbildung A 22: Monomerbeweglichkeit von PMMA bei 40 °C über dem Toluol-Volumenanteil für unterschiedliche Molmassenkombinationen.

In Abbildung A 23 sind die angepassten Trendlinien für PMMA für 20 °C (hellgrün) und für 40 °C (dunkelgrün) dargestellt. Dabei fällt auf, dass für PVAc nicht zu erkennen ist, dass die Steigung der 40 °C-Trendlinie flacher verläuft als für 20 °C. Möglicherweise wären noch weitere Doppelschichtversuche notwendig, um die Trendlinie für 40 °C genauer zu bestimmen, da hier das Bestimmtheitsmaß für PMMA auch nur bei 0,88 liegt (siehe Abbildung A 22). Analog zum Vorgehen für PVAc wurde die Monomerbeweglichkeit bei 20 °C als Referenz genutzt und durch eine Grenzfallbetrachtung mithilfe des Verlaufs für 40 °C, wurden zwei Fitparameter (d , e) für eine konzentrationsabhängige Aktivierungsenergie bestimmt. Für den Grenzfall $\phi_{Tol} \rightarrow 0$ ergibt sich $c = 26749$ und für die Grenzfallbetrachtung $\phi_{Tol} \rightarrow 1$ kann die Summe $c + d$ ermittelt werden, woraus $d = 29468$ berechnet werden kann. Der auf diese Weise vorhergesagte Verlauf für eine Temperatur von 30 °C ist in Abbildung A 24 als orange gestrichelte Linie eingetragen. Die unabhängig von der Vorhersage angepassten Werte der Monomerbeweglichkeit an experimentelle Doppelschicht-Daten bei 30 °C bestätigen den vorhergesagten Temperatureinfluss.

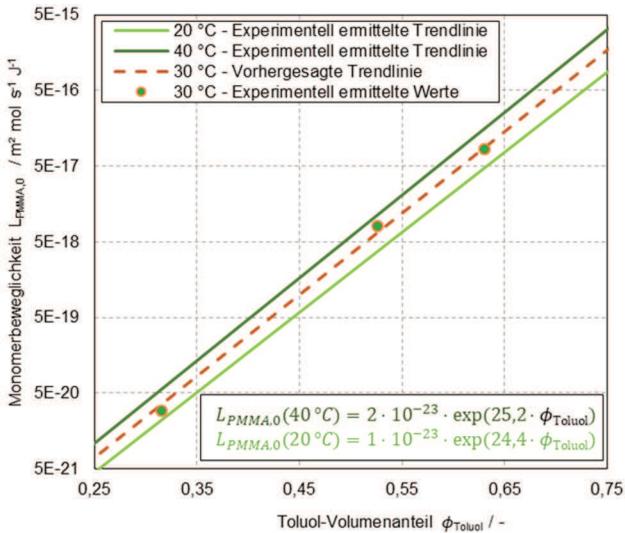


Abbildung A 23: Temperatureinfluss auf die PMMA-Monomerbeweglichkeit. Die Trendlinie für die PMMA-Monomerbeweglichkeit bei 20 °C ist als hellgrüne Linie dargestellt, bei 40 °C als dunkelgrüne Linie – jeweils an experimentelle Daten angepasst. Basierend auf den beiden Verläufen erfolgte eine Vorhersage der Trendlinie für 30 °C mithilfe eines Arrhenius-Ansatzes. Die experimentell ermittelten Werte für die PMMA-Monomerbeweglichkeit bei 30 °C sind als Punkte ergänzt.

A12. Trübungseffekte von PVAc-PMMA Doppelschichten bei 60 °C

Ähnlich wie in der Literatur für Temperaturen von 50 °C geschildert, wurden in dieser Arbeit Trübungseffekte an PVAc-PMMA Doppelschichten festgestellt, die weitere IMRS-Messungen unmöglich machten. In Abbildung A 24 ist beispielhaft eine eingetrübte PVAc100k-PMMA120k Doppelschicht zu sehen, die bei 60 °C hergestellt und gelagert wurde.

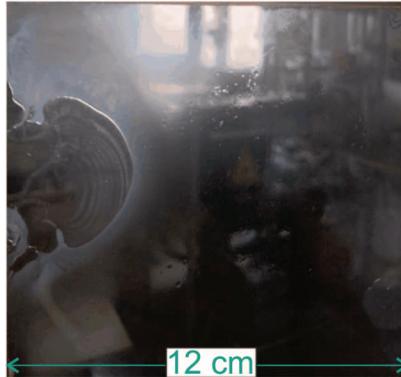


Abbildung A 24: Foto einer PVAc100k-PMMA120k Doppelschicht, die bei 60 °C hergestellt und gelagert wurde. Auf der linken Hälfte der Doppelschicht kommt es zur Bildung von Eintrübungen, die eine weitere Charakterisierung des Interdiffusionsverhaltens mittels IMRS-Messungen unmöglich macht.

Es wird angenommen, dass es infolge einer Phasenseparation zur Bildung feiner Tröpfchen kommt, welche optisch als Eintrübung zu erkennen sind.

A13. Interdiffusionsuntersuchungen mit PEMA-PVC-Tetrahydrofuran an Doppelschichten ohne Trocknung

Um zu überprüfen, ob die Erkenntnisse der Interdiffusionsuntersuchungen des Stoffsystems PVAc-PMMA-Toluol auch auf ein zweites mischbares Stoffsystem übertragbar sind, wurden 35 Doppelschichtexperimente mit dem Stoffsystem bestehend aus Polyethylmethacrylat (PEMA) – Polyvinylchlorid (PVC) – Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Die Interdiffusionsuntersuchungen fanden in einem Lösemittelkonzentrationsbereich von 12 – 78 v% THF statt. Für PEMA kamen die Molmassen 515 kg/mol und 850 kg/mol zum Einsatz, während für PVC die Molmassen 43 kg/mol, 80 kg/mol und 233 kg/mol verwendet wurden. Bei den Interdiffusionsuntersuchungen wurde analog vorgegangen wie in der Vorgängerarbeit beim Stoffsystem PVAc-PMMA-Toluol (ohne Trocknung). Dies bedeutet, dass zunächst die binären thermodynamischen Wechselwirkungsparameter an eine anfängliche IMRS-Messung der Doppelschicht angepasst wurden und die Interdiffusions-Kinetik an die Polymerprofile für einen späteren Zeitpunkt. Die Ergebnisse sind in Abbildung A 25 dargestellt. Im linken Diagramm sind die angepassten Monomerbeweglichkeiten von PEMA über dem

THF-Volumenanteil aufgetragen, analog ist die Darstellung der Monomerbeweglichkeiten von PVC im rechten Diagramm. Auch für dieses mischbare Stoffsystem können die an Experimente angepassten Monomerbeweglichkeiten der beiden Polymere jeweils mit einer Trendlinie beschrieben werden, die nur eine Funktion vom Lösemittelgehalt ist. Das Bestimmtheitsmaß liegt mit den Werten 0,79 und 0,88 in einer ähnlichen Größenordnung wie für das Stoffsystem PVAc-PMMA-Toluol (0,88 und 0,92), wenn berücksichtigt wird, dass auch hier nur Molmassen oberhalb der kritischen Molmasse untersucht wurden.

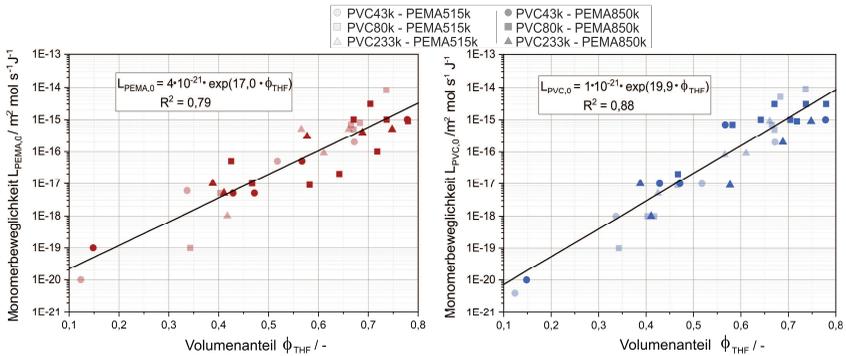


Abbildung A 25: Die an 35 Doppelschicht-Experimente angepassten Monomerbeweglichkeiten von PEMA (links) bzw. PVC (rechts) aufgetragen über dem Volumenanteil von Tetrahydrofuran. Die Symbole kennzeichnen die variierte Molmasse von PVC (Kreise entsprechen PVC43k, Quadrate PVC80k und Dreiecke PVC233k). Die schwächeren Farben der Symbole zeigen, dass PEMA515k für das Experiment eingesetzt wurde, während der dunklere Farbton symbolisiert, dass PEMA850k verwendet wurde.

In Abbildung A 26 ist der Vergleich zwischen Experiment (Symbole) und Simulation (durchgezogene Linien) für eine Doppelschicht bestehend aus PEMA der Molmasse 515 kg/mol und PVC der Molmasse 233 kg/mol für unterschiedliche Zeitpunkte dargestellt. Es wird deutlich, dass das vorhergesagte Interdiffusionsverhalten nach einem Monat in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist. Dies bedeutet, dass das Modell auch für weitere mischbare Stoffsysteme in der Lage ist, das Interdiffusionsverhalten für geschlossene Polymer-Doppelschichten (ohne Trocknung) korrekt vorherzusagen.

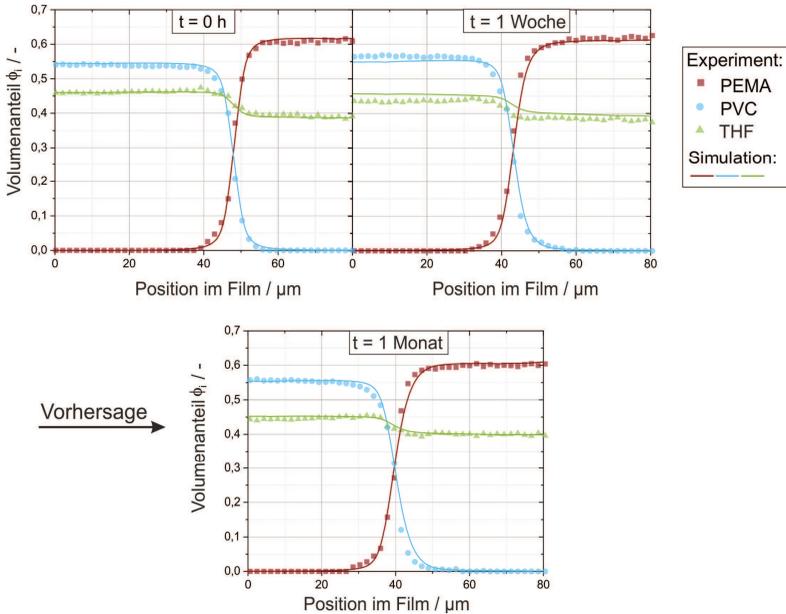


Abbildung A 26: Vergleich der simulierten (Linie) und gemessenen (Symbole) Profile für eine PEMA(515 kg/mol)-PVC(233 kg/mol)-Tetrahydrofuran Doppelschicht mit einem mittleren Lösemittelgehalt von 42 v% nach unterschiedlichen Zeitpunkten.

A14. Glasübergang und Phasengleichgewicht von Toluol-PMMA

Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel präsentiert werden, wurden im Journal „Polymer“ veröffentlicht (Merklein *et al.*, 2021).

Zur Bestimmung des Einflusses des Toluol-Volumenanteils auf die Glasübergangstemperatur des Toluol-PMMA Systems, wurden Differenzkalorimetrie-Messungen (DSC) bei drei Konzentrationen durchgeführt: 70 w%, 52 w% und 0 w% Toluol. Da keine Trocknungsversuche mit einer Lösemittelkonzentration von über 75 w% Toluol durchgeführt wurden, war die Glasübergangstemperatur von Lösungen mit höherem Lösemittelanteil nicht interessant für diese Arbeit. Jede Polymerlösung wurde zweimal mit einem Differenzkalorimeter von Netzsch (DSC 204) vermessen. Die mittleren gemessenen Glasübergangstemperaturen der drei Toluol-PMMA Lösungen sind in Abbildung A 27 als Kreise dargestellt, wobei die Fehlerbalken die Min-Max-Abweichung darstellen (optisch

nicht für 0 w% und 52 w% erkennbar). Wie erwartet, wirkt das Toluol als Weichmacher, d. h. die Glasübergangstemperatur sinkt für höhere Toluol-Anteile. Ergänzend ist die Abhängigkeit des Lösemittelanteils nach der Fox-Gleichung als grau gestrichelte Linie ergänzt. Die Berechnung des Konzentrationseinflusses auf die Glasübergangstemperatur erfolgte mithilfe der Fox-Gleichung, welche in Gleichung (7.2.5) aufgeführt ist. Dabei wird neben den Glasübergangstemperaturen der Reinstoffe Toluol $T_{g,Tol}$ und PMMA $T_{g,PMMA}$, der Massenanteil des Toluols x_{Tol} benötigt.

Fox-Gleichung:

$$\frac{1}{T_{g,mix}} = \frac{x_{Tol}}{T_{g,Tol}} + \frac{(1 - x_{Tol})}{T_{g,PMMA}} \quad (7.2.5)$$

Die eigene Messung für das verwendete reine PMMA weist mit 97 °C eine geringe Abweichung vom Herstellerwert auf (105 °C, Sigma Aldrich). Die Glasübergangstemperatur von reinem Toluol ist der Literatur entnommen (Osamu Yamamuro et al. 1998). Der Vergleich der Messdaten mit dem modellierten Verlauf zeigt die gute Eignung der Fox-Gleichung zur Beschreibung des gemessenen Einflusses des Lösemittelgehalts auf die Glasübergangstemperatur des Systems. Basierend auf diesen Ergebnissen wird erwartet, dass ein Toluol-PMMA Film, der bei 40 °C trocknet, seinen glasartigen Zustand unterhalb einer Toluolkonzentration von circa 9 w% ($X = 0,10$ g/g) erreicht (lila, durchgezogene Linie in Abbildung A 27). Für Versuche bei 20 °C wird - entsprechend der Fox-Gleichung - der Glasübergang bereits bei 13 w% ($X = 0,15$ g/g) Toluol erreicht (pinke, gestrichelte Linie in Abbildung A 27).

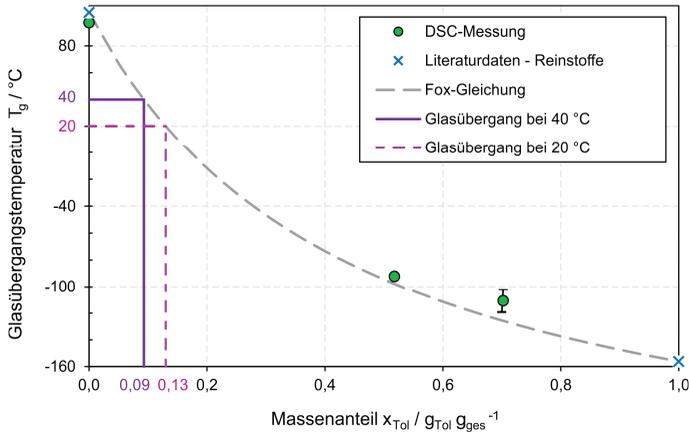


Abbildung A 27: Glasübergangstemperatur von Toluol-PMMA über dem Toluol-Massenanteil. Die Kreise zeigen die mittleren Werte der eigenen DSC-Messungen mit Fehlerbalken in schwarz. Der erwartete Einfluss des Toluols nach der Fox-Gleichung (7.2.5) ist als grau, gestrichelte Linie dargestellt und die Literaturdaten der Reinstoffe sind als blaue Kreuze ergänzt. (Merklein *et al.*, 2021)

Zur experimentellen Bestimmung des Toluol-PMMA Phasengleichgewichts wurden zwei Messaufbauten verwendet, eine Magnetschwebewaage (MSW) und eine Quarzkristallmikrowaage (QCM). Genaue Informationen zu den beiden Messtechniken können der Veröffentlichung (Merklein *et al.*, 2021) entnommen werden. Beide Messtechniken basieren auf dem Prinzip, eine bestimmte Lösemittelaktivität in der Gasphase einzustellen und die Menge an Lösemittel zu messen, die im Film sorbiert ist. Folglich bestehen beide Messaufbauten aus einer Sorptionszelle, die mit einem Verdampfer verbunden ist, um eine reine Lösemittel-Gasphase sicherzustellen. Zuerst wird die Sorptionszelle evakuiert, um Inertgas zu entfernen und die Trockenmasse des Polymers zu bestimmen. Bei beiden Messtechniken wird die Menge des sorbierten Lösemittels gravimetrisch detektiert. Während eine MSW die Massenänderung direkt über eine Waage aufnimmt, nutzt eine QCM das indirekte Prinzip, dass sich die Schwingfrequenz eines mit PMMA beschichteten Quarzkristalls ändert, wenn die Masse aufgrund der Toluol-Sorption zunimmt. Alle für die Gleichgewichtsmessungen verwendeten PMMA-Schichten wurden aus PMMA-Toluol Lösungen hergestellt und die Messungen wurden bei 40 °C durchgeführt. Es wurden diese beiden Messtechniken zur Bestimmung des Phasengleichgewichts ausgewählt, weil die Methoden um Größenordnungen unterschiedliche Schichtdicken erlauben. Während

die Trockenschichtdicke bei 42 μm für die MSW-Messung liegt, kam eine 80 nm dicke PMMA-Schicht bei der QCM zum Einsatz. Genauere Informationen bezüglich der MSW-Messtechnik wie auch exemplarische Messdaten für Toluol-PVAc können bei Mamaliga, Schabel (Mamaliga *et al.*, 2004) und Eser (2020) gefunden werden. Weitere Informationen zu Phasengleichgewichtsmessungen mit der QCM sind bei Börnhorst (2020) und Buss (2015) zu finden. Beide Messmethoden erlauben eine Einschätzung der Stofftransportkinetik während des Sorptionsvorgangs. Die Analyse von Konzentrationsprofilen, die anhand von Raman-Spektroskopie-Messungen erhalten werden können, ermöglicht jedoch eine verbesserte Beschreibung des Diffusionskoeffizienten über einen weiten Konzentrationsbereich. (Mamaliga *et al.*, 2004)

In Abbildung A 28 ist das Phasengleichgewicht von Toluol-PMMA bei 40 °C abgebildet. Es ist zu beachten, dass die Messungen an mikrometerdicken Schichten (MSW) aufgrund der langsamen Sorptionskinetik mehrere Wochen bis Monate dauern. Sämtliche gemessenen Sorptionsdaten können mit einem Flory-Huggins Ansatz mit konzentrationsabhängigem Wechselwirkungsparameter beschrieben werden (pinke gestrichelte Linie). Somit kann, wie erwartet, kein Einfluss der Schichtdicke auf das Phasengleichgewicht festgestellt werden. Vrentas *et al.* (1991) änderten das Modell, indem sie stattdessen einen konstanten Wechselwirkungsparameter und einen zusätzlichen Faktor vorschlugen, welcher ein abweichendes Verhalten unterhalb des Glasübergangs berücksichtigt. Dieser Faktor kann mit Hilfe der Glasübergangstemperatur und dem Unterschied der Wärmekapazitäten aufgrund des Glasübergangs berechnet werden. Romdhan *et al.* (2001) folgten diesem Vorgehen in ihrer Arbeit und verwendeten einen konstanten Wechselwirkungsparameter von 0,45 (Tait and Abushihada, 1977a) und einen Wert von 0,318 J/(g K) für den Unterschied der Wärmekapazitäten, woraus der blau gestrichelte Gleichgewichtsverlauf resultiert (siehe Abbildung A 28). Zudem wurde der Ansatz von Vrentas mit einem Wechselwirkungsparameter kombiniert, der besser geeignet ist die Messdaten in dieser Arbeit zu beschreiben – es wurde ein Wert von 0,64 gewählt, da sich dieser für einen Lösemittelgehalt von 50 v% aus der ermittelten Konzentrationsabhängigkeit ergibt. Des Weiteren wurde basierend auf den DSC-Messungen dieser Arbeit ein Wert von 0.33 J/(g K) als Unterschied der Wärmekapazitäten verwendet, was zum orange dargestellten Gleichgewicht führt. Es ist ersichtlich, dass der Modellansatz, welchen Vrentas einsetzt, kombiniert mit diesen Materialeigenschaften näher an den gemessenen Gleichgewichtsdaten liegt als mit den Materialeigenschaften aus Romdhanes Arbeit, aber die Messungen nicht ausreichend abbilden kann. Für

alle Desorptionsmessungen (grüne Kreise, Rauten) wurden verglichen mit den Sorptionsexperimenten höhere Beladungen gemessen, was auf eine Hysterese des Phasengleichgewichts hinweist. Vrentas et al.(1996) erweiterten ihr Modell, um eine Hysterese für Desorptionsvorgänge unterhalb des Glasübergangs zu berücksichtigen, indem sie einen zusätzlichen Fitparameter einführten. Dieser erweiterte Ansatz von Vrentas wird nicht verfolgt, da er nicht geeignet ist, die Messdaten zu beschreiben. Zusammengefasst können alle Sorptionsexperimente, sowohl von MSW als auch von QCM, mit hoher Genauigkeit anhand eines Flory-Huggins Ansatzes mit konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparametern beschrieben werden.

Der gefittete Flory-Huggins Verlauf, der in Abbildung A 28 abgebildet ist, wurde durch Anpassung eines konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameters entsprechend der nachfolgenden Gleichung erreicht:

$$\chi_{Tol,PMMA} = -1.28 \cdot \phi_{Tol} + 1.28 \quad (7.2.6)$$

Für die Simulation der binären und ternären Trocknungsexperimente wurde das Phasengleichgewicht mit einem Flory-Huggins Ansatz und der in Gleichung (7.2.6) gezeigten Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters berechnet. Mehr Details zu den Ansätzen und ein einordnender Vergleich mit Literaturdaten können der Veröffentlichung Merklein *et al.* (2021) entnommen werden.

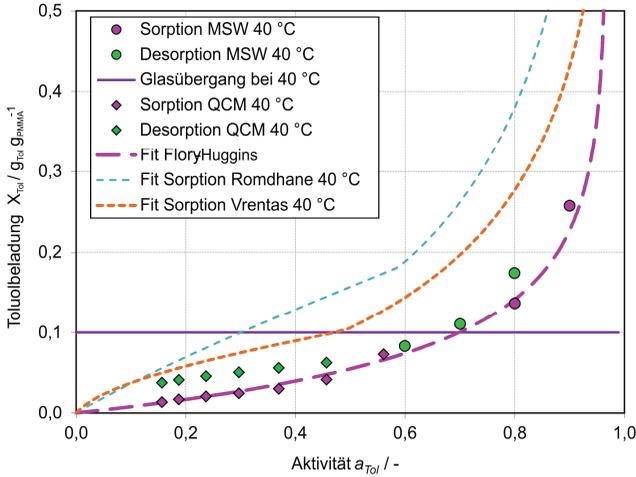


Abbildung A 28: Phasengleichgewicht von Toluol-PMMA bei 40 °C. Während die Messungen, die als Kreis dargestellt sind, mit dem MSW-Aufbau gemessen wurden, sind die QCM-Messungen als Rauten symbolisiert. Das nach dem Flory-Huggins Ansatz angepasste Gleichgewicht ist als gestrichelte Linie zu sehen und die Konzentration, bei der das System den Glasübergang erreicht als lila durchgezogene Linie. (Merklein *et al.*, 2021)

A15. Einfluss des Gasphasenwiderstands auf das Trocknungsverhalten von Toluol-PMMA-Schichten

In Abbildung A 29 sind integrale Trocknungskurven von Toluol-PMMA Filmen aufgetragen, die bei unterschiedlichen Trocknungsraten bei 40 °C getrocknet wurden, um den Einfluss unterschiedlicher Gasphasenwiderstände aufzuzeigen. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die Überströmungsraten von 0,2 m/s, 0,5 m/s und 1,0 m/s. Der Trocknungsverlauf aller drei Experimente kann mit einer hohen Genauigkeit durch die Simulation beschrieben werden. Wie erwartet, beeinflusst eine veränderte Überströmungsrate den 1. Trocknungsabschnitt (TA), sofern die gleiche Temperatur, anfängliche Toluolbeladung und Schichtdicke eingestellt werden. Je höher die Überströmungsrate, desto höher der Stoffübergangskoeffizient (siehe Gleichung (7.2.4)), woraus eine schnellere Lösemittelverdunstung während des 1. TA resultiert. Während für das Trocknungsexperiment mit einer Überströmungsrate von 1,0 m/s eine steile Steigung für den 1. TA festgestellt werden kann, weshalb

hier bereits nach 2,9 min eine Toluolbeladung von weniger als 0,3 g/g erreicht wird, dauert es mehr als 6,4 min, um die gleiche mittlere Beladung bei einer Überströmungsrate von 0,2 m/s zu erreichen. Die Toluolbeladung, bei welcher der Glasübergang bei 40 °C nach der Fox-Gleichung stattfindet, ist als pinke Linie in Abbildung A 29 eingezeichnet.

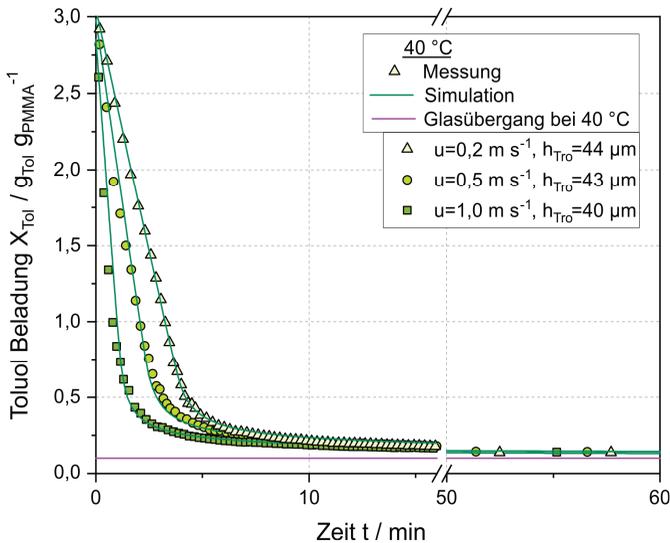


Abbildung A 29: Trocknungskurven von Toluol-PMMA Filmen bei 40 °C und unterschiedlichen Gasphasenwiderständen, gekennzeichnet durch die unterschiedlichen Grüntöne. Die Trocknungsexperimente sind als Symbole dargestellt und die vorhergesagten Kurven anhand der numerischen Routine als Linien. Quadrate symbolisieren die höchste Überströmungsrate von 1,0 m/s, Kreise 0,5 m/s und Dreiecke die langsamste Rate von 0,2 m/s. Die Zeitachse ist zwischen 16 und 50 Minuten unterbrochen, um einen besseren Vergleich von Simulation und Experiment im 1. Trocknungsabschnitt zu ermöglichen.

Die gleiche Studie wurde für 20 °C wiederholt und konnte die Beobachtungen bei 40 °C bestätigen. Die angepassten Fitparameter ermöglichen die Beschreibung der experimentellen Trocknungskurven mit hoher Genauigkeit, sowohl für unterschiedliche Gasphasenwiderstände bei 20 °C als auch bei 40 °C. Analog zu den Untersuchungen bei 40 °C wird für höhere Überströmungsraten eine größere Steigung im 1. TA festgestellt. Die simulierten und gemessenen integralen Trocknungskurven bei 20 °C sind in Abbildung A 30 dargestellt.

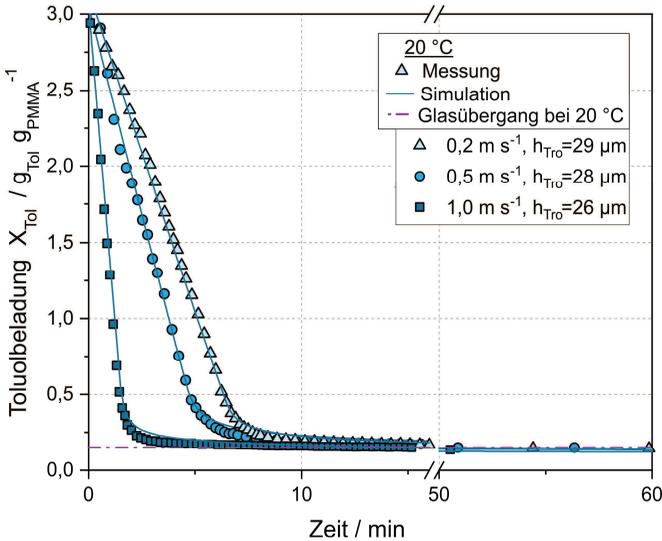


Abbildung A 30: Trocknungskurven von Toluol-PMMA Filmen bei 20 °C und unterschiedlichen Gasphasenwiderständen, gekennzeichnet durch die unterschiedlichen Blautöne. Die Trocknungsexperimente sind als Symbole dargestellt und die vorhergesagten Kurven anhand der numerischen Routine als Linien. Quadrate symbolisieren die höchste Überströmungsrates von 1,0 m/s, Kreise 0,5 m/s und Dreiecke die langsamste Rate von 0,2 m/s. Die Zeitachse ist zwischen 16 und 50 Minuten unterbrochen, um einen besseren Vergleich von Simulation und Experiment im 1. Trocknungsabschnitt zu ermöglichen.

A16. Simulation eines binären PMMA15k-Toluol Trocknungsexperiments

Zur Überprüfung, ob ein Einfluss der Polymerkettenlänge auf das Toluol-Diffusionsverhalten besteht, wurde ein binärer PMMA15-Toluol Trocknungsversuch bei 20 °C mit einer Überströmung von 0,2 m/s durchgeführt. In Abbildung A 31 werden, integral betrachtet, diese experimentellen Daten mit einer Trocknungssimulation verglichen, in welcher die Korrelation für den Diffusionskoeffizienten implementiert ist, die mithilfe von binären PMMA120k-Toluol Trocknungsversuchen bestimmt wurde.

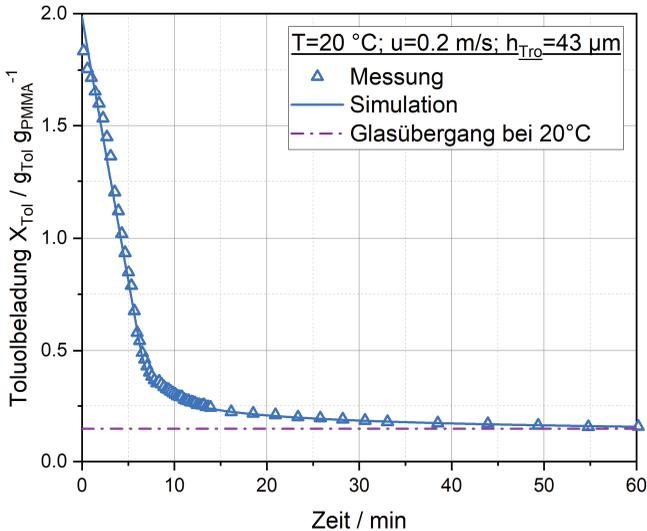


Abbildung A 31: Binärer PMMA15k-Toluol Trocknungsversuch bei 20 °C und einer Überströmungsrate von 0,2 m/s. Die gemessenen Daten (Dreiecke) werden sehr gut durch die Trocknungssimulation beschrieben, welche den Diffusionskoeffizienten nutzt, der an binäre PMMA120k-Toluol Trocknungsversuche angepasst wurde (blaue Linie). Ergänzend ist die Beladung eingezeichnet, ab welcher für 20 °C der Glasübergang stattfindet.

In Abbildung A 32 sind ergänzend die Konzentrationsprofile ab einer Trocknungszeit von 6,5 min gezeigt, um eine bessere Visualisierung zwischen Simulation und Experimenten im Bereich des filmseitig limitierten Trocknungsverlaufs zu ermöglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Trocknungssimulation, basierend auf dem anhand von PMMA120k-Toluol Trocknungsversuchen ermittelten Diffusionskoeffizienten, sehr gut geeignet ist, um den gemessenen integralen Verlauf wie auch die Konzentrationsprofile im Film während der Trocknung eines PMMA15k-Toluol Films zu beschreiben.

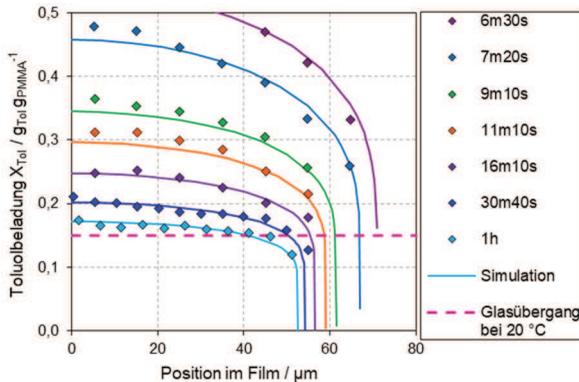


Abbildung A 32: Vergleich der gemessenen (Rauten) und simulierten (Linie) Konzentrationsprofile für unterschiedliche Trocknungszeitpunkte eines PMMA15k-Toluol Films ($d_{PMMA}=43 \mu m$) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Überströmung von $0,2 \text{ m/s}$. Zur besseren Beurteilung der Eignung des Diffusionskoeffizienten wird nur die Toluolbelastung bis $0,5 \text{ g}_{Tol}/\text{g}_{PMMA}$ dargestellt, da in diesem Bereich der Trocknungsvorgang durch den filmseitigen Stofftransport limitiert ist.

A17. Langzeit Sorptionsexperiment von Toluol in eine getrocknete PMMA-Schicht

Bei der Sorption von Toluol in eine trockene und somit glasartige PMMA-Schicht, wird davon ausgegangen, dass der Stofftransport durch die Polymerrelaxation limitiert wird, wie in Kapitel 4.3 diskutiert. Dies bedeutet, dass die äußere Filmhaut entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht zur Gasphase bereits Toluol aufgenommen hat, während sich der Filmkern noch im glasartigen Zustand befindet. Durch diesen Vorgang können sich Spannungen im Film bis hin zur Entstehung von Rissen aufbauen. Als Folge kann das Lösemittel nicht mehr nur von der Filmoberseite, sondern auch von der Filmunterseite in die PMMA-Schicht eindringen. Dies kann für das durchgeführte Sorptionsexperiment bei Messungen mittels IMRS ab 12 Tagen beobachtet werden (Abbildung A 33, links). Die entstandenen Risse sind deutlich unter dem Lichtmikroskop zu erkennen, wie Abbildung A 33 (rechts) zeigt.

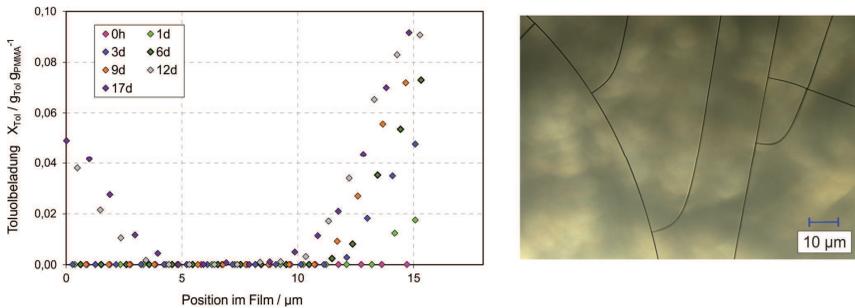


Abbildung A 33: Links: Konzentrationsprofile während der Toluolsorption in eine anfänglich trockene PMMA-Schicht ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_{PMMA} = 15 \mu\text{m}$; $a_{Tol} = 0,6$). Die einzelnen Profile wurden im Zeitraum direkt nach der Herstellung bis 17 Tagen gemessen. Nach 12 Tagen kann auch das Eindringen von Toluol von der Filmunterseite beobachtet werden. Dieser Effekt kann durch die Entstehung von Rissen im PMMA-Film erklärt werden. Rechts: Die Risse sind deutlich mit dem Mikroskop erkennbar. (Merklein *et al.*, 2021)

A18. Integrale Trocknungskurven von PMMA-PMMA-Doppelschichten und PVAc-PMMA-Doppelschichten

Im rechten Diagramm von Abbildung A 34 sind die integralen Trocknungskurven von drei PVAc-PMMA-Toluol Doppelschicht-Trocknungsversuchen aufgetragen, die alle bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, aber unterschiedlicher Überströmungsrate durchgeführt wurden. Die Toluol-Beladung bezieht sich auf die Gesamt-Polymermasse, wobei festzuhalten ist, dass es nicht möglich ist, Werte über $1,0 \text{ g}_{Toluol}/\text{g}_{Polymer}$ zu realisieren. Der Grund hierfür ist, dass keine PMMA15-Toluol Lösungen mit einer Beladung größer $2,5 \text{ g}_{Toluol}/\text{g}_{PMMA15k}$ für den Nassfilm verwendet werden können, da andernfalls wegen der geringen Viskosität keine definierte Applikation möglich ist. Begründet durch die geringen anfänglichen Beladungen, ist bei sämtlichen ternären Versuchen kein ausgeprägter 1. TA erkennbar. Der Trocknungsvorgang ist somit frühzeitig durch den filmseitigen Stofftransport limitiert und kein eindeutiger Einfluss unterschiedlicher Gasphasenwiderstände auf den Trocknungsvorgang zu erkennen. Wie erwartet, ergeben sich durch die unterschiedlichen Trockenschichtdicken deutlich voneinander abweichende Werte für die Beladungen, die im Diffusionsplateau erreicht werden.

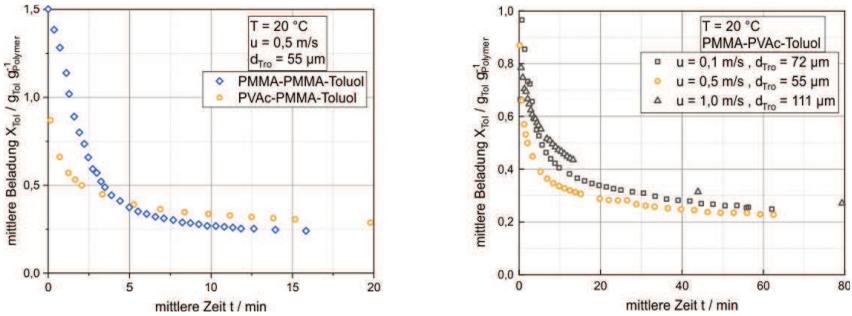


Abbildung A 34: Integrale Trocknungskurven. Links: Vergleich des Trocknungsverhaltens einer PVAc-PMMA-Doppelschicht (graue Kreise) mit dem einer PMMA-Doppelschicht (blaue Rauten). Rechts: Einfluss einer unterschiedlichen Überströmungsgeschwindigkeit auf die integrale Trocknungskurve einer PVAc-PMMA-Doppelschicht bei 20 °C .

Zur Analyse des Schrumpfungsverhaltens während der Filmtrocknung ist in Abbildung A 35 die logarithmische Höhenänderung über dem logarithmischen Volumenanteil der Polymere aufgetragen. Wird eine Ausgleichsgerade durch die experimentellen Daten gelegt, kann anhand der Steigung ein Isotropiefaktor ermittelt werden, der Auskunft darüber gibt, in welchen Dimensionen der Film schrumpft, genauere Informationen sind bei Jeck (2011) zu finden. Der Verlauf einer PMMA120k-PMMA120k Doppelschicht ist mit blauen Rauten dargestellt, derjenige einer PVAc15k-PMMA15 Doppelschicht mit grauen Kreisen. Der Isotropiefaktor von 0,963 weist auf ein eindimensionales Trocknen hin, während der Wert von 1,359 bei PVAc15-PMMA15k darauf hinweisen könnte, dass hier möglicherweise auch laterale Schrumpfungseffekte eine Rolle spielen. Für eine eindeutige Aussage sind an dieser Stelle weitere Untersuchungen erforderlich.

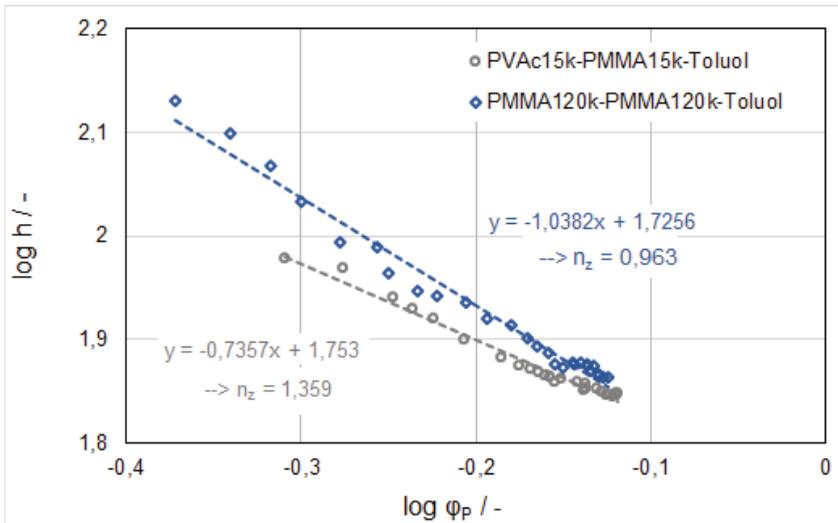


Abbildung A 35: Logarithmische Höhenänderung über dem logarithmischen Volumenanteil der Polymere zur Analyse des Schrumpfungsverhaltens einer PVAc15k-PMMA15k-Toluol Doppelschicht (graue Kreise) und einer PMMA120k-PMMA120k-Toluol Doppelschicht (blaue Rauten). Der Isotropiefaktor von 0,963 weist auf ein eindimensionales Trocknen hin, der Wert von 1,359 bei PVAc15-PMMA15k darauf, dass hier auch laterale Schrumpfungseffekte zu berücksichtigen sein könnten.

A19. Gitterunabhängigkeitsstudie des Simulationsmodells

Abbildung A 36 zeigt die simulierten Ergebnisse eines hypothetischen ternären Trocknungsversuchs nach 1 h mit unterschiedlichen Gitterweiten, um die Unabhängigkeit der berechneten Ergebnisse von der Gitterwahl zu demonstrieren. Insgesamt werden vier Gitter mit einer Schrittweite von 100, 200, 500 und 1000 miteinander verglichen. Es wird ersichtlich, dass eine Gitterweite von $N_z = 100$ nicht ausreicht, um die Positionen mit starken Gradienten numerisch fehlerfrei zu berechnen. Ist eine Genauigkeit ab $N_z=200$ gegeben, hat eine zunehmend feinere Gitterauflösung keinen Einfluss auf die Ergebnisse.

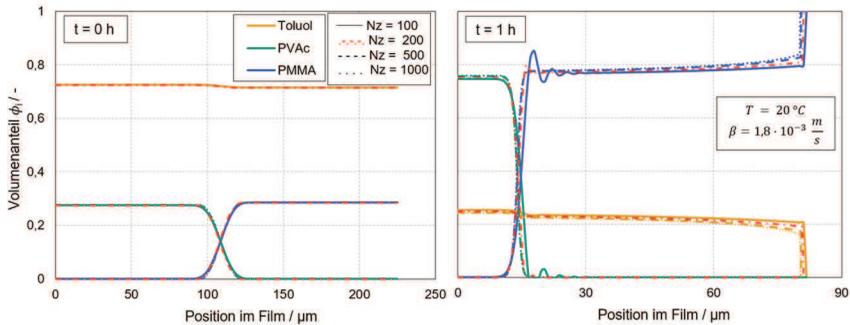


Abbildung A 36: Simulationsergebnisse für unterschiedliche Gitterauflösungen, links zum Zeitpunkt $t=0$ und rechts nach 1 h. Vergleichend dargestellt sind die Ergebnisse mit einem Gitter mit $Nz=100$ (durchgezogene Linien), mit 200 (rot gestrichelte Linien), mit 500 (gestrichelte Linien) und mit 1000 (gepunktete Linien).

A20. Nachbearbeitung der simulierten Konzentrationsprofile

Räumliche Auflösung der Messpunkte (DOF)

Da der Fokuspunkt des Lasers eine gewisse räumliche Auflösung besitzt, wird auch an scharfkantig getrennten Schichten kein rechteckiges Profil gemessen. Um die Ortsauflösung zu bestimmen, wird ein Tiefenscan an einer Siliziumprobe durchgeführt. Im Falle einer idealen Messung würde sich an einer Siliziumprobe ein einzelnes Intensitätssignal ergeben. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Fokuspunkts ergibt sich jedoch eine Gaußkurve hinsichtlich des Messsignals, wie in Abbildung A 37 deutlich wird. Es wurden Tiefenscans an einer Siliziumprobe mit unterschiedlichen Pinhole-Öffnungen zwischen 100 – 1000 μm durchgeführt und die auf die jeweiligen Intensitätsmaxima normierten Messungen über der Messposition aufgetragen, wobei sich die Siliziumprobe an der Position 0 befindet. Je kleiner die Pinhole-Öffnung gewählt wird, desto besser ist die Ortsauflösung, jedoch verringert sich gleichzeitig die Intensität des Raman-Signals. Um einen Kompromiss aus guter Ortsauflösung und gleichzeitig ausreichender Signalstärke bei kurzen Messzeiten zu gewährleisten – dies ist insbesondere für Trocknungsversuche entscheidend – wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Pinhole von 200 μm gearbeitet, wodurch sich für die aufgenommenen IMRS-Experimente eine Ortsauflösung von 3,1 μm ergibt (grüne Kurve).

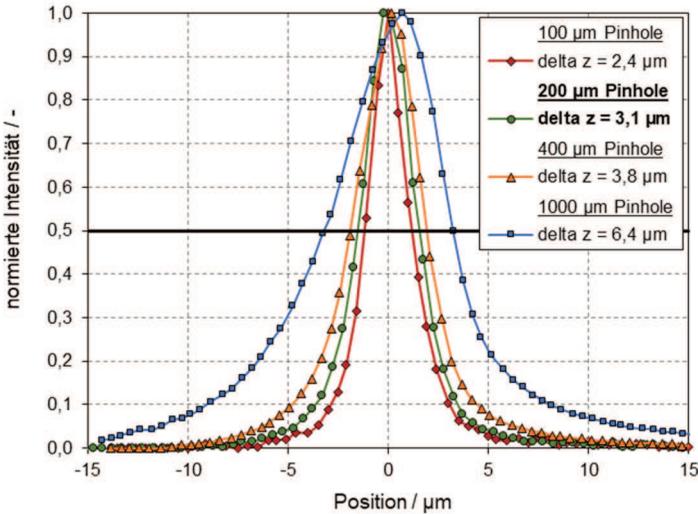


Abbildung A 37: Ortsauflösung des Raman-Signals bei Pinhole-Öffnungen von 100 µm (rot), 200 µm (grün), 400 µm (orange) und 1000 µm (blau).

Um einen Vergleich der simulierten Konzentrationsprofile mit den Messdaten zu ermöglichen, werden die ideal berechneten Verläufe mithilfe einer Korrekturfunktion verrechnet, sodass auch die simulierten Profile die Messunschärfe berücksichtigen. Hierfür wird das gemessene, normierte Intensitätssignal integriert, um den normierten Flächenverlauf zu erhalten und damit die Intensitätsverteilung zu beschreiben. Die daran angepasste Korrekturfunktion für die Ortsposition ist somit abhängig von der Ortsauflösung bzw. der Wahl des Pinholes. Da diese dem Wert von Scharfer entsprechen, wurde auch für die Korrektur der Simulationsverläufe die bereits verifizierte Korrekturfunktion Ψ_{korr} von Scharfer (2009) verwendet:

$$\Psi_{korr}(z) = \begin{cases} \frac{1}{0,4803(-z + z_0 + 1)^{2,1461} + 1,4984} - 0,0054, & z < 0 \\ 1 - \frac{1}{0,4803(z - z_0 + 1)^{2,1461} + 1,4984} - 0,0054, & z \geq 0 \end{cases} \quad (7.2.7)$$

Werden ideal getrennte Konzentrationsprofile und mit der Korrekturfunktion nach Scharfer umgerechnet, um die Unschärfe der Messauflösung zu berücksichtigen, werden die hypothetisch gemessenen Konzentrationsprofile erhalten; dies hat Raupp et al. gezeigt. (2017c). Abbildung A 38 ist dieser Veröffentlichung entnommen. Links wird gezeigt, wie hypothetisch gemessene Konzentrationsprofile aussehen würden (schwarze, gestrichelte Linien), wenn man ideal getrennte Polymerphasen (bunte, durchgezogene Linien) mit der Korrekturfunktion (7.2.7) umrechnet. Rechts ist der Vergleich der berechneten korrigierten Konzentrationsverläufe vom linken Diagramm (schwarze gestrichelte Linie) und die tatsächlich gemessenen Konzentrationsprofile (bunte Punkte) dargestellt. Man erkennt, dass die Verläufe genau übereinanderliegen, d.h. der scheinbare Interdiffusionsbereich bei den gemessenen Profilen ist auf die Unschärfe der Messauflösung zurückzuführen. In Realität liegen die Doppelschichten mit diesen Konzentrationsprofilen scharf getrennt vor.

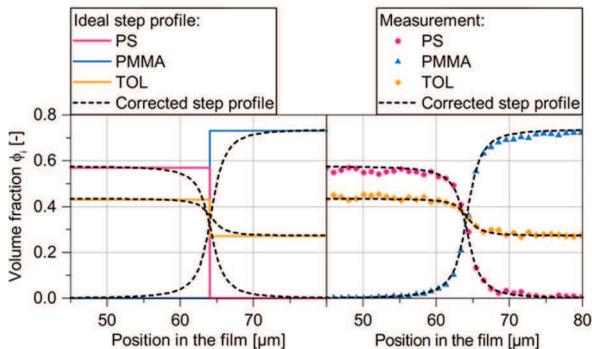


Abbildung A 38: Links: Die Konzentrationsprofile einer ideal getrennten Doppelschicht (bunte durchgezogene Linien) wurden mithilfe der Korrekturfunktion (7.2.7) nach Scharfer, welche die Unschärfe der IMRS-Messtechnik berücksichtigt, in hypothetische gemessene Profile (schwarze, gestrichelte Linien) umgerechnet. Rechts: Diese hypothetisch gemessenen Profile stimmen mit den tatsächlich gemessenen Profilen (bunte Punkte) überein. Damit wurde gezeigt, dass die Doppelschichten, deren gemessene Konzentrationsprofile mit einer scheinbaren Interdiffusionszone (wie im rechten Diagramm) vorliegen, ideal getrennt sind. Abbildung wurde der Veröffentlichung „Raupp, S. M., Siebel, D. K., Kitz, P. G., Scharfer, P., Schabel, W. (2017). Interdiffusion in polymeric multilayer systems studied by inverse micro-Raman spectroscopy. *Macromolecules*, 50(17), 6819-6828.“ entnommen.

Berücksichtigung der Zeit zur Aufnahme eines einzelnen Messpunkts „Wandernder Fokuspunkt“

Die Zeit zur Aufnahme eines einzelnen Messpunkts setzt sich aus der Belichtungszeit und der Zeit zusammen, die notwendig ist, um den Piezo-Fokus zur nächsten Messposition zu verschieben. Wird beispielsweise eine Belichtungszeit der Probe von 0,5 s gewählt, dauert es in Summe circa 0,65 s bis die nächste Messung erfolgt. Wird für die Aufnahme eines 150 μm dicken Films eine geringe Schrittweite von 1 μm gewählt, um den Interdiffusionsbereich hinreichend genau aufzulösen, resultiert für das Erstellen des kompletten Konzentrationsprofils eine Messzeit von 97,5 s. Würde die über diese Zeitspanne hinweg aufgenommene Messung mit der Simulation zur mittleren Messzeit (hier ca. 98 s) verglichen, würde die Simulation an der Filmunterseite eine weiter fortgeschrittene Trocknung anzeigen als die Messung, wohingegen würde die Simulation an der Filmoberseite weniger weit fortgeschritten wäre als die Messung. Um einen besseren Vergleich zwischen gemessenem und simuliertem Konzentrationsprofil zu ermöglichen, ist es sinnvoll, nicht das simulierte Profil eines einzelnen Zeitpunkts als Vergleich heranzuziehen, sondern aus den Profilen des Messzeitraums zusammenzusetzen. Hierfür wurden zunächst aus dem gemessenen Konzentrationsprofil der Start- und Endzeitpunkt sowie die Fokuspunktgeschwindigkeit ermittelt, wie in Abbildung A 39 schematisch gezeigt.

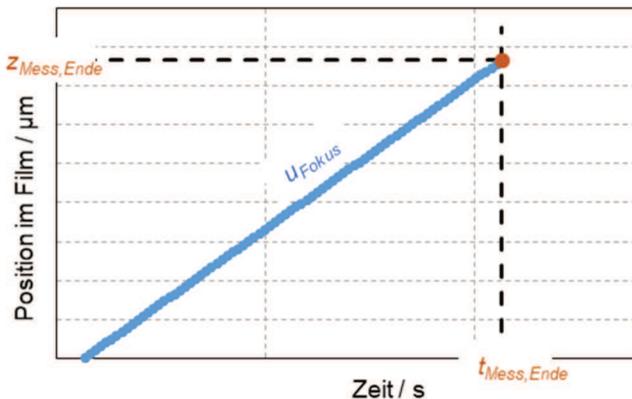


Abbildung A 39: Schematische Darstellung zur Berechnung eines simulierten Profils mit wanderndem Fokuspunkt.

Für die Ortskoordinaten wird der Ortsvektor zum Endzeitpunkt der Messung gewählt. Anschließend wird für diesen Ortsvektor ein entsprechender Zeitvektor berechnet, um auszulesen, zu welchem Zeitpunkt die jeweilige Ortszelle erreicht wird:

$$t(i) = t_{Mess,Ende} - \left(\frac{z_{Mess,Ende} - z(i)}{u_{Fokus}} \right) \quad (7.2.8)$$

Anhand des Zeitvektors kann der relevante Index ermittelt werden, um aus der Gesamtheit der simulierten Volumenanteil-Vektoren die korrekte Zelle zu identifizieren und daraus den Volumenanteil-Vektor zusammensetzen, der in Kombination mit dem Ortsvektor zum letzten Messzeitpunkt das Profil bildet, welches mit der Messung zu vergleichen ist.

A21. Ergänzende Informationen zum Beschichtungsprozess

In Tabelle A 5 sind die Maße der verwendeten Schlitzdüse (*TSE Troller AG*) aufgeführt.

Tabelle A 5: Geometrie der verwendeten Schlitzdüse.

Parameter	Wert
Länge Up-/Downstream-Lippe	200 μm
Schlitzweite	50 μm
Beschichtungsbreite	35 mm

In Tabelle A 6 ist die genaue Zusammensetzung der eingesetzten Beschichtungs-lösungen aufgeführt.

Tabelle A 6: Zusammensetzung der verwendeten Beschichtungs-lösungen.

Material	Lösemittel	Konzentration
PEDOT:PSS (2,8 w%)	Wasser (41,5 w%), 1-Propanol (58,4 w%), TritonX-100 (10^{-6} w%)	4:7,5 w%
QUPD + OPPI (2 w%)	Toluol	15 mg/ml
TSG-M	Toluol	30 mg/ml

TPBi	Methanol + Essigsäure (0,5 w%)	5 mg/ml
PS (800 nm) –	Wasser – Isopropanol (50 w%)	15 w%

In Tabelle A 7 sind die gemessene Oberflächenspannung und Viskosität der verwendeten Beschichtungslösungen aufgeführt.

Tabelle A 7: Oberflächenspannung und Viskosität der verwendeten Beschichtungslösung.

Beschichtungslösung	Oberflächenspannung (mN/m) @ 20 °C	Viskosität (mPa s) @ 20 °C
PEDOT:PSS – Wasser - 1- Propanol - TritonX	30,6	23,63
QUPD - Toluol	25,5	0,62
TSG-M - Toluol	26,8	0,60
TPBi – MeOH:AA	21,7	0,31
PS – Wasser:Isopropanol	20,5	2,95

Eine erste Beurteilung der großflächigen Homogenität der applizierten Schichten wie auch der einer möglichen Interdiffusion der Multilagen erlaubt die optische Prüfung unter UV-Licht, dargestellt in Abbildung A 40. Bei Substrat (A) wurden die Schichten PEDOT:PSS und TSG-M mit den Betriebspunkten aus Abbildung 6.4 aufeinander appliziert. Es ist ersichtlich, dass dieser Multilagen-Aufbau aus einer Dispersion und einem Small Molecule-Material sehr homogen hergestellt werden kann. Bei den beiden mittleren Substraten handelt es sich um einen dreilagigen Aufbau bestehend aus PEDOT:PSS, QUPD und TSG-M. Die Substrate unterscheiden sich darin, dass nur bei Substrat C) das QUPD vernetzt wurde, bevor die TSG-M Schicht appliziert wurde. Bei Substrat B) (mit dem unvernetzten QUPD) ist die grüne Lichtemission des TSG-M Materials eindeutig zu erkennen, nicht aber die blaue Emission des QUPD, wie dies bei C) der Fall ist. Es wird angenommen, dass aufgrund des fehlenden Vernetzungsschrittes das QUPD während der Beschichtung von TSG-M angelöst und infolge teilweise vom Substrat gespült wurde sowie sich mit dem TSG-M vermischte. Aufgrund der Vermischungseffekte, resultierend in der inhomogenen Beschichtung von Substrat B) – verglichen mit A) –, wird erwartet, dass die Effizienz einer dreila-

gigen OLED mit einer unvernetzten QUPD-Schicht eine geringere Effizienz aufweist als eine zweilagige OLED (PEDOT:PSS/TSG-M). Bei Substrat D) wurden vier Schichten per Schlitzguss aufgebracht. Während des Beschichtungsvorgangs von TPBi hat sich die Schicht verspätet gebildet, und infolgedessen wurde für diese Schicht eine größere Schichtdickenvariation von 6 nm im Vergleich zu den anderen Schichten mit einer Standardabweichung von 1-3 nm gemessen.

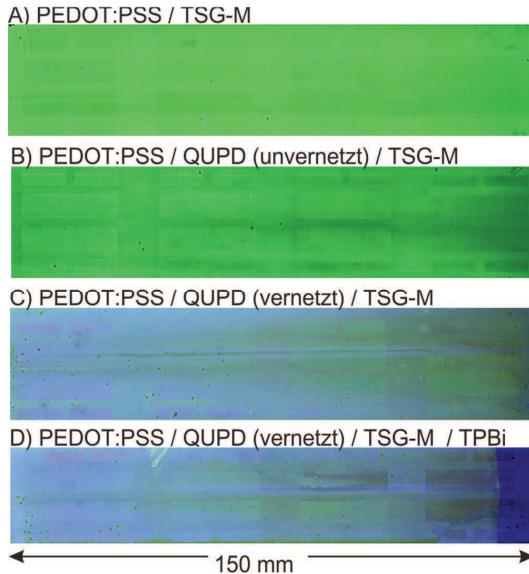


Abbildung A 40: Großflächige Beschichtung einer Länge von 150 mm - fluoreszierend unter UV-Lichtanregung. In A) ist das Substrat mit PEDOT:PSS und TSG-M beschichtet. Die beiden mittleren Fotos zeigen jeweils den dreilagigen Aufbau, in B) mit einer unvernetzten QUPD-Schicht, in C) mit einer vernetzten QUPD-Schicht. Das Foto bei D) zeigt ein Substrat mit 4 mittels Schlitzguss applizierten Schichten. (Merklein *et al.*, 2019b)

A22. Publikationen**Beiträge in Fachzeitschriften**

- [1] **L. Merklein**, J. C. 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.
DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123640
- [2] V.-A. Gracia Medrano Bravo*; **L. Merklein***; N. Oberle; M. Batora; P. Scharfer; W. Schabel: Determination of Binary Interaction Parameters for Ternary Polymer-Polymer-Solvent Systems Using Raman Spectroscopy. *Advanced Materials Technologies*, 2020.
DOI: 10.1002/admt.202000149
- [3] **L. Merklein**; M. Mink; D. Kourkoulos; B. Ulber; S. M. Raupp; K. Meerholz; P. Scharfer; W. Schabel: Multilayer OLEDs with slot die-coated layers. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019.
DOI: 10.1007/s11998-019-00225-2
- [4] **L. Merklein**; D. Daume; F. Braig; S. Schliske; T. Rödlmeier; M. Mink; D. Kourkoulos; B. Ulber; M. Di Biase; K. Meerholz; G. Hernandez-Sosa; U. Lemmer; H. M. Sauer; E. Dörsam; P. Scharfer; W. Schabel: Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination. *Colloids and Interfaces*, 2019, 3(1), 32.
DOI: 10.3390/colloids3010032
- [5] J. C. Eser, B. Deichmann, T. Wirsching, **L. Merklein**, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel: Diffusion kinetics of water in graphite anodes for Li-ion batteries. *Drying technology*, 2020.
DOI: 10.1080/07373937.2020.1852568
- [6] S. M. Raupp; P. G. Kitz; D. K. Siebel; A. Wunsch; **L. Merklein**; P. Scharfer; W. Schabel: Modeling of interdiffusion in poly(vinyl acetate)-poly(methyl methacrylate)-toluene multicomponent systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 47092.
DOI: 10.1002/app.47092
- [7] S. Raupp; **L. Merklein**; S. Hietzschold; M. Zürn; P. Scharfer; W. Schabel: Slot die coated blue SMOLED-multilayers. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017, Volume 14, Issue 5, 1029–1037.

DOI: 10.1007/s11998-017-9964-z

- [8] S. Raupp; D. Daume; S. Tekoglu; **L. Merklein**; U. Lemmer; G. Hernandez-Sosa; H. Sauer; E. Dörsam; P. Scharfer; W. Schabel, Slot die coated and flexo printed highly efficient SMOLEDs. *Advanced Materials Technologies*, 2017, 1600230-n/a.
DOI: 10.1002/admt.201600230
- [9] S. Raupp; **L. Merklein**; M. Pathak; P. Scharfer; W. Schabel, An experimental study on the reproducibility of different multilayer OLED materials processed by slot die coating. *Chemical Engineering Science*, 2017, 160, 113-120.
DOI: 10.1016/j.ces.2016.11.018

Konferenzbeiträge

- [1] **L. Merklein** et al., Einfluss der Polymer-Polymer Wechselwirkung auf die Interdiffusion von Polymer-Doppelschichten (**Talk**), *Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung*, Erfurt, 2020.
- [2] Víctor Gracia; **Lisa Merklein**; Philip Scharfer; Wilhelm Schabel, Theoretische und experimentale Untersuchung der Prozessierung ternärer Systeme zur Herstellung von Polymerbeschichtungen (**Poster**), *Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung*, Erfurt, 2020.
- [3] **L. Merklein** et al., Experimental and theoretical investigation of the interdiffusion behavior in polymer-multilayers (**Talk**), *ECS*, Heidelberg, 2019.
- [4] Víctor Gracia; **Lisa Merklein**; Philip Scharfer; Wilhelm Schabel, Experimental and theoretical processing of ternary systems to produce functionalized polymer coatings (**Poster**), *ECS*, Heidelberg, 2019.
- [5] **L. Merklein** et al., Interdiffusion of two polymer layers during drying, (**Poster**), *Diffusion Fundamentals VIII*, Erlangen, 2019.
- [6] Víctor Gracia; **Lisa Merklein**; Philip Scharfer; Wilhelm Schabel, Drying of thin polymeric films (Talk), European Drying Conference, Turin (Italien), 2019.
- [7] **L. Merklein** et al., Untersuchung der Vermischungsvorgänge in Polymer-Polymer-Lösemittel Systemen bei überlagerter Trocknung (**Talk**), *Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung*, Essen, 2019.
- [8] **L. Merklein** et al., Investigation of the Interdiffusion Behavior in Multilayers for Organic Electronics (**Talk**), *ISCST*, Long Beach (USA), 2018.

-
- [9] **T. Börnhorst, L. Merklein** et al., Increased Intermixing of Polymer Double Layers due to Solvent Residue – Diffusion in Nanolayers in Theory and Experiment (**Awarded Poster**), *ISCST*, Long Beach (USA), 2018.
- [10] **L. Merklein** et al., Investigation of the Interdiffusion Behavior in Multilayers for Organic Electronics (**Talk**), *ProcessNet*, Aachen, 2018.
- [11] **L. Merklein** et al., Experimentelle und theoretische Betrachtung der Diffusion in ternären Polymer-Polymer-Lösemittel Systemen (**Talk**) *Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung*, Bremen, 2018.
- [12] **L. Merklein** et al., Investigation of morphology and intermixing behaviour of nano-multilayers for organic electronics (**Talk**), *ECS*, Fribourg (Schweiz), 2017.
- [13] T. Fritzensmeier; **L. Merklein**; S. 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**), *ECS*, Fribourg (Schweiz), 2017.
- [14] S. Raupp; **L. Merklein**; D. Daume; H.M. Sauer; E. Dörsam; P. Scharfer; W. Schabel, Process Dependent Performance of Slot Die Coated OLED-Multilayers (**Talk**), *LOPEC - International exhibition and conference for the printed electronics industry*, München, 2017.
- [15] S. Raupp; P. Kitz; D. Siebel; A. Wunsch; **L. Merklein**; P. Scharfer; W. Schabel, Modellierung der Interdiffusion von flüssig applizierten Polymer-Lösemittel-Doppelschicht-Systemen mit experimenteller Validierung (**Talk**), *Fachausschuss Wärme- und Stoffübertragung*, Bruchsal, 2017.
- [16] S. Raupp; **L. Merklein**; P. Scharfer; W. Schabel, Untersuchung der Morphologie bei der Trocknung dünner Schichten der Organischen Elektronik (**Talk**), *Fachausschuss Trocknungstechnik*, Bruchsal, 2017.
- [17] S. Raupp; **L. Merklein**; D. Siebel; P. Kitz; P. Scharfer; W. Schabel, Process Dependent Performance of Slot Die Coated OLED-Multilayers (**Talk**), *ISCST*, Pittsburgh (USA), 2016.
- [18] S. Raupp; **L. Merklein**; P. Scharfer; W. Schabel, Liquid Film Processing of Multilayer OLEDs (**Talk**), *ProcessNet*, Aachen, 2016.
- [19] S. Raupp; D. Siebel; P. Kitz; **L. Merklein**; P. Scharfer; W. Schabel, Modelling Diffusion in Polymer Double Layers (**Poster**), *ProcessNet*, Aachen, 2016.

- [20] S. Raupp; M. Pathak; **L. Merklein**; P. Scharfer; W. Schabel, Slot Die Coating of OLED-Multilayers (**Poster**), *ECS*, Eindhoven (Niederlande), 2015.

Vortragseinladungen

- [1] **L. Merklein** et al., Interdiffusion of polymer multilayers during drying, *Short course coating and drying*, Karlsruhe, 2021.
- [2] **L. Merklein** et al., Multilayer printing and interdiffusion in films, *Short course coating and drying*, Karlsruhe, 2019.
- [3] **L. Merklein** et al., Multilayer coating of organic electronics, *Short course coating and drying*, Karlsruhe, 2018.